

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE

Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte

Lietišķās ķīmijas institūts

Elīna SĪLE

Doktora studiju programmas “Ķīmija” doktorante

**GLICERĪNA OKSIDĒŠANA AR
MOLEKULĀRO SKĀBEKLI UZNESTO
PLATĪNA KATALIZATORU KLĀTIENĒ**

Promocijas darbs

Zinātniskā vadītāja

Dr. chem., profesore

S. ČORNAJA

Rīga – 2016

PROMOCIJAS DARBS
IZVIRZĪTS ĶĪMIJAS DOKTORA ZINĀTNISKĀ GRĀDA IEGŪŠANAI
RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ

Promocijas darbs ķīmijas doktora zinātniskā grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2016. gada 22. decembrī Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un Lietišķās ķīmijas fakultātē, Paula Valdena ielā 3, 272. auditorijā.

OFICIĀLIE RECENZENTI

Dr. chem., profesore Māra Jure (Rīgas Tehniskā universitāte)

Dr. chem., profesors Andris Actiņš (Latvijas Universitāte)

Dr. phys., Sergejs Beļakovs (Latvijas Organiskās sintēzes institūts)

APSTIPRINĀJUMS

Apstiprinu, ka esmu izstrādājusi šo promocijas darbu, kas iesniegts izskatīšanai Rīgas Tehniskajā universitātē ķīmijas doktora zinātniskā grāda iegūšanai. Promocijas darbs zinātniskā grāda iegūšanai nav iesniegts nevienā citā universitātē.

Elīna Sīle
(paraksts)

Datums

Promocijas darbs ir uzrakstīts latviešu valodā, tajā ir ievads, literatūras apskats, eksperimentālā daļa, rezultātu izvērtējums, secinājumi, literatūras saraksts, 26 pielikumi, 56 attēli, kopā 371 lappuse. Literatūras sarakstā ir 286 nosaukumi.

ANOTĀCIJA

GLICERĪNA OKSIDĒŠANA AR MOLEKULĀRO SKĀBEKLI UZNESTO PLATĪNA KATALIZATORU KLĀTIENĒ

Atslēgas vārdi: *glicerīna oksidēšana, platīna katalizatori, ekstrakcijas-pirolītiskā metode, glicerīnskābe, pienskābe, glikolskābe, glicerīnaldehīds.*

Promocijas darba literatūras apskatā apkopota zinātnisko publikāciju informācija par glicerīna iegūšanu, tā pārstrādes metodēm. Analizēta informācija par uznestajiem monometāliskajiem, bimetāliskajiem un promotētajiem platīnu saturošajiem katalizatoriem un to izmantošanu dažādos procesos, kā arī analizēti dati par glicerīna oksidēšanu šķidrā fāzē uznešto platīna katalizatoru klātienē. Eksperimentālajā daļā un rezultātu izvērtējumā pētīta jauno sintezēto platīna katalizatoru aktivitāte un selektivitāte glicerīna oksidēšanas procesos ar molekulāro skābekli ūdens šķīdumos. Analizēta katalizatoru parametru, to sintēzes parametru un glicerīna oksidēšanas apstākļu ietekme uz katalizatoru aktivitāti un selektivitāti. Noteikti optimālie nosacījumi glicerīnskābes, glikolskābes, pienskābes un glicerīnaldehīda ieguvei.

ANNOTATION

GLYCEROL OXIDATION BY MOLECULAR OXYGEN IN THE PRESENCE OF SUPPORTED PLATINUM CATALYSTS

Key words: *glycerol oxidation, platinum catalysts, extractive-pyrolytic method, glyceric acid, lactic acid, glycolic acid, glyceraldehyde.*

The information of scientific publications about glycerol production and its utilization methods is summarized in the literature review of these thesis. Besides that information about supported monometallic, bimetallic and promoted platinum catalysts, their application in various processes, as well as data about liquid phase oxidation of glycerol in the presence of supported platinum catalysts, is reviewed. In the experimental part and in the result analysis part the activity and selectivity of new synthesized platinum catalyst in liquid phase oxidation of glycerol by molecular oxygen are studied. The influence of catalyst parameters, parameters of catalyst synthesis and glycerol oxidation conditions on the catalyst activity and selectivity are investigated. Optimal conditions for production of glyceric acid, glycolic acid, lactic acid and glyceraldehyde are determined.

LIETOTIE SAĪSINĀJUMI

C	aktivētā ogle
α -Al ₂ O ₃ (np)	alumīnija oksīda nanopulveris, kas ir iegūts plazmā
α -Al ₂ O ₃ (gr)	granulēts alumīnija oksīda nanopulveris
c ₀ (glicerīns)	glicerīna sākuma koncentrācija
c ₀ (NaOH)	nātrija hidroksīda sākuma koncentrācija
C ₂	oksidēšanas produkti ar diviem oglekļa atomiem molekulā
C ₃	oksidēšanas produkti ar trim oglekļa atomiem molekulā
Ceol	ceolīts (klinoptilolīts (Na, K) ₄ Ca(Al ₆ Si ₃₀ O ₇₂))
CNFs	oglekļa nanošķiedras
CNTs	oglekļa nanocaurulītes
d _{kr}	kristalītu izmēri pēc XRD (nm)
d _M	katalizatora aktīvā metāla daļiņu izmērs pēc TEM (nm)
F(O ₂)	skābekļa plūsma
FTIR	Furjē transformācijas infrasarkanā spektroskopija
HPLC	augsti efektīvā šķidruma hromatogrāfija
HT	hidrotalcīts
n(glicerīns)/n(Pt)	glicerīna/platīna molārā attiecība
M	uz nesēja uznestais metāls
MWNTs	oglekļa daudzsienu nanocaurulītes
P	iznākums
P(O ₂)	skābekļa spiediens
S	produkta selektivitāte
SG	porainais stikls
S _{kat}	katalizatora īpatnējās virsmas laukums (m ² /g)
TEMPO	2,2,6,6-tetrametilpiperidīn-1-oksil-radikālis
TiO ₂ (np)	titāna dioksīda nanopulveris
TiO ₂ (nš)	titāna dioksīda nanošķiedras
TOF	katalizatora apgriezienu skaits
XRD	rentgenogrāfiskā fāžu analīze
XRF	rentgenfluorescence

SATURS

IEVADS	10
1. LITERATŪRAS APSKATS.....	18
1.1. Glicerīna iegūšana	18
1.2. Glicerīna pārstrādes metodes	20
1.2.1. Glicerīna dehidratēšana	21
1.2.2. Glicerīna acetilēšana.....	22
1.2.3. Glicerīna ēterificēšana	23
1.2.4. Glicerīna riformings	24
1.2.5. Glicerīna fermentācija	24
1.2.6. Selektīva glicerīna oksidēšana.....	25
1.2.6.1. Glicerīna oksidēšana ar ūdeņraža peroksīdu	27
1.2.6.2. Elektrokatalītiska oksidēšana	27
1.2.6.3. Homogēnā glicerīna katalītiskā oksidēšana.....	30
1.2.6.4. Glicerīna heterogēnā katalītiskā oksidēšana ar molekulāro skābekli	32
1.2.6.5. Mehānisms glicerīna oksidēšanas procesam heterogēno katalizatoru klātienē	33
1.3. Uznestie platīna katalizatori un to izmantošanas iespējas	36
1.4. Uznesto platīna katalizatoru sintēzes metodes	37
1.4.1. Sola fiksācijas metode (sola imobilizācijas metode).....	38
1.4.2. Jonu apmaiņas metode.....	38
1.4.3. Piesūcināšanas metode (impregnēšanas metode)	39
1.5. Uznesto platīna katalizatoru izmantošana heterogēnajā glicerīna oksidēšanā ar molekulāro skābekli	39
1.5.1. Monometāliskie platīnu saturošie katalizatori.....	40
1.5.2. Bimetāliskie platīnu saturošie katalizatori.....	41
1.5.2.1. Bimetāliskie Pt-Au katalizatori	42
1.5.2.2. Bimetāliskie Pt-Pd katalizatori	44
1.5.3. Trimetāliskie platīnu saturošie katalizatori	44
1.5.4. Promotētie platīnu saturošie katalizatori	45
1.5.4.1. Ar bismutu promotēti platīnu saturošie katalizatori	45
1.5.4.2. Ar varu promotēti platīnu saturošie katalizatori	47

1.5.4.3. Ar antimonu promotēti platīnu saturošie katalizatori	48
1.5.4.4. Ar alvu promotēti platīnu saturošie katalizatori.....	48
1.5.4.5. Ar niķeli promotēti platīnu saturošie katalizatori	50
1.6. Uznesto platīna katalizatoru parametru ietekme uz produktu iznākumu un selektivitāti glicerīna oksidēšanas procesā	50
1.6.1. Nesēja materiāla ietekme	51
1.6.2. Aktīvā metāla satura nesējā ietekme	52
1.6.2.1. Pt satura nesējā ietekme monometāliskajos katalizatoros	52
1.6.2.2. Pt: Au attiecības nesējā ietekme bimetāliskajos katalizatoros	54
1.6.3. Pt daļiņu vidējā izmēra ietekme	54
1.7. Katalizatoru sintēzes parametru ietekme uz Pt saturošu katalizatoru aktivitāti un selektivitāti	56
1.8. Glicerīna oksidēšanas apstākļu ietekme uz produktu iznākumu un selektivitāti	57
1.8.1. Glicerīna oksidēšana bāzes klātienē.....	57
1.8.1.1. Izvēlētais bāzes ietekme	58
1.8.1.2. $n(\text{NaOH})/n(\text{glicerīns})$ attiecības ietekme	59
1.8.2. Glicerīna oksidēšana bez bāzes pievienošanas	60
1.8.3. $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt})$ attiecības ietekme	61
1.8.4. Skābekļa spiediena ietekme	62
1.8.5. Temperatūras ietekme	63
1.8.6. Glicerīna tīrības pakāpe	64
2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA	67
2.1. Izmantotie reaģenti	67
2.2. Glicerīna oksidēšanas metodika	67
2.2.1. Oksidēšanas apstākļi	67
2.2.2. Oksidēšanas metodika barbotāžas tipa iekārtā.....	68
2.2.3. Oksidēšanas metodika autoklāvā (ROTH, Model II).....	69
2.3. Reakcijas produktu analīze	70
2.3.1. Oksidāta sastāva noteikšana.....	70
2.4. Katalizatoru aktivitātes novērtēšana pēc TOF vērtībām	72
2.5. Platīna uznesto katalizatoru ekstrakcijas-pirolītiskā sintēzes metode	72
2.5.1. Monometāliskā 2,4wt%Pt/ α -Al ₂ O ₃ (np) katalizatora sintēzes piemērs	74
2.5.2. Bimetāliskā 2,4wt%Pt-2,4wt%Pd/ α -Al ₂ O ₃ (np) katalizatora sintēzes piemērs	75

2.5.3. Uznestā 4,8wt%Pt/TiO ₂ (nš) katalizatora sintēzes piemērs	75
2.5.4. Ar NiO promotētā 4,8wt%Pt-5,0wt%NiO/CeO ₂ (300) sintēzes piemērs.....	76
2.6. Katalizatoru parametru noteikšanas metodes	77
2.6.1. Katalizatora rentgenogrāfiskā fāžu analīze (XRD)	77
2.6.2. Katalizatora analīze ar rentgenfluorescences spektrometriju (XRF).....	78
2.6.3. Katalizatora īpatnējās virsmas noteikšana.....	79
2.6.4. Katalizatora daļiņu izmēru raksturošana, izmantojot TEM metodi.....	80
2.6.5. Katalizatora daļiņu izmēru raksturošana, izmantojot SEM metodi.....	80
3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS	82
3.1. Uznesto platīna katalizatoru parametru ietekme uz katalizatoru aktivitāti un selektivitāti glicerīna oksidēšanas procesos	82
3.1.1. Nesēja materiāla ietekme.....	82
3.1.2. Pt satura katalizatorā ietekme monometāliskajos katalizatoros	86
3.1.3. Pallādijs ietekme uz Pt saturošu katalizatoru aktivitāti un selektivitāti	90
3.1.3.1. Pt-Pd satura ietekme bimetāliskajos katalizatoros	93
3.1.4. NiO un CoO _x piedevu ietekme uz katalizatora aktivitāti un selektivitāti	94
3.1.4.1. CoO _x satura ietekme uz Pt-CoO _x /CeO ₂ katalizatora aktivitāti un glicerīna oksidēšanas produktu sadalījumu	96
3.2. Katalizatoru aktivitātes un selektivitātes atkarība no to sintēzes apstākļiem	97
3.2.1. Katalizatoru pirolīzes temperatūras ietekme	97
3.2.1.1. Pirolīzes temperatūras ietekme uz monometālisko Pt saturošo katalizatoru aktivitāti un selektivitāti	97
3.2.1.2. NiO un CoO _x saturošo kompozītu pirolīzes temperatūras ietekme uz uznesto Pt katalizatoru aktivitāti un selektivitāti	101
3.2.2. Katalizatoru pirolīzes laika ietekme	102
3.3. Glicerīna oksidēšanas rezultāti atkarībā no oksidēšanas apstākļiem jauno visaktīvāko katalizatoru klātbūtnē	105
3.3.1. Glicerīna un aktīvā metāla molārās attiecības n(glicerīns)/n(M) ietekme.....	105
3.3.1.1. Attiecības n(glicerīns)/n(Pt) ietekme uz glicerīna oksidēšanas rezultātiem monometālisko Pt saturošo katalizatoru klātienē	106
3.3.1.2. Attiecības n(glicerīns)/n(Pt-Pd) ietekme uz glicerīna oksidēšanas rezultātiem bimetālisko Pt saturošo katalizatoru klātienē	111

3.3.1.3. Attiecības $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt})$ ietekme uz glicerīna oksidēšanu ar NiO promotēto Pt saturošo katalizatoru klātienē.....	112
3.3.2. Nātrija hidroksīda sākuma koncentrācijas ietekme.....	115
3.3.2.1. $c_0(\text{NaOH})$ ietekme uz glicerīna oksidēšanu monometālisko un bimetāliskā Pt saturošo katalizatoru klātienē.....	115
3.3.2.2. $c_0(\text{NaOH})$ ietekme uz glicerīna oksidēšanu ar NiO promotētā Pt saturošā katalizatora klātienē	119
3.3.3. Skābekļa spiediena ietekme	120
3.3.3.1. $P(\text{O}_2)$ ietekme uz glicerīna oksidēšanu bāziskos šķīdumos monometālisko Pt saturošo katalizatoru klātienē.....	120
3.3.3.2. $P(\text{O}_2)$ ietekme uz glicerīna oksidēšanu bimetāliskā Pt saturošā katalizatora klātienē	125
3.3.3.3. $P(\text{O}_2)$ ietekme uz glicerīna oksidēšanu ar NiO promotētā Pt saturošā katalizatora klātienē	127
3.3.4. Temperatūras ietekme.....	129
3.3.4.1. Temperatūras ietekme uz glicerīna oksidēšanu monometāliskā Pt saturošā katalizatora klātienē	130
3.3.4.2. Temperatūras ietekme uz glicerīna oksidēšanu ar NiO promotētā Pt saturošā katalizatora klātienē	132
3.4. Glicerīna oksidēšanas reakcijas kinētisko raksturlielumu aprēķināšana	134
3.4.1. Reakcijas parciālo pakāpju aprēķināšanas vienādojumu izvedums.....	134
3.4.2. Reakcijas parciālās pakāpes	137
3.4.3. Aktivācijas enerģija.....	143
3.5. Jauno sintezēto katalizatoru salīdzinājums ar komerciālajiem katalizatoriem	145
3.6. Glicerīna oksidēšanas produktu selektīvas iegūšanas metodes optimizēšana	147
3.6.1. Glicerīnskābes iegūšana.....	148
3.6.2. Pienskābes iegūšana.....	149
3.6.3. Glicerīnaldehīda iegūšana	152
3.6.3.1. $P(\text{O}_2)$ ietekme uz glicerīna oksidēšanas rezultātiem šķīdumos bez bāzes pievienošanas monometāliskā Pt saturošā katalizatora klātienē	156
3.6.4. Glikolskābes iegūšana.....	158
3.6.4.1. Attiecības $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt})$ ietekme uz 5,8wt%Pt/Fe katalizatora aktivitāti un selektivitāti	160

3.6.4.2. $P(O_2)$ ietekme uz Pt un Fe saturošo katalizatoru aktivitāti un selektivitāti	162
3.6.4.3. NaOH sākuma koncentrācijas ietekme uz Pt un Fe saturošo katalizatoru aktivitāti un selektivitāti	164
SECINĀJUMI	166
IZMANTOTĀ LITERATŪRA	167
PIELIKUMI	194

IEVADS

Promocijas darba aktualitāte

Glicerīns jeb propān-1,2,3-triols ir multifunkcionāls savienojums ar plašām izmantošanas iespējām medicīnas, kosmētikas, pārtikas un organiskās sintēzes nozarē [1,2]. Komerciāliem nolūkiem to ražo cukuru, piemēram, glikozes fermentācijas procesā vai kā blakusproduktu lignocelulozes konversijas procesā par etanolu, taču nozīmīgākos daudzumos glicerīnu iegūst kā blakusproduktu biodīzeļdegvielas rūpniecībā.

Augu eļļu jeb triglicerīdu transesterifikācijas procesā ar metanolu uz vienu tonnu biodīzeļdegvielas rodas 100 kg glicerīna [3–5]. Šādi iegūtu glicerīnu dēvē par jēlglicerīnu, kur glicerīna saturs ir 20 – 80 %, bet pārējo daļu veido piemaisījumi – sārmu un ziepju komponentes, sāļi, dioli, ūdens un glicerīdi [1,6–9]. Ņemot vērā visā pasaulē populāro uz zaļo domāšanu vērsto politiku, pēdējos gados biodīzeļdegvielas ražošanas apjomi ir strauji pieauguši, kas sekmējis arī lielu glicerīna pārprodukciju [4,10,11]. Tiek lēsts, ka saražotais glicerīna apjoms pasaulē nu jau sasniedz divus miljonus tonnu gadā, savukārt tā cena tirgū 15 gadu laikā ir samazinājusies no 1,2 USD/kg 2001. gadā līdz 0,3 USD/kg 2015. gadā [6,12]. Augošā glicerīna pieejamība, cenas kritums, kā arī vēlme biodīzeļdegvielas procesu padarīt ekonomiski izdevīgāku rosina meklēt citas, jaunas glicerīna izmantošanas iespējas un efektīvākas jēlglicerīna attīrīšanas metodes. Pašlaik aktuālākie pētījumi glicerīna utilizēšanas jomā noris pie glicerīna dehidratēšanas, riforminga, esterifikācijas, kā arī oksidēšanas [9,13–16].

Glicerīna heterogēnā katalītiskā oksidēšana ūdens šķīdumos ir perspektīva un ļoti aktuāla glicerīna utilizēšanas metode, kas tiek intensīvi pētīta visā pasaulē. Oksidēšana tiek veikta ar molekulāro skābekli un visbiežāk par katalizatoriem kalpo uz dažādiem nesējiem uznesti cēlmetāli (Au, Pt, Pd) [4,10,17]. Glicerīna oksidēšanā iegūto produktu klāsts ir plašs, populārākie savienojumi, ko iegūst glicerīna oksidēšanā ir glicerīnskābe, pienskābe, glikolskābe, dihidroksiacetons un glicerīnaldehīds; visi produkti ir vērtīgas izejvielas ar daudzveidīgām izmantošanas iespējām [18,20]. Piemēram, glicerīnskābi lieto medicīnā (dzīvajos organismos glicerīnskābe ir svarīgs glikolīzes metabolīts) un organiskajā sintēzē [2,21], pienskābi – deterģentos, antibakteriālos aģentos, kosmētikā, pārtikas piedevās un biodegradablu polimēru ražošanā [23,24], dihidroksiacetons ir galvenā aktīvā sastāvdaļa ādu paštērējošajos krēmos, kā arī to pievieno citiem kosmētiskajiem līdzekļiem un pat pārtikai kā

piedevu [2,25,26], glikolskābi izmanto kosmetoloģijā, tekstilrūpniecībā, plastmasas ražošanā, to pievieno krāsām, emulsijām [27–29], savukārt glicerīnaldehīdu lieto medicīnā, kosmētikā un organiskajā sintēzē [12,30,31].

Mūsdienās rūpniecībā visi minētie glicerīna oksidēšanas produkti tiek iegūti sarežģītos, neekoloģiskos vai dārgos procesos (homogēnā oksidēšana ar H_2O_2 , KMnO_4 , TEMPO vai fermentācijas procesi) ar zemu selektivitāti un ierobežotos daudzumos [4,25,31–33], līdz ar to heterogēnā glicerīna oksidēšana ar molekulāro skābekli ir ļoti laba alternatīva ne tikai glicerīna utilizēšanas metodēm, bet arī augstāk minēto oksidēšanas produktu iegūšanas metodēm, jo tā ir dabai draudzīga – tiek realizēta zemā spiedienā un temperatūrā, kā oksidētājs tiek lietots skābeklis, bet kā šķīdinātājs – ūdens. Bieži reakcijas aktivēšanai tiek pievienota bāze, bet arvien biežāk uzmanība tiek vērsta uz glicerīna oksidēšanu ūdens vidē bez bāzes klātienēs, kas no rūpnieciskā viedokļa būtu gan ekoloģiskāks, gan izdevīgāks process. Diemžēl katalītiskai glicerīna oksidēšanas metodei ir būtisks trūkums – oksidēšanas rezultātā rodas produktu maisījums un ir grūti panākt augstu selektivitāti pēc viena produkta [34,35]. Pētījumi šajā jomā turpina attīstīties. Uznesto katalizatoru aktivitāte un selektivitāte ir atkarīga no daudziem faktoriem (katalizatorā izmantotā nesēja dabas, aktīvo metālu daļiņu izmēriem, citu metālu piedevas, izmantotās katalizatora sintēzes metodes, glicerīna oksidēšanas temperatūras, spiediena, pH u.c.), līdz ar to galvenais pētījumu uzdevums ir atrast optimālos apstākļus un katalizatorus konkrēta produkta selektīvai iegūšanai [36–38].

Pētījuma mērķis un uzdevumi

Neskatoties uz plašo publikāciju klāstu par glicerīna heterogēni katalītisko oksidēšanu ar molekulāro skābekli, uznesto Pt katalizatoru gadījumā maz ir veikti sistemātiski pētījumi, lai noskaidrotu konkrētu katalizatora parametru un reakcijas apstākļu ietekmi uz katalizatoru aktivitāti un selektivitāti glicerīna oksidēšanas procesos. Tiek meklētas arī jaunas Pt saturošo katalizatoru sintēzes metodes. Līdz ar to šā promocijas darba mērķis bija izpētīt jaunu Pt saturošu katalizatoru, kas sintezēti sadarbībā ar RTU Neorganiskās ķīmijas institūtu, izmantojot ekstrakcijas-pirolītisko metodi, aktivitāti un selektivitāti glicerīna oksidēšanas procesos ar molekulāro skābekli, kā arī noteikt katalizatoru parametru, katalizatoru sintēzes parametru un glicerīna oksidēšanas apstākļu ietekmi uz katalizatoru aktivitāti un reakcijas produktu sadalījumu.

Promocijas darba mērķa sasniegšanai izvirzīti uzdevumi:

1. Literatūras apskatā apkopot un izanalizēt publicēto darbu informāciju par glicerīna šķidrās fāzes oksidēšanu uznesto platīna katalizatoru klātienē.
2. Eksperimentāli izpētīt uznesto platīna katalizatoru parametru ietekmi uz glicerīna konversiju, produktu iznākumu un selektivitāti katalītiskās oksidēšanas procesā.
3. Eksperimentāli izpētīt uznesto platīna katalizatoru sintēzes parametru ietekmi uz glicerīna konversiju, produktu iznākumu un selektivitāti katalītiskās oksidēšanas procesā.
4. Eksperimentāli izpētīt glicerīna oksidēšanas apstākļu ietekmi uz glicerīna konversiju, produktu iznākumu un selektivitāti katalītiskās oksidēšanas procesā.
5. Atrast aktīvākos un selektīvākos katalizatorus un noteikt optimālos glicerīna oksidēšanas apstākļus selektīvai oksidēšanas produktu iegūšanai.

Pētījuma zinātniskā novitāte un praktiskā nozīme

Hheterogēno katalizatoru sintēzei darbā pirmo reizi izmantota jauna katalizatoru sintēzes metode – ekstrakcijas-pirolītiskā metode (EPM). Ar minētās metodes palīdzību sintezēti jauni, iepriekš literatūrā neaprašīti uznestie Pt katalizatori, kas ir aktīvi glicerīna oksidēšanas procesos. Veicot glicerīna oksidēšanu jauno Pt saturošo katalizatoru klātienē maigos apstākļos (zemā temperatūrā, atmosfēras spiedienā), glicerīnskābe, pienskābe un glikolskābe iegūtas ar augstu selektivitāti un iznākumu, bet glicerīnaldehīdu izdevies iegūt kā pamatproduktu. Promocijas darbā izstrādātā pienskābes iegūšanas metode ir aprakstīta gan Latvijas Republikas, gan Eiropas patentā. Pienskābe ar visaugstāko iznākumu (54 %) kā pamatprodukts veidojas 1,2wt%Pt/Y₂O₃ katalizatora klātienē. Promocijas darbā izstrādātā glicerīnaldehīda iegūšanas metode no glicerīna un katalizatori metodes realizācijai ir aprakstīti Latvijas Republikas patentā. Augstākais glicerīnaldehīda iznākums (19 %) tiek iegūts ūdens šķīdumos bez bāzes klātienē, izmantojot 4,8wt%Pt/ α -Al₂O₃(np) katalizatoru. Ir optimizēta metode arī glicerīna oksidēšanai līdz glicerīnskābei un glikolskābei. Glicerīnskābes iznākums 4,8wt%Pt-5,0wt%NiO/CeO₂ katalizatora klātienē sasniedz 67 %, bet iznākums pēc glikolskābes, oksidējot glicerīnu 5,8wt%Pt/Fe katalizatora klātienē ir 35 %; šie rezultāti ir publicēti zinātniskajos rakstos. Iegūtais pienskābes un glikolskābes iznākums ir augstākais, kāds līdz šim sasniegts monometālisko Pt saturošo katalizatoru klātienē.

Izmantojot promocijas darbā aprakstītās selektīvās glicerīna oksidēšanas produktu iegūšanas metodes, glicerīnu iespējams pārvērst citos vērtīgos savienojumos, tādējādi risinot

glicerīna pārpalikuma problēmas, kā arī padarot biodīzeļdegvielas ražošanas procesu ekonomiski izdevīgāku. 2012. gadā Latvijas Zinātņu akadēmija, apkopojot iesniegtos universitāšu, zinātnisko institūtu un centru priekšlikumus, RTU pieteikto pētījumu „Jaunas katalītiskas glicerīnskābes un pienskābes iegūšanas metodes, oksidējot glicerīnu ar gaisu vai molekulāro skābekli. Jauna aktīvāku un selektīvāku katalizatoru sintēzes metode”, kas ir balstīts arī uz promocijas darba rezultātiem, nosauca par vienu no 10 nozīmīgajiem Latvijas zinātnes sasniegumiem 2012. gadā.

Promocijas darba aprobācija un publikācijas

Patenti:

1. Čornaja S., Dubencovs K., Kulikova L., Serga V., Kampars V., Žižkuna S., Stepanova O., **Sproģe E.**, Cvetkovs A. Selektīvi katalizatori pienskābes iegūšanai no glicerīna. *Pat. LV 14490* (20.05.2012).
2. Čornaja S., **Sproģe E.**, Dubencovs K., Kuļikova L., Serga V., Kampars V., Cvetkovs A. Selektīva glicerīnaldehīda iegūšanas metode no glicerīna un katalizatori tās realizācijai. *Pat. LV 14740* (20.01.2014).
3. Cornaja S., Dubencovs K., Kulikova L., Serga V., Kampars V., Zizkuna S., Stepanova O., **Sproģe E.**, Cvetkovs A. Process for the prepaation of lactic acid from glycerol. *Pat. EP 2606968B1* (20.01.2016).

Pilna teksta publikācijas zinātniskajos žurnālos un rakstu krājumos:

1. Palcevskis E., Kulikova L., Serga V., Cvetkovs A., Chornaja S., **Sproģe E.**, Dubencovs K. Catalyst Materials Based on Plasma Processed Alumina Nanopowder. *J. Serb. Chem. Soc.* **2012**, 77, 1799 – 1806. ISSN 0352-5139. Pieejams: doi: 10.2298/JSC121116147P.
2. **Sproģe E.**, Chornaja S., Dubencovs K., Zhizhkun S., Kampars V., Serga V., Kulikova L., Palcevskis E. Selective liquid phase oxidation of glycerol to glyceric acid over novel supported Pt catalysts. *J. Serb. Chem. Soc.* **2013**, 78, 1359–1372. ISSN 0352-5139. Pieejams: doi: 10.2298/JSC121203037S.
3. Dubencovs K., Cornaja S., **Sproģe E.**, Kampars V., Markova D., Kulikova L., Serga V., Cvetkovs A. Novel fine-disperse bimetallic Pt-Pd/Al₂O₃ catalysts for glycerol oxidation with molekular oxygen. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **2013**, 49, 012002. ISSN 1757-8981. Pieejams: doi:10.1088/1757-899X/49/1/012002.

4. Serga V., Kulikova L., Cvetkov A., Krumina A., Kodols M., Chornaja S., Dubencovs K., **Sproge E.** Production of mono- and bimetallic nanoparticles of noble metals by pyrolysis of organic extracts on silicon dioxide. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **2013**, 49, 012015. ISSN 1757-8981. Pieejams: doi:10.1088/1757-899X/49/1/012015.
5. Chornaja S., **Sproge E.**, Dubencovs K., Kulikova L., Serga V., Cvetkovs A., Kampars V. Selective oxidation of glycerol to glyceraldehyde over novel monometallic platinum catalysts. *Key Engineering Materials* **2014**, 604, 138 – 141. ISSN 1662-9795. Pieejams: doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.604.138.
6. Chornaja S., Zhizhkun S., Dubencovs K., Stepanova O., **Sproge E.**, Kampars V., Kulikova L., Serga V., Cvetkovs A., Palcevskis E. New method of glyceric and lactic acid production by catalytic oxidation of glycerol. New method of catalyst synthesis with enhanced activity and selectivity. *Chemija* **2015**, 26, 113 – 119. ISSN 0235-7216.
7. **Sproge E.**, Chornaja S., Dubencovs K., Kampars V., Kulikova L., Serga V. Production of Glycolic Acid from Glycerol Using Novel Fine-Disperse Platinum Catalysts. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **2015**, 77, 012026. ISSN 1757-8981. Pieejams: doi:10.1088/1757-899X/77/1/01202.
8. Chornaja S., **Sile E.**, Drunka R., Grabis J., Jankovica D., Kunakovs J., Dubencovs K., Zhizhkuna S., Serga V. Pt supported TiO₂-nanofibers and TiO₂-nanopowder as catalysts for glycerol oxidation. *Reac. Kinet. Mech. Cat.* **2016**, 119, 569 – 584. ISSN 1878-5190. Pieejams: doi:10.1007/s11144-016-1067-9.
9. Chornaja S., **Sile E.**, Dubencovs K., Bariss H., Zhizhkuna S., Serga V., Kampars V. NiO and CoO_x promoted Pt catalysts for glycerol oxidation. *Key Engineering Materials* **2017**, 721, 76 – 81 (iespiešanās). ISSN: 1662-9809.

Visi raksti indeksēti *Web of Science* un *SCOPUS* datubāzēs.

Darba rezultāti prezentēti sekojošās konferencēs:

1. Čornaja S., Dubencovs K., Serga V., Kulikova L., Kampars V., **Sproge E.**, Stepanova O., Cvetkovs A., Žižkuna S. Glycerol Oxidation by Molecular Oxygen in Presence of Novel Supported Platinum Catalysts // *In book of abstracts of the International Conference “Functional materials and nanotechnologies” FM&NT-2012*, Riga, Latvia, April 17 – 20, 2012, p. 272.

2. **Sproģe E.**, Čornaja S., Dubencovs K. Selektīvi katalizatori pienskābes iegūšanai no glicerīna // *RTU 53. Studentu zinātniskās un tehniskās konferences materiāli: Organisko savienojumu ķīmijas un tehnoloģijas sekcija*, Rīga, Latvija, 2012. gada 18. aprīlis, 212. lpp.
3. Cornaja S., Stepanova O., Zizkuna S., Dubencovs K., Kampars V., Jankovica D., **Sproģe E.** Glyceric, Lactic and Mesoxalic Acids Production by Oxidation of Glycerol in Presence of Supported Gold Catalysts // *In book of abstracts of the Riga Technical University 53rd International Scientific Conference*. Riga, Latvia, October 11 – 12, 2012, p. 81.
4. **Sproģe E.**, Cornaja S., Dubencovs K., Kulikova L., Serga V., Kampars V. Environmentally Friendly Lactic Acid Production by Catalytic Oxidation of Glycerol // *In book of abstracts; 17th International Scientific Conference „EcoBalt 2012”*, Riga, Latvia, October 18 – 19, 2012, p. 78.
5. Dubencovs K., Cornaja S., **Sproģe E.**, Kampars V., Markova D., Kulikova L., Serga V., Cvetkovs A. Novel fine-disperse bimetallic Pt-Pd/Al₂O₃ catalysts for glycerol oxidation with molecular oxygen // *In book of abstracts of the International Conference “Functional materials and nanotechnologies” FM&NT-2013*, Tartu, Estonia, April 21 – 24, 2013. p. 149.
6. Markova D., **Sproģe E.**, Čornaja S. Glicerīna oksidēšana bimetalisko pallādijs un platīnu saturošo katalizatoru klātienē // *RTU 54. Studentu zinātniskās un tehniskās konferences materiāli: Organisko savienojumu ķīmijas un tehnoloģijas sekcija*. Rīga, Latvija, 2013. gada aprīlis, 145. lpp.
7. Serga V., Kulikova L., Cvetkov A., Krumina A., Kodols M., Chornaja S., Dubencovs K., **Sproģe E.** Production of mono- and bimetallic nanoparticles of noble metals by pyrolysis of organic extracts on silicon dioxide // *In book of abstracts of the International Conference “Functional materials and nanotechnologies” FM&NT-2013*. Tartu, Estonia, April 21 – 24, 2013, p. 110.
8. Chornaja S., **Sproģe E.**, Dubencovs K., Zhizhkun S., Kampars V., Kulikova L., Serga V., Cvetkovs A. The catalytic properties of the novel bimetallic Pt-Pd, Au-Pt and Au-Pd Nano-composites in the reaction of glycerol oxidation by molecular oxygen // *In book of abstracts of Riga Technical University 54th International Scientific Conference. Section: Material Science and Applied Chemistry*. Riga, Latvia, October 14 – 16, 2013, p. 37.

9. Chornaja S., Zhizhkun S., Dubencovs K., Stepanova O., **Sproge E.**, Kampars V., Kulikova L., Serga V., Cvetkovs A., Palcevskis E. New method of glyceric and lactic acid production by catalytic oxidation of glycerol. New method of catalyst synthesis with enhanced activity and selectivity // *In book of abstracts; 18th International scientific conference „EcoBalt 2013”*, Vilnius, Lithuania, October 25-27, 2013, p. 46.
10. Chornaja S., **Sproge E.**, Dubencovs K., Kulikova L., Serga V., Cvetkovs A., Kampars V. Selective Oxidation of Glycerol to Glyceraldehyde under Novel Monometallic Platinum Catalysts // *In book of abstracts; 22nd International Baltic Conference of Engineering Materials & Tribology Baltmattrib 2013*, Riga, Latvia, November 14-15, 2013, p. 72.
11. **Sproge E.**, Chornaja S., Dubencovs K., Kampars V., Kulikova L., Serga V. Production of Glycolic Acid from Glycerol Using Novel Fine-Disperse Platinum Catalysts // *In book of abstracts of the International Symposium RCBJSF – 2014 – FM&NT*, Riga, Latvia, September 29 – October 2, 2014, p. 347.
12. Chornaja S., Drunka R., Grabis J., Jankovica D., **Sproge E.**, Kunakovs J., Dubencovs K., Zhizhkuna S., Serga V. Pt supported TiO₂-nanoparticles and TiO₂-nanofibers as catalysts for glycerol oxidation// *In book of abstracts of the International Conference “Functional materials and nanotechnologies” FM&NT-2015*, Vilnius, Lithuania, October 5-8, 2015, p. 91.
13. Chornaja S., **Sile E.**, Dubencovs K., Bariss H., Zhizhkuna S., SergaV., Kampars V. NiO and CoO_x promoted Pt catalysts for glycerol oxidation // *In book of abstracts; 25th International Baltic Conference of Engineering Materials & Tribology – Baltmattrib 2016*, Riga, Latvia, November 3 – 4, 2016, p. 79.

PATEICĪBAS

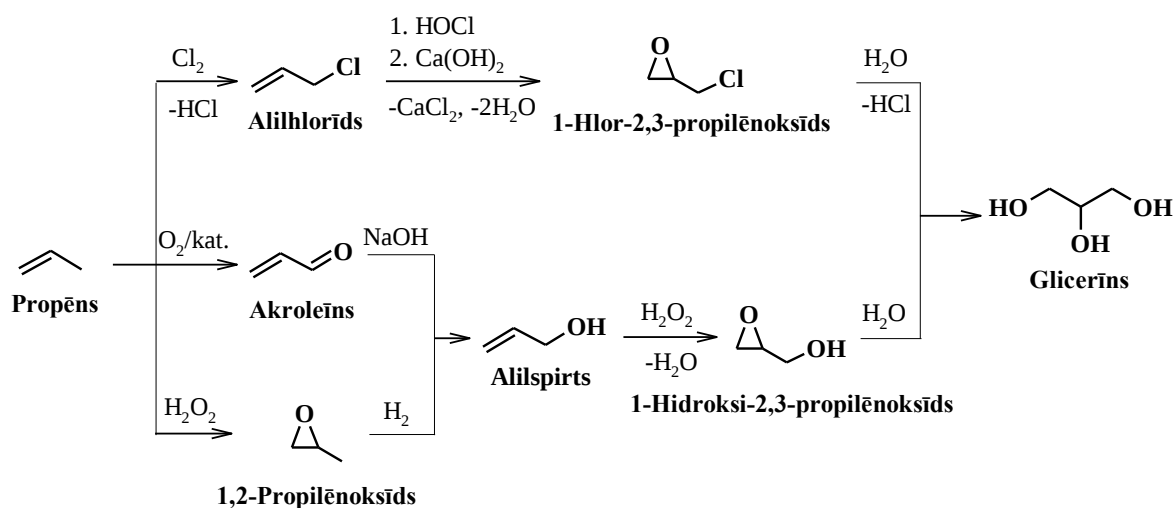
Vēlos izteikt visdziļāko un sirsnīgāko pateicību savai promocijas darba vadītājai profesorei *Dr. chem.* Svetlanai Čornajai par nenovērtējamo atsaucību, pacietību, atbalstu un ieguldījumu promocijas darba tapšanā, kā arī par visu pārējo veltīto laiku un uzmanību. Paldies kolēģiem Konstantīnam Dubencovam, Daigai Markovai, Jānim Kunakovam, Harijam Barisam un Svetlanai Žižkunai par nozīmīgu palīdzību, HPLC mērījumiem un konsultāciju, kā arī paldies kolēģiem no RTU Neorganiskās ķīmijas institūta par jauno Pt saturošo katalizatoru sintēzi un raksturošanu. Sirsnīgs paldies maniem tuvākajiem cilvēkiem – ģimenei – par sapratni, mīlestību un atbalstu promocijas darba tapšanas laikā.

1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Glicerīna iegūšana

Jau izsenis glicerīnu iegūst kā blakusproduktu ar 10 % iznākumu ziepju (taukskābju nātrija vai kālija sāļu) ražošanas procesā, hidrolizējot dzīvnieku taukus vai augu eļļas, kas sastāv no triglicerīdiem, sārma klātienē [39]–[41]. Tā kā mūsdienās ziepes lielā mērā tiek aizvietotas ar deterģentiem, tad ziepju ražošana ir zaudējusi savu industriālo nozīmi [42]. Līdzīgā procesā, kur no triglicerīdiem tiek ražotas taukskābes (triglicerīdu hidrolīzē), glicerīns tāpat rodas kā blakusprodukts ar 10 % iznākumu.

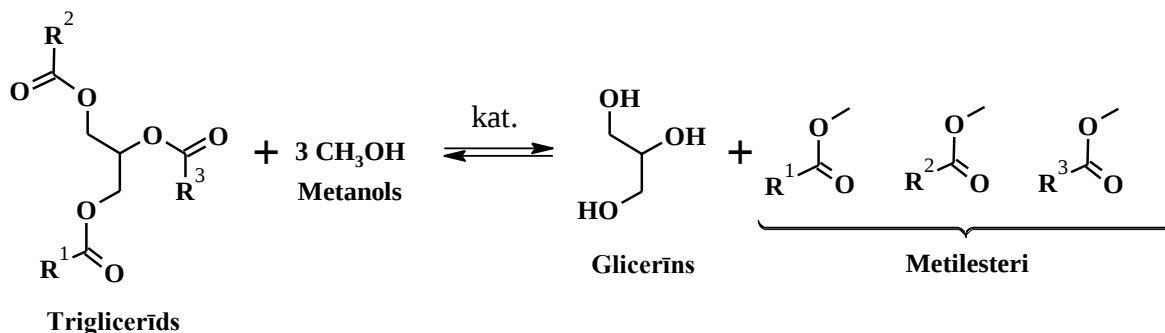
20. gs. otrajā pusē glicerīnu ražoja sintētiski no propēna [39,42–44]. Sintēzi sāk ar propēna hlorēšanu, iegūstot alilhlorīdu. Alilhlorīdu tālāk oksidē ar hipohlorītu, kas rezultātā dod attiecīgo spirtu maisījumu, kas savukārt tiek pakļauts reakcijai ar stipru bāzi, veidojot 1-hlor-2,3-propilēnoksīdu. Visbeidzot 1-hlor-2,3-propilēnoksīda hidrolīze noved pie glicerīna (1.1. att.) [44]. Pagājušā gadsimta 90. gados ar šo metodi vēl aizvien tika saražoti 80 tūkst. tonnu glicerīna gadā.



Glicerīnu no propēna var iegūt arī bez hlorēšanas [45], oksidēšanas ceļā sintezējot akroleīnu (1.1. att.) vai 1,2-propilēnoksīdu. No šiem savienojumiem tālāk iegūst alilspirtu, to epoksidē par 1-hidroksi-2,3-propilēnoksīdu, kas savukārt tālāk tiek hidrolizēts, lai iegūtu glicerīnu [44]. Tomēr arī glicerīna iegūšanas metodes no propēna loma gadu gaitā ir

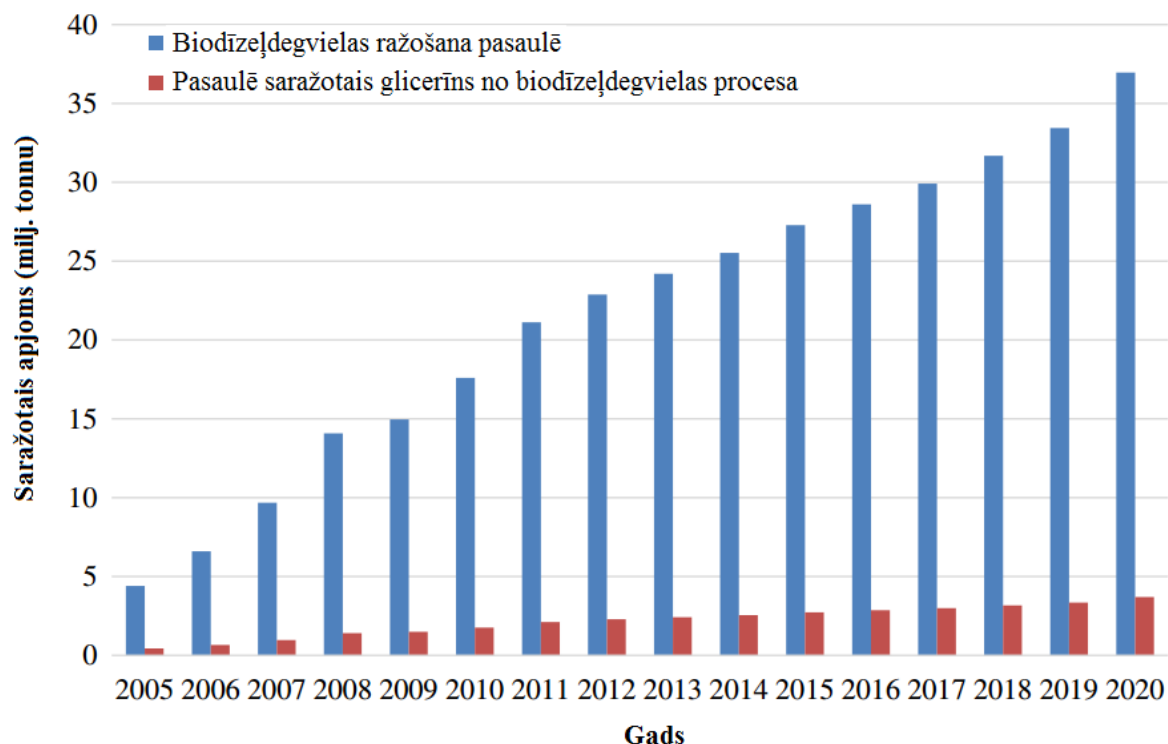
mazinājusies propēna pieejamības grūtību un cenas pieauguma dēļ, kā arī ekoloģisku apsvērumu dēļ [42].

Glicerīnu var ražot arī mikrobioloģiskas fermentācijas ceļā no cukuriem [41,42,46], tomēr mūsdienās galvenais glicerīna ieguves avots ir biodīzeļdegvielas rūpniecība. Piemēram, 2013. gadā 63 % no pasaulē saražotā glicerīna bija biodīzeļdegvielas industrijā iegūtais [47]. Transesterificējot augu eļļas ar metanolu (1.2. att.), iegūtā glicerīna kā blakusprodukta apjoms sastāda vismaz 10 % [43]. Biodīzelis ir atjaunojama un biodegradabla degviela, kurai piemīt izcilas degvielas īpašības, kas pēdējos gados sekmējis šīs degvielas rūpniecības attīstību milzīgos apmēros (1.3. att.) [47]. Tieši tas savukārt ir novedis pie glicerīna pārprodukcijas un sekojošiem glicerīna utilizēšanas pētījumiem, kā arī samazinājis sintētiski iegūtā glicerīna apjomu. Tiek prognozēts, ka uz 2020. gadu tiks saražoti 36 miljoni tonnu biodīzeļdegvielas, attiecīgi vairāk kā 3 miljoni tonnu glicerīna. Galvenās izejvielas, ko izmanto biodīzeļdegvielas rūpniecībā, ir rapšu, palmu un sojas eļļas, bet lielākais ražotājs ir Eiropas savienība, kurā 2012. gadā ieguva aptuveni 60 % no visas pasaulē saražotās biodīzeļdegvielas [43].



1.2. att. Biodīzeļa ražošanas procesa summārā reakcija [39]

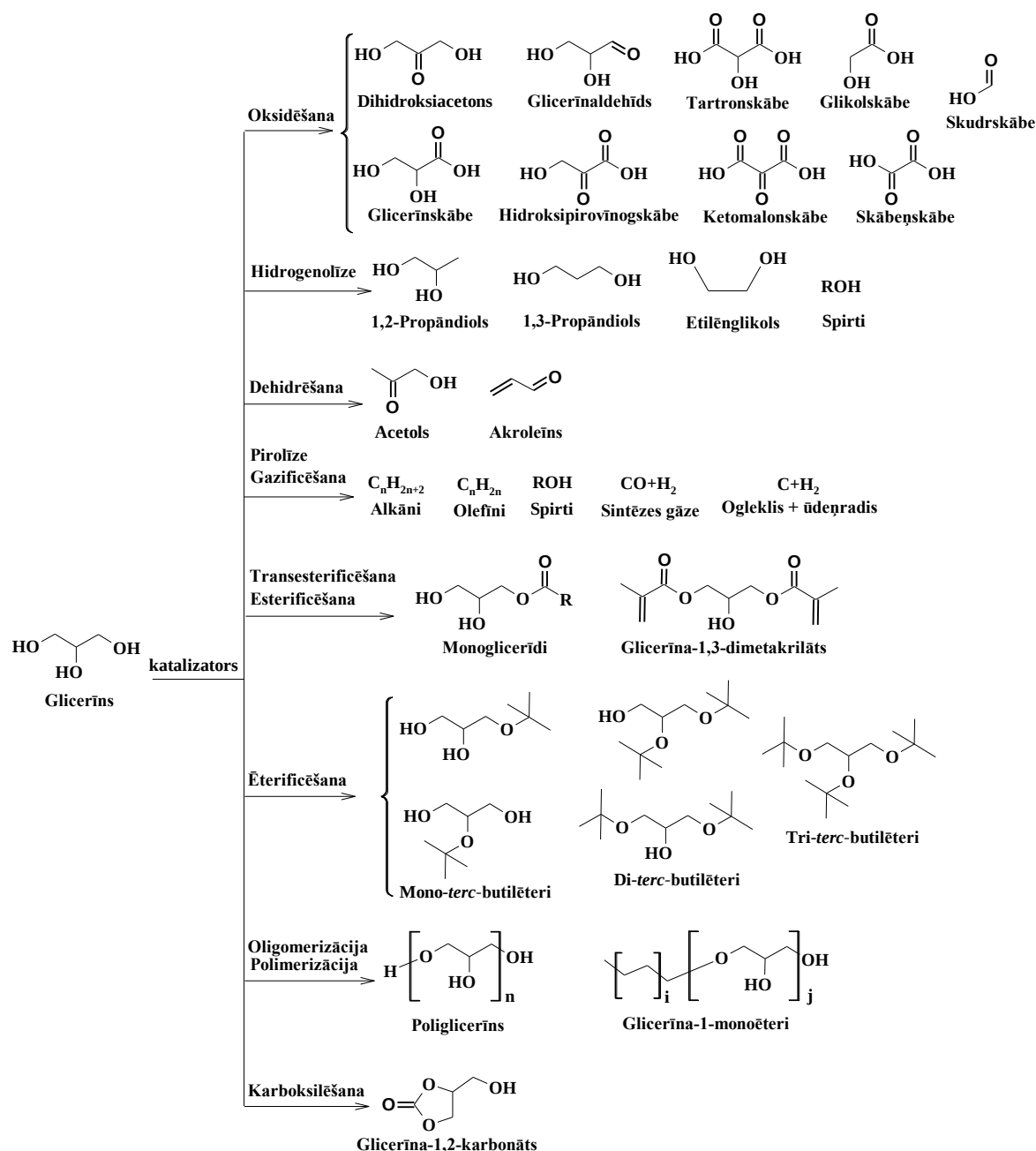
Latvijā ir trīs biodīzeļdegvielas ražotnes – Bio-Venta (Ventspils), Latraps (Jelgavas novada Stalģene) un Mežrozīte (Ozolnieku novada Brankas) [48–51]. Latvijā biodīzeļdegvielu ražo no rapšu eļļas un lielākā biodegvielas rūpnīca Bio-Venta 2014. gadā saražoja 68 tūkst. tonnu biodīzeļdegvielas. Papildus biodīzeļdegvielai rūpnīca nodarbojas arī ar glicerīna attīrīšanu, iegūstot farmaceitiskās kvalitātes glicerīnu (tīrības pakāpe – 99.7%), tā ražošanas jauda ir 9 000 tonnu gadā.



1.3. att. Biodīzeļdegvielas un tā blakusprodukta glicerīna ražošana pasaulē [47]

1.2. Glicerīna pārstrādes metodes

Lai likvidētu glicerīna pārprodukciju, kuru radījusi iespaidīgi straujā biodīzeļdegvielas industrijas attīstība pēdējos gados, kā arī, lai biodīzeļdegvielas ražošanas procesu padarītu ienesīgāku, glicerīna pilnvērtīgai izmantošanai un utilizēšanai ir būtiska nozīme. Galvenais akcents tiek likts uz glicerīna konversiju citos vērtīgos produktos (piemēram, akroleīna, 1,3-propāndiols, glicerīnskābes, glicerīna esteri, pienskābes u.c. ražošanā), kā arī uz tā izmantošanu ķīmiskajos elementos enerģijas ģenerēšanai [6,45,46,52,53]. Glicerīnam ir potenciāls kļūt par nozīmīgāko platformu citu ķīmisku savienojumu sintēzē un glicerīna konversijas pētījumi šajā jomā tikai aug. Pateicoties glicerīna molekulas unikālajai uzbūvei, tas pakļaujas oksidēšanas, hidrogenēšanas, dehidratēšanas, acetilēšanas, karboksilēšanas, pirolīzes, gāzificēšanas, dehidroksilēšanas, esterificēšanas, ēterificēšanas, tvaika riforminga un citiem procesiem [8,13,29,54–56]. Visi procesi ir katalītiski. Tas, cik plašs šobrīd ir glicerīna utilizēšanas iespēju klāsts, ir parādīts 1.4. att. Atsevišķas glicerīna konversijas metodes tiks apskatītas sīkāk.

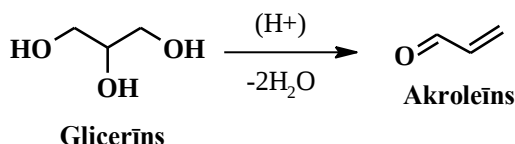


1.4. att. Glicerīna katalītiskās konversijas iespējas [41,52]

1.2.1. Glicerīna dehidratēšana

Glicerīna dehidratēšanas reakcijā tiek iegūts viens no visvērtīgākajiem glicerīna produktiem – akroleīns (1.5. att). Akroleīns ir universāls savienojums, ko plaši izmanto ķīmiskajā sintēzē medikamentu, deterģentu un polimēru iegūšanai [52,57–59]. Lielākā daļa akroleīna tiek izmantota akrilskābes sintēzei, kā arī to tiešā veidā izmanto kā efektīvu ūdens biocīdu, lai regulētu nevēlamu mikrobu materiālu un ūdens nezāļu augšanu [51,52]. Glicerīna dehidratēšana nav viegls process, tā notiek augstās 250 – 350 °C temperatūrās vai nu gāzes

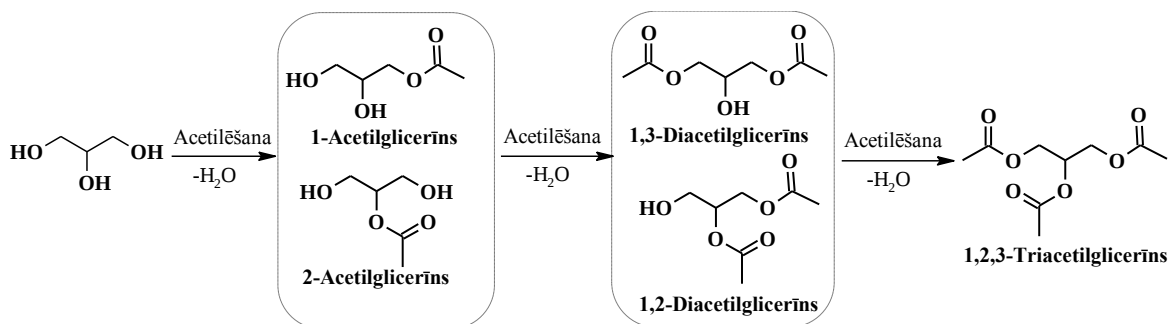
vai šķīdrajā fāzē [13,29,60]. Procesā izmanto dažādus skābus heterogēnos un homogēnos katalizatorus, no kuriem izplatītākie ir ceolīti, metālu oksīdi, sulfāti, fosfāti [60–62]. Akroleīnu iegūst kā dehidratēšanas procesa pamatproduktu, kur tā selektivitāte var sasniegt 85 % pie pilnas glicerīna konversijas [63]. Procesā rodas daudz blakusproduktu, no kuriem galvenie ir 1-hidroksiacetons, acetaldehīds [59].



1.5. att. Katalītiskā glicerīna dehidratēšana [62]

1.2.2. Glicerīna acetilēšana

Glicerīna acetilēšana ir viena no esterificēšanas metodēm. Tās laikā iegūtajiem glicerīna acetātiem piemīt liels potenciāls kā degvielas piedevām, kas uzlabo viskozitāti, uzliesmošanas temperatūru, samazina izplūdes gāzu un daļiņu emisiju, kā arī samazina biodegvielas izmaksas [13,64,65]. Papildus tam monoacetilglicerīns tiek izmantots sprāgstvielu ražošanā, kā tonējošais aģents, šķīdinātājs krāsās; diacetilglicerīns – arī kā šķīdinātājs, plastifikators, mīkstinātājs, bet triacetilglicerīns – kā zāļu un organisko savienojumu šķīdinātājs [66].



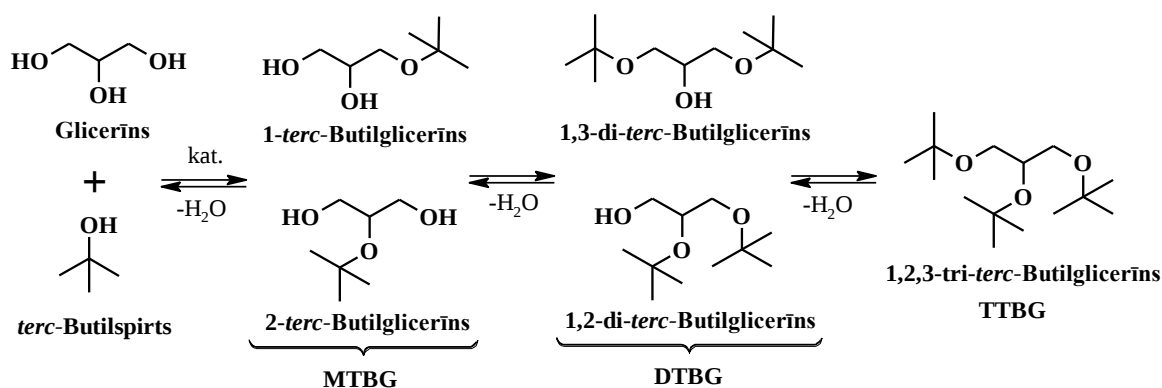
1.6. att. Glicerīna acetilēšanas procesa gaita [64]

Kā redzams no 1.6. att., glicerīna acetilēšana jeb esterificēšana acetilējošu reaģentu klātienē sastāv no trim galvenajiem etapiem, kas ietver sekojošu mono-, di- un triacetilglicerīnu, kā arī ūdens veidošanos [64,67]. Kā acetilējošos aģentus izmanto etiķskābi un tās anhidrīdu, savukārt kā procesa homogēnie katalizatori tradicionāli tiek izmantotas

skābes, piemēram, sērskābe, fluorskābe, *p*-toluolsulfonskābe. Minerālskābēm piemīt vairāki būtiski ekonomiski un ekoloģiski trūkumi, tāpēc pēdējā laikā noris intensīvi pētījumi par glicerīna acetilēšanu heterogēno katalizatoru klātienē, piemēram, ceolītu, jonapmaiņas sveķu, metālu oksīdu, uznesto heteropoliskābju u.c. materiālu klātienē [56,64]. Acetilēšana tiek veikta 50 – 120 °C temperatūrā. Zemākās temperatūrās kā pamatprodukts tiek iegūts monoacetilglicerīns, bet palielinot temperatūru un pieaugot glicerīna konversijai, tiek panākta augstāka selektivitāte attiecībā uz di- un triacetilglicerīniem [56].

1.2.3. Glicerīna ēterificēšana

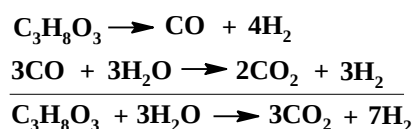
Glicerīna ēteriem līdzīgi kā glicerīna acetātiem un citiem esteriem ir svarīgs pielietojums kā degvielas piedevām, kas samazina izplūdes gāzu un daļiņu emisiju, kā arī uzlabo degvielas viskozitāti un īpašības zemās temperatūrās [68,69]. Glicerīna ēterificēšana ir skābes katalizēta reakcija un tā tiek realizēta ar dažādiem spirta funkcionālo grupu saturošiem savienojumiem, piemēram, *tert*-butilspirta, benzilspirta klātienē, kā arī ar citiem ēterificējošajiem aģentiem, kā piemēram, ar izobutilēnu [47,68,70]. Glicerīna ēterificēšanas piemērs ar *tert*-butilspirtu parādīts 1.7. att. [71]. Reakcijas rezultātā tiek iegūts maisījums, kas satāv no mono-*tert*-butilglicerīniem (MTBG), di-*tert*-butilglicerīniem (DTBG), tri-*tert*-butilglicerīna (TTBG) un dažiem nevēlamiem blakusproduktiem, kas veidojas polimerizācijas reakciju gaitā, tomēr kā pamatprodukts tiek iegūts MTBG. Reakcija parasti tiek veikta 80 – 120 °C temperatūrā, izmantojot skābus heterogēnos katalizatorus – visbiežāk jonapmaiņas sveķus un ar sulfonskābi apstrādātus materiālus (ceolītu, SiO₂ u.c.) [70,72].



1.7. att. Glicerīna ēterificēšana ar *tert*-butilspirtu [71]

1.2.4. Glicerīna riformings

Glicerīna riformings tiek uzskatīts par daudzsološu ūdeņraža ražošanas metodi. Ūdeņradis ir labi pazīstams kā alternatīvais enerģijas avots un to plaši izmanto arī ķīmiskajā sintēzē cikloheksāna, skudrskābes, slāpekļskābes, metanola, amonjaka un daudzu citu savienojumu ražošanā, kas savukārt ir būtiski izejmateriāli šķīdinātāju un vēl citu savienojumu sintēzē [73]. Sintēzes gāzi, kas ir otrs vērtīgs glicerīna termiskās sadalīšanas produkts vai pareizāk gāzu maisījums, kas sastāv no ūdeņraža, oglekļa monoksīda un oglekļa dioksīda, izmanto ķīmiskajā sintēzē [74,75]. Glicerīna riformingu iedala vairākos tipos – tvaika, autotermiskajā, daļējas oksidācijas, superkritiskā ūdens, šķidrās fāzes riformingā u.c.



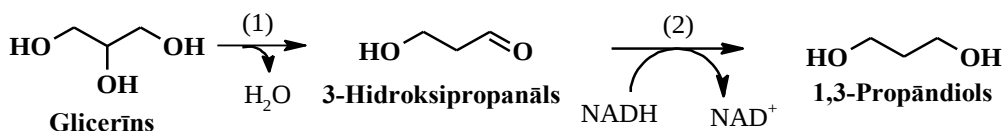
1.8. att. Glicerīna šķidrās fāzes riforminga process [76]

Kā piemērs 1.8. att. ir dots glicerīna ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$) šķidrās fāzes riforminga process; kopumā riforminga procesu pavada daudz dažādu reakciju: oksidēšanās, sadalīšanās, koksja veidošanās, metanācija jeb ūdeņraža reakcija ar CO_2 , veidojot metānu u.c. reakcijas [73,76]. Galvenie produkti, kas veidojas glicerīna riformingā ir oglekļa monoksīds, ūdeņradis un oglekļa dioksīds, tomēr gāzu maisījums satur arī nelielus metāna, metanola, etanola, etēna, acetaldehīda, etiķskābes, acetona, akroleīna un ūdens daudzumus. Riforminga process tiek realizēts 300 – 900 °C temperatūrā un īpaša nozīme ir katalizatoram, kas pazemina reakcijas aktivācijas enerģiju. Lai reakciju padarītu produktīvāku un ekonomiski izdevīgāku, katalizatoram jābūt ļoti aktīvam un stabilam, noturīgam pret aglomerizāciju, nedrīkst veicināt nevēlamas blakusreakcijas [73]. Kā atbilstoši katalizatori tiek izvēlēti Ni, Co un cēlmetālus (Pt, Au, Rd) saturoši katalizatori [77].

1.2.5. Glicerīna fermentācija

Ar fermentācijas metodi var iegūt tādus produktus kā 1-butanols, 1,3-propāndiols un etanols [78]. 1,3-Propāndiolu lieto kosmētikā, kā šķīdinātāju un antifrīzu [79], kā arī to lieto polimēra politrimetilēntereftalāta (PTT) ražošanā, kas ir līdzīgs neilonam un kam ir plašs pielietojums tekstila, apģērba, paklāju industrijā, termoplastikātu inženierijā, plēvju, kvēldiegu ražošanā [80,81]. Butanolam un etanolam ir divu veidu pielietojums – kā biodegvielai un kā izejvielai organiskajā ķīmijā [78,81]. Glicerīna fermentācijā izmanto

baktēriju celmus no *Citrobacter*, *Enterobacter*, *Ilyobacter*, *Klebsiella*, *Lactobacillus*, *Pelobacter* un *Clostridium* grupām [80,82]. Visos gadījumos glicerīna konvertēšana 1,3-propāndiolā notiek caur secīgām divu stadiju enzīmu katalizētām reakcijām. Pirmajā stadijā enzīmi katalizē glicerīna pārvēšanu 3-hidroksipropanālā un ūdenī (1.9 att.(1)). Otrās stadijas laikā enzīmi reducē 3-hidroksipropanālu līdz 1,3-propāndiolam (1.9 att.(2)) [80]. Šādi iegūta 1,3-propāndiola iznākums ir mazs: ir ziņots, ka ķīmiskas fermentācijas rezultātā iegūtā 1,3-propāndiola koncentrācija ir līdz 18 g/l, bet elektroķīmiskas fermentācijas rezultātā – 42 g/l. Zemu koncentrāciju 1,3-propāndiola izdalīšana ir dārga un līdz ar to metode nav efektīva [79,80].

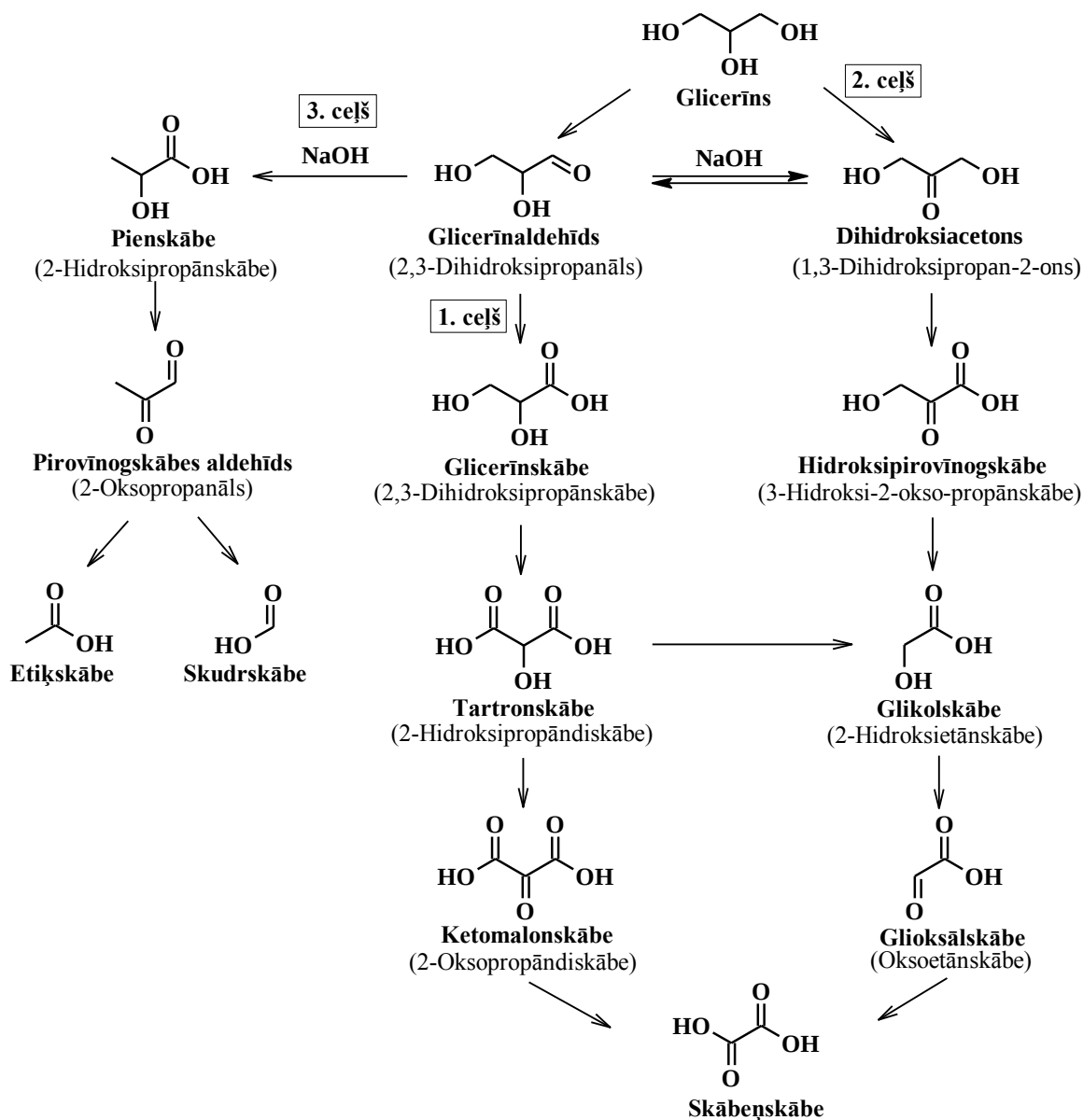


1.9. att. 1,3-Propāndiola iegūšanas shēma glicerīna fermentācijas procesā [79]

1.2.6. Selektīva glicerīna oksidēšana

Lai arī ir pielikts ļoti daudz pūļu pie glicerīna konvertēšanas metožu pētījumiem, tikai nedaudzas mūsdienās ir atradušas industriālu pielietojumu. Arī katalītiskā oksidēšana ir viens no nekomercializētajiem glicerīna utilizēšanas ceļiem par spīti tās šķietamajai vienkāršībai un nozīmei, jo tās laikā var iegūt lielāko daļu no iespējamajiem glicerīna konversijas produktiem [53]. Patiesībā, pateicoties glicerīna molekulas augstajai funkcionalitātei, glicerīna selektīva oksidēšana ir izrādījusies grūts uzdevums. Tā kā glicerīna molekula satur 3 hidroksilgrupas, tad tās oksidēšanā iegūto produktu klāsts ir ļoti plašs [83] un daļēji vai pilnīgi oksidētie produkti veido veselu tīklu, no kuriem svarīgāko produktu iegūšanas shēma attēlota 1.10. att. Pirmējā glicerīna hidroksilgrupa parasti ir reaģētspējīgāka un, tai oksidējoties, vispirms rodas glicerīnaldehīds, kurš tālāk oksidējas līdz glicerīnskābei un tartronskābei (1.10. att. 1. ceļš). Tālāk oksidējoties tartronskābes otrējai hidroksilgrupai, iegūst ketomalonskābi [29,84]. Oksidējoties otrējai glicerīna molekulas hidroksilgrupai (1.10. att. 2. ceļš), iegūst dihidroksiacetonu, kurš var oksidēties līdz hidroksipirovīnogskābei. Glicerīnaldehīds un dihidroksiacetons ir tautomēri, un to līdzsvars ūdens šķīdumos ir atkarīgs no pH. Glicerīna oksidēšanas reakcijā sārma klātbūtnē var notikt glicerīnaldehīda/dihidroksiacetona molekulas pārgrupēšanās (1.10. att. 3. ceļš), veidojot pienskābi [85–88]. Tāpat glicerīna oksidēšanas reakcijām raksturīga arī C₃ produktu C-C saišu šķelšanās, veidojot gan C₂ produktus,

piemēram, glikolskābi, glioksālskābi, skābeņskābi, etiķskābi, gan C₁ produktu – skudrskābi [84,89,90]. Šķēļoties C-C saitēm, kā arī pilnīgas glicerīnas oksidēšanas rezultātā rodas CO₂ un H₂O [91].



1.10. att. Svarīgākie produkti glicerīna oksidēšanas procesos [83,87,92]

Sākotnējās glicerīna oksidēšanas metodes bija neekoloģiskas, pat bīstamas, jo ietvēra stipru oksidētāju izmantošanu [21,93,94]. Ar slāpekļskābi, kālija permanganātu, kālija vai nātrija dihromātu un hromskābi stipri skābos šķīdumos glicerīns viegli oksidējas līdz CO₂, savukārt neitrālos šķīdumos (oksidētājs – permanganāts) kā galvenie produkti rodas glicerīnāldehīds un dihidroksiacetons; padarot reakcijas vidi bāziskāku, iespējams iegūt

paaugstinātu glicerīnskābes daudzumu. Darbā [94] aprakstīti arī glicerīna oksidēšanas paņēmieni ar orto-perjodskābi H_5IO_6 , svina tetraacetātu, bromu, dzīvsudraba hlorīdu un vara sāļiem.

Mūsdienās tiek lietotas drošākas oksidēšanas metodes un pastiprināti tiek domāts par dabas aizsardzību. Ir izveidojušās 3 glicerīna katalītiskās oksidēšanas metodes – ķīmiskā, bioloģiskā un elektroķīmiskā oksidēšana, kā arī izdala homogēno un heterogēno katalīzi [8,95,96]. Visas oksidēšanas metodes sastopas ar būtisku problēmu – tā kā oksidēšanas rezultātā tiek iegūts glicerīna oksidēšanas produktu maisījums, tad ir grūti panākt augstu selektivitāti pēc viena produkta. Tālāk tiks apskatītas vairāk pētītās glicerīna oksidēšanas metodes.

1.2.6.1. Glicerīna oksidēšana ar ūdeņraža peroksīdu

Oksidēšanas metode fokusējas uz efektīviem, zemu izmaksu pārejas metālu katalizatoriem, kā arī maigiem oksidēšanas apstākļiem, kur oksidēšana tiek veikta atmosfēras spiedienā zemās temperatūrās (līdz $80\text{ }^{\circ}\text{C}$), tomēr ir ziņots arī par zeltu un pallādiiju saturošu katalizatoru izmantošanu [97,98]. Diemžēl dažos gadījumos lolotās cerības iegūt augstvērtīgus oksidēšanas produktus neattaisnojas. Piemēram, darbā [99] vēstīts, ka glicerīnu varētu daļēji oksidēt ar H_2O_2 pārejas metālu saturošu silikātu un alumofosfātu klātienē, tomēr kā pamatprodukti tika iegūta mazāk vērtīgā skudrskābe un glicerīna skudrskābes esteris. Savukārt darba [28] autori, oksidējot glicerīnu homogēnā mangāna kompleksa- H_2O_2 -skābeņskābes-acetonitrila sistēmā, nerasniedza augstu selektivitāti pēc sev vēlamā produkta – dihidroksiacetona, kura selektivitāte nepārsniedza 15 %. Augstākā selektivitāte pēc dihidroksiacetona iegūta ar Cu un Fe kompleksu katalizētās glicerīna oksidēšanas reakcijās un sasniedz no 53 līdz pat 100 %, diemžēl glicerīna konversija nav augstāka par 50 % [25,100].

Selektīvi oksidējot glicerīnu ar H_2O_2 zeltu vai pallādiiju saturošu katalizatoru klātienē maigos apstākļos, glicerīna konversija ir lielāka un var sasniegt 66 % robežu; kā pamatprodukti šajā gadījumā veidojas glicerīnskābe, glikolskābe un glicerīnaldehīds, kuru selektivitātes atkarīgas no oksidēšanas apstākļiem un katalizatora parametriem [27,83].

1.2.6.2. Elektrokatalītiska oksidēšana

Neskatoties uz to, ka elektrooksidēšanas ceļā arī ir iespējams iegūt jau minētos nozīmīgos savienojumus (glicerīnskābi, tartronskābi, glikolskābi, glicerīnaldehīdu u.c.) [101,102], vairāk tiek pētīta glicerīna pārvēršana par CO_2 , kas varētu tikt izmantota kā

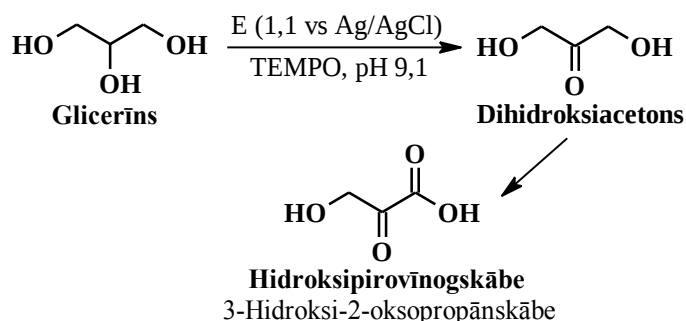
alternatīvās enerģijas resurss kurināmajos elementos; šī iemesla dēļ norit intensīvi glicerīna elektrooksidēšanas pētījumi [103–105]. Salīdzinājumā ar metanolu, kurš arī tiek izmantots kurināmajos elementos, glicerīns ir mazāk toksisks, tam piemīt zemāki enerģijas zudumi un tas arī uzrāda augstu teorētisko enerģijas blīvumu (attiecīgi uz 1 kg glicerīna izdalītā enerģija ir 5,0 kWh, bet uz 1 kg metanola – 6,1 kWh) [106]. Galvenais pētījumu par kurināmajiem elementiem uzdevums ir atrast katalizatorus, kas veicinātu C-C saites saraušanu glicerīna molekulā, jo neselektīvu katalizatoru izmantošana ierosina blakusreakcijas, kuru rezultātā rodas citi oksidācijas produkti (tartronskābe, glikolskābe, skudrskābe, glicerīnaldehīds, skābeņskābe u.c.) un tie samazina kurināmā elementa enerģētisko efektivitāti.

Glicerīna elektrokatalītiskajā oksidēšanā izmanto 3 elektrodu elementu, kas ietver palīgelektrodu (folija, vads vai stiklveida oglekļa plate), salīdzināšanas jeb references elektrodu (apgriezeniskais ūdeņraža elektrods, kalomela elektrods vai Hg-HgO elektrods) un darba elektrodu (gluds, polikristālisks cēlmetāla disks) [101,103–109]. Glicerīna elektrooksidēšanu veic gan skābā, gan bāziskā vidē parasti $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrā, pievadīto spriegumu maina diapazonā no 0,05 – 1,7 V attiecībā pret salīdzināšanas elektrodu.

Darba [108] autori veikuši glicerīna elektrooksidēšanas salīdzinājumu ar Pt un Au elektrodiem gan skābā, gan bāziskā vidē. Autori secināja, ka abu elektrodu gadījumā to aktivitāte ir stipri atkarīga no reakcijas pH – lielāka aktivitāte bija novērojama bāziskā šķīdumā, turklāt Au bija aktīvāks. Pt elektroda selektivitāte no pH nebija atkarīga, jo veidojās vieni un tie paši produkti, taču Au elektroda gadījumā arī selektivitāte bija stipri atkarīga no pH izmaiņām. Galvenie produkti, kas veidojās Au klātienē bāziskā vidē bija dihidroksiacetons, tartronskābe, ketomalonskābe, glioksālskābe un oglekļa dioksīds, savukārt skābā vidē – tartronskābe, skudrskābe un arī oglekļa dioksīds. Oglekļa dioksīda klātbūtne liecina par saišu C-C šķelšanos.

Līdzīgs pētījums veikts darbā [101], kur autori mēģinājuši noteikt pH ietekmi, kā arī elektrības daudzuma ietekmi uz vērtīgo savienojumu veidošanās selektivitāti, ko var iegūt glicerīna elektrokatalītiskās oksidēšanas laikā, izmantojot Pt/C katalizatoru jeb uz stiklveida oglekļa elektroda uznestu Pt. Pt/C katalizators demonstrēja unikālas elektrokatalītiskās īpašības gan elektrības ģenerācijas (iegūtās elektriskās enerģijas daudzums, veicot reakciju paaugstinātā $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrā, sasniedz $124,5\text{ mW/cm}^2$), gan vērtīgo savienojumu iegūšanas ziņā (selektivitāte pēc C_3 produktiem (glicerīnskābe + tartronskābe) sasniedza 91 %, veicot oksidēšanu pie 0,7 V, $c_0(\text{KOH}) = 2.0\text{ mol/l}$, $c_0(\text{glicerīns}) = 0.1\text{ mol/l}$), gan lielisku stabilitāti atkārtotajās izmantošanas testos. Darbā [101] tika noskaidrots, ka augstāks pH varētu

palielināt kurināmā elementa izejas jaudas blīvumu (elektrības ģenerēšana) un selektivitāti pēc C_3 produktiem, kamēr zemāka glicerīna koncentrācija reakcijas šķīdumā varētu veicināt selektivitāti attiecībā uz tālākas oksidācijas produktiem (skābeņskābe un ketomalonskābe). Tika noskaidrots arī, ka ar anoda virssprieguma palīdzību var regulēt oksidēšanas produktu sadalījumu; lielāks anoda virsspriegums nodrošina C-C saišu šķelšanos, tādējādi samazinot selektivitāti pēc C_3 produktiem. Variējot procesa apstākļus, kā pamatprodukts ar 50 % selektivitāti tika iegūta tartronskābe ($c_0(\text{KOH}) = 2,0 \text{ mol/l}$; $c_0(\text{glicerīns}) = 0,1 \text{ mol/l}$, spriegums 0,7 V), kas ir augsts rādītājs, ja salīdzina ar heterogēno katalīzi, tomēr glicerīna konversija bija tikai 5 %.

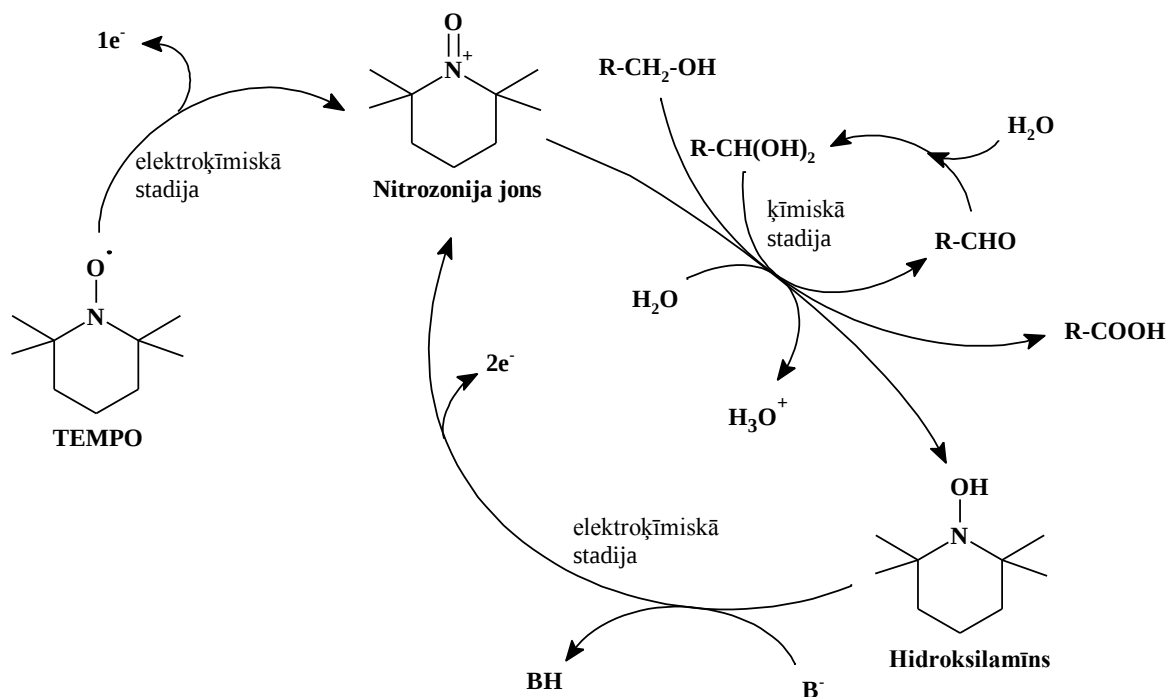


1.11. att. Shēma elektrokatalītiskai glicerīna oksidēšanai TEMPO klātienē [110]

Darbā [110] aprakstīta elektrokatalītiskā glicerīna oksidēšana līdz dihidroksiacetonam. Procedūra veikta glicerīna (0,05 M) buferšķīdumam nātrija bikarbonātā (0,2 mol/l) pie pH 9,1 ar spriegumu starp elektrodiem 1,1 V TEMPO jeb 2,2,6,6-tetrametilpiperidīn-1-oksil radikāļa (0,0075 mol/l) klātienē. Nātrija bikarbonāts pilda 2 nozīmīgas lomas – uztur vēlamo pH un darbojas kā elektrolīts, kas vada elektrisko strāvu. Reakcijas sistēma ir balstīta uz trīs elektrodu elementu, kas sastāv no stiklveida oglekļa darba elektroda, Pt vada, kas veic palīgelektroda funkciju un Ag/AgCl salīdzināšanas elektroda. Rezultātā, pēc 20 h glicerīns uz anoda (darba elektroda) selektīvi tiek pārvērsts dihidroksiacetonā ar 25 % iznākumu (skat. 1.11. att.). Pagarinot reakcijas laiku līdz 200 h, DHA daļēji pārvēršas hidroksipirovīnogskābē, kuras iznākums ir 35 % un tikmēr DHA iznākums sasniedz 30 % [110].

Autoru piedāvātais mehānisms glicerīna oksidēšanas procesam TEMPO klātienē attēlots 1.12. att. Redzams, ka strāvas ietekmē TEMPO pārvēršas par nitrozonija jonu, kas ir tiešais spirtu un aldehīdu oksidētājs sekojošajās procesa stadijās. Tā kā TEMPO pēdējā procesa stadijā tiek elektroķīmiski reģenerēts (nitrozonija jona izveidošanās no

hidroksilamīna), tad tas atkārtoti iesaistās reakcijā [110]. Jāpiemin, ka TEMPO ir dārgs katalizators, tāpēc tā izmantošana sadārdzina daudzu procesu izmaksas un ir nepieciešams atrast efektīvākās TEMPO reģenerācijas metodes [111].

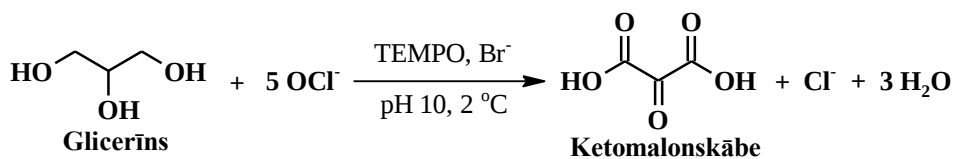


1.12. att. Vispārīgs spirtu elektroķīmiskās oksidēšanas mehānisms TEMPO klātienē [110]

Bieži vien rakstos par elektrokatalītisko glicerīna oksidēšanu, analizējot iegūto oksidācijas produktu sadalījumu un selektivitātes, nekas nav minēts par glicerīna konversiju, ir vienīgi salīdzināta dažādu katalizatoru aktivitāte, bet, ja glicerīna konversija ir minēta, tad tā ir zema. Tuklāt, ir skaidrs, ka šajā glicerīna utilizēšanas metodē enerģijas ģenerēšana vienmēr konkurēs ar vērtīgo savienojumu ieguvu.

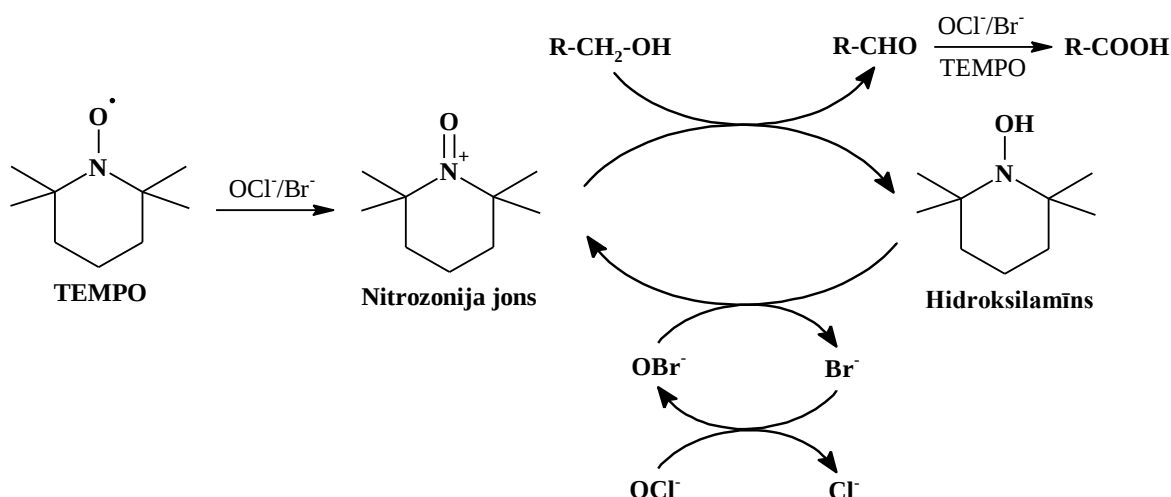
1.2.6.3. Homogēnā glicerīna katalītiskā oksidēšana

Darbā [96] autori ziņo par to, ka pie pH = 10 TEMPO ir augsti aktīvs katalizators glicerīna homogēnai oksidēšanai ar nātrija hipohlorītu bromīdjonu klātienē, kas 3 stundu laikā sniedz 98 % ketomalonskābes iznākumu pie 100 % glicerīna konversijas (1.13. att.). Reakcija veikta 2 °C temperatūrā un tā sākas tikai pēc TEMPO (6,5 mol%) pievienošanas, TEMPO ir vienīgais reakcijas katalizators.



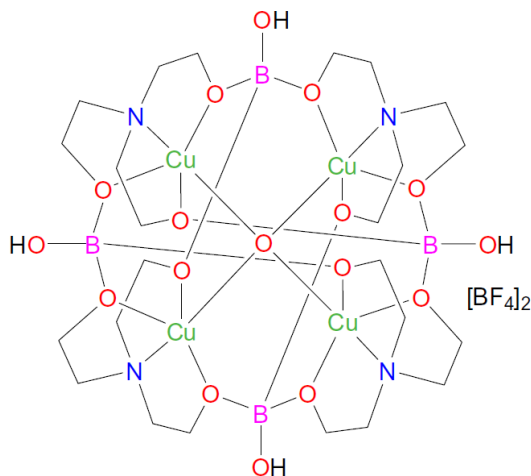
1.13. att. Glicerīna homogēnā oksidēšana TEMPO klātienē [96]

Pēc reakcijas mehānisma (1.14. att), kā jau tas tika minēts pie elektrokatalītiskās oksidēšanas, patiesais oksidētājs ir nitrozonijs jons, kurš reakcijas laikā pārvēršas par hidroksilamīnu un ar NaOCl/Br⁻ palīdzību tiek reģenerēts. Jāmin, ka aprakstītā oksidēšanas metode nav videi draudzīga, jo ietver halogēnus saturošas izejvielas un TEMPO izmantošana padara metodi neekonomisku.



1.14. att. Vispārīgais mehānisms spirtu un aldehīdu oksidēšanai ar NaOCl stabilā radikāļa TEMPO klātienē [96]

Atšķirīgu homogēnu katalītisko sistēmu izmantojuši darba [112] autori, kuri oksidēja glicerīnu ūdens-acetonitrila vidē, izmantojot vara (II) komplekso savienojumu, kura struktūra dota 1.15. att., kā katalizatoru un 70 % *terc*-butilhidroperoksīda (*t*-BuOOH) vai 35 % ūdeņraža peroksīda ūdens šķīdumu kā oksidētāju. Veicot reakciju 0,5 – 30 h temperatūras intervālā 25 – 70 °C (*c*₀(katalizators) = 0,033 mol/l, *c*₀(glicerīns) = 5 mol/l), autoriem izdevies oksidēt glicerīnu līdz dihidroksiacionam ar 85 – 96 % selektivitāti, tiesa, ar maziem iznākumiem (2,2 – 7 %). Šādu sistēmu autori pielietojuši arī lineāru un ciklisku alkēnu oksidēšanai maigos apstākļos.



1.15. att. Vara katalizatora $[\text{O}=\text{Cu}_4\{\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\}_4(\text{BOH})_4][\text{BF}_4]_2$ struktūrformula [112]

1.2.6.4. Glicerīna heterogēnā katalītiskā oksidēšana ar molekulāro skābekli

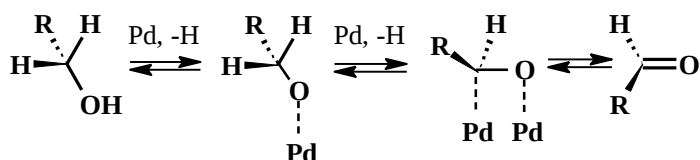
Selektīva glicerīna heterogēnā katalītiskā oksidēšana ar molekulāro skābekli ūdens šķīdumā ir izplatītākais glicerīna oksidēšanas pētījumu objekts tādu produktu iegūšanai kā glicerīnskābe, glicerīnaldehīds, dihidroxiacetons un pienskābe. Vispopulārākie pētījumi ir par glicerīna oksidēšanu monometālisko, bimetālisko vai promotēto Au, Pd un Pt saturošo katalizatoru klātienē [2,86], kas uznesti uz dažādiem nesējiem, bet arvien vairāk parādās raksti par Ag, Ru, Rh, Cr, Cu u.c. saturošiem katalizatoriem [4,25,113–117]. Nesējs ļauj ietaupīt katalizatoru, kā arī nelielās robežās tas ir spējīgs palielināt katalizatora aktivitāti un selektivitāti, nesējs var arī palielināt katalizatora termoiszturību, paaugstināt procesa temperatūru un palielināt produktu iznākumu [118]. Savukārt promoteru pievienošana katalizatoriem ļauj izmainīt reakcijas virzienu selektīvai noteikta produkta iegūšanai [119,120].

Glicerīna oksidēšanas metode ar molekulāro skābekli heterogēno katalizatoru klātienē ir maiga un videi draudzīga, jo var tikt realizēta ūdens vidē, zemās temperatūrās un spiedienā, katalizatorus var reģenerēt un lietot atkārtoti [87,121,122]. Tāpat kā citām oksidēšanas metodēm, arī šai piemīt būtisks trūkums – grūti panākt augstu selektivitāti pēc viena produkta, tāpēc par šo jomu ir daudz pētījumu un publikāciju, kur aprakstīti centieni atrast selektīvākos, aktīvākos katalizatorus, kā arī noskaidrot optimālākos reakcijas apstākļus [123,124]. Salīdzinājumā ar citām glicerīna oksidēšanas metodēm, heterogēnā glicerīna oksidēšana ar molekulāro skābekli uznesto katalizatoru klātienē nodrošina augstākos vērtīgo produktu iznākumus (augstas selektivitātes pie augstas vai pilnīgas glicerīna konversijas), piemēram, labākais iznākums pēc glicerīnskābes ir 83 % pie 90 % glicerīna konversijas [20], pēc

pienskābes – 86 % pie pilnīgas glicerīna konversijas [85], savukārt augstākais iznākums pēc dihidroksiacetona sasniedzis 80 % [125].

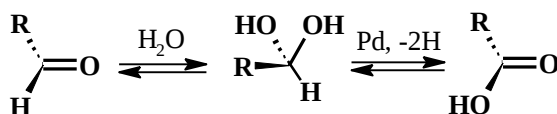
1.2.6.5. Mehānisms glicerīna oksidēšanas procesam heterogēno katalizatoru klātienē

Glicerīna oksidēšanas reakcijas patiesais mehānisms cēlmetālu klātienē arvien ir neskaidrs, tomēr tiek uzskatīts, ka reakcija noris saskaņā ar klasisko spirtu dehidrogenēšanas mehānismu, pieņemot, ka uz katalizatora virsmas adsorbētais spirts dehidrogenējas divās elementārās stadijās (1.16. att.) [121,126]. Vispirms, pateicoties spirta adsorbcijai uz katalizatora virsmas aktīvajiem centriem, šķēļas O–H saite, kā rezultātā veidojas alkoksīds un ūdeņraža atoms. Pēc tam reakcijas ātrumu limitējošās stadijas laikā vājākā C–H saite arī šķēļas, pateicoties blakus esošajam elektronakceptorajam skābeklim, kas atvelk elektronus. Divkārsas hidrogenēšanas rezultātā no spirta tiek iegūts aldehīds.



1.16. att. Klasiskais dehidrogenēšanas mehānisms spirtu oksidēšanai uznestā Pd katalizatora klātienē [126]

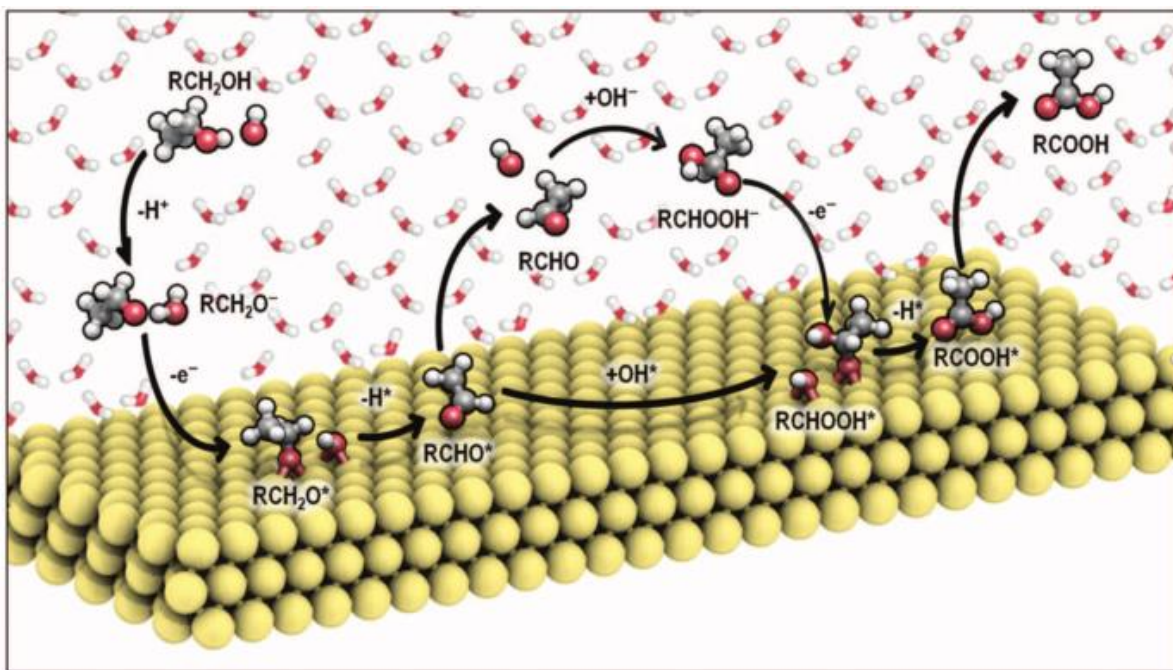
Aldehīda tālākā oksidēšanās līdz karbonskābei notiek tā hidratācijas un izveidotā geminālā diola dehidrogenēšanās rezultātā pēc 1.17. att. redzamās shēmas.



1.17. att. Aldehīdu oksidēšanas mehānisms Pd klātbūtnē [126]

Neskatoties uz vispārpieņemto spirtu oksidēšanas mehānismu, kuras laikā noris cēlmetālu katalizēta spirta dehidrogenēšana un tādējādi daļa metāla virsmas tiek pārklāta ar adsorbētiem ūdeņraža atomiem, ir autori, kas uzskata, ka atsevišķu spirtu oksidēšana noris uz daļēji ar skābekli pārklātas metāla virsmas, un patiesībā reakcijas laikā uz metāla virsmas adsorbēto ūdeņraža atomu koncentrācija ir niecīga [85,87,126–129]. Saskaņā ar oksidatīvās dehidrogenēšanās mehānismu uz metāla virsmas adsorbētā skābekļa vai OH vienības tieši

mijiedarbojas ar reaģentu (glicerīnu) un tā ir reakcijas limitējošā stadija [130,131]. Vairāki kinētiskie pētījumi norāda uz Lengmīra-Hinšelvuda modeļa īstenošanos, kas tiek interpretēts kā pierādījums tam, ka limitējošā stadija noris kā adsorbētā reģenta un disociatīvi adsorbētā skābekļa mijiedarbība [132,133].



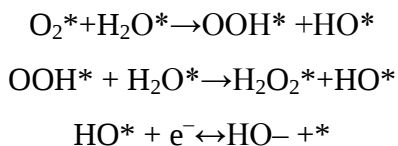
1.18. att. Shēma spirtu oksidēšanai līdz skābēm Au saturošu katalizatoru klātienē bāziskos šķīdumos. OH grupa veicina oksidēšanas stadiju norisi gan šķīdumā, gan uz katalizatora virsmas [121]

Saskaņā ar shēmām, kas attēlotas 1.16. un 1.17. att., veicot spirta oksidēšanu neitrālā ūdens šķīdumā, spirta OH grupas sākotnējā aktivācija noris uz katalizatora virsmas. Aprēķinātās aktivācijas enerģijas, piemēram, etanola disociatīvai adsorbīcijai uz Au un Pt virsmas šķidrā ūdenī ir augstas – attiecīgi 204 un 116 kJ/mol [121]. Parasti spirtu dehidrogenēšanu veicina, pievienojot bāzi. Darba [121] autori piedāvā savu glicerīna oksidēšanas mehānismu, ja reakcija tiek realizēta bāziskā šķīdumā. Saskaņā ar šo mehānismu, spirta OH grupas sākotnējo aktivāciju veic bāze (skat. 1.18. att.), kas deprotonē spirta molekulu un arī noved pie alkoksil- starpprodukta izveidošanās, tomēr šāda procesa aktivācijas enerģijas gan uz Au, gan Pt virsmas ir ievērojami zemākas – etanola gadījumā attiecīgi 22 un 18 kJ/mol. Līdz ar to bāzes pievienošana, ievērojami veicina spirta dehidrogenēšanu Au un Pt katalizatoru klātienē. Au katalizatora klātienē bāze samazina arī

enerģijas barjeru, kāda jāpārvar sekojošajai C–H saites aktivēšanai, lai no alkoksīda izveidotos aldehīds (Pt gadījumā šī enerģija jau bez bāzes klātienes ir pat zemāka nekā bāzes klātienē). Tālākā aldehīda oksidēšanā līdz karbonskābei, bāzes klātienei vairs nav izšķiroša nozīme, jo aktivācijas enerģijas ir zemas arī bez bāzes pievienošanas. Sakarā ar bāzes spēju aktivēt gan O–H, gan C–H saites uz Au katalizatora virsmas, var izskaidrot dotā katalizatora aktivitātes pieaugumu stipri bāziskos šķīdumos. Neitrālos šķīdumos Au saturošie katalizatori ir neaktīvi glicerīna oksidēšanas reakcijās un tas ir dēļ augstās aktivācijas enerģijas. Pt un Pd saturošo katalizatoru aktivācijas enerģijas nav tik augstas, tāpēc tie ir aktīvi arī šķīdumos bez bāzes pievienošanas, bet augstāka glicerīna konversija tiek sasniegta bāziskos šķīdumos [121].

Ilgu laiku nebija skaidrs, no kāda avota – no O_2 vai OH – iegūts skābekļa atoms tiek iekļauts karboksiljona veidošanā no aldehīda (1.17. att.) [121]. Veicot pamatīgāku etanola un glicerīna oksidēšanas izpēti uz Au un Pt saturošu katalizatoru virsmas un balstoties uz HPLC-MS analīzi, ^{18}O izotopa izsekošanu un datoraprēķiniem, tika pierādīts, ka ^{18}O izotops, ko ietver molekulārais skābeklis, nav iejaukts tiešā aldehīda oksidēšanā, jo iegūtajās reakcijas skābēs, tas netika konstatēts. Tika veikti eksperimenti gan bāziskā vidē Au saturoša katalizatora klātienē, gan Pt saturoša katalizatora klātienē bez bāzes pievienošanas. Pēc tam marķējot ūdeni kā $H_2^{18}O$, bet gāzveidīgo skābekli ar ^{16}O un veicot reakciju bāziskā šķīdumā, masspektrometra analīzē savukārt tika konstatēts, ka iegūtie glicerīna oksidēšanas produkti satur ^{18}O izotopu, līdz ar to vienīgais O avots karboksiljona veidošanā ir OH no ūdens molekulas. Tomēr jāuzsver, ka bez molekulārā O_2 klātienes, glicerīna oksidēšanas reakcija nenoris [121]. Par skābekļa darbības principu glicerīna oksidēšanās procesā domas dalās. Daži autori darbā [126] apgalvo, ka molekulārā skābekļa galvenā loma ir oksidēt blakusproduktu – ūdeņraža atomu, kas izdalās starpreakcijās (skat. 1.16. un 1.17. att.), tādējādi novirzot reakcijas līdzsvaru aldehīda rašanās virzienā (dehidrogenēšanās process ir apgriezeniska reakcija). Taču darbu [111] un [124] autori balstās uz izteikto viedokli, ka skābeklis pavada hidroksīda jona reģenerēšanos caur ūdeņraža peroksīda kā katalītiskā procesa starpprodukta sadalīšanās procesu [121,134]. Ūdeņraža peroksīda veidošanās ir pierādīta vairākos rakstos, kas saistīti ar uznestajiem Au katalizatoriem. Tiek uzskatīts, ka glicerīna oksidēšanās procesa laikā izveidojies H_2O_2 ir atbildīgs par C–C saites šķelšanās produktu un jo īpaši glikolskābes pastiprinātu rašanos [121]. Peroksīda veidošanās Au katalizētās glicerīna oksidēšanas procesā norāda uz to, ka molekulārais skābeklis vispirms tiek reducēts un nevis notiek tā disociācija. O_2 aktivācija noris caur peroksīda (OOH^*) un ūdeņraža peroksīda ($HOOH^*$) starpproduktu

veidošanos un disociāciju analogiski tam, kā tas notiek elektrokatalītiskā spirtu oksidēšanā bāziskā šķīdumā caur 4 elektronu vai 2 elektronu pakāpēm. Šāda H_2O_2 veidošanās attēlota 1.19. att., kur ar * apzīmēts katalizatora virsmas aktīvais centrs [121,135].



1.19. att. Ūdeņraža peroksīda veidošanās ar zeltu katalizētas glicerīna oksidēšanas reakcijas laikā [121]

Peroksīdu veidošanosniecīgos daudzumos var novērot arī Pt un Pd katalizētā glicerīna oksidēšanā, taču šo katalizatoru klātienē peroksīds ātri sadalās [121,136]. Peroksīda sadalīšanās par hidroksīdu aktivācijas enerģija Pt un Pd klātienē ir maza – attiecīgi 29 un 5 kJ/mol, salīdzinājumam zelta klātienē šī enerģija ir milzīga – 71 kJ/mol, līdz ar to var izskaidrot, kāpēc daudzos ar zeltu saistītos rakstos H_2O_2 veidošanās ir apspriesta, bet ar Pt un Pd saistītos rakstos praktiski nav.

1.3. Uznestie platīna katalizatori un to izmantošanas iespējas

Platīns ir rets, vērtīgs, multifunkcionāls un arī dārgs metāls. Tā cena pasaules tirgū ir ap 30,7 \$ par gramu, kas to padara aptuveni 60 reizes vērtīgāku nekā sudrabs (0,48 \$/g) [137]. Neskatoties uz cenu un pateicoties savām pozitīvajām fizikālajām un ķīmiskajām īpašībām (noturīgs pret koroziju, mīksts, blīvs, elastīgs, inerts, ļoti laba elektrovadītspēja, augsta kušanas temperatūra), platīns atradis pielietojumu visdažādākajās jomās – dārglietu izgatavošanā, elektriskajos kontaktos, laboratorijas traukos un iekārtās, mašīnbūvē, kuģu un cauruļvadu katodaizsardzībā, optisko vadu ražošanā, cieto disku ražošanā, pretvēža medikamentos, implantos u.c. [138–141]. Arvien tiek atklātas jaunas šī metāla izmantošanas iespējas.

Pateicoties katalītiskajām īpašībām, plašu pielietojumu atraduši uznestie platīnu saturošie katalizatori. Pēc šādiem Pt saturošiem katalizatoriem vislielākais pieprasījums ir autorūpniecībā, kur tos lieto kā katalītiskos auto izplūdes gāzu pārveidotājus, lai dabai kaitīgās gāzes (CO , ogļūdeņraži, slāpekļa oksīdi) pārvērstu mazāk kaitīgās un nekaitīgās vielās (CO_2 , N_2 un ūdens) [140,141]. Tomēr šim šķietami cēlajam mērķim ir kāds nepatīkams

blakusefekts – pateicoties izplūdes gāzu katalizatoru izmantošanas pieaugumam, kas saistāms ar transportlīdzekļu daudzuma palielināšanos, gaisā tiek pastiprināti emitēti platīna grupas elementi [142]. Ir aprēķināts, ka šo elementu emisijas apjoms no automašīnu izplūdes gāzēm ir no 9 līdz pat 130 ng/km un tas atkarīgs no izmantotās degvielas veida un braukšanas ātruma [143]. Platīna daļiņu ieelpošana var radīt tādas veselības riskus kā toksisku iedarbību un alerģiskas reakcijas, kas skar gan cilvēkus, gan arī citus dzīvos organismus un augus [144]. Pašlaik tiek veikti pastiprināti pētījumi, lai noskaidrotu precīzu platīna daļiņu koncentrāciju apkārtējā vidē un cilvēka organismā, kā arī lai konstatētu platīna daļiņu biopieejamību un visus iespējamus riskus [145,146].

Jau aptuveni 30 gadus liela interese ir par heterogēno katalizatoru izmantošanu ķīmisko savienojumu sintēzē jeb organiskajā ķīmijā [147]. Attīstība vērojama arī uznesto platīna katalizatoru izmantošanai šajā nozarē, kurus var pielietot gan heterogēnajā savienojumu hidrogenēšanā, gan heterogēnajā oksidēšanā [148–152]. Uznestie platīna katalizatori uzrāda lielisku aktivitāti aromātisku savienojumu hidrogenēšanā [153–155], ir iespējama nepiesātināto ogļūdeņražu [156–158] un dažādu funkcionālo grupu selektīva hidrogenēšana – karbonilgrupu hidrogenēšana aldehīdos [159–161], karbonskābēs [162,163] un ketonos līdz attiecīgajiem spirtiem vai aldehīdiem [164,165], nitrogrupu reducēšana līdz oksīmiem un amīniem [166–168], nitrilu reducēšana līdz amīniem [169,170].

Heterogēnās oksidēšanas sfērā organiskajā ķīmijā visvairāk pētījumu veikts par dažādu spirtu (gan pirmējo, gan otrējo, gan vairākvērtīgo) oksidēšanu uznesto platīna katalizatoru klātienē, piemēram, oktanola [32,127], fenola [171], ciklopentān-1,2-diola [149]. Jo sevišķi daudz pētījumu ir par etanola [172–174] un metanola [175,176] oksidēšanu kurināmo elementu izstrādes jomā [173,174] un par glicerīna oksidēšanu citu vērtīgu savienojumu ieguves jomā [1,20,177,178].

1.4. Uznesto platīna katalizatoru sintēzes metodes

Glicerīna oksidēšanas procesa rezultāti, katalizatora parametri un aktivitāte lielā mērā ir atkarīga no uznesto katalizatoru sintēzes metodēm. Šīs metodes nepārtraukti tiek pētītas, modificētas vai pilnveidotas, lai nodrošinātu pēc iespējas lielāku katalizatoru aktivitāti un selektivitāti. Uznesto Pt katalizatoru jomā ir vairākas sintēzes metodes, no kurām zināmākās un populārākās ir sola fiksācijas metode, jonu apmaiņas metode un piesūcināšanas metode.

Šīs metodes izmanto arī, lai pagatavotu glicerīna oksidēšanai paredzētos Pt saturošos katalizatorus, tāpēc tālāk tās tiks apskatītas sīkāk.

1.4.1. Sola fiksācijas metode (sola imobilizācijas metode)

Metode ietver 2 stadijas. Sākumā, K_2PtCl_4 reducējot ūdens šķīdumā ar $NaBH_4$, sagatavo monometālisko Pt solu, kuru stabilizē ar polivinilspirta (PVA) piedevu. Tālāk notiek sola imobilizēšanas jeb fiksēšanas stadija, kad iegūto solu paskābina līdz $pH = 1$ un, enerģiski maisot, pievieno nesēju. Uz nesēja virsmas tiek nostiprināts metāla sols. Pēc dažu stundu maisīšanas suspensiju filtrē, mazgā ar destilētu ūdeni un žāvē vai izmanto mitrus bez iepriekšējas žāvēšanas. Atkarībā no pievienotā nesēja daudzuma iegūst uznestos katalizatorus ar noteiktu Pt saturu katalizatorā [18,19,24,31,32,35,87,179–187].

1.4.2. Jonu apmaiņas metode

Metodi pamatā izmanto katalizatoru pagatavošanai ar oglekli saturošiem nesējiem. Tā kā ogles materiālam pašam par sevi nav pietiekami daudz centru, uz kuriem var adsorbēties Pt daļiņas un kas ļautu sasniegt augstu Pt saturu, tad sākumā nesējs tiek sagatavots, to apstrādājot 50 – 80 °C temperatūrā vai nu ar 68 % HNO_3 , vai 30 % ūdeņraža peroksīdu, vai 3 % $NaOCl$, vai HNO_3 un H_2SO_4 maisījumu vai arī ar $NH_2(CH_2)_2SH$ 5 – 24 h. Nesēja apstrādes rezultātā uz nesēja virsmas palielinās defektu skaits, izveidojas funkcionālās grupas $C=O$, $-OH$, $-COOH$, $-NH$, $-CH_2$ vai $-SH$. Apstrādāto nesēju suspensiju mazgā ar destilētu ūdeni, filtrē un žāvē vakuumā. Pēc tam nesēja suspensijai maisot pievieno platīna sāls vai skābes šķīdumu (K_2PtCl_4 vai H_2PtCl_6). Uz nesēja virsmas notiek jonu apmaiņas process starp platīnu saturošo kompleksu un nesēja virsmas funkcionālajām grupām. Rezultātā uz nesēja izveidojas Pt saturoši virsmas savienojumi. Izveidojušos suspensiju turpina maisīt 30 min istabas temperatūrā un apstrādā ar ultraskaņu aptuveni 2 h. Tālāk suspensiju 50 °C temperatūrā reducē ar formaldehīdu vai KBH_4 , gatavo maisījumu filtrē un mazgā līdz filtrāts nesatur hlorīdjonus. Līdz lietošanai katalizatoru uzglabā suspensijas veidā ūdenī. Katalizatoru, kura nesējs procedūras sākumstadijā tika apstrādāts ar sēru saturošu reaģentu, vēl papildus apstrādā ar H_2 1 h pie 400 °C temperatūras, lai likvidētu sēru saturošās grupas uz katalizatora virsmas [10,11,20,37,120,136,188–190].

1.4.3. Piesūcināšanas metode (impregnēšanas metode)

Piesūcināšanas metodes būtība ir nesēja piesūcināšana ar metāla jonu šķīdumu, kas pēc tam tiek reducēts. Nesēju disperģē ūdenī. Intensīvi maisot, suspensijai pievieno platīna sāls vai skābes šķīdumu (K_2PtCl_4 vai H_2PtCl_6). Tālāk notiek maisījuma reducēšana, pievienojot pārākumā nātrija borhidrīdu $NaBH_4$ vai formaldehīdu. Pēc 2 – 4 stundu maisīšanas suspensiju filtrē, mazgā ar ūdeni, žāvē vakuumā vai gaisā 100 – 105 °C 16 h. Reducēšanu var veikt arī ar ūdeņradi paaugstinātā temperatūrā, reducējot jau pēc piesūcināšanas etapa izžāvētu un izkarsētu katalizatoru. [2,85,92,119,191–196].

1.5. Uznesto platīna katalizatoru izmantošana heterogēnajā glicerīna oksidēšanā ar molekulāro skābekli

Platīnu saturošie katalizatori ir ļoti aktīvi un tie spēj darboties gan bāziskos šķīdumos, gan šķīdumos bez bāzes klātnes [106]. Pt saturošiem katalizatoriem tāpat kā Pd saturošiem katalizatoriem glicerīna oksidēšanas procesu pētījumos piedēvē 2 būtiskus trūkumus – metāla virsmas pār oksidēšanos un aktīvo centru saindēšanos pārāk stipras reakcijas produktu adsorbcijas dēļ, kas sekojoši sekmē katalizatoru deaktivāciju reakcijas laikā [19]. Ir pierādīts, ka katalizatora saindēšanās pakāpe ir proporcionāla skābekļa spiedienam – tādā pieaugot spiedienam, katalizators ātrāk saindējas. Tiek apgalvots arī, ka, lietojot šos katalizatorus, notiek intensīva saites C-C šķelšana, kā rezultātā vairāk veidojas skudrskābe un citi C_1 produkti. Tomēr neskatoties uz šiem trūkumiem, platīnu saturošie katalizatori ir vieni no efektīvākajiem katalizatoriem glicerīna oksidēšanā. Atkarībā no tā vai tiek lietoti monometāliskie, bimetāliskie vai promotētie platīna katalizatori, oksidēšanas rezultāts var ievērojami atšķirties [32,33].

Salīdzinājumā ar 2 citiem populārākajiem cēlmetālu katalizatoriem (Pd un Au), atsevišķos avotos tiek secināts, ka Pd katalizatori pēc glicerīnskābes ir selektīvāki nekā Pt katalizatori [32,33]. Savukārt zelta katalizatori ir daudz noturīgāki pret saindēšanos ar skābekli, tāpēc to klātienē oksidēšanas procesu iespējams veikt augstākos spiedienos, kas sekmē augstāku glicerīna konversiju. Vairāki autori turklāt apgalvo, ka Au katalizatori ir aktīvi un ļoti selektīvi spirtu pirmējo un otrējo hidroksilgrupu oksidēšanā bez C_1 un C_2 blakusproduktu veidošanās. Au katalizatora trūkums ir tas, ka Au ir aktīvs tikai bāziskā vidē, bet Pt un Pd var tikt lietoti gan bāziskos, gan skābos, gan neitrālos (bez bāzes pievienošanas) apstākļos [32,36,197,198]. Visi uznestie katalizatori (Pt, Pd un Au) var būt izmantoti

selektīvai glicerīnskābes un pienskābes iegūšanai no glicerīna, bet uznestie Pt katalizatori var būt selektīvi arī dihidroksiacetona iegūšanai, oksidējot glicerīnu neitrālā vai skābā vidē [86,191].

1.5.1. Monometāliskie platīnu saturošie katalizatori

Uznesto monometālisko platīna katalizatoru klāsts ir ļoti plašs, kā platīna nesēji visbiežāk tiek lietota aktivētā ogle [11,37,193] un metālu, piemēram, Al, Ti, Y, Lu, Ce, Si, Zr, Fe u.c. oksīdi [1,14]. Mazāk tiek lietots grafiits [193], hidrotalcīts [194]. Visi minētie nesēji ir nanopulveru tipa nesēji, bet pamazām arvien lielāku popularitāti gūst nanodaļiņas ar šķiedrainu struktūru (nanocaurulītes, nanošķiedras, nanostieples) kā platīna nesēji dažādos procesos tajā skaitā arī glicerīna oksidēšanā [10,20,37,177,178,189,192]. Nedaudz ir pētīti arī daži polimēri (polivinilbenzols, jonapmaiņas sveķi) [38,199].

Selektīvi oksidējot glicerīnu monometālisko platīnu saturošo katalizatoru klātienē, vairumā gadījumu kā pamatprodukts tiek iegūta glicerīnskābe [193], bet atsevišķos gadījumos arī glikolskābe [180] vai glicerīnaldehīds [177,178] var veidoties kā galvenais produkts.

Labākie rezultāti glicerīnskābes iegūšanā, selektīvi oksidējot glicerīnu, tika sasniegti darbā [20], kur, oksidējot glicerīnu uz sēra modificētām oglekļa nanošķiedrām uznesta platīna katalizatora (Pt-S/CNFs) klātienē, autoriem izdevās iegūt glicerīnskābi ar 90 % selektivitāti pie 90 % glicerīna konversijas. Oksidēšana tika veikta ūdens šķīdumos bez bāzes klātnes sekojošos apstākļos: $c_0(\text{glicerīns}) = 1 \text{ mol/l}$, $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 445 \text{ mol/mol}$, $P(\text{O}_2) = 4 \text{ atm}$, 60°C , oksidēšanas laiks 6 h).

Augstākā selektivitāte pēc glikolskābes sasniegta darbā [180]; oksidējot glicerīnu autoklāvā, 15 minūšu laikā tiek iegūta glikolskābe ar selektivitāti 46 % pie 42 % glicerīna konversijas (oksidēšanas apstākļi: katalizators – 1wt%Pt/C; $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$; $n(\text{NaOH})/n(\text{glicerīns}) = 4 \text{ mol/mol}$; $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 1000 \text{ mol/mol}$, $P(\text{O}_2) = 3 \text{ atm}$, 50°C). Augstāka glikolskābes selektivitāte (52 – 70 %) pie nelielas glicerīna konversijas (30 – 35 %) ir sasniegta tikai uz oglekļa nanošķiedrām uznestu zeltu saturošu katalizatoru klātienē [33,200].

Glicerīnaldehīds kā glicerīna oksidēšanas produkts, veicot glicerīna oksidēšanu bāziskos šķīdumos ar molekulāro skābekli heterogēno uznesto Pt katalizatoru klātienē, bieži netiek konstatēts. Tā kā glicerīnaldehīdam piemīt augsta reaģētspēja, tad bāziskos šķīdumos tas ātri oksidējas tālāk līdz glicerīnskābei. Parasti šo aldehīdu konstatē tikai šķīdumos bez bāzes pievienošanas, kur glicerīna oksidēšanas process noris lēnāk. Saskaņā ar nesenākajiem

rakstiem, glicerīnaldehīdu kā pamatproduktu pie niecīgas 5 – 9 % glicerīna konversijas ir izdevies iegūt vairāku Pt saturošu katalizatoru klātienē (Pt/C, Pt/Al₂O₃, Pt/SiO₂) [194], tomēr kā pamatproduktu to izdevies iegūt tikai uz oglekļa nanocaurulītēm uznestu Pt katalizatoru klātienē [177,178,192]. Oksidējot glicerīnu Pt/NCNTs katalizatoru klātienē, kur kā nesējs lietots ar slāpekli dopētas oglekļa nanocaurulītes, šķīdumos bez bāzes pievienošanas glicerīnaldehīdu izdevies iegūt kā pamatproduktu ar augstāko sastopamo selektivitāti (47 – 65 %) pie nelielas 13 – 34 % glicerīna konversijas (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 1 \text{ mol/l}$, $n(\text{NaOH})/n(\text{glicerīns}) = 2 \text{ mol/mol}$, $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 2119 \text{ mol/mol}$, 60 °C, $F(\text{O}_2) = 150 \text{ ml/min}$, oksidēšanas laiks 2 h) [177,178], tomēr kopumā augstākais iegūtais iznākums pēc glicerīnaldehīda sasniedz 23 % (selektivitāte 44 % pie glicerīna konversijas 53 %) darbā [192] (oksidēšanas apstākļi: 8wt%Pt/CNTs katalizators; $c_0(\text{glicerīns}) = 1 \text{ mol/l}$; $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 890 \text{ mol/mol}$; $F(\text{O}_2) = 150 \text{ ml/min}$; 60 °C, oksidēšanas laiks 6 h).

Darbā [193], izmainot glicerīna oksidēšanas apstākļus, ir sasniegta augstākā literatūrā novērotā selektivitāte pēc tartronskābes (23 % pie glicerīna konversijas 88 %), tiesa tartronskābe ir tikai blakusprodukts, bet kā pamatprodukts veidojas glicerīnskābe ar 55 % selektivitāti (oksidēšanas apstākļi: 5wt%Pt/C katalizators, $c_0(\text{glicerīns}) = 0,6 \text{ mol/l}$, $n(\text{NaOH})/n(\text{glicerīns}) = 1 \text{ mol/mol}$, $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 100 \text{ mol/mol}$, $P(\text{O}_2) = 3 \text{ atm}$, 60 °C, oksidēšanas laiks 3 h).

Izanalizējot līdz šim publicētos darbus, var secināt, ka uznestie monometāliskie platīnu saturošie katalizatori ir efektīvi glicerīna oksidēšanā ar molekulāro skābekli, lai iegūtu tikai glicerīnskābi, bet pārējo produktu iegūšanai nepieciešama katalizatoru modificēšana, pievienojot otru aktīvo metālu vai promoteru.

1.5.2. Bimetāliskie platīnu saturošie katalizatori

Ir pierādīts, ka bimetāliskie katalizatori raksturojas ar labāku katalītisko aktivitāti nekā monometāliskie katalizatori, tomēr šo katalizatoru sastāva un iekšējās struktūras ietekme, kā arī mehānisms, kas ļautu izprast šo pozitīvo ietekmi, aizvien ir atvērts pētījumu lauks. Glicerīna oksidēšanas pētījumos ļoti aktīvi izmanto Au daļiņu pievienošanu Pt saturošiem katalizatoriem un otrādi, veidojot bimetāliskos Au-Pt katalizatorus. Vienā gadījumā ir testēts arī Pt-Pd bimetāliskais katalizators.

1.5.2.1. Bimetāliskie Pt-Au katalizatori

Literatūrā vairākkārtīgi minēta platīna katalizatoru īpašību uzlabošana ar zelta piedevām [18,32,180–182]. Zeltu saturošie katalizatori oksidēšanā ar molekulāro skābekli šķidrā fāzē raksturojas ar svarīgu priekšrocību – noturību pret saindēšanos, kas ļauj tos izmantot atkārtoti vairākas reizes, iegūstot līdzīgus rezultātus kā pirmajā izmantošanas reizē. Pievienojot zeltu uznestajiem platīna katalizatoriem, šo katalizatoru noturība pret saindēšanos tiek ievērojami uzlabota, vienlaicīgi paaugstinot to aktivitāti [18,182,202]. Savukārt tiek uzskatīts, ka Pt vai Pd pievienošana Au saturošiem katalizatoriem, samazina H_2O_2 veidošanos, kas sekmē C-C saites šķelšanos un C_1 produktu veidošanos [202,203].

Divu metālu sinerģija pierādīta, piemēram, darbā [180], kur autori veikuši 2 identiskus eksperimentus, oksidējot glicerīnu ar molekulāro skābekli monometāliskā 1wt%Pt/C un bimetāliskā 1wt%(Pt-Au)/C katalizatora klātienē. Zelta piedevas rezultātā glicerīna konversija pieauga no 42 % līdz 88 %, bet selektivitāte pēc glicerīnskābes – no 48 % līdz 61 %; aprēķinātā TOF vērtība (TOF vērtības jēgu skat. tālāk 2.4. nodaļā) bimetāliskajam katalizatoram bija 2 reizes lielāka nekā monometāliskajam – attiecīgi 3455 un 1688 h^{-1} (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$; $n(\text{NaOH})/n(\text{glicerīns}) = 4 \text{ mol/mol}$; $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt-Au}) = 1000 \text{ mol/mol}$; $P(O_2) = 3 \text{ atm}$; $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$; oksidēšanas laiks 15 min), kas nozīmē to, ka bimetāliskais katalizators ir divas reizes aktīvāks nekā monometāliskais. Līdzīgu parādību novēroja darba [18] autori, kad zelta piedeva Pt saturošam katalizatoram selektivitāti pēc glicerīnskābes uzlaboja par 30 % (no 42 % uz 72 %), bet aprēķinātā TOF vērtība bija turpat 4 reizes lielāka (1986 h^{-1} attiecībā pret 532 h^{-1}). Glicerīna oksidēšanu veica 1wt%(Au-Pt)/C un 1wt%Pt/C katalizatora klātienē, bāziskā vidē $n(\text{NaOH})/n(\text{glicerīns}) = 4 \text{ mol/mol}$, autoklāvā 3 atm skābekļa spiedienā, $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrā, $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt-Au}) = 500 \text{ mol/mol}$ [18].

Bimetāliskajos Pt-Au katalizatoros par nesēju visvairāk tiek izmantota aktivētā ogle, kā arī dažādi metālu oksīdi – TiO_2 [85], Al_2O_3 [195], MgO [183], retākos gadījumos lieto H-mordenītu ($H_2Al_2Si_{10}O_{24} \cdot 7H_2O$) [179], grafēna oksīdu [19], hidrotalcītu [203]. Balstoties uz apskatīto literatūru, var secināt, ka izmantojot bimetāliskos Au-Pt katalizatorus, ir iespējams panākt augstu selektivitāti pēc tādiem produktiem kā glicerīnskābe un pienskābe.

Labākie rezultāti pēc glicerīnskābes ir iegūti darbā [183]. Izmantojot 1wt%Au-Pt(6:4)/H-mordenīta katalizatoru šķīdumā bez bāzes pievienošanas, glicerīnskābes selektivitāte sasniedz 81 % pie 100 % glicerīna konversijas (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns})$

= 0,3 mol/l, $n(\text{glicerīns})/n(\text{Au-Pt}) = 500 \text{ mol/mol}$, $P(\text{O}_2) = 3 \text{ atm}$, $100 \text{ }^\circ\text{C}$, oksidēšanas laiks 2 h).

Augstāko selektivitāti un arī iznākumu pēc pienskābes var novērot darbā [85]; tur uz TiO_2 uznesta Au-Pt (Au/Pt 1:1) katalizatora klātienē pienskābes selektivitāte un arī iznākums sasniedz 86 %, jo noris pilnīga glicerīna konversija produktos (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,22 \text{ mol/l}$, $n(\text{NaOH})/n(\text{glicerīns}) = 4 \text{ mol/mol}$, $P(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$, $90 \text{ }^\circ\text{C}$). Interesanti, ka Au-Pt/ TiO_2 katalizators saglabā vienmērīgi augstu pienskābes selektivitāti (86 %) gan pie 30 %, gan pie pilnīgas glicerīna konversijas – tātad, pieaugot oksidēšanas laikam, pienskābes selektivitāte nemainās, bet iznākums pieaug. Šajā pašā darbā [85] salīdzinoši pie vienādas (30 %) glicerīna konversijas monometāliska Au/ TiO_2 selektivitāte pēc pienskābes ir 74 %, bet Pt/ TiO_2 – 85 %, līdz ar to var secināt, ka zelta pievienošana Pt/ TiO_2 katalizatora selektivitāti pēc pienskābes neuzlabo, par ko liecina arī fakts, ka relatīvi plašā Au/Pt attiecību diapazonā (1:3 – 3:1) pienskābes selektivitāte pie 30 % glicerīna konversijas praktiski nemainās un svārstās robežās no 84 – 86 %. Tomēr vienīgi Au-Pt/ TiO_2 katalizatoram piemīt lieliskas atkārtotās izmantošanas iespējas, jo pat pēc vairākām lietošanas reizēm (cikliem) šis katalizators nezaudē ne savas selektīvās, ne katalītiskās īpašības, piemēram, pēc pieciem lietošanas cikliem pienskābes iznākums Au-Pt/ TiO_2 katalizatora klātienē praktiski neizmainījās, kamēr Au/ TiO_2 katalizatora klātienē pienskābes iznākums samazinās par 28 %, bet Pt/ TiO_2 katalizatora klātienē – par 15 % [85]. Tāpat augsta pienskābes selektivitāte (65 – 80 % pie 77 – 99 % glicerīna konversijas) un izcila bimetāliskā Pt-Au katalizatora stabilitāte reciklēšanas testos vērojama darbā [87], kur izmantots uz CeO_2 uzņemts bimetāliskais Pt-Au saturošais katalizators (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,17 \text{ mol/l}$; $n(\text{NaOH})/n(\text{glicerīns}) = 4 \text{ mol/mol}$; $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt-Au}) = 680 \text{ mol/mol}$; $P(\text{O}_2) = 5 \text{ atm}$; $100 \text{ }^\circ\text{C}$, oksidēšanas laiks 20 – 30 min). Jāatzīmē, ka pienskābe abos minētajos rakstos tiek iegūta gana augstā temperatūrā (90 – 100 $^\circ\text{C}$), pēdējā rakstā izmantots arī paaugstināts skābekļa spiediens (5 atm).

Izmantojot 1wt%(Au-Pt)/C katalizatoru, darbā [18] pie pilnīgas glicerīna konversijas iegūst glikolskābi kā pamatproduktu ar iznākumu 52 % (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$, $n(\text{glicerīns})/n(\text{Au-Pt}) = 500 \text{ mol/mol}$, $n(\text{NaOH})/n(\text{glicerīns}) = 4 \text{ mol/mol}$, $P(\text{O}_2) = 3 \text{ atm}$, $50 \text{ }^\circ\text{C}$). Monometāliska Pt/C klātienē glicerīna konversija nebija augstāka par 90 %, līdz ar to pēc Au pievienošanas Pt/C katalizators kļūst aktīvāks. Interesanti, ka gan monometāliskā Pt/C klātienē, gan arī Au/C klātienē glikolskābe veidojas tikai kā blakusprodukts un tās

selektivitāte nepārsniedz 31 %, savukārt iznākums nepārsniedz 24 %, bet bimetāliskā katalizatora klātienē glikoskābe veidojas kā pamatprodukts.

1.5.2.2. *Bimetāliskie Pt-Pd katalizatori*

Interese par Pt-Pd tipa bimetāliskajiem katalizatoriem ir liela un turklāt jau ilgu laiku, ieskaitot dažādus oksidēšanas procesus. Zināms, ka Pt-Pd uznesto katalizatoru spējas ir pētītas automašīnu dzinēju izplūdes gāzu un industriālo gāzu (slāpekļa (II) oksīds, sēra dioksīds, ogļūdeņraži) oksidēšanā [204]–[206], metanola un etanola oksidēšanā kurināmajos elementos jeb degvielas šūnās [207,208], kā arī hidrogenēšanas [155,209], hidrorafinēšanas procesos [210]. Ir novērots, ka šie katalizatori ir aktīvāki, selektīvāki un stabilāki par atbilstošajiem monometāliskajiem Pt un Pd katalizatoriem. Piemēram, ir pierādīts, ka Pt-Pd katalizators ir noturīgāks pret dažādām indēm salīdzinājumā ar Pt katalizatoru [211–213]. Bimetālisko uznesto metālu katalizatoriem metālu saturs nesējā ir atkarīgs no vairākiem parametriem, piemēram, pagatavošanas metodes, metāls-metāls vai metāls-nesējs mijiedarbības [212,214]. Pd ir raksturīgs atdalīties no nesēja virsmas termiskās apstrādes laikā skābekļa vai ūdeņraža klātienē. Iespējams, tas notiek tāpēc, ka Pt un Pd piemīt atšķirīga virsmas enerģija [211].

Glicerīna oksidēšanas pētījumos ir izdevies atrast tikai vienu rakstu, kurā izmantots Pt-Pd saturošs uznestais katalizators šķīdumos bez bāzes pievienošanas [214]. Katalizatora Pt-Pd/TiO₂ aktivitāte (TOF = 84 h⁻¹) bija daudz augstāka nekā analoga monometāliskā Pd/TiO₂ katalizatora aktivitāte (TOF = 4 h⁻¹), bet zemāka par Pt/TiO₂ aktivitāti (TOF = 440 h⁻¹). Pd/TiO₂ klātienē reakcijas sākumā (pie 10 % glicerīna konversijas) veidojās 2 produkti – dihidroksiacetons un glikolskābe attiecīgi ar 59 un 41 % selektivitāti, taču Pt-Pd saturoša katalizatora klātienē jeb pievienojot Pt kā otru metālu, kā pamatprodukts veidojās glicerīnaldehīds ar selektivitāti 54 % un dihidroksiacetona selektivitāte nokritās līdz 32 %. Salīdzinoši monometāliskā Pt/TiO₂ klātienē tika sasniegta augstākā selektivitāte pēc glicerīnaldehīda – 67 %; kā blakusprodukti veidojās glicerīnskābe un dihidroksiacetons, kuru selektivitātes bija attiecīgi 12 un 16 % [214].

1.5.3. Trimetāliskie platīnu saturošie katalizatori

Darbā [215] glicerīna oksidēšanas procesos ir testēts pat trīs cēlmetālus Au-Pt-Pd saturošs katalizators, kas uzņests uz TiO₂. Glicerīna oksidēšana tika veikta gan ar bāzes pievienošanu, gan bez. Oksidējot glicerīnu bez bāzes pievienošanas, Au-Pt-Pd/TiO₂ katalizatora klātienē glicerīna konversija sasniedza 37 % bet selektivitāte pēc glicerīnskābes –

55 %. Kā blakusprodukts ar 35 % selektivitāti veidojās dihidroksiacetons (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$, $n(\text{glicerīns})/n(\text{Au-Pt-Pd}) = 2728 \text{ mol/mol}$, $P(\text{O}_2) = 3 \text{ atm}$, $100 \text{ }^\circ\text{C}$). Bāziskā vidē ar šo pašu katalizatoru glicerīna konversija oksidēšanas produktos bija pilnīga, savukārt selektivitāte pēc glicerīnskābes pieauga līdz 74 % ($c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$, $n(\text{glicerīns})/n(\text{Au-Pt-Pd}) = 2728 \text{ mol/mol}$, $n(\text{NaOH})/n(\text{glicerīns}) = 2 \text{ mol/mol}$, $P(\text{O}_2) = 3 \text{ atm}$, $60 \text{ }^\circ\text{C}$) [215]. Salīdzinoši bimetaliskais Pt-Au katalizators ir efektīvāks glicerīnskābes iegūšanā no glicerīnskābes, kur, kā jau tika minēts, var iegūt glicerīnskābi ar iznākumu 81 % [179]. Turklāt, kā norāda pētījuma [215] autori, trimetaliskais Au-Pt-Pd saturošais katalizators ir arī samērā nestabils reciklēšanas testos – to nevar izmantot atkārtoti vairākas reizes, jo notiek cēlmetāla daļiņu aglomerācija un samazinās katalizatora aktivitāte.

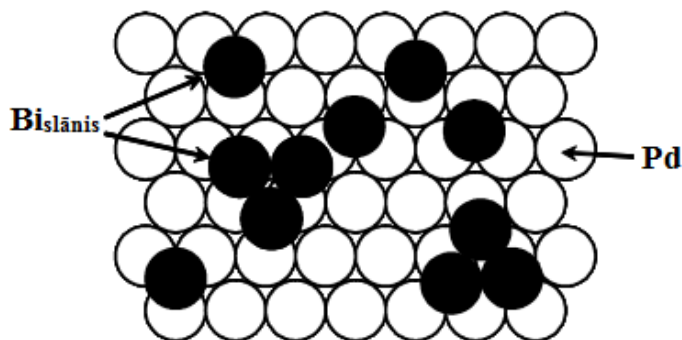
1.5.4. Promotētie platīnu saturošie katalizatori

Promoteri ir vielas, ko pievieno katalizatoram, lai uzlabotu tā aktivitāti, selektivitāti un mazinātu vai novērstu katalizatora deaktivāciju glicerīna oksidēšanas procesa laikā, tādējādi pagarinot katalizatora darbības ilgumu, kā arī lai kontrolētu reakcijas virzienu. Pats promoters nav katalītiski aktīvs, to mēdz pievienot gan monometāliskiem, gan bimetaliskiem katalizatoriem [126,216,217]. Līdz šim kā Pt saturošu katalizatoru promoteri glicerīna oksidēšanas pētījumos ir izmantoti: Bi, Cu, Sb, Sn un Ni [88,136,184,190,191,198,218,219].

1.5.4.1. Ar bismutu promotēti platīnu saturošie katalizatori

No promotētajiem katalizatoriem vispopulārākā ir platīna kombinācija ar bismutu [24,92,202,218–222]. Jau 1993. gadā tika pierādīts, ka glicerīna oksidēšana Pt-Bi/C katalizatora klātienē salīdzinājumā ar Pt/C katalizatoru ir daudz veiksmīgāka dihidroksiacetona ieguvei [220]. Uz aktivētās ogles uznešs Pt katalizators izrādīja vāju katalītisko aktivitāti otrējās hidroksilgrupas oksidēšanā, jo īpaši skābos šķīdumos ar $\text{pH} = 2$ – 4. Savukārt promotētais 3wt%Pt-0,6%Bi/C katalizators bija spējīgs palielināt iznākumu pēc dihidroksiacetona no 4 % līdz 20 % un selektivitāti – no 10 % līdz 80 %. Uzska, ka bismuts spēj darboties kā vietējs blokators, kurš nomāc reakcijas gaitā izveidojušos blakusproduktu neatgiezenisku adsorbciju uz platīna ansambļa, tādējādi paaugstinot katalizatora aktivitāti, kā arī sekmē glicerīna otrējās hidroksilgrupas oksidēšanu jeb novirza reakciju pa 2. ceļu (1.10. att.) [24], [53]. Tas ir saskaņā ar vispopulārāko promoteru efektu skaidrojumu – “ģeometriskās bloķēšanas efektu” jeb “ansambļa efektu”, kas attēlots 1.20. att. [126,217,221,223]. Tiek pieņemts, ka promoters darbojas kā neaktīvs centru bloķētājs. Tas

samazina aktīvo centru izmērus un tādējādi samazina katalizatora virsmu saindējošo starpproduktu (piemēram, C-C saites šķelšanās produktu) veidošanās ātrumu daudz lielākā apmērā nekā spirtu dehidrogenēšanas ātrumu.



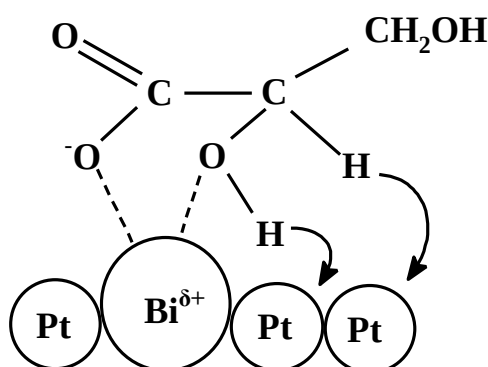
1.20. att. Promotējošā metāla (Bi) nogulsnešanās uz Pt grupas metāla (Pd) daļiņām “ģeometriskā bloķēšanas efekta” modelī [126]

Vēl viens modelis, kas izstrādāts Bi promotējošā efekta skaidrošanā pieņem, ka starp reaģenta otrējām hidroksilgrupām, virsmas Pt atomiem un blakus esošo pozitīvi lādēto Bi vai Pb promoteru veidojas komplekss (1.21. att.) [120,126,177,224]. Šāda veida mijiedarbība skaidro augsto reģioselektivitāti polifunkcionālo spirtu oksidēšanā 2-pozīcijā.

Citi autori, piemēram, darbā [224], uzskata, ka promotētā Pt-Bi/C katalizatora aktivitātes pieaugums salīdzinājumā ar Pt/C saistāms ar to, ka bismuta atomi spēj adsorbēt skābekli, veidojot Pt-Bi-OH savienojumus uz katalizatora virsmas; šie savienojumi arī darbojas kā aktīvie centri otrējo spirtu oksidēšanā un tādējādi paaugstina katalizatora efektivitāti. Tomēr arī promotētais Pt-Bi katalizators pie lielām glicerīna konversijām nedaudz deaktivējas un tā selektivitāte pēc dihidroksiacetona samazinās, ko daļēji skaidro ar to, ka Bi atomi glicerīna oksidēšanas laikā izskalojas no katalizatora virsmas un pāriet šķīdumā, tādējādi vairs pilnvērtīgi nenodrošinot promotējošo efektu [24].

Šobrīd dihidroksiacetona iegūšana ir optimizēta tik tālu, ka šo savienojumu ir iespējams iegūt ar 45 – 50 % iznākumu. Glicerīna oksidēšana tiek veikta ūdens šķīdumos bez bāzes pievienošanas [24,191,202]. Ar Bi promotēta Au-Pt/C katalizatora klātienē darbā [24] dihidroksiacetons iegūts ar 63 % selektivitāti pie 80 % glicerīna konversijas (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$, $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 500 \text{ mol/mol}$, $P(\text{O}_2) = 3 \text{ atm}$, $80 \text{ }^\circ\text{C}$). Salīdzinoši nepromotēta Au-Pt/C klātienē dihidroksiacetona selektivitāte identiskos oksidēšanas apstākļos un pie vienādas glicerīna konversijas bija tikai 4 %, jo kā galvenais

produkts veidojās glicerīnskābe ar 80 % selektivitāti. Labākais promotējošais efekts izpaudās ar pavisam nelielām Bi (0,1 wt%) piedevām. Reciklēšanas testos promotētais katalizators uzrādīja lielāku stabilitāti nekā nepromotētais, jo glicerīna konversija un selektivitāte pēc dihidroksiacetona nedaudz kritās tikai pēc pirmā izmantošanas cikla, turpmākajos 4 ciklos abi lielumi palika praktiski nemainīgi, kas liecina par ierobežotu Bi izskalošanos pirmā cikla laikā. Salīdzinoši nepromotētā Au-Pt/C katalizatora klātienē iegūtā glicerīna konversija un selektivitāte pēc dihidroksiacetona pēc 5 cikliem attiecīgi nokritās par 30 % un 15 %.



1.21. att. Virsmas kompleksa veidošanās interpretācija metālu promotējošā efekta skaidrošanā polifunkcionālu spirtu oksidēšanā [126]

1.5.4.2. Ar varu promotēti platīnu saturošie katalizatori

No literatūras [136] zināms, ka uznesto Pt katalizatoru spējas tiek uzlabotas ar vara piedevām. Darba [136] autori sintezēja dažus uznestos bimetāliskos Pt-Cu/C katalizatorus ar Pt un Cu saturu nesējā no 1 līdz 5 wt% katram metālam un veica reakcijas ūdens šķīdumos bez bāzes pievienošanas. Iegūtais ar Cu promotētais katalizators faktiski bija platīna un vara sakausējums PtCu_3 uzneests uz ogles nevis fizisks divu metālu daļiņu maisījums. Tika noskaidrots, ka Pt-Cu/C katalizatori bija aktīvāki nekā atbilstošie monometāliskie Pt/C katalizatori selektīvā glicerīna oksidēšanā līdz glicerīnskābei. Glicerīna konversija pieauga par 15 – 20 %, bet glicerīnskābes iznākums par 10 līdz 15 %. Autori skaidro, ka ar Cu promotēts Pt katalizators varētu būt selektīvāks spirtu dehidrogenēšanai, jo tas samazina novērotā H_2O_2 daudzumu, kas sekmē C-C saites šķelšanās produktu veidošanos, kā arī šis katalizators ir noturīgāks pret saindēšanos ar skābekli un blakusproduktiem. Izmantojot aktīvāko 5wt%Pt-5wt%Cu/C katalizatoru, selektivitāte pēc glicerīnskābes sasniedza 71 % pie 86 % glicerīna konversijas (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 1 \text{ mol/l}$, $(n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt})) =$

423 mol/mol), $F(O_2) = 150$ ml/min, 60 °C, oksidēšanas laiks 6 h). Pārbaudot katalizatora noturību, autori secināja, ka pēc 5 atkārtotiem testiem katalizatora aktivitāte un selektivitāte palikusi nemainīga.

1.5.4.3. *Ar antimonu promotēti platīnu saturošie katalizatori*

Ar antimonu promotēts platīna katalizators pētīts 2 darbos, kur autori noskaidrojuši, ka arī Pt-Sb/MWCNTs katalizators var būt aktīvs selektīvai glicerīna oksidēšanai par dihidroksiacetonu [177,190]. Darba [190] autori, oksidējot glicerīnu neitrālos apstākļos Pt-Sb katalizatora klātienē, reakcijas sākumposmā pie zemas glicerīna konversijas (10 %) iegūst dihidroksiacetonu ar 81 % selektivitāti, bet, turpinot oksidēšanas procesu un glicerīna konversijai palielinoties līdz 50 %, selektivitāte pēc dihidroksiacetona samazinās, tomēr joprojām ir salīdzinoši augsta – 68 % (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 1$ mol/l, $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 558$ mol/mol, $F(O_2) = 150$ ml/min, 60 °C). Jaunais 4wt%Pt-3wt%Sb/MWCNTs katalizators izrādījās aktīvāks un arī selektīvāks pēc dihidroksiacetona nekā monometāliskais Pt/MWCNTs un ar Bi promotētais Pt-Bi/MWCNTs katalizators, turklāt tika novērots, ka Pt-Sb saturoša katalizatora klātienē daudz mazāk noris saites C-C šķelšana, kas sekmējas ar mazāku C_1 un C_2 blakusproduktu rašanos [190]. Paaugstināto Pt-Sb/MWCNTs katalizatora aktivitāti autori skaidro ar PtSb sakausējuma veidošanos katalizatora pagatavošanas laikā un augsto Pt dispersitāti. Savukārt paaugstināto selektivitāti pēc dihidroksiacetona autori attiecina uz sekojošiem iespējamiem iemesliem. (1) Viendabīgi pievienotais antimons PtSb sakausējumā darbojas kā pusvadītājs, kurš var kalpot kā piemērots Pt promoters un aizkavēt tālāku starpproduktu oksidēšanos [225]. (2) Antimona atoms PtSb sakausējumā ir efektīvāks centru bloķētājs nekā Bi uz Pt virsmas, kas paaugstina dihidroksiacetona veidošanos. (3) Viendabīgi disperģētais PtSb ir mazāk aktīvs tālākā DHA oksidēšanā [226].

1.5.4.4. *Ar alvu promotēti platīnu saturošie katalizatori*

Darba [184] autori, salīdzinot Pt/C un Pt-Sn/C katalizatorus, secināja, ka Sn darbojas kā Pt saturošu katalizatoru promoters. Jauniegtā 2wt%Pt-0,2wt%Sn/C katalizatora klātienē, oksidējot glicerīnu identiskos apstākļos šķīdumos bez bāzes pievienošanas (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,5$ mol/l, $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 1000$ mol/mol, $F(O_2) = 15$ ml/min, 60 °C; oksidēšanas laiks 2 h), tika iegūta par 13 % augstāka glicerīna konversija nekā ar Sn nepromotēta 2wt%Pt/C katalizatora klātienē, savukārt TOF vērtība pieauga no 149 līdz

280 h⁻¹. Pēc tam darba [184] autori sintezēja vēl rindu dažādu 0,5wt%Pt-0,2wt%M/C katalizatoru ar citu metālu (M = Cu, Mn, Fe, Ni, Co, Zr un Au) piedevām, kurus pārbaudīja glicerīna oksidēšanas testos. Autori secināja, ka ar Sn promotētais Pt/C katalizators uzrāda augstāko aktivitāti glicerīnskābes iegūšanā no glicerīna, salīdzinājumā ar citiem promotētajiem Pt saturošajiem katalizatoriem. 0,5wt%Pt-0,2wt%Sn/C katalizators uzrādīja augstu stabilitāti arī reciklēšanas testos, neraksturojoties ar būtiskiem aktivitātes zudumiem (4 reciklēšanas ciklos). Optimizējot glicerīnskābes iegūšanas apstākļus, autoriem 8 stundu laikā izdevās oksidēt 91 % glicerīna, iegūstot glicerīnskābi ar 55 % selektivitāti (oksidēšanas apstākļi: c₀(glicerīns) = 0,5 mol/l, n(glicerīns)/n(M) = 1000 mol/mol), F(O₂) = 15 ml/min, 60 °C). Nepromotēta Pt/C klātienē identiskos reakcijas apstākļos glicerīna konversija bija zemāka un nepārsniedza 69 %.

Antimona promotējošo efektu autori skaidro ar skābekļa molekulu aktivāciju un/vai hidroksilgrupu deprotonēšanu uz alvas oksīda (SnO) virsmas [184]. CO hemosorbcijas un TEM analīžu dati liecina, ka Sn-Pt/C katalizatora virsma ir klāta ar alvas oksīdu SnO. Kā ir ziņots rakstā [221], tad alfa un beta ūdeņraža abstrakcija no glicerīna molekulas varētu palielināt limitējošās stadijas ātrumu. Pamatā tiek uzskatīts, ka cēlmetāli ir atbildīgi par beta ūdeņraža abstrakciju, tad SnO varētu atbalstīt alfa ūdeņraža abstrakciju pirmās stadijas laikā ar tā virsmas skābekļa palīdzību. Tā kā SnO₂/C pats par sevi ir neaktīvs glicerīna oksidēšanas procesos, tad autori, balstoties uz CO oksidēšanu FeO/Pt klātienē [227] pieļauj, ka SnO vienības uz Pt nanodaļiņu virsmas varētu darboties līdzīgi FeO daļiņām kā skābekļa molekulu aktivētājas, tādējādi samazinot glicerīna oksidēšanas aktivācijas enerģiju. Sn-Pt/C katalizatora virsmas adsorbētais skābeklis varētu darboties kā vāja bāze, kas deprotonē glicerīna ūdeņradi alfa pozīcijā, veidojot uz virsmas hidroksilgrupu, kas tālāk saistītos ar virsmas ūdeņraža atomiem, lai izveidotu ūdeni un atbrīvotos no katalizatora virsmas. Vienlaicīgi Pt deprotonētu glicerīna molekulas beta ūdeņradi, kā rezultātā veidotos glicerīnaldehīds vai dihidroksiacetons, kurš tālāk ātri oksidētos līdz glicerīnskābei [184]. Tika konstatēts arī, ka augstāka katalizatoru aktivitāte tiek sasniegta ar nelielu Sn piedevu izmantošanu jeb ar lielāku Pt/Sn proporciju uz katalizatora virsmas. Piemēram, testējot 2wt%Pt-0,2wt%Sn/C un 2wt%Pt-0,5wt%Sn/C katalizatorus, kuros aprēķinātā Pt/Sn attiecība uz katalizatoru virsmas bija attiecīgi 9 un 0,8, iegūtā glicerīna konversija samazinājās no 43 līdz 7 %, samazinoties Pt/Sn attiecībai jeb pieaugot Sn daudzumam uz katalizatora virsmas. Katalizatora, kur Pt/Sn attiecība ir 0,8, mazo aktivitāti autori skaidro ar to, ka katalizatora virsma ir stipri pārklāta ar SnO vienībām, kas bloķē Pt aktīvos centrus.

1.5.4.5. Ar niķeli promotēti platīnu saturošie katalizatori

Ni saturoši katalizatori, pateicoties to labajai aktivitātei un zemajām izmaksām, tiek plaši pētīti citu spirtu, piemēram, metanola un etanola oksidēšanas procesos [228–233], nedaudz arī glicerīna elektrooksidēšanā [234,235], taču katalītiskas glicerīna oksidēšanas jomā sastopams viens raksts [88]. Niķeli kā promoteru Pt un Pd katalizatoriem, kas uznesti uz TiO_2 , izmantoja darbā [88], kur sintezēja vairākus Pt saturošus katalizatorus ar Ni piedevām, variējot Pt:Ni attiecības no 4:1 līdz 1:4. Vissekmīgāk darbojās katalizators ar Pt:Ni molāro attiecību 1:1; šī katalizatora klātienē glicerīna konversija 4 stundu laikā sasniedza 99 %. Kā pamatprodukts tika iegūta pienskābe ar 63 % selektivitāti (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,2 \text{ mol/l}$, $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt-Ni}) = 1000 \text{ mol/mol}$, $n(\text{NaOH})/n(\text{glicerīns}) = 4 \text{ mol/mol}$, $P(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$, $90 \text{ }^\circ\text{C}$). Salīdzinoši analoga monometāliska Pt/ TiO_2 katalizatora klātienē glicerīna konversija bija vien 34 % un selektivitāte pēc pienskābes – 51 %, līdz ar to Ni piedeva uzlaboja gan katalizatora katalītiskās īpašības, gan novirzīja reakcijas līdzsvaru pienskābes rašanās virzienā. Paaugstināto promotētā katalizatora aktivitāti autori skaidro ar sinerģiju, kas izveidojas starp metālisko platīnu un niķeļa oksīda vienībām [88]. Ja runā par promotera ietekmi uz selektivitāti, tad, ņemot vērā, ka ar Ni promotētais katalizators uzrādīja augstāku selektivitāti pēc pienskābes gan bāziskā šķīdumā, gan šķīdumā bez NaOH pievienošanas, autori uzskata, ka pienskābes iegūšanas ceļa norisi ir veicinājušas Ni hidroksīda vienības, kas Pt-NiO/ TiO_2 katalizatorā tika identificētas rentgenstaru fotoelektronu spektroskopijā (XPS) [88].

1.6. Uznesto platīna katalizatoru parametru ietekme uz produktu iznākumu un selektivitāti glicerīna oksidēšanas procesā

Katalizatora aktivitāti un selektivitāti pēc vēlamajiem produktiem ietekmē daudzi faktori, ko iedala 3 grupās – katalizatora parametru ietekme (virsmas laukums un īpašības, daļiņu izmēri, metāla saturs katalizatorā), katalizatora sintēzes parametru ietekme un glicerīna oksidēšanas parametru ietekme (piemēram, temperatūra, pH, spiediens, glicerīna un platīna molārā attiecība) [1,10,37,38,179,189]. Glicerīna oksidēšanas pētījumos šie ietekmējošie parametri tiek variēti, lai optimizētu selektīvu viena produkta iegūšanu.

1.6.1. Nesēja materiāla ietekme

Katalizatora nesējam ir jāpiemīt vairākām būtiskām īpašībām – tam ir jābūt inertam, termiski stabilam, ar lielu virsmas laukumu, kā arī reģenerējamam, lai varētu izmantot atkārtoti [180]. Visplašāk ir pētīti uz ogles materiāliem uznesti Pt saturoši katalizatori [10,20,37,192,193] kam kā Pt nesēji seko metālu oksīdi un tad maz pētītie polimēri [38,199], hidrotalcīts [194]. Pavisam jauna tendence heterogēno katalizatoru jomā ir nesēja dopēšana jeb citu elementu atomu (piemēram, slāpekļa) ievadīšana nesēja struktūrā [10,177]. Neskatoties uz plašo nesēju klāstu, mērķtiecīga nesēja ietekmes izpēte ir veikta maz.

Savstarpēji salīdzinot vairākus literatūras avotus par uznestajiem cēlmetālu katalizatoriem, var novērot, ka oglekļa materiāli ir labāki nesēji nekā oksīdi, pateicoties to specifiskajām īpašībām: skābes un bāzes noturībai, porainībai, lielajam virsmas laukumam [33,123,192,236,237]. Aktivētās ogles kā nesēja trūkums ir iespējama kondensācijas produktu veidošanās, kas sekmē katalizatora deaktivēšanos. Darbā [37] veikts salīdzinājums Pt katalizatoriem, kas uznesti uz aktivētās ogles (AC) un oglekļa nanocaurulītēm (MWNTs). Oksidēšanas procesā, kurš realizēts šķīdumā bez bāzes pievienošanas 60 °C temperatūrā, augstāku aktivitāti un selektivitāti pēc gliocerīnskābes uzrādīja uz oglekļa nanocaurulītēm uzests Pt katalizators. Pt/MWNTs katalizatora klātienē selektivitāte pēc glicerīnskābes sasniedza 70 % (pie 70 % glicerīna konversijas), kamēr Pt/C katalizatora klātienē selektivitāte pēc glicerīnskābes bija 60 % pie glicerīna konversijas 47 % (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 1 \text{ mol/l}$; $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 445 \text{ mol/mol}$, $F(\text{O}_2) = 150 \text{ ml/min}$, 60 °C, oksidēšanas laiks 6 h). Autori uzskata, ka Pt daļiņas, kas novietojušās uz nanocaurulīšu ārējās virsmas, var viegli nonākt kontaktā gan ar glicerīnu, gan skābekli, kas arī saistāms ar vieglāku glicerīna oksidēšanu. Savukārt Pt/C katalizatora nelielo aktivitāti autori skaidro ar to, ka notiek Pt kristālu agregācija, kas sekojoši apgrūrina reaģentu piekļuvi aktīvajiem centriem. Vēlāk darba [37] autori publicēja pētījumu, kurā veikta sīkāka oglekļa nanocaurulīšu izpēte, modificēšana un optimizēšana [189], kā rezultātā Pt/MWNTs katalizatora klātienē neitrālos šķīdumos ieguva glicerīnskābi ar 68 % selektivitāti pie 90 % glicerīna konversijas pie tiem pašiem reakcijas nosacījumiem kā iepriekšējā darbā [37].

Izmantotā nesēja dabas ietekmi uz glicerīna oksidēšanas rezultātiem saista ne tikai ar virsmas laukuma lielumu vai aktīvo centru pieejamību, bet arī ar nesēju skābju/bāzu īpašībām, kad virsmas laukuma izmēram var vairs nebūt izšķirīga nozīme, bet nesēja bāziskumam gan. Rakstā [214] autori testējuši uz C, Fe₂O₃, TiO₂, CeO₂ un ZrO₂ nesējiem uznestus Pt katalizatorus, netieši norādot, ka atšķirīgais glicerīna produktu sadalījums varētu būt

skaidrojams ar dažādu nesēju virsmas bāziskumu, bet dziļākus pētījumus šajā sakarā nav veikusi. Savādāk ir darbā [31], kur pētīta uz 5 dažādiem nesējiem (Al_2O_3 , MgO , ZnO , CeO_2 , TiO_2 , hidrotalcīts (HT)) uznestu bimetālisku Au-Pt katalizatoru aktivitāte glicerīna oksidēšanas procesos, kā arī salīdzināta šo nesēju skābju/bāzu īpašību ietekme uz katalizatoru aktivitāti un selektivitāti. No dotajiem nesējiem, eksperimentāli pamatojot, TiO_2 un CeO_2 darba autori novērtējuši kā skābus nesējus, MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $(\text{MgCO}_3)_4\text{Mg}(\text{OH})_2$, CaCO_3 un ZnO – kā bāziskus, bet HT un Al_2O_3 – kā amfotērus nesējus. Oksidējot identiskos apstākļos (oksidēšanas apstākļi: $\text{Au/Pt} = 1:3$ wt%, $c_0(\text{glicerīns}) = 0.3$ mol/l, $n(\text{glicerīns})/n(\text{Au-Pt}) = 1000$ mol/mol, $P(\text{O}_2) = 3$ atm, 60°C , oksidēšanas laiks 4 h), aktīvākais (glicerīna konversija 57 %) un vienlaicīgi arī selektīvākais pēc glicerīnskābes (72 %) bija uz hidrotalcīta uznestais Pt katalizators, kam sekoja pārējie Mg saturošie nesēji (MgO , $(\text{MgCO}_3)_4\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$) un CaCO_3 , savukārt skābie nesēji sniedza vissliktākos rezultātus. Palielināto selektivitāti skaidro ar to, ka no MgO virsmas, kas raksturojas ar lielāku bāziskumu, notiek ātrāka glicerīna oksidēšanas produktu desorcija, tas sekojoši novērš glicerīnskābes pāroksidēšanos un paaugstina tās selektivitāti. Savukārt skābo centru klātbūtne TiO_2 un CeO_2 nesējos sekmēja glicerīnaldehīda selektivitātes palielināšanos.

1.6.2. Aktīvā metāla satura nesējā ietekme

Kopumā, apskatot literatūru, lielākā daļa autoru izmantojuši katalizatorus, kur nesējs satur 1 wt% Pt [1,6,18,38,182], 5 wt% Pt [11,20,37] vai kopējais Pt un Au saturs nesējā sastāda 1 wt% [24,31,85,182,183,185]. Diemžēl autori nav paskaidrojuši savu izvēli gatavot un testēt katalizatorus tieši ar šādu platīna saturu; maz sastopami ir raksti, kur veikta sīkāka metāla satura ietekmes izpēte.

1.6.2.1. Pt satura nesējā ietekme monometāliskajos katalizatoros

Darbā [193] izmantoti 2 katalizatori ar atšķirīgu Pt saturu katalizatorā – 5wt%Pt/C un 10wt%Pt/C. Identiskos oksidēšanas apstākļos katalizators ar zemāku Pt saturu uzrādīja labāku glicerīna konversiju (63 % attiecībā pret 53 %) un daudz augstāku iznākumu pēc glicerīnskābes (47 % pret 27 %) (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,6$ mol/l, $n(\text{NaOH})/n(\text{glicerīns}) = 1$ mol/mol, $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 500$ mol/mol, $P(\text{O}_2) = 3$ atm, 60°C , oksidēšanas laiks 3 h). Citi autori darbā [136] arī izmantoja Pt/C katalizatorus, vienīgi šeit Pt saturs nesējā bija zemāks – 1 wt%, 3 wt% un 5 wt%. Veicot glicerīna oksidēšanas reakciju pie

atšķirīgiem no darba [193] apstākļiem ($c_0(\text{glicerīns}) = 1,0 \text{ mol/l}$, $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 262 \text{ mol/mol}$, $F(\text{O}_2) = 150 \text{ ml/min}$, $60 \text{ }^\circ\text{C}$, oksidēšanas laiks 6 h), varēja novērot pavisam citu ainu – gan glicerīna konversijas, gan nedaudz arī glicerīnskābes iznākuma pieaugumu līdz ar metāla satura pieaugumu katalizatorā – konversija sekojoši pieauga 33 % - 62 % - 70 %, bet iznākums pēc glicerīnskābes – 19 % - 40 % - 46 %. Analogisks raksturs novērojams arī promotētā Pt-Cu gadījumā [136].

Darba [192] autori veikuši pamatīgāku Pt satura ietekmi, pagatavojot 6 dažādus uz oglekļa nanocaurulītēm (Pt/CNTs) uznestus katalizatorus ar atšķirīgu Pt saturu (2; 3; 4; 4,5; 5; 8 wt%). No darba var redzēt, ka, palielinot Pt saturu nesējā no 2 līdz 5 wt%, uznesto katalizatoru aktivitāte glicerīna oksidēšanā bez bāzes klātnes palielinās (pēc 6 stundu oksidēšanas glicerīna konversija pakāpeniski pieaug no 46 līdz 63 %), bet 8wt%Pt/CNTs katalizators ķēdi neturpina, jo tā aktivitāte ir vienāda ar 4wt%Pt/CNTs katalizatora aktivitāti (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 1,0 \text{ mol/l}$, $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 890 \text{ mol/mol}$, $F(\text{O}_2) = 150 \text{ ml/min}$, $60 \text{ }^\circ\text{C}$). Savukārt, izpētot Pt satura ietekmi uz katalizatoru selektivitāti, salīdzinot glicerīnskābes un glicerīnaldehīda selektivitātes pie vienādas glicerīna konversijas (60 %), var secināt, ka pieaugot Pt saturam, krīt selektivitāte pēc glicerīnskābes (no 63 % līdz 33 %), bet palielinās selektivitāte pēc glicerīnaldehīda (no 5 % līdz 37 %) [192]. Faktiski katalizatoru atšķirīgo aktivitāti un selektivitāti autori skaidro ar Pt daļiņu izmēriem – katalizatoru pagatavošanas laikā, palielinot Pt saturu nesējā no 2 līdz 8 wt%, samazinājās Pt daļiņu dispersija un līdz ar to gandrīz 2 reizes pieauga Pt daļiņu izmēri iegūtajā katalizatorā (no 1,5 nm līdz 2,9 nm). Katalizatoru aktivitāte palielinās līdz ar Pt daļiņu izmēriem līdz zināmai robežai, šajā gadījumā 2,5 nm, kas atbilst 5wt%Pt/CNTs katalizatoram, bet katalizatori ar sīkākām Pt daļiņām nodrošināja augstāku selektivitāti pēc glicerīnskābes (iemesli sīkāk tiks skaidroti šī darba 1.6.3. nodaļā).

Vēl viens darbs, kur sīkāk apskatīta Pt satura ietekme uz katalizatora aktivitāti un glicerīna oksidēšanas produktu sadalījumu ir [2]. Šeit sintezēti uz SiO_2 uznesti Pt katalizatori ar Pt saturu 0,2 wt%, 0,5 wt% un 1 wt%. Tika izdarīti līdzīgi secinājumi, kā darbā [192] – pieaugot Pt saturam katalizatorā, tā aktivitāte palielinās, bet selektivitāte pēc glicerīnskābes krīt, ko autori arī saista ar daļiņu izmēru palielināšanos.

1.6.2.2. *Pt:Au attiecības nesējā ietekme bimetaliskajos katalizatoros*

Bimetalisko katalizatoru gadījumā nav veikti glicerīna oksidēšanas pētījumi, variējot metālu kopējo saturu katalizatorā. Kopējais Au, Pt saturs nesējā dažādos darbos atšķiras un tiek uzturēts 0,7 – 2,2 wt% robežās [24,31,85,87,182,183,195]. Tomēr ir veikti daži sistemātiski eksperimenti, novērtējot, Au:Pt savstarpējas attiecības ietekmi uz oksidēšanas rezultātiem, ja kopējais metālu saturs katalizatorā tiek saglabāts nemainīgs.

Darbā [85], oksidējot glicerīnu Au-Pt/TiO₂ klātienē (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,22 \text{ mol/l}$, $n(\text{NaOH})/n(\text{glicerīns}) = 4 \text{ mol/mol}$, $P(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$, $60 \text{ }^\circ\text{C}$), Au:Pt molārā attiecība tika mainīta sekojoši: 3:1, 1:1, 1:3. Tika secināts, ka Au īpatsvara samazināšana neietekmē ne katalizatora aktivitāti, ne selektivitāti. Tomēr citā darbā [183] Au-Pt/MgO katalizatora klātienē (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$, $n(\text{glicerīns})/n(\text{Au-Pt}) = 500 \text{ mol/mol}$, $P(\text{O}_2) = 3 \text{ atm}$, $60 \text{ }^\circ\text{C}$), attiecības Au:Pt maiņa no 1:1 uz 1:3 sekmējās ar katalizatora aktivitātes palielināšanos (glicerīna konversija pieauga no 29 līdz 43 %). Arī glicerīnskābes iznākums bija lielāks tā katalizatora gadījumā, kur Au saturs bija mazāks. Autori to skaidro ar specifisku nesēja ietekmi. Līdz ar to var secināt, ka metālu īpatsvara vai satura maiņa katalizatorā ir atkarīga no izmantotā nesēja dabas.

1.6.3. Pt daļiņu vidējā izmēra ietekme

Vairākos avotos secināts, ka, samazinoties Pt daļiņu vidējam izmēram, palielinās katalizatora aktivitāte, bet samazinās selektivitāte pēc glicerīnskābes [2,20,188,192,193]. Piemēram, avots [188] apraksta eksperimentus, kas veikti, izmantojot 5wt%Pt/C katalizatorus ar daļiņu izmēriem no 1,2 – 26,5 nm. Veicot reakciju $60 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrā bez bāzes klātnes, autori secinājuši, ka selektivitāte pēc glicerīnskābes stipri nemainās, bet ir labāka, ja tiek lietots Pt saturošais katalizators, kurā Pt daļiņu izmēri ir lielāki (26,5 nm), turpretī glicerīna konversija pie šī daļiņu izmēra ir mazāka nekā lietojot katalizatoru ar mazākām Pt daļiņām (attiecīgi 23 % glicerīna konversija lielāku Pt daļiņu klātienē un 50 % mazākajām daļiņām), ko skaidro ar to, ka katalizatoram ar lielākām platīna daļiņām piemīt mazāks aktīvās virsmas laukums, kurš ierobežo substrāta adsorbciju. Par efektīvākajām selektīvai glicerīna oksidēšanai tika atzītas mazās daļiņas, kuru izmērs $< 6 \text{ nm}$.

Tie paši autori darbā [189], pētot glicerīna oksidēšanu cita katalizatora – uz oglekļa nanocaurulītēm uznesta Pt saturoša katalizatora – klātienē, kuram Pt daļiņu izmēri bija daudz smalkāki, izdarīja līdzīgus secinājumus – glicerīna konversija pieauga no 70 % līdz 90 % līdz ar daļiņu izmēru samazinājumu no 6,7 nm līdz 2,1 nm. Glicerīnskābes selektivitāte abos

gadījumos bija līdzīga, līdz ar to var secināt, ka katalizators ar mazākām Pt daļiņām sniedza arī augstāku glicerīnskābes iznākumu.

Pavisam citi novērojumi, faktiski pretēji, tika izdarīti darbā [192], kur augstāko aktivitāti uzrādīja tieši lielāka izmēra daļiņas, bet smalkākās bija selektīvākas pēc glicerīnskābes. Glicerīna oksidēšana arī tika veikta bez bāzes pievienošanas uz oglekļa nanocaurulītēm uznesta Pt katalizatora klātienē. Kā jau tika minēts iepriekš 1.6.2.1. nodaļā, darbā [192] tika sintezēti 6 dažādi uz oglekļa nanocaurulītēm uznesti Pt katalizatori. Visi katalizatori tika pagatavoti identiskos apstākļos, mainot tikai Pt saturu no 2 līdz 8 wt%. Līdz ar Pt satura pieaugumu nēsējā, palielinājās vidējais Pt daļiņu izmērs no 1,5 līdz 2,9 nm. Rakstā [192] pētīto katalizatoru Pt daļiņas ir vēl smalkākas un pētītas šaurākā intervālā nekā tikko apskatītajos rakstos [189] un [188]. Salīdzinot TOF vērtības, darba [192] autori secināja, ka katalizatoru aktivitāte palielinās līdz ar Pt daļiņu pieaugumu, bet līdz maksimālajam Pt daļiņu vidējam izmēram 2,5 nm. Ar tālāku Pt daļiņu palielināšanos, TOF samazinājās. Balstoties uz citu autoru pētījumiem par ģeometrijas un virsmas elektronu īpašību ietekmi uz Pt daļiņu izmēru efektu elektrokatalīzē jeb skābekļa reducēšanas reakcijās, darba [192] autori mazāko Pt daļiņu zemo aktivitāti skaidro ar to, ka samazinoties Pt daļiņu izmēram, Pt daļiņu daudzums, kas lokalizējas uz agregātu virsotnēm un malām strauji pieaug [238]. Šādiem Pt atomiem piemīt zems koordinācijas skaitlis, kas spēj spēcīgi adsorbēt skābekli saturošus savienojumus [239,240]. Glicerīna oksidēšanā šāda īpašība reakcijas laikā var darboties kā inde, jo Pt atomi tiek bloķēti ar oksidēšanas produktiem, bloķētie Pt atomi reakcijā vairs nespēj piedalīties, kā rezultātā samazinās katalizatora aktivitāte. Darba [192] autori pat eksperimentāli pārbaudīja šo secinājumu, nosakot adsorbēto skābekli saturošu savienojumu klātbūtni uz 3wt%Pt/CNTs un 5wt%Pt/CNTs katalizatora virsmas pēc glicerīna oksidēšanas reakcijas, izmantojot termogravimetriskās analīzes metodi (TGA). Tika secināts, ka katalizators ar mazākām Pt daļiņām (3wt%Pt/CNTs) tiešām ir adsorbējis vairāk produktu, kas ir saskaņā ar iepriekš teikto. Daļiņu izmēra ietekme uz glicerīna oksidēšanas produktu selektivitāti rakstā [192] bija sekojoša – kā galvenie tika iegūti 3 produkti – glicerīnskābe, glicerīnaldehīds un dihidroksiacetons, bet to sadalījums, mainoties Pt daļiņu izmēram nesējā, atšķiras. Mazākās daļiņas bija selektīvākas pēc glicerīnskābes – 3wt%Pt/CNTs klātienē pie glicerīna konversijas 60 % tika sasniegta augstākā selektivitāte pēc glicerīnskābes (63 %). Pieaugot daļiņu izmēram, selektivitāte pēc glicerīnskābes samazinājās par aptuveni 30 %, bet apmēram par tik pat lielu procentu pieauga selektivitāte pēc glicerīnaldehīda – 8wt%Pt/CNTs katalizatora klātienē, kurš satur vislielākās Pt daļiņas, tika sasniegta augstākā selektivitāte pēc

glicerīnaldehīda – pie 60 % glicerīna konversijas tā bija 37 % (tajā pašā laikā glicerīnskābe selektivitāte tikai 33 %). Arī šāds Pt daļiņu izmēra efekts var būt vienkārši skaidrojams ar mazāko daļiņu spēju stiprāk adsorbēt glicerīna oksidēšanas produktus – dēļ tā, ka reakcijas sākumā izveidojies glicerīnaldehīds neatgriežas šķīdumā, bet paliek piesaistīts uz katalizatora virsmas, tas tiek tālāk oksidēts līdz glicerīnskābei un citiem blakusproduktiem (tartronskābe, glikolskābe) un selektivitāte pēc glicerīnaldehīda ir maza. Palielinoties Pt daļiņu izmēriem, katalizatora virsmas adsorbējošās īpašības pavājinās, kas sekmē izveidojušos glicerīnaldehīda drīzāku pārvietošanos šķīdumā, mazāku varbūtību tikt oksidētam tālāk un tā selektivitātes palielināšanos [192].

Darbā [35] tika pētīti uz oglekļa nitrīda uznesti Pt katalizatori (Pt/MCN), kuros Pt daļiņu vidējie izmēri bija līdzīgi kā darbā [192] (2,0 – 3,4 nm) un tika iegūti arī līdzīgi rezultāti. Respektīvi, samazinoties Pt daļiņu izmēram, glicerīna konversija pieauga no 38 līdz 68 %, selektivitāte pēc glicerīnaldehīda samazinājās, bet selektivitāte pēc glicerīnskābes šajā laikā pieauga (izņēmums Pt/MCN ar daļiņu izmēru 2,0 nm).

Var secināt, ka salīdzinoši katalizatori ar smalkākām Pt daļiņām (< 6 nm) ir aktīvāki glicerīna oksidēšanā nekā katalizatori ar lielākām daļiņām (>10 nm), turklāt eksistē Pt daļiņu izmēra diapazons (2 – 3 nm), kurā šīs daļiņas nodrošina visaugstāko katalizatora aktivitāti. Attiecībā uz selektivitāti neeksistē vienots secinājums. Pt daļiņu vidējā izmēra ietekme uz katalizatora selektivitāti atšķirīga dažādos rakstos un atkarīga no Pt daļiņu nesēja dabas, kā arī citiem katalizatora parametriem.

1.7. Katalizatoru sintēzes parametru ietekme uz Pt saturošu katalizatoru aktivitāti un selektivitāti

Nesēja un sekojoši katalizatora īpašības spēj ietekmēt ne tikai paša nesēja daba, bet arī tā pirmapstrāde katalizatora sintēzes laikā. Kā jau tika minēts pie jonu apmaiņas metodes, ogli saturošus nesējus vispirms apstrādā ar kādu no reaģentiem, uz nesēja virsmas izveidojas dažādas funkcionālās grupas. Šīs grupas var izmainīt nesēja elektronisko virsmas stāvokli, skābju/bāzu īpašības un Pt daļiņu dispersiju uz šī nesēja virsmas [241]. Ir aprakstīts, ka nesēja pirmapstrāde ar slāpekļskābi paaugstina tā virsmas hidrofilītāti, kas būtībā uzlabo virsmas slapināšanu un sekojoši nesēja un metāla prekursora mijiedarbību ūdens fāzē. Turklāt uz nesēja virsmas esošās skābekli saturošās grupas ievērojami ietekmē katalizatora katalītisko

aktivitāti un selektivitāti, paaugstinot reaģenta adsorbciju un produktu desorbciju no katalizatora virsmas.

Darbā [188], pagatavojot uz ogles uznestu Pt katalizatoru ar jonu apmaiņas metodi, komerciālās ogles aktivācijai tika izmantoti 2 dažādi reaģenti – slāpekļskābe un ūdeņraža peroksīds. Tika noskaidrots, ka apstrāde ar ūdeņraža peroksīdu ievērojami palielina ogles virsmas laukumu un porainību, kas tālāk labvēlīgi ietekmē uz šī nesēja uznesta Pt katalītiskās īpašības. Salīdzinoši pirmā apstrāde ar slāpekļskābi nebija veiksmīga un katalizators uzrādīja vāju aktivitāti [188]. Līdzīgi darbā [20] tika salīdzināts neapstrādāts un dažādi apstrādāts Pt/CNFs katalizators. Tika secināts, ka uz oglekļa šķiedrām, kas apstrādātas ar sēru saturošu reaģentu, izveidojušās platīna daļiņas ir aptuveni 4 reizes mazākas (1,5 nm) nekā uz tā katalizatora virsmas, kas apstrādāta ar slāpekļskābi (5,9 nm) un uz neapstrādāta katalizatora virsmas (6,5 nm). Lai arī visu katalizatoru selektivitātes bija ļoti līdzīgas un laikā nemainījās, ar sēra savienojumu apstrādātais katalizators uzrādīja daudz augstāku katalītisko aktivitāti, nekā abi pārējie katalizatori (attiecīgi 90 % glicerīna konversija pret pret 47 % un 30 %).

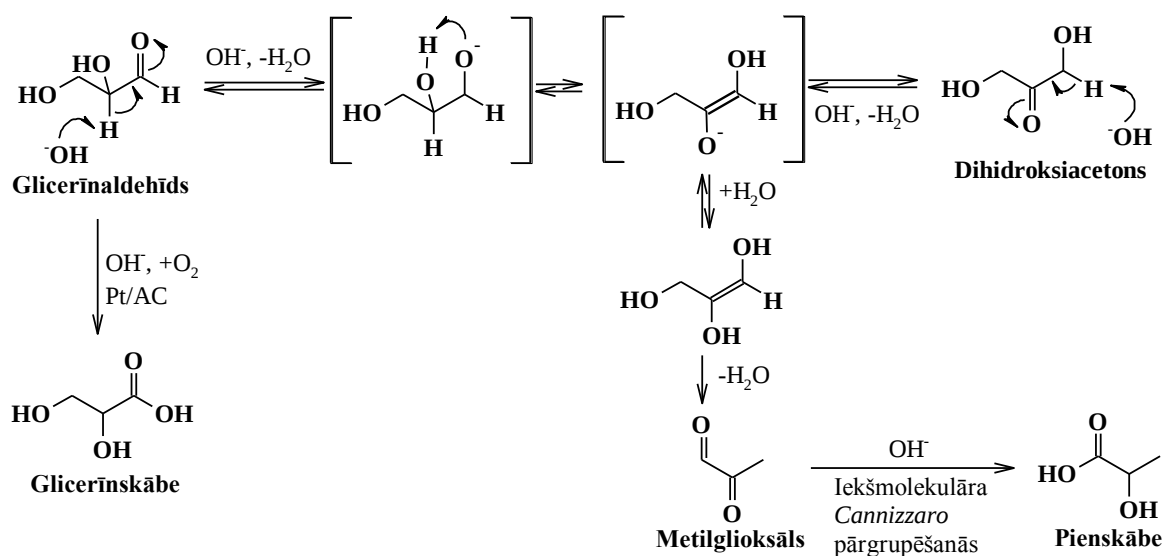
Sintezējot Pt saturošu katalizatoru uz MWNTs kā nesēja ar imobilizācijas metodes palīdzību, vienlaicīgi tika veikta nesēja virsmas dopēšana ar slāpekļa atomiem, radot jaunu Pt/N-MWNTs katalizatoru [10]. Autori secināja, ka slāpekļskābe, kurš ietverts MWNTs nesēja struktūrā, var izmainīt oglekļa matricas elektronisko struktūru, ziedojot savu elektronu metāliskā Pt daļiņām un pastiprinot mijiedarbību starp oglekli un platīnu. Šāda īpašība nesēju padara par labāku Pt daļiņu imobilizēšanai uz tā virsmas salīdzinājumā ar nedopēto MWNTs nesēju. Katalizatora dopēšanas rezultātā palielinājās katalizatora aktivitāte glicerīna oksidēšanas procesos – glicerīna konversija pieauga par 26 %; ietekme uz katalizatora selektivitāti nebija tik nozīmīga.

1.8. Glicerīna oksidēšanas apstākļu ietekme uz produktu iznākumu un selektivitāti

1.8.1. Glicerīna oksidēšana bāzes klātienē

Bāzes pievienošana ir būtiska glicerīna aktivēšanai, lai Pt saturošu katalizatoru klātienē paaugstinātu glicerīna konversiju [87,90,193]. Pievienojot bāzi glicerīna ūdens šķīdumam, vispirms notiek glicerīna pirmējās hidroksilgrupas deprotonēšana, kura pēc tam tiek ātri dehidrogenēta līdz glicerīnaldehīdam [84,125,242]. Iegūtais glicerīnaldehīds Pt katalizētā reakcijā savukārt strauji oksidējas tālāk, veidojot glicerīnskābi (1.10. att., 1. ceļš). Nesenākie pētījumi liecina, ka bāze veicina arī pēc pirmās glicerīna dehidrogenešanas stadijas

izveidojušos starpproduktu – tautomēru glicerīnaldehīda un dihidroksiacetona – dehidrogenēšanos ar vienlaicīgu iekšmolekulāru *Cannizzaro* pārgrupēšanos, kā rezultātā veidojas pienskābe (1.10. att. 3. ceļš) [85,243]. Līdz ar to katalizatora aktīvā metāla un bāzes sadarbība ir nozīmīga pienskābes ražošanai no glicerīna. Visbiežāk tomēr kā pamatprodukts bāziskos šķīdumos tiek iegūta glicerīnskābe. Darbā [134] tiek piedāvāts iespējamais glicerīnskābes un pienskābes veidošanās mehānisms no glicerīnaldehīda un dihidroksiacetona uz aktivētās ogles uznesta Pt katalizatora klātienē bāziskā šķīdumā (1.22. att.).



1.22. att. Iespējamais mehānisms glicerīnskābes un pienskābes iegūšanai no glicerīna starpproduktiem – glicerīnaldehīda un dihidroksiacetona – Pt/C klātienē bāziskā šķīdumā [134]

1.8.1.1. Izvēlētās bāzes ietekme

Parasti kā bāzi glicerīna oksidēšanas procesos izmanto NaOH, citas iespējas nemaz netiek apsvērtas, izņemot 2 rakstus [134,193]. Rakstā [193] autori salīdzinājuši glicerīna oksidēšanas procesu 6 dažādu bāzu (LiOH , NaOH , NaNO_3 , KOH , RbOH , CsOH) klātienē kā arī ūdens šķīdumā bez bāzes pievienošanas. Autori secināja, ka vienīgi NaOH klātienē tiek sasniegta augstākā glicerīna konversija un selektivitāte pēc glicerīnskābes. Interesanti bija tas, ka arī NaNO_3 klātienē notika sekmīga glicerīna oksidēšana līdz C_3 un C_2 produktiem, bet augstākā selektivitāte tika sasniegta pēc skābeņskābes (85 %), savukārt KOH klātienē tika iegūta visaugstākā selektivitāte pēc glicerīnskābes (87 %); diemžēl glicerīna konversija abu šo bāzu klātienē bija zemāka nekā NaOH klātienē pie identiskiem oksidēšanas apstākļiem

($c_0(\text{glicerīns}) = 0,6 \text{ mol/l}$, $n(\text{bāze})/n(\text{glicerīns}) = 1 \text{ mol/mol}$, $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 500 \text{ mol/mol}$, $P(\text{O}_2) = 3 \text{ atm}$, $60 \text{ }^\circ\text{C}$, oksidēšanas laiks 3 h).

Raksta [134] autori arī veikuši glicerīna oksidēšanu uz ogles uznesta platīna katalizatora klātienē, bet kā bāzes izmantojuši 4 dažādus metālu hidroksīdus – NaOH, LiOH, KOH un $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Veicot reakciju pie citiem oksidēšanas nosacījumiem, kas ir labvēlīgāki reakcijas ceļa novirzīšanai pienskābes rašanās virzienā (3. ceļš, 1.10. att.) (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,6 \text{ mol/l}$, $n(\text{NaOH})/n(\text{glicerīns}) = 2 \text{ mol/mol}$ ($\text{Ba}(\text{OH})_2$ gadījumā 1 mol/mol), $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 2400 \text{ mol/mol}$, $P(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$, $90 \text{ }^\circ\text{C}$, oksidēšanas laiks 6 h), tika novērots, ka visu sārmu metālu hidroksīdu klātienē glicerīna konversija ir aptuveni vienāda (60 – 63 %), taču sārmzemju hidroksīda $\text{Ba}(\text{OH})_2$ klātienē Pt/C katalizators uzrādīja viszemāko glicerīna konversiju (42 %). Autori norāda, ka izmantotie 3 sārmu metālu hidroksīdi ātrāk disociē ūdenī un to joni straujāk pāriet reakcijas šķīdumā nekā $\text{Ba}(\text{OH})_2$ joni, tādējādi nodrošinot hidroksīdjonus, kas veicina oksidēšanas procesa norisi. Turklāt autori uzskata, ka $\text{Ba}(\text{OH})_2$ klātie nevarētu veicināt nevēlamo pienskābes sadalīšanās procesu par C_1 un C_2 produktiem. Pienskābes selektivitāte attiecīgi samazinājās rindā $\text{LiOH} > \text{KOH} > \text{NaOH} > \text{Ba}(\text{OH})_2$ no 60 līdz 25 %. Sārmu metālu hidroksīdi tika atzīti par labāko izvēli, salīdzinot ar sārmzemju metālu hidroksīdiem selektīvai pienskābes iegūšanai no glicerīna [134].

1.8.1.2. $n(\text{NaOH})/n(\text{glicerīns})$ attiecības ietekme

Darbos [134] un [193] autori veikuši arī NaOH sākuma koncentrācijas ietekmi. Darbā [193], mainot NaOH/glicerīns molāro attiecību no 0 līdz 2 (jeb paaugstinot NaOH koncentrāciju šķīdumā), pārējiem oksidēšanas apstākļiem paliekot nemainīgiem, var novērot, ka glicerīna konversija ievērojami pieaug (no 27 līdz 63 %), bet tikai līdz NaOH/glicerīns molārai attiecībai 1 mol/mol. Ar tālāku molārās attiecības palielināšanu no 1 līdz 2 mol/mol, glicerīna konversija samazinās no 63 līdz 56 %. Līdzīgu NaOH sākuma koncentrācijas ietekmi var novērot uz selektivitāti pēc glicerīnskābes – selektivitāte pieaug no 28 līdz 74 % līdz tiek sasniegta tā pati NaOH/glicerīns robežattiecība 1 mol/mol, pēc kuras selektivitāte pēc glicerīnskābes sāk samazināties ar turpmāku NaOH koncentrācijas pieaugumu.

Arī darbā [134] sasniegti analogiski rezultāti, bet attiecībā pret pienskābes selektivitāti, izmantojot LiOH kā bāzi. Mainot LiOH/glicerīns molāro attiecību no 1 līdz 2 mol/mol, tika konstatēts, ka glicerīna konversija un pienskābes selektivitāte pieaug līdz tiek sasniegta

LiOH/glicerīns robežattiecība 1,5 mol/mol. Autori skaidro, ka pie zemas bāzes koncentrācijas jeb mazas LiOH/glicerīns molārās attiecības reakcijas produkti bija gandrīz skābi, kas liecina par to, ka pievienotais bāzes daudzums nebija pietiekams, lai palīdzētu uzsākt glicerīna dehidrogenēšanas reakciju un tālāk katalizētu *Cannizzaro* pārgrupēšanos. Bāzes nepietiekamība spētu apspiest gan glicerīna konversiju, gan pienskābes selektivitāti. Kad tika pievienots vairāk bāzes, glicerīna dehidrogenešanās process līdz glicerīnaldehīda un dihidroksiacetona starpproduktiem norit straujāk, vienlaikus tiek veicināta arī bāzes katalizētā pārgrupēšanās, veidojoties pienskābei. Tad, kad LiOH/glicerīna molārā attiecība pārsniedza 1,5 mol/mol, glicerīna konversija ievērojami samazinājās. To darba [134] autori skaidro ar masas pārneses ātruma un skābekļa šķīdības samazinājumu, ko savukārt varēja izsaukt reakcijas šķīduma paaugstinātais bāziskums un viskozitāte [244,245]. LiOH koncentrācijas pieauguma dēļ skābekļa difūzija un šķīdība strauji krīt, tādējādi dehidrogenešana uz Pt/C katalizatora virsmas var tikt ietekmēta, rezultējoties ar mazāku glicerīna konversiju. Savukārt samazināto pienskābes selektivitāti pie LiOH/glicerīns molārās attiecības, kas lielāka par 1,5 mol/mol, autori attiecina uz to, ka papildus bāze var atvieglot glicerīna konversiju par glicerīnaldehīdu, kas Pt/C klātienē dehidrogenējas un veido glicerīnskābi.

1.8.2. Glicerīna oksidēšana bez bāzes pievienošanas

Pateicoties sākotnējai pirmējās hidroksilgrupas deprotonēšanai, bāzes klātienē glicerīna konversija reakcijas sākumā strauji pieaug. Aprēķinot TOF vērtības pie 10 % glicerīna konversijas, darba [189] autori noskaidroja, ka bāziskā šķīdumā TOF ir 3 reizes lielāks nekā šķīdumā bez bāzes pievienošanas. Līdz ar to bāziskos šķīdumos var iegūt augstu glicerīna konversiju īsā laikā, kamēr šķīdumā bez bāzes pievienošanas glicerīna konversija lēni pieaug visā oksidēšanas laikā. Tomēr bāzu izmantošanai glicerīna oksidēšanas pētījumos ir atsevišķi trūkumi. Bāziskā vidē izteiktāka ir C-C saites šķelšanās un C₁ produktu veidošanās. C-C saites šķelšanos veicina H₂O₂, kas var veidoties bāziskos šķīdumos [189]. Oksidējot glicerīnu NaOH klātienē, patiesībā tiek iegūtas nevis vēlamās skābes, bet šo skābju nātrija sāļi, turklāt pēc reakcijas šķīdumā saglabājas bāzes pārpalikums, līdz ar to ir nepieciešama papildus paskābināšana, lai neitralizētu lieko bāzi un izdalītu skābes no to sāļiem [136,179,189]. Šis pasākums rada liekus izdevumus. Glicerīna oksidēšana ūdens šķīdumos bez bāzes pievienošanas noved tieši pie skābju veidošanās, tāpēc šāda veida glicerīna oksidēšana kļūst arvien populārāka.

Glicerīna heterogēnas oksidēšanas pirmsākumos, oksidējot glicerīnu šķīdumos bez bāzes pievienošanas uznesto monometālisko Pt katalizatoru klātienē, lielā daudzumā veidojās nevēlamie C_1 produkti – CO_2 , skudrskābe un formaldehīds [193], tomēr vēlāk tika atklāts, ka sekmīga glicerīna oksidēšana līdz glicerīnskābei šķīdumos bez bāzes pievienošanas var tikt veikta, izmantojot uznestos katalizatorus ar smalkām Pt daļiņām ($d_{Pt} < 7$ nm) [11,37,188], kā arī promotējot Pt saturošus katalizatorus ar Au piedevām un uznesot tos uz H-mordenīta vai MgO [36,183]. Reakcijas sākumā (pie glicerīna konversijas 10 %) var novērot glicerīnaldehīda kā oksidēšanas produkta īpatsvaru (57 – 78 % selektivitāte), taču, pagarinot oksidēšanas laiku, tas tiek oksidēts tālāk līdz glicerīnskābei [186,215]. Augstākais iznākums pēc glicerīnskābes, kāds tika sasniegts, oksidējot glicerīnu šķīdumā bez bāzes pievienošanas, bija 81 % pie pilnīgas glicerīna konversijas Au-Pt/H-mordenīts katalizatora klātienē [36].

Interesanti, ka jau pirmsākumos tika atklāts, ka šķīdumos bez bāzes pievienošanas Bi piedeva sekmē dihidroksiacetona veidošanos, jo uz Pt-Bi nanodaļiņu virsmas glicerīna otrējās hidroksilgrupas oksidēšanās ir izteiktāka nekā pirmējās hidroksilgrupas oksidēšanās kā rezultātā reakcijas līdzsvars tiek novirzīts pa 2. ceļu (skat. 1.10. att.) [24,92,120,202,246]. Tomēr augsta selektivitāte pēc dihidroksiacetona tiek sasniegta tikai pašā reakcijas sākumā un tā strauji samazinās līdz ar glicerīna konversijas pieaugumu, jo Pt-Bi katalizatori sekmē arī tālāku dihidroksiacetona oksidēšanu līdz citiem produktiem. Plašāk glicerīna oksidēšana šķīdumos bez bāzes pievienošanas ar Bi promotētu Pt saturošu katalizatoru klātienē tika apskatīta 1.5.4.1. apakšnodaļā.

1.8.3. $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt})$ attiecības ietekme

Saskaņā ar literatūras datiem, pētnieki savus glicerīna oksidēšanas eksperimentus parasti veikuši ar vienu un to pašu $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt})$ molāro attiecību, kas atkarībā no darba mainās robežās no 100 līdz 3500 mol/mol. Jo lielāka ir attiecība jo mazāk katalizatora ir ievadīts reakcijā. Biežāk sastopamās attiecības ir 445 [11,37,136,189,190,202], 500 [18,24,36,181,182,193] un 1000 mol/mol [2,31,180,183]. Cītreiz autori neko nekomentē par izvēlēto molāro attiecību, bet daži autori izvēli pamato ar iepriekšējiem pētījumiem, kur noskaidrojuši optimālo $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt})$ attiecību konkrēti viņu oksidēšanas metodei.

Glicerīna oksidēšana, izmantojot dažādas $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt})$ attiecības, veikta tikai dažos darbos un tajos visos līdz ar attiecības pieaugumu konversija samazinās, taču ietekme uz selektivitāti var būt atšķirīga. Piemēram, darba [193] autori veikuši glicerīna oksidēšanu ar 100 un 500 mol/mol attiecību. Oksidējot glicerīnu bāziskos apstākļos 5wt%Pt/C katalizatora

klātienē 60 °C temperatūrā 3 stundas, salīdzinoši lielāka glicerīna konversija tika sasniegta ar mazāko attiecību (88 % pie attiecības 100 mol/mol un 63 % pie attiecības 500 mol/mol), taču selektivitāte pēc glicerīnskābes bija par 20 % augstāka pie lielākās $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt})$ attiecības. Citā darbā [20], oksidējot glicerīnu 5wt%/S-CNFs katalizatora klātienē bez bāzes pievienošanas un mainot $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt})$ attiecību no 440 – 3520 mol/mol, glicerīna konversija tāpat samazinājās līdz ar attiecības palielināšanos (no 65 līdz 16 %); tajā pašā laikā oksidēšanas produktu sadalījums palika nemainīgs un selektivitāte pēc glicerīnskābes saglabājās ap 80 %.

Parasti $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt})$ attiecība tiek regulēta ievadot vairāk vai mazāk katalizatora reakcijas tilpumā, taču darbā [87] mainīta glicerīna sākuma koncentrācija, katalizatora Au-Pt/CeO₂ masu atstājot nemainīgu. Palielinot glicerīna sākuma koncentrāciju no 0,17 līdz 0,6 mol/l, $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt})$ attiecība attiecīgi palielinājās no 680 līdz 2720 mol/mol. Salīdzinot oksidēšanas rezultātus pēc pus stundas, autori secināja, ka konversija samazinās līdz ar molārās attiecības pieaugumu, bet selektivitāte pēc pienskābes, kas ir pamatprodukts šādas oksidēšanas metodes gadījumā, arī praktiski paliek nemainīga (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,17 \text{ mol/l}$, $n(\text{NaOH})/n(\text{glicerīns}) = 4 \text{ mol/mol}$, $P(\text{O}_2) = 5 \text{ atm}$, 100 °C, oksidēšanas laiks no 0,5 līdz 2 h).

1.8.4. Skābekļa spiediena ietekme

Vairākus gadus atpakaļ uzskatīja, ka uznesto platīnu saturošo katalizatoru gadījumā liels molekulārā skābekļa spiediens nav vēlams (skat. 1.5. nodaļu), jo tad katalizatora virsma pāroksidējas un saindējas ar skābekli saturošiem Pt savienojumiem. Rezultātā Pt saturošais katalizators kļūst neaktīvs, tāpēc glicerīna oksidēšanu ieteica veikt atmosfēras spiedienā [2,10,11,20,85,192,194,195]. Neskatoties uz to, dažos pētījumos sekmīgi tika veikti eksperimenti arī autoklāvā pie 3 atm skābekļa spiediena [18,19,24,31,36,182,183,185]. Mūsdienās vairākos darbos var novērot glicerīna oksidēšanas eksperimentus pat pie 5 atm spiediena [1,6,199]. Salīdzinoši zeltu saturošus katalizatorus lieto līdz 10 atm augstam skābekļa spiedienam [123,187,247]. Literatūrā var atrast 3 dažāda tipa reaktorus, kuros veic glicerīna katalītisku oksidēšanu ar molekulāro skābekli Pt katalizatoru klātienē – autoklāvi [10,20,87,175,176,185], barbotāžas tipa reaktori [37,188,189,192,193,202] un nepārtrauktas darbības (caurteces) reaktori [201,220,248]. Lielākoties tiek izmantoti barbotāžas tipa reaktori ar skābekļa plūsmu 150 ml/min pie skābekļa spiediena 1 atm vai autoklāvi, kur glicerīna oksidēšanu veic 3 atm skābekļa spiedienā. Savstarpēji salīdzinot dažādu autoru datus, kur

līdzīgi uznestie Pt katalizatori līdzīgos apstākļos izmantoti glicerīna oksidēšanas procesos ar molekulāro skābekli, var secināt, ka autoklāvos pie paaugstināta skābekļa spiediena glicerīna oksidēšanas ātrums, salīdzinot ar citām iekārtām, ir lielāks.

Sistemātiski skābekļa spiediena ietekmes pētījumi uz glicerīna oksidēšanas rezultātiem, izmantojot autoklāvu, veikti tikai vienā darbā. Optimizējot pienskābes iegūšanu Au-Pt/CeO₂ katalizatora klātienē, skābekļa spiediens tika mainīts robežās no 0 līdz 5 atm [87]. Palielinot spiedienu, glicerīna oksidēšana noritēja ievērojami ātrāk – oksidējot pie atmosfēras spiediena glicerīna konversija pēc 3 stundām bija tikai 10 %, bet, paaugstinot spiedienu, konversija laikā pakāpeniski pieauga un pie 5 atm spiediena pēc pus stundas tā jau sasniedza 99 %. Vienlaicīgi selektivitāte pēc pienskābes mainījās maz un bija robežās no 74 – 80 % (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,17 \text{ mol/l}$, $n(\text{NaOH})/n(\text{glicerīns}) = 4 \text{ mol/mol}$, $n(\text{glicerīns})/n(\text{Au-Pt}) = 680 \text{ mol/mol}$, $P(\text{O}_2) = 5 \text{ atm}$, $100 \text{ }^\circ\text{C}$). Lai arī autori gaidīja, ka skābekļa spiediena paaugstināšana sekmēs nevēlamā reakcijas ceļa norisi – glicerīnaldehīda oksidēšanos līdz glicerīnskābei, tādējādi paaugstinot glicerīnskābes selektivitāti un samazinot pienskābes selektivitāti, eksperimentāli tas netika novērots.

1.8.5. Temperatūras ietekme

Glicerīna oksidēšanas pētījumos parasti izmanto tādas temperatūras, kurās nenoris intensīva ūdens iztvaikošana – sākot no istabas temperatūras līdz 80 °C [2,24,194], biežāk reakcijas veicot 60 °C [1,19,31,37,192,195,199] temperatūrā. Ir atsevišķi darbi, kur, oksidējot autoklāvā, izmantota 90 un 100 °C temperatūra [6,85,87].

Visos apskatītajos rakstos, kuros pētīta glicerīna oksidēšanas temperatūras ietekme, ir novērots, ka glicerīna konversija pieaug līdz ar temperatūras palielināšanu, taču ietekme uz selektivitāti ir neviennozīmīga [20,38,87]. Darbā [20], paaugstinot temperatūru no 25 līdz 80 °C (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 1 \text{ mol/l}$, $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 445 \text{ mol/mol}$, $P(\text{O}_2) = 4 \text{ atm}$, oksidēšanas laiks 6 h), glicerīna konversija Pt/CNFs klātienē strauji palielinājās no 14 līdz 78 %. Tajā pašā laikā selektivitāte pēc pamatproduktiem – glicerīnskābes un dihidroksiacetona – nedaudz kritās, ko skaidroja ar C-C saites šķelšanos pie paaugstinātas temperatūras, ņemot vērā, ka glikolskābes selektivitāte pieauga. Oksidējot citos apstākļos ($c_0(\text{glicerīns}) = 0,17 \text{ mol/l}$, $n(\text{NaOH})/n(\text{glicerīns}) = 4 \text{ mol/mol}$, $n(\text{glicerīns})/n(\text{Au-Pt}) = 680 \text{ mol/mol}$, $P(\text{O}_2) = 5 \text{ atm}$) bimetaliskā Au-Pt/CeO₂ katalizatora klātienē darbā [87], palielinot oksidēšanas temperatūru no 60 līdz 100 °C, glicerīna konversija pieauga no 56 līdz 99 %. Šajā

darbā līdz ar glicerīna konversiju pieauga arī selektivitāte pēc pamatprodukta (pienskābes) un C-C saites pastiprināta šķelšanās netika novērota.

1.8.6. Glicerīna tīrības pakāpe

Glicerīns, ko iegūst biodīzeļdegvielas ražošanas procesā jeb jēlglicerīns, nav tīrs. Tas satur metanolu, ūdeni, neorganiskos sāļus (katalizatora pārpalikumi), brīvās taukskābes, neizreagējušos mono-, di- un triglicerīdus, metilesterus un vēl citas organiskās vielas atšķirīgos daudzumos atkarībā no biodīzeļdegvielas ieguves procesa. Lielākajai daļai nozaru, kas nodarbojas ar tālāku glicerīna izmantošanu, nepieciešams īpaši tīrs glicerīns, kura attīrīšana ir sarežģīta un dārga [41,63,190,236]. Lai arī literatūrā ir publicēts daudz rakstu par glicerīna izmantošanu dažādu ķīmisku savienojumu ražošanā, tikai neliela daļa no visiem glicerīna pētījumiem ir nonākusi līdz pielietojumam rūpniecībā [6,30] un lielākoties tas ir dēļ glicerīna attīrīšanas izmaksām. Līdz ar to neattīrīta glicerīna izmantošana un izmaksu samazināšana dažādos procesos kļūst arvien saistošāka.

Jēlglicerīna izmantošana glicerīna oksidēšanai šķidrajā fāzē varētu sniegt vairākus ekonomiskus un videi draudzīgus labumus, piemēram, pirmkārt, neizreagējušais sārms, kas tika lietots biodīzeļdegvielas ražošanā un saglabājās kā piesārņojums neattīrītajā glicerīnā, var būt noderīgs tālākam glicerīna oksidēšanas procesam līdz citiem vērtīgiem savienojumiem, jo vairumā gadījumu sārms vienāla tiek pievienots; otrkārt, neattīrot glicerīnu un to tālāk uzreiz oksidējot, var samazināt kopējo attīrīšanas etapu skaitu un līdz ar to izmaksas, jo attīrīšana tiek veikta tikai pēc glicerīna oksidēšanas [1,189]. Diemžēl vairumā zinātnisko rakstu pētīta ir tieši attīrīta glicerīna konversija vērtīgajās skābēs, līdz ar to nav paredzama piemaisījumu ietekme. Literatūrā var atrast atsevišķus rakstus, kuros ir pētīta neattīrīta vai daļēji attīrīta glicerīna oksidēšana [1,6].

Darbā [6] autori salīdzinājuši attīrīta un neattīrīta glicerīna, kas paņemts no lielas biodīzeļa ražotnes, oksidēšanu 0,95wt%Pt/Al₂O₃ katalizatora klātienē. Oksidējot tīru glicerīnu, tika sasniegta daudz augstāka glicerīna konversija – pēc 2 h oksidēšanas tīra glicerīna konversija bija jau 70 %, kamēr neattīrīta glicerīna konversija – 15 %. Glicerīnskābe kā pamatprodukts tika iegūta abos gadījumos, tomēr arī tās selektivitāte bija augstāka tīra glicerīna oksidēšanas gadījumā, kur tā laikā samazinājās no 75 līdz 65 %. Oksidējot neattīrītu glicerīnu, selektivitāte pēc glicerīnskābes laikā svārstījās no 58 līdz 63 %, turklāt lielā daudzumā veidojās skudrskābe, kuras selektivitāte bija robežās no 30 līdz 38 %. Skudrskābes lielo īpatsvaru skaidro ar metanola klātbūtni neattīrīta glicerīna frakcijā, kur metanola saturs

bija 29 wt% un tā konversija skudrskābē bija jau sagaidāma. Kā arī vēl daļa skudrskābes veidojas C-C saites šķelšanās rezultātā glicerīna oksidēšanas procesā, ko apstiprina 11 % selektivitāte pēc skudrskābes tīra glicerīna oksidēšanas gadījumā [6].

Pievienojot tīram glicerīnam atsevišķas piedevas (nātrija sulfātu, metanolu, tioglikolskābi jeb merkaptotētiķskābi un organiskās vielas, kas pamatā sastāv no dažādu taukskābju atvasinājumiem), darbos [1] un [6] veikta vairāku konkrētu glicerīna piesārņojumu ietekmes izpēte. Vienīgā piedeva, kas spēja uzlabot glicerīna konversiju, bija metanols. Pēc 2 h reakcijas metanola klātienē glicerīna konversija bija par 15 % augstāka nekā tīra glicerīna konversija (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$, $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 2464 \text{ mol/mol}$, $P(\text{O}_2) = 5 \text{ atm}$, $60 \text{ }^\circ\text{C}$) [6]. Metanola efektu saista ar skābekļa šķīdības palielināšanos metanola-ūdens fāzē salīdzinājumam ar ūdeni. Pārējās piedevas nedaudz vai stipri samazināja glicerīna konversiju, bet taukskābju atvasinājumu klātbūtnes iespaidā, glicerīna konversija noslīdēja vēl zemāk par neattīrīta glicerīna konversiju, kam par iemeslu min šo atvasinājumu neatgriezenisku adsorbciju uz $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizatora virsmas un bloķētu glicerīna pieeju katalizatora aktīvajiem centriem [1,6]. Taču, salīdzinot selektivitātes pie 10 % glicerīna konversijas, varēja novērot, ka metanola klātiešana dramatiski samazināja selektivitāti pēc glicerīnskābes, kamēr pārējo piedevu pievienošana selektivitāti praktiski nemainīja un saglabāja 75 – 72 % robežās. Metanola klātienē no 11 līdz 38 % pieauga selektivitāte pēc skudrskābes, kas bija par iemeslu glicerīnskābes selektivitātes kritumam no 76 līdz 48 %.

Darbos [1] un [6] ir apskatīta jēlglicerīna oksidēšanas iespējamība Pt saturošu katalizatoru klātienē, bet nav pētīta izveidojušos reakcijas maisījuma attīrīšana no piemaisījumiem un glicerīna oksidēšanas produktu izdalīšana. Līdz ar to nevar salīdzināt, kurš no procesiem ir ekonomiskāks – glicerīna attīrīšana, sekojoša oksidēšana un iegūto produktu izdalīšana vai jēlglicerīna oksidēšana ar sekojošu produktu izdalīšanu. Līdz šim literatūrā produktu analīzei un sadalīšanai izmanto tikai hromatogrāfisko metodi. Nav veikti speciāli pētījumi par glicerīna oksidēšanas produktu izdalīšanu, meklējot ekonomiskāko un tehniski pieejamāko metodi katra produkta izdalīšanai no maisījuma tīrā veidā.

* * *

No literatūras apskata var secināt, ka heterogēni katalītiskā glicerīna oksidēšana ar molekulāro skābekli, izmantojot uznestos Pt katalizatorus ir viena no perspektīvākajām glicerīna utilizēšanas metodēm. Oksidējot glicerīnu, var iegūt daudz vērtīgu savienojumu. Salīdzinot ar citām glicerīna oksidēšanas metodēm, glicerīna oksidēšana ar molekulāro skābekli Pt saturošo katalizatoru klātienē ir videi draudzīgāka – tā noris ūdens šķīdumos, zemā temperatūrā, zemā spiedienā, var tikt realizēta arī bez sārma klātienē, katalizatori var tikt reģenerēti un lietoti atkārtoti. Metode ir arī efektīvāka, jo rezultējas ar augstākajiem glicerīnskābes, pienskābes un dihidroksiacetona iznākumiem. Tā kā glicerīna oksidēšanas laikā tiek iegūts daudz dažādu savienojumu maisījums, ļoti aktuāli ir pētījumi tieši selektīvai viena produkta iegūšanai. Daudz ir pētījumu par zeltu saturošo katalizatoru izmantošanu glicerīna oksidēšanas procesos. Atsevišķos pētījumos ir noteikts, ka platīnu saturošie katalizatori ir selektīvāki par zelta katalizatoriem un var būt izmantoti ne tikai bāziskā šķīdumā, bet arī šķīdumā bez bāzes pievienošanas. Diemžēl pietrūkst sistemātisku pētījumu par dažādu parametru ietekmi uz uznesto Pt katalizatoru aktivitāti un selektivitāti, jo sevišķi maz ir glicerīna oksidēšanas apstākļu ietekmes pētījumu. Tāpēc šī promocijas darba mērķis bija izpētīt jaunu Pt saturošu katalizatoru aktivitāti un selektivitāti glicerīna oksidēšanas procesos ar molekulāro skābekli, kā arī noteikt katalizatoru parametru, katalizatoru sintēzes parametru un glicerīna oksidēšanas apstākļu ietekmi uz katalizatoru aktivitāti un reakcijas produktu sadalījumu.

2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

2.1. Izmantotie reaģenti

Glicerīns ($\geq 98\%$, *Fluka*), analītiski tīrs NaOH (*reagent grade*, *Sigma-Aldrich*), tehniskais skābeklis ($98\% \text{ O}_2$, pārējais – slāpekļis un inertās gāzes, *AGA*). Katalizatori: 0,6–4,8wt%Pt/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{np})$; 0,6wt%Pt/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{gran})$; 2,5–4,8wt%Pt/ Lu_2O_3 ; 1,2–4,8wt%Pt/ $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$; 1,2–4,8wt%Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 1,2–4,8wt%Pt/Ceol; 0,6–4,8wt%Pt/ Y_2O_3 ; 0,6–4,8wt%Pt/ SiO_2 ; 1,2–4,8wt%Pt/C; 4,8wt%Pt/Grafīts; 2,4–4,8wt%Pt/ Fe_3O_4 ; 0,6–4,8wt%Pt/ CeO_2 ; 71,0wt%Pt/ Fe_2O_3 ; 5,8wt%PtFe; 1,2–2,4wt%Pt/SG; 4,8wt%Pt/ $\text{TiO}_2(\text{np})$; 4,8wt%Pt/ $\text{TiO}_2(\text{nš})$; 4,8wt%Pt/ $\text{AlO}(\text{OH})$; 2,4wt%Pt–2,4wt%Pd/C; 2,4wt%Pt–2,4wt%Pd/ SiO_2 ; 0,6–2,4wt%Pt–0,6–2,4wt%Pd/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{np})$; 5,0wt%NiO/ CeO_2 ; 4,8wt% $\text{CoO}_x/\text{CeO}_2$; 0,6–4,6wt%Pt–0,6–4,8wt% $\text{CoO}_x/\text{CeO}_2$; 1,2–4,8wt%Pt–1,2–5,0wt%NiO/ CeO_2 (*Neorganiskās Ķīmijas Institūts*).

Standartvielas glicerīna oksidēšanas produktu analīzei: DL – glicerīnaldehīds ($\geq 95\%$, *Sigma-Aldrich*), dl-glicerīnskābes kalcija sāļa hidratāts ($\geq 99\%$, *Fluka*), ketomalonskābes nātrija sāļa monohidrāts ($\geq 98\%$, *Fluka*), β -hidroksipirovīnogskābes hidratāts ($\geq 97\%$, *Fluka*), 1,3-dihidroksiacetona dimērs (tīrs, *Fluka*), kalcija pirovīnogskābes sāls (bezūdens, 97% , *Alfa Aesar*), glikolskābe ($\geq 99\%$, *Acros organics*), glioksālskābe ($\geq 98\%$, *Acros organics*), tartronskābe ($\geq 98\%$, *Alfa Aesar*), skābeņskābes standarts (IC, 1.000 g/L ; *Fluka*), litija laktāts ($\geq 97\%$; *Fluka*), acetāta standarts (IC, 1.000 g/L ; *Fluka*), formiāta standarts (IC, 1.000 g/L ; *Fluka*). Eluenta pagatavošanai izmantota trifluoretiķskābe (LC/MS, *Fisher Scientific*). Ūdens šķīdumu pagatavošanai izmantots iekārtā *Millipore Direct-Q® 3 UV* attīrīts ūdens ($R \approx 18 \text{ M}\Omega/\text{cm}$).

2.2. Glicerīna oksidēšanas metodika

2.2.1. Oksidēšanas apstākļi

Veicot glicerīna oksidēšanas eksperimentus, tika variēti sekojoši procesa parametri:

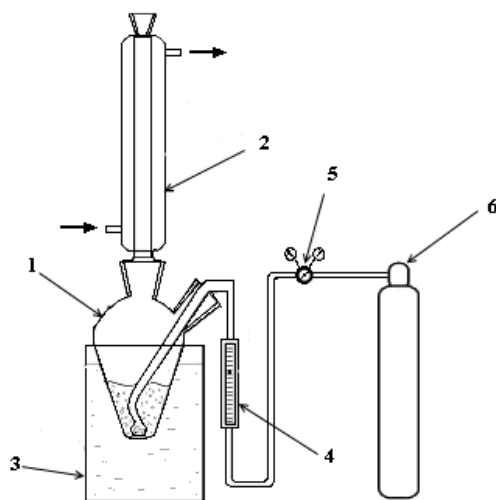
- glicerīna un platīna molārā attiecība $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 300 - 10\,000 \text{ mol/mol}$;
- nātrija hidroksīda sākuma koncentrācija $c_0(\text{NaOH}) = 0 - 1,5 \text{ mol/l}$;
- skābekļa spiediens $0,2 - 10 \text{ atm}$;
- temperatūra $40 - 70 \text{ }^\circ\text{C}$.

Oksidēšanas procesos tika izmantota konstanta glicerīna sākuma koncentrācija 0,3 mol/l, kā arī tika pārbaudīta katalizatoru sintēzes parametru ietekme uz glicerīna oksidēšanu.

Glicerīna oksidēšanas eksperimenti tika veikti barbotāžas tipa iekārtā un autoklāvā. Visi eksperimenti vienādos oksidēšanas apstākļos tika atkārtoti 3 reizes un promocijas darbā visi atainotie rezultāti ir vidējie no 3 eksperimentos iegūtajiem rezultātiem. Eksperimenta kļūda ir robežās no 3 – 5 %.

2.2.2. Oksidēšanas metodika barbotāžas tipa iekārtā

Summārais reaktora tilpums ir 50 ml, oksidāta kopējais tilpums ir 15 ml (iekārtas shēmu skat. 2.1. att.). Oksidēšanas eksperimentu veic sekojoši: termostātēšanas laikā (10 min) reaktorā ievada nepieciešamo sausa katalizatora daudzumu, destilēta ūdens un glicerīna ūdens šķīduma noteiktu tilpumu. Ieslēdz skābekļa padevi reaktorā un pievieno nepieciešamo NaOH šķīduma tilpumu. Oksidēšanas process sākas nātrija hidroksīda pievienošanas brīdī. Skābekļa plūsmas ātrums ir 300 ml/min. Lai noteiktu reakcijas produktu koncentrāciju, ik pēc 120 – 240 minūtēm tiek ņemti paraugi. Pēc oksidācijas maisījumu filtrē un analizē ar HPLC metodi.



2.1. att. Barbotāžas iekārtas shēma

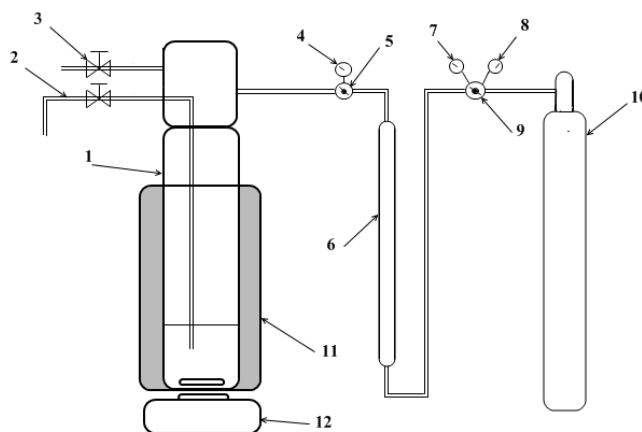
1 - reaktors, 2 - atces dzesinātājs, 3 - termostats, 4 - gāzes plūsmas mērītājs,
5 - reduktors, 6 - skābekļa balons

Oksidēšanas piemērs barbotāžas tipa reaktorā. Oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$; $c_0(\text{NaOH}) = 0,7 \text{ mol/l}$; $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 300 \text{ mol/mol}$; $P(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$; $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Termostātēšanas laikā (10 min) reaktorā ievada 0,0585 g sausa 4,8wt%Pt/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{np})$ katalizatora, 11,77 ml destilēta ūdens, kā arī 1,13 ml 3,99 mol/l glicerīna ūdens šķīduma.

Ieslēdz skābekļa padevi reaktorā un pievieno 2,10 ml 5,00 mol/l nātrija hidroksīda ūdens šķīduma. Oksidēšanas process sākas nātrija hidroksīda pievienošanas brīdī.

2.2.3. Oksidēšanas metodika autoklāvā (ROTH, Model II)

Autoklāvs ir savienots ar gāzes bireti. Summārais reaktora tilpums ir 200 ml, oksidāta kopējais tilpums – 30 ml (iekārtas shēmu skat. 2.2. att.). Oksidēšanas eksperimentu veic sekojoši: reaktorā ievada destilētā ūdens, glicerīna ūdens šķīduma un NaOH ūdens šķīduma noteiktus tilpumus. Reaktoru ar reaģentiem un gāzes bireti izpūš un piepilda ar skābekli un termostatē 30 minūtes. Pēc termostatēšanas reaktorā ieber aprēķināto sausa katalizatora daudzumu, sistēmā iestāda nepieciešamo skābekļa spiedienu un ieslēdz magnētisko maisītāju. Maisītāja griešanās ātrums ir 1100 apgr./min. Oksidēšana sākas pēc magnētiskā maisītāja ieslēgšanas. Lai noteiktu reakcijas produktu koncentrāciju, paraugi tiek ņemti pēc 45, 90, 180 un 240 min.



2.2. att. Autoklāva iekārtas shēma

1 – autoklāvs, 2 – paraugu ņēmējs, 3 – gāzes izlaišanas krāns, 4, 7, 8 – manometri, 5, 9 – reduktori, 6 – gāzes birete, 10 – skābekļa balons, 11 – termostats, 12 – magnētiskais maisītājs

Oksidēšanas piemērs autoklāvā. Oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$; $c_0(\text{NaOH}) = 1,5 \text{ mol/l}$; $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 300 \text{ mol/mol}$; $P(\text{O}_2) = 6 \text{ atm}$, 60°C . Reaktorā ievada 18,00 ml destilētā ūdens, 3,00 ml 3,0 mol/l glicerīna ūdens šķīduma un 9,00 ml 5,0 mol/l NaOH šķīduma. Reaktoru ar reaģentiem un gāzes bireti izpūš un piepilda ar skābekli un termostatē 30 minūtes. Pēc termostatēšanas reaktorā ieber 0,117 g sausa 4,8wt%Pt/Lu₂O₃

katalizatora, iestāda sistēmā skābekļa spiedienu $P(O_2) = 6 \text{ atm}$ un ieslēdz magnētisko maisītāju. Oksidēšana sākas pēc magnētiskā maisītāja ieslēgšanas.

2.3. Reakcijas produktu analīze

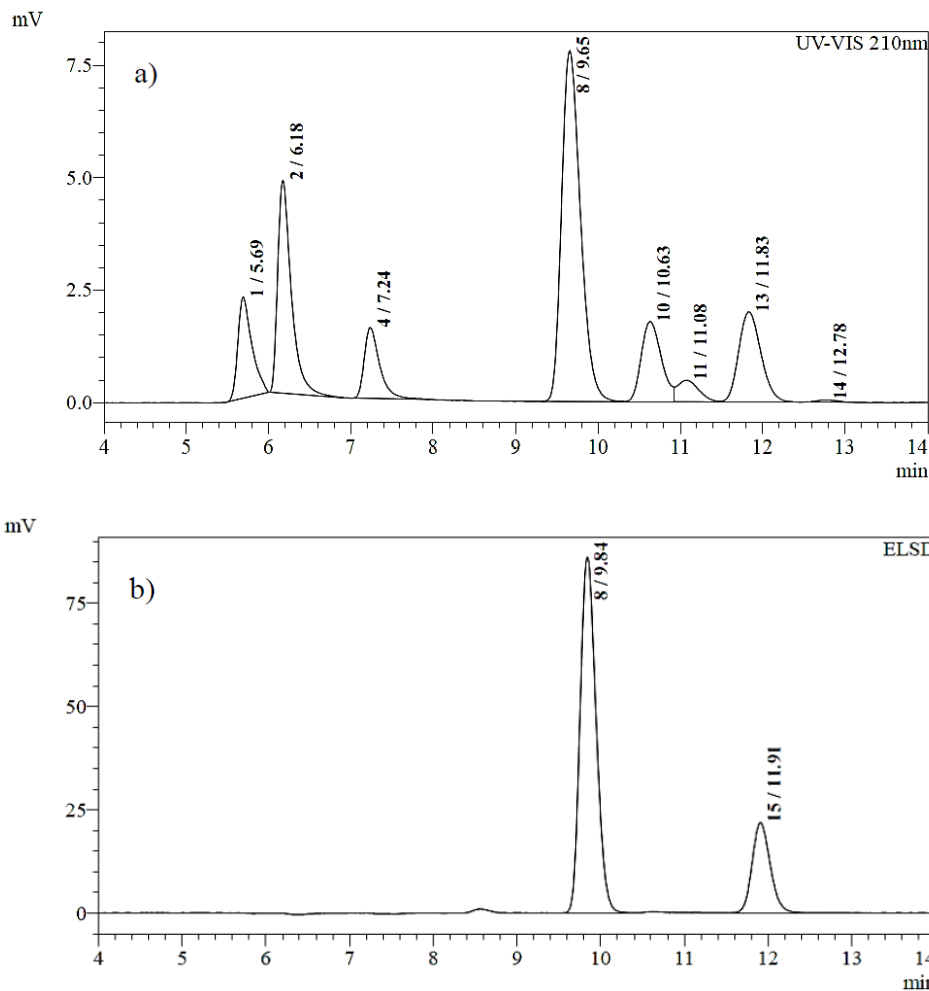
Glicerīna un tā oksidēšanas produktu noteikšanai oksidātā tika izmantota augsti efektīvās šķidrumu hromatogrāfijas (HPLC) metode. Tika lietots *SHIMADZU Nexera* hromatogrāfs ar jonapmaiņas kolonnu *WATERS IC-PAC Ion-Exclusion 50 A*, $7 \mu\text{m}$ ($300 \times 7,8 \text{ mm}$). Produktu identificēšanai un kvantitatīvai noteikšanai tika izmantots UV-VIS detektors *SHIMADZU SPD-20A* pie viļņa garuma 210 nm un 40°C , bet glicerīna koncentrācijas noteikšanai paraugā tika lietots ELSD (gaismas izkliedes) detektors *ELSD-LTII* pie 30°C un 350 kPa . Kā eluentu izmantoja $0,045 \text{ tilpum\%}$ trifluoretiķskābi. Inžektorā ievadāmais atšķaidīta parauga tilpums bija $20 \mu\text{L}$. Analīzes laiks bija 20 minūtes, kolonnas temperatūra 75°C , eluenta plūsmas ātrums $0,70 \text{ mL/min}$. Visi glicerīna oksidēšanas produktu hromatogrāfiskās analīzes dati tika apstrādāti ar programmnodrošinājuma *LabSolutions* palīdzību.

2.3.1. Oksidāta sastāva noteikšana

Lai iegūtu informāciju par oksidēšanas reakcijas gaitu, dažādās reakcijas stadijās no reakcijas maisījuma tika ņemts paraugs, kuram tika noteikts oksidāta kvalitatīvais un kvantitatīvais saturs. Ņemto oksidāta paraugu hromatogrāfijas analīzei sagatavoja šādi: ar filtra palīdzību tika atdalīts paraugā esošais katalizators, $20 \mu\text{L}$ filtrāta tika atšķaidīti 75 reizes ar eluentu, rūpīgi sajaucot. Pēc šādas metodes sagatavotam paraugam tika veikta analīze ar HPLC metodi.

Parauga hromatogrammās produktu identifikācija tika veikta, ņemot vērā standartvielu aiztures laikus. Produkta kvantitatīvai noteikšanai tika izmantota vielas koncentrācija, kas aprēķināta atbilstoši pīķa laukumam parauga hromatogrammā, ņemot vērā standartvielas kalibrēšanas grafiku.

Oksidāta hromatogrammas piemērs, analizējot ar UV un ELSD detektoru, parādīts 2.3. attēlā.



2.3. att. Oksidāta hromatogrammas a) UV un b) ELSD detektoros
Hidroksīdijoni (**1**), skābeņskābe (**2**), tartronskābe (**4**), glicerīnskābe (**8**), glikolskābe (**10**),
pienskābe (**11**), skudrskābe (**13**), etiķskābe (**14**), glicerīns (**15**)

Produktu iznākums P_i (mol%) tika aprēķināts pēc šāda vienādojuma:

$$P_i = \frac{c_i}{c_0(\text{glicerīns})} \cdot 100\% \quad (2.1)$$

kur c_i – glicerīna oksidēšanas produkta molārā koncentrācija oksidāta paraugā pēc hromatografiskās analīzes datiem, mol/l;

$c_0(\text{glicerīns})$ – glicerīna molārā koncentrācija reakcijas sākumā, mol/l

Produkta selektivitāte S_i (mol%) tika aprēķināta šādi:

$$S_i = \frac{P_i}{\sum P_i} \cdot 100\% \quad (2.2)$$

kur P_i – viena produkta iznākums, mol%;

$\sum P_i$ – visu produktu iznākumu summa.

Glicerīna konversija (mol%) tika aprēķināta, izmantojot šādu vienādojumu:

$$\text{Glicerīna konversija} = \frac{c_0(\text{glicerīns}) - c(\text{glicerīns})}{c_0(\text{glicerīns})} \cdot 100\% \quad (2.3)$$

kur $c(\text{glicerīns})$ – ar HPLC noteiktā glicerīna molārā koncentrācija paraugā, mol/l.

Vienkāršības labad tāpat kā zinātniskajā literatūrā arī šajā promocijas darbā, raksturojot glicerīna oksidēšanā iegūto glicerīna konversiju un produktu selektivitātes, mol% vietā tiek lietoti %.

2.4. Katalizatoru aktivitātes novērtēšana pēc TOF vērtībām

Heterogēnā katalīze katalizatoru raksturošanai izmanto dažādus parametrus. Viens no svarīgākajiem ir TOF lielums jeb katalizatora apgriezienu skaits (*turnover frequency*), kurš raksturo heterogēnā katalizatora aktivitāti. Šajā darbā glicerīna konversija un katalizatoru TOF lielums tiks izmantots katalizatoru aktivitātes novērtēšanai. TOF raksturo glicerīna daudzumu, kas pārvēršas par produktiem uz vienas platīna daudzuma vienības laika vienībā. Tas nozīmē – jo lielāka TOF vērtība, jo aktīvāks ir katalizators. TOF lielumu aprēķina pēc formulas:

$$TOF = \frac{n_{sāk} - n_{not}}{n_M \cdot \tau_{reakc}} \quad (2.4)$$

kur TOF – katalizatora apgriezienu skaits, h^{-1} ;

$n_{sāk}$ – sākotnējais glicerīna daudzums, mol;

n_{not} – ar HPLC metodi noteiktais atlikušais glicerīna daudzums, mol;

n_M – kopējais katalizatora sastāvā esošā aktīvā metāla daudzums, mol;

τ_{reakc} – reakcijas laiks, h.

Promocijas darbā TOF lielumi tika aprēķināti pie $\tau_{reakc} = 0,75$ h (45 min).

2.5. Platīna uznesto katalizatoru ekstrakcijas-pirolītiskā sintēzes metode

Visi promocijas darbā izmantotie katalizatori sintezēti RTU Neorganiskās ķīmijas institūtā (NĶI), izmantojot ekstrakcijas-pirolītisko metodi (EPM). Iegūto katalizatoru parametrus arī noteica RTU NĶI līdzstrādnieki. EPM būtība ir metālu ekstrakcija no to neorganisko sāļu ūdens šķīdumiem, kas notiek jonapmaiņas reakcijas rezultātā ar virsmaktīvo vielu, kas izšķīdināta organiskā šķīdinātājā. Iegūto šķīdumu termiskā apstrāde ar mērķi nodalīt

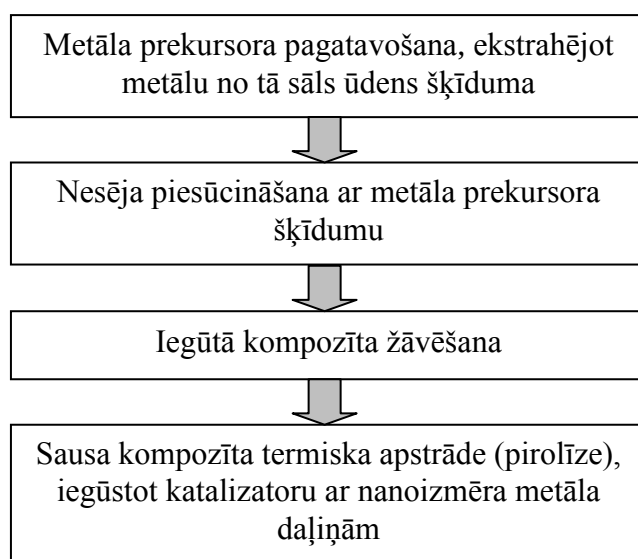
lieko ekstrahētāju sekmē homogēnu pastu izveidi, kuru pirolīzes rezultātā iegūst metālu un to oksīdu nanopulverus, atkarībā no procesa norises apstākļiem. Metode ir interesanta ar to, ka ļauj iegūt produktus dažādā formā – pastu, pulveru vai plēvīšu veidā, kam piemīt plašs īpašību klāsts. Metodes priekšrocība – kā izejmateriālus var izmantot ne tikai vielas ar augstu tīrības pakāpi, bet arī otrreizējās izejvielas (ekstrakcijas stadijā notiek izejvielu attīrīšana no piemaisījumiem). Metode nodrošina starp- un galaproduktu homogenitāti, neprasa dārgu aparāturu un ļauj iegūt sīkdispersus metālu vai metālu oksīdu pulverus. Līdz ar to metode ir perspektīva uznesto katalizatoru ar nanoizmēru metālu daļiņu iegūšanai.

Katalizatoru sintēzes laikā tika variēti sekojoši parametri:

- a) platīna saturs katalizatorā: 0,6 – 71,0 wt% no katalizatora masas;
- b) katalizatora nesēja materiāls: Al_2O_3 – nanopulveris, kas iegūts plazmā; $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{gran})$ – granulas, kuras ir iegūtas no alumīnija oksīda nanopulvera; $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ – nanopulveris, kas iegūts plazmā; $\text{AlO}(\text{OH})$ – nanopulveris (bemīts, PURAL SB); $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – nanopulveris, kas iegūts, apdedzinot komerciālo bemītu; Y_2O_3 – nanopulveris, kas iegūts plazmā; Fe_2O_3 – nanopulveris, kas iegūts ar ekstrakcijas-pirolītisko metodi; $\text{TiO}_2(\text{np})$ – nanopulveris, kas iegūts ar ekstrakcijas-pirolītisko metodi; $\text{TiO}_2(\text{nš})$ – nanošķiedras, kas sintezētas izmantojot mikroviļņu metodi; Lu_2O_3 – nanopulveris; Ceol – ceolīts (klinoptilolīts $(\text{Na}, \text{K})_4\text{Ca}(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72})$ ar vidējo granulu izmēru 1 μm); C – aktivētā ogle; Grafīts; SiO_2 - nanopulveris (Aerosil), SG – porainais stikls (iegūts Sanktpeterburgā, daļiņu izmērs ir mazāks par 63 μm) ($\text{AlO}(\text{OH})$, Lu_2O_3 , Ceol, C, Grafīts, SiO_2 , SG – komerciālie).
- c) katalizatora prekursora koncentrācija: 0,016 – 0,4 mol/l (prekursors – $[(\text{C}_8\text{H}_{17})\text{NH}]_2\text{PtCl}_6$ šķīdums toluolā);
- d) nesēja piesūcināšanas ar prekursoru laiks: 5 – 180 min;
- e) katalizatora žāvēšanas temperatūra: 12 – 110 °C;
- f) katalizatora žāvēšanas laiks: 3 – 120 min;
- g) katalizatora pirolīzes temperatūra: 300 – 700 °C;
- h) katalizatora pirolīzes laiks: 5 – 120 min.

Katalizatora sintēzes procedūra shematiski attēlota 2.4. att. un tā sākas ar organiskā prekursora iegūšanu ar šķīduma ekstrakcijas metodes palīdzību. Lai iegūtu platīnu saturošu organisku prekursoru ar šķīdumu ekstrakcijas metodes palīdzību, izmanto trioktilamīna $((\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N})$ šķīdumu toluolā. $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}$ ir trešējais amīns, kas vāji šķīst ūdenī un ļoti šķīst

organiskos šķīdinātājos. Trioktilamīna šķīdumam toluolā pievieno 0,5 mol/l platīna hlorūdeņražskābes H_2PtCl_6 šķīdumu 2 mol/l sālskābē. Pēc 3 minūšu ilgas maisīšanas organisko fāzi atdala no neorganiskās un filtrē. Organiskā prekursora šķīdumā ekstrakcijas laikā veidojas platīna savienojums $[(\text{C}_8\text{H}_{17})\text{NH}]_2\text{PtCl}_6$. Prekursora iegūšanai nav nepieciešamas augstas tīrības klases izejvielas, ekstrakcijas stadijā notiek platīna attīrīšana no piemaisījumiem. Iegūtajam katalizatora organiskajam prekursoram pievieno nesēju. Pēc nesēja piesūcināšanas ar prekursoru iegūto maisījumu žāvē 3 – 120 min 12 – 110 °C temperatūrā. Platīna reducēšanai nav vajadzīgi ķīmiskie reducētāji: platīnu reducē, apstrādājot sauso nesēja maisījumu ar prekursoru ar pirolīzes palīdzību 300 – 700 °C temperatūrā 5 – 120 minūšu laikā pie atmosfēras spiediena. Pēc pirolītiskās reducēšanas iegūst tīru katalizatoru, nav nepieciešama katalizatora papildus attīrīšana no piemaisījumiem. Iegūst uznestus platīna katalizatorus ar nanoizmēra platīna daļiņām.



2.4. att. Katalizatoru sintēzes shematisks attēlojums, izmantojot EPM

2.5.1. Monometāliskā 2,4wt%Pt/ α - Al_2O_3 (np) katalizatora sintēzes piemērs

1) *Katalizatora prekursora pagatavošana.* Katalizatora prekursora pagatavošana. 48,25 ml 1 mol/l trioktilamīna šķīdumam toluolā pievieno 38,7 ml 0,5 mol/l platīna hlorūdeņražskābes H_2PtCl_6 šķīduma 2 mol/l sālskābē. Pēc 3 minūšu ilgas maisījuma ekstrakcijas organisko fāzi atdala no neorganiskās un filtrē caur papīra filtru. Organiskā prekursora šķīdumā ekstrakcijas laikā veidojas platīna savienojums $[(\text{C}_8\text{H}_{17})\text{NH}]_2\text{PtCl}_6$. Prekursora iznākums ir 48,25 ml, prekursora koncentrācija – 0,4 mol/l (pēc platīna).

2) *2,4wt%Pt/ α -Al₂O₃(np) katalizatora sintēze.* 1,0 g α -Al₂O₃(np) pulvera pievieno 0,32 ml prekursora šķīduma (prekursora koncentrācija 0,4 mol/l). Iegūto sistēmu maisa līdz nesēja piesūcināšanai ar prekursoru un žāvē 5 min 80 – 98 °C temperatūrā. Pēc žāvēšanas sauso maisījumu uzkarsē līdz 400 °C ar ātrumu 10 grad./min un pirolizē 400 °C temperatūrā 5 minūtes pie atmosfēras spiediena. Iegūst tīru 2,5%Pt/Al₂O₃(n) katalizatoru ar $d_{kr}(\text{Pt}) = 16$ nm. Katalizatora 2,4%Pt/ α -Al₂O₃(np) iznākums ir 1,0 g.

2.5.2. Bimetāliskā 2,4wt%Pt-2,4wt%Pd/ α -Al₂O₃(np) katalizatora sintēzes piemērs

1) *Pallādijsaturošā prekursora pagatavošana.* 50 ml 1 mol/l trioktilamīna šķīdumam toluolā pievieno 20 ml 1,0 mol/l (pēc pallādija) tetrahlorpallādijskābes H₂PdCl₄ šķīdumu 2 mol/l sāļsskābē. Pēc maisījuma kratīšanas 5 minūšu laikā organisko fāzi atdala no neorganiskās un filtrē caur papīra filtru. Organiskā prekursora šķīduma kratīšanas laikā veidojas pallādija savienojums [(C₈H₁₇)NH]₂PdCl₄. Prekursora iznākums ir 50 ml, prekursora koncentrācija ir 0,4 mol/l (pēc pallādija).

2) *Platīnsaturošā prekursora pagatavošana.* Skat. 2.4.1. nodaļas 2) punktu.

3) *2,4wt%Pt-2,4wt%Pd/ α -Al₂O₃(np) katalizatora sintēze.* 1,0 g α -Al₂O₃ pulvera pievieno 0,32 ml platīna un 0,59 ml pallādija prekursoru šķīdumu maisījumu (katra prekursora koncentrācija 0,4 mol/l). Iegūto sistēmu maisa 180 min līdz pilnīgai nesēja piesūcināšanai ar prekursoriem un žāvē 180 min 15 °C temperatūrā. Pēc žāvēšanas sauso maisījumu uzkarsē līdz 300 °C ar ātrumu 10 grad/min un pirolizē 5 minūtes pie atmosfēras spiediena. Iegūst 2,4wt%Pt-2,4wt%Pd/ α -Al₂O₃(np) katalizatoru, kura īpatnējās virsmas laukums $S_{kat} = 46$ m²/g, pallādija un platīna kristalītu izmēri $d_{kr}(\text{Pt-Pd}) = 25 - 30$ nm. Katalizatora 2,4wt%Pt-2,4wt%Pd/ α -Al₂O₃(np) iznākums ir 1,0 g.

2.5.3. Uznestā 4,8wt%Pt/TiO₂(nš) katalizatora sintēzes piemērs

1) *Katalizatora nesēja sintēze.* TiO₂ nanošķiedras no anatāza nanopulvera sintezē, izmantojot mikroviļņu metodi. Noteiktu daudzumu TiO₂ anatāza nanopulvera disperģē 700 ml 10 mol/l KOH šķīduma istabas temperatūrā. Šo šķīdumu iepilda mikroviļņu rezervuārā, kas pagatavots no teflona. Apstrāde ar mikroviļņiem tiek aizvadīta pie 330 °C 40 minūtes, izmantojot Anton Paar Masterwave BTR mikroviļņu sistēmu. Apstrādes laikā šķīdums tiek maisīts ar ātrumu 700 apgr./min. Iegūtajam šķīdumam ļauj atdzist līdz istabas temperatūrai un TiO₂ nogulsnēm nosēsties. Kad nogulsnes nosēdušās, KOH šķīdumu dekantē no rezervuāra. Iegūto TiO₂ suspensiju atšķaida ar lielu daudzumu dejonizēta ūdens, lai samazinātu sārna

koncentrāciju. Mazgāšana un dekantēšana tiek atkārtota vairākas reizes. Lai panāktu TiO_2 suspensijas pH 7, beigās tiek pievienots neliels daudzums 1 mol/l HCl. Iegūto šķīdumu filtrē. TiO_2 daļiņas mazgā ar dejonizētu ūdeni un 96 % etilspirtu. Nogulsnes žāvē 24 stundas 110 °C temperatūrā.

2) *4,8wt%Pt/NF-TiO₂ katalizatora sintēze.* 2,0 g TiO_2 nanošķiedru pulveri šķīdina 100 ml etilspirta ultraskaņas vannā 1 stundu. Iegūto suspensiju karsē līdz 60 °C un maisa 10 minūtes. Lai iegūtu vides pH 5, pievieno NH_4OH . Iegūtajai TiO_2 nanošķiedru suspensijai pievieno virsmas aktīvas vielas – heksadeciltrimetilamonija bromīda – 1,5 wt% šķīdumu etanolā, suspensiju maisa. pH pielāgo uz 7 un pievieno 20 ml 0,48 % (pēc Pt) $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, suspensiju maisa 10 minūtes. Pievieno formaldehīda 10 wt% šķīdumu kā reducētāju, iegūto maisījumu turpina maisīt 1 stundu pie 55 – 60 °C. Kad suspensija atdzisusi līdz istabas temperatūrai, to filtrē un nogulsnes mazgā ar dejonizētu ūdeni un etilspirtu. Ar platīnu pārklātās nanošķiedras žāvē 12 stundas pie 80 °C un pirolizē gaisa klātbūtnē pie 500 °C 2 stundas. Iegūst 4,8wt%Pt/ TiO_2 (nš) katalizatoru.

2.5.4. Ar NiO promotētā 4,8wt%Pt-5,0wt%NiO/CeO₂(300) sintēzes piemērs

1) *Niķeli saturoša prekursora pagatavošana*

50 ml 1mol/l $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ šķīdumam pievienoja 50 ml kapronskābes ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$). Iegūtajam maisījumam pa porcijām pievieno 1 mol/l NaOH šķīdumu (kopējais tilpums 100 ml). Kad ekstrakcija pabeigta, ūdens fāzi atdala, bet palikušo organisko fāzi vairākkārtīgi mazgā ar 1 mol/l $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ūdens šķīdumu. Pēc pēdējās mazgājamā šķīduma porcijas atdalīšanas organisko fāzi filtrē. Iegūst niķeļa (II) kapronāta šķīdumu kapronskābē ar niķeļa koncentrāciju $c(\text{Ni(II)}) = 0,78 \text{ mol/l}$.

2) *NiO uznešana uz nesēja*

Niķeļa kapronāta šķīdumu atšķaida ar etanolu līdz nepieciešamajai koncentrācijai ($c(\text{Ni(II)}) = 0,23 \text{ mol/l}$). 1,0 g nesēja (komerciālais CeO_2 nanopulveris) piesūcināšanai izmanto 3 ml pagatavotā šķīduma. Iegūto nesēju žāvē istabas temperatūrā 2 stundas un pēc tam pirolizē pie 300 °C 30 minūtes. Iegūst 5,0wt%NiO/CeO₂(300) kompozītu.

3) *Platīnu saturoša prekursora pagatavošana*

50 ml 1 mol/l trioktilamīna šķīdumam toluolā pievieno 20 ml 1,0 mol/l platīna hlorūdeņražskābes H_2PtCl_6 šķīduma 2 mol/l sālsskābē. Pēc 5 minūšu ilgas maisījuma ekstrakcijas organisko fāzi atdala no neorganiskās un filtrē. Prekursora iznākums ir 50 ml, prekursora koncentrācija ir 0,13 mol/l.

4) 4,8wt%Pt-5,0wt%NiO/CeO₂ katalizatora sintēze

2,0 g kompozīta 5,0wt%NiO/CeO₂ nanopulvera pievieno 0.25 mL prekursora šķīdumu. Iegūto sistēmu maisa līdz nesēja piesūcināšanai ar prekursoru un žāvē 5 min 80 – 90 °C temperatūrā. Pēc žāvēšanas sauso maisījumu pirolizē gaisā 300 °C temperatūrā 5 minūtes. Iegūst tīru 4,8wt%Pt-5,0wt%NiO/CeO₂(300) katalizatoru.

2.6. Katalizatoru parametru noteikšanas metodes

2.6.1. Katalizatora rentgenogrāfiskā fāžu analīze (XRD)

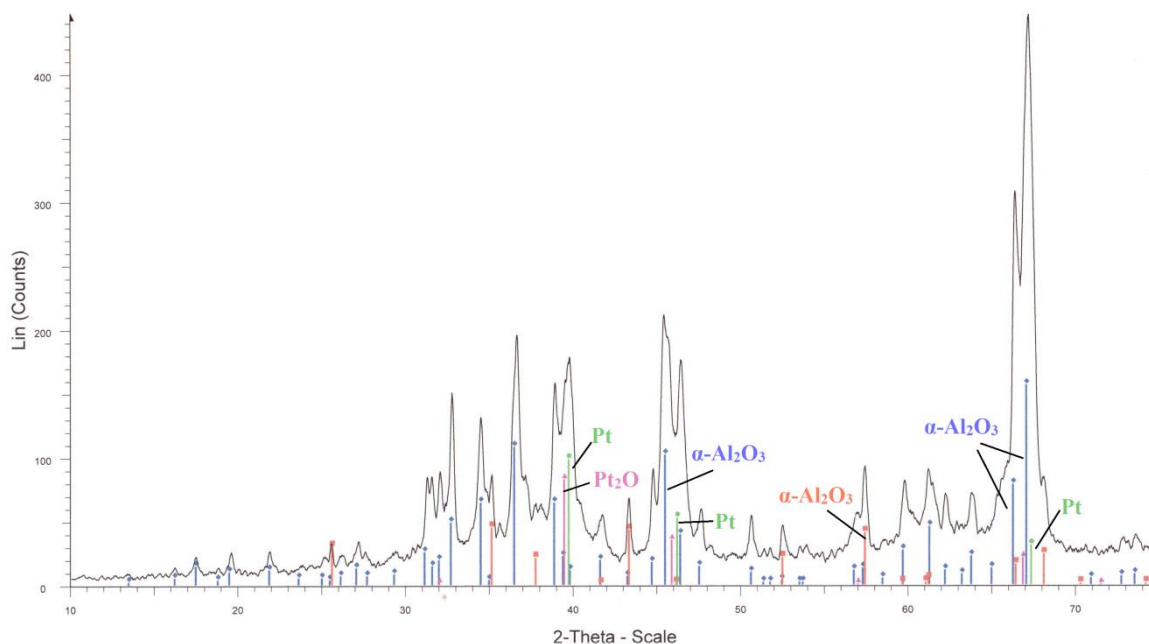
Heterogēnu katalizatoru rentgenogrāfiskā fāžu analīze veikta ar difraktometra *D – 8 Advanced (Bruker)* palīdzību.

Difraktometra darbības režīms ir sekojošs:

- lampas anods: CuK , 1,5418,
- K_β filtrs – 0,02 mm bieza Ni folija;
- rentgenstarojuma reģistrēšanai izmanto scintilācijas detektoru.
- spraugas: diverģences – 1,00; pretizkliedes – 1,00; detektora – 0,60 mm;
- anodspriegums – 40 kV;
- anodstrāva – 40 mA;
- solis – 0,02°;
- skaitīšanas laiks uz soli – 1 s;
- dati apstrādāti pēc programmas DIFFRAC^{plus} BASIC Evaluation Package (EVA) Release 13 (2007)

Rentgendifraktogrammas uzņemtas no 10 līdz 75° pēc 2θ skalas.

Katalizatora fāžu sastāva identifikācija tika veikta pēc starptautiskā difraktometrisko merījumu centra kartotēkas (International Center for Diffraction Data). Iegūtā 2,4wt%Pt/α-Al₂O₃(np) katalizatora rentgendifraktogrammas piemērs parādīts 2.5. attēlā.



2.5. att. 2,4wt%Pt/α-Al₂O₃(np) katalizatora rentgendifraktogrammas piemērs

Platīna kristalītu izmērus ($d_{kr}(Pt)$) katalizatorā nosaka pēc difrakcijas maksimuma, par pamatu ņemot Šerrera vienādojumu [61]:

$$B = \frac{K \cdot \lambda}{L \cdot \cos\theta} \quad (2.5)$$

kur B ir līnijas pusplatums, kas noteikts grādos pēc 2θ skalas un izteikts radiānos;

K – konstante ≈ 1 ;

L – kristalītu vidējais diametrs;

$\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ (CuK $_{\alpha}$ rentgenstarojuma viļņa garums)

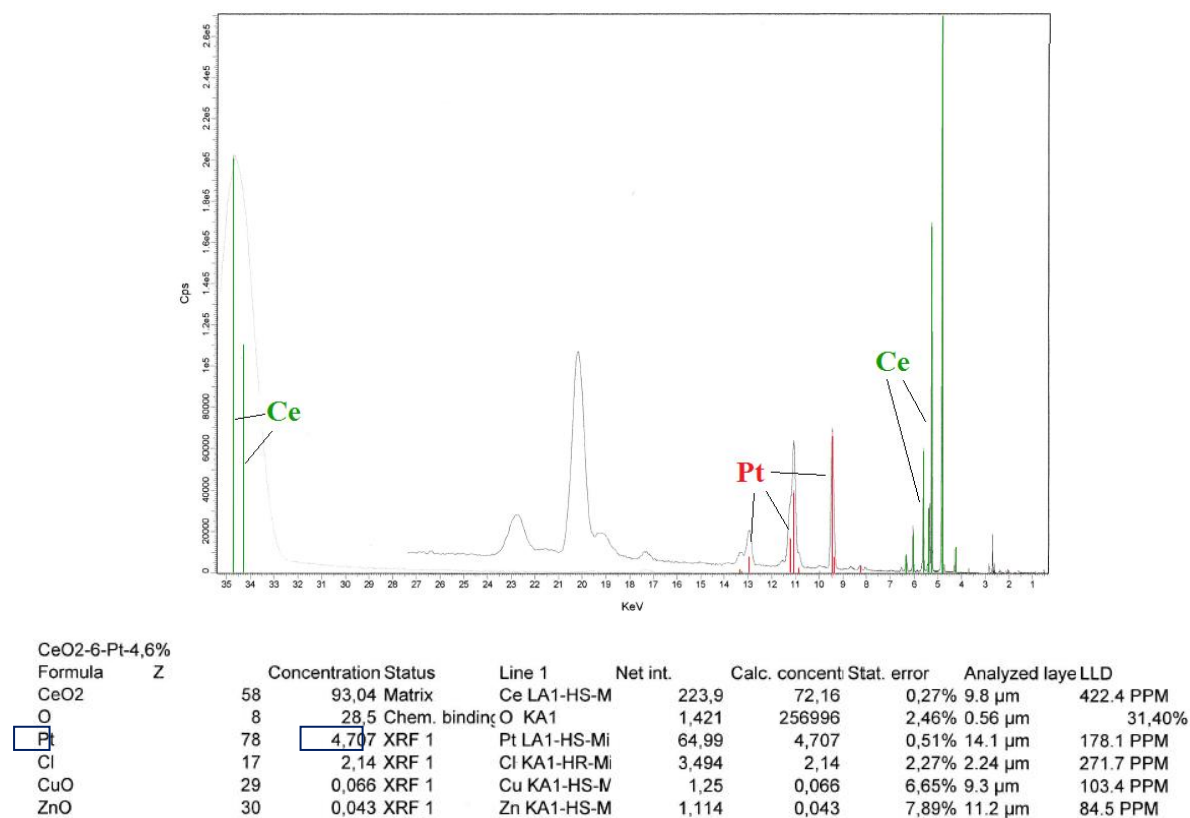
2.6.2. Katalizatora analīze ar rentgenfluorescences spektrometriju (XRF)

Ar rentgenfluorescences metodes palīdzību ir veikta jauno sintezēto katalizatoru elementanalīze, lai noteiktu aktīvā metāla (Pt) vai bimetālisko katalizatoru gadījumā divu aktīvo metālu (Pt-Pd un Pt-Au) saturu katalizatorā, kā arī konstatētu citu elementu piemaisījumus. Katalizatoru XRF pētījumi veikti, izmantojot spektrometru *S4 PIONEER* (Bruker). Spektrometra darbības režīms ir sekojošs:

- Rh starojums;
- U – mainīgs;
- I – mainīgs;

- Darba jauda – 4 kW;
- Spektrometra vadības un datu apstrādes programma SPECTRA^{plus} (Version 1.7)

Iegūtā 4,6wt%Pt/CeO₂ katalizatora XRF spektra piemērs ar attiecīgajiem elementanalīzes datiem dots 2.6. att.



2.6. att. 4,6wt%Pt/CeO₂ katalizatora XRF spektrs un attiecīgie elementanalīzes dati

2.6.3. Katalizatora īpatnējās virsmas noteikšana

Īpatnējo virsmu nosaka hromatogrāfiski ar termiskās adsorbcijas-desorbcijas metodes palīdzību, izmantojot gāzu hromatogrāfu *HROM-3*, mērot argona daudzumu piesātināta monomolekulārā adsorbcijas slāņa veidošanai uz parauga virsmas. Mērījumi notiek šķidrā slāpekļa vārīšanās temperatūrā (–196 °C). Adsorbētā argona tilpumu aprēķina saskaņā ar Brunauera S. – Emmet P.H. – Teller E. (saīsināti BET) metodi.

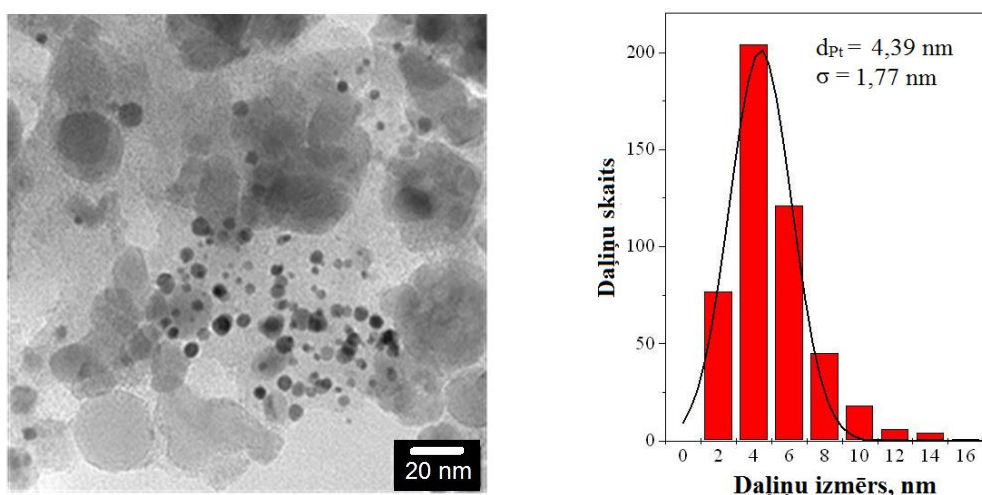
2.6.4. Katalizatora daļiņu izmēru raksturošana, izmantojot TEM metodi

TEM mērījumi tika veikti ar transmisijas elektronu mikroskopu *JOEL JEM 2100* pie 200 kV paātrinošā sprieguma un ar palielinājumu 40000 – 200000 reizes. Platīna daļiņu izmēru sadalījuma histogrammas tika iegūtas saskaitot vismaz 200 daļiņas no iegūtajiem attēliem, un vidējais daļiņu diametrs (d_{Pt}) tika aprēķināts izmantojot formulu:

$$d_{Pt} = \frac{\sum (d_i \cdot n_i)}{\sum n_i} \quad (2.6)$$

kur n_i ir daļiņu skaits ar attiecīgo diametru.

Iegūtā 2,4wt%Pt/Fe₃O₄ katalizatora TEM attēla un histogrammas piemērs parādīts 2.7. attēlā.

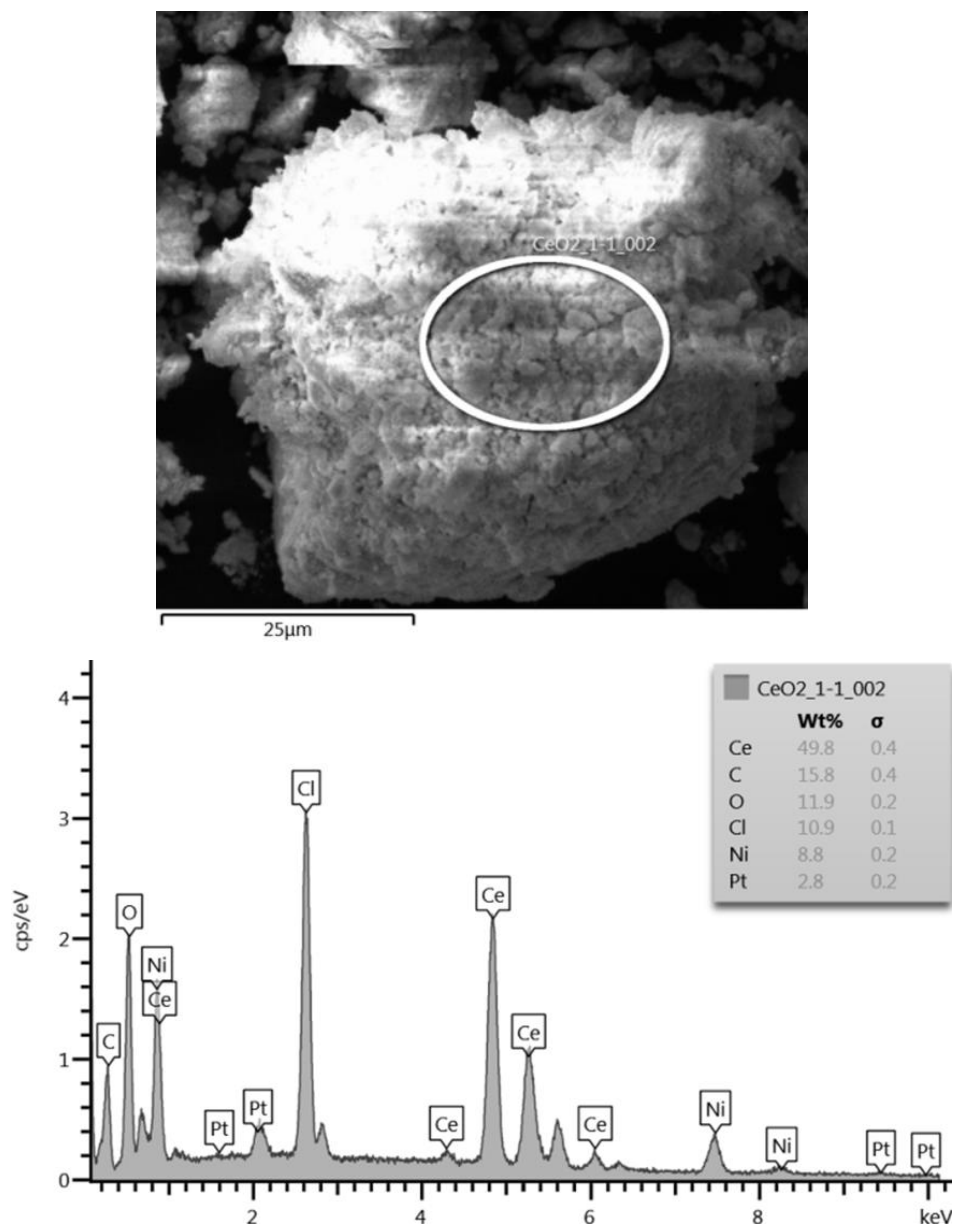


2.7. att. 2,4wt%Pt/Fe₃O₄ katalizatora TEM attēls un histogramma

2.6.5. Katalizatora daļiņu izmēru raksturošana, izmantojot SEM metodi

Skenējošās elektronu mikroskopijas jeb SEM mērījumi tika veikti tikai promotētajiem Pt/CeO₂ katalizatoriem, izmantojot Zeiss EVO-50XVP (3 nm izšķirtspēja pie 30 kV), kas aprīkots ar enerģijas dispersīvo rentgenstaru spektra analizatoru (EDS).

Kā piemērs, 2.8. att. dots 4,8wt%Pt-5,0wt%NiO/CeO₂ katalizatora SEM attēls un EDS spektrs.



2.8. att. 4,8wt%Pt-5,0wt%NiO/CeO₂ katalizatora SEM attēls un EDS spektrs

3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

Promocijas darbā pirmo reizi glicerīna oksidēšanas pētījumu jomā ir izpētīts plašs uznesto Pt katalizatoru klāsts, kuri sintezēti, izmantojot jaunu, līdz šim nepielietotu katalizatoru iegūšanas metodi – ekstrakcijas-pirolītisko metodi. Šī metode sākotnēji tika lietota, lai iegūtu uznestos pallādijs katalizatorus, kas tika izmantoti glicerīna oksidēšanas procesos RTU Lietišķās ķīmijas institūta veiktos pētījumos. Jauno pallādijs katalizatoru sintēzes metode glicerīna oksidēšanai ūdens šķīdumos tika patentēta Eiropas patentā Nr. EP2332899B1 [251].

3.1. Uznesto platīna katalizatoru parametru ietekme uz katalizatoru aktivitāti un selektivitāti glicerīna oksidēšanas procesos

3.1.1. Nesēja materiāla ietekme

Izmantojot ekstrakcijas-pirolītisko metodi, tika sintezēti monometāliskie Pt saturošie katalizatori uz sekojošiem nesējiem: α -Al₂O₃(np), α -Al₂O₃(gran), γ -Al₂O₃, γ -AlO(OH), C, CeO₂, Ceol, Fe₃O₄, Grafiīts, Lu₂O₃, SG, SiO₂, TiO₂(np), TiO₂(nš), Y₂O₃ un jauktais oksīds ZrO₂-Y₂O₃. Iepriekšējos eksperimentos, pārbaudot visu nesēju aktivitāti glicerīna oksidēšanas testos, tika noteikts, ka nesēji paši par sevi neuzrāda katalītisko aktivitāti. Pētīto uznesto Pt katalizatoru aktivitātes un selektivitātes salīdzinājums atspoguļots 3.1. tabulā. Katalizatoru aktivitāti novērtē pēc glicerīna konversijas. 3.1. tabulā apkopoti tie katalizatori, kuri ir sintezēti vienādos apstākļos (pirolīzes temperatūra – 300 °C, pirolīzes laiks – 5 min). Katalizatoru aktivitāte tika pārbaudīta, oksidējot glicerīnu identiskos apstākļos (c_0 (glicerīns) = 0,3 mol/l; c_0 (NaOH) = 1,5 mol/l; n (glicerīns)/ n (Pt) = 300 mol/mol; P (O₂) = 1 atm; 60 °C; oksidēšanas laiks 7 h (Pt/CeO₂ klātienē 5 h).

No 3.1. tabulas datiem var redzēt, ka visi katalizatori ir aktīvi glicerīna oksidēšanas eksperimentos bāziskā vidē. Atkarībā no katalizatora nesēja dabas glicerīna konversija bija robežās no 29 līdz 95 %. No literatūras par heterogēni katalītiskiem procesiem zināms, ka katalizatora aktivitāte ir atkarīga no katalizatora virsmas laukuma – jo lielāka virsma, jo aktīvāks katalizators [252–254], tomēr ne vienmēr tas ir spēkā, jo katalizatora aktivitāti atkarībā no izmantotā nesēja lielākā mērā par virsmas laukumu var ietekmēt katalizatora sastāvs, kristāliskā struktūra, morfoloģija, platīna daļiņu izmēri un citas katalizatora virsmas

īpašības [255–258]. Arī šajā promocijas darbā uz ogles uznestais Pt katalizators, kurš raksturojas ar lielāko virsmas laukumu, nebūt nav aktīvākais katalizators (3.1. tab.). Ja salīdzina divus vienāda sastāva katalizatorus ar dažādu nesēju struktūru, piemēram, α - $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{np})$ un γ - Al_2O_3 , SG un SiO_2 ar 2,4wt% Pt saturu katalizatorā, tad doto katalizatoru aktivitāte acīmredzami pieaug līdz ar virsmas laukuma palielināšanos, savukārt C un grafīta, SG un SiO_2 ar 1,2wt% Pt saturu katalizatorā gadījumā katalizatoru aktivitāte attiecīgi nemainās vai samazinās pie lielāka virsmas laukuma. Labākie katalizatori ir tie, kur kā Pt nesējs izmantots γ - Al_2O_3 , $\text{TiO}_2(\text{np})$, $\text{TiO}_2(\text{nš})$ un $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, kā arī atsevišķi uz Ceol, SG, SiO_2 un Y_2O_3 uznesti 1,2 wt% Pt saturoši katalizatori, jo visu šo katalizatoru klātienē glicerīna konversija ir augsta – no 85 līdz 95 %.

3.1. tabula

Uz dažādiem nesējiem uznesto monometālisko Pt saturošo katalizatoru salīdzinājums
(oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$; $c_0(\text{NaOH}) = 1,5 \text{ mol/l}$; $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 300 \text{ mol/mol}$; $P(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$; 60°C ; oksidēšanas laiks 7 h (^a5h))

Nesējs	Pt, wt%	$d_{\text{kr}}(\text{Pt})$ pēc XRD (* d_{Pt} pēc TEM), nm	S_{kat} , m^2/g	Glicerīna konversija, %	Selektivitāte, %					
					Glicerīnskābe	Tartronskābe	Pienskābe	Glikolskābe	Skābeņskābe	Skudrskābe
α - $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{np})$	0,6	-	-	64	41	27	17	10	3	2
	1,2	-	41	69	51	17	16	12	2	2
	2,4	15	42	69	49	9	24	13	2	3
	4,8	20	44	73	53	14	19	10	2	2
α - $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{gran})$	0,6	-	-	68	70	6	11	8	2	3
γ - Al_2O_3	1,2	1*	105	87	19	40	25	7	8	1
	2,4	5	100	94	48	19	20	10	2	1
	4,8	10	102	89	46	17	22	11	3	1
γ - $\text{AlO}(\text{OH})$	4,8	5	115	83	47	19	18	11	3	1
C	1,2	-	213	49	62	6	19	11	2	-
	4,8	23	161	68	37	18	30	9	4	2
CeO_2^a	1,2	-	-	81	68	6	14	7	2	3
	2,4	9	-	76	70	8	6	9	3	4
	4,8	8-9	-	59	68	5	15	8	1	3

3.1. tabulas turpinājums

Nesējs	Pt, wt%	$d_{kr}(Pt)$ pēc XRD (* d_{Pt} pēc TEM), nm	S_{kat} , m^2/g	Glicerīna konversija, %	Selektivitāte, %					
					Glicerīnskābe	Tartronskābe	Pienskābe	Glikolskābe	Skābeņskābe	Skudrskābe
Ceol	1,2	-	21	85	57	14	8	15	3	3
	2,4	-	20	63	59	7	9	20	2	3
	4,8	18	-	29	56	3	6	32	1	2
Fe_3O_4	2,4	4*	34	31	37	2	-	60	1	-
	4,8	3*	30	56	36	2	8	53	1	-
Grafiīts	4,8	19	28	69	52	6	17	19	1	5
Lu_2O_3	2,4	-	14	84	44	13	28	12	2	1
	4,8	23	14	65	55	11	20	11	2	1
SG	1,2	9	51	93	35	23	25	9	4	4
	2,4	12	56	58	36	22	26	9	3	4
SiO_2	0,6	5	166	75	14	36	34	9	7	-
	1,2	5	163	85	29	29	29	8	4	1
	2,4	7	165	83	43	18	27	8	3	1
	4,8	14	167	82	36	14	33	14	3	-
$TiO_2(np)$	4,8	13*	66	94	59	11	17	10	1	2
$TiO_2(nš)$	4,8	9*	72	95	45	15	28	8	2	2
Y_2O_3	0,6	-	18	65	14	28	42	3	13	-
	1,2	2*	16	88	38	11	42	6	2	1
	2,4	2*	20	66	54	9	27	6	3	1
	4,8	7	-	70	50	8	30	8	2	2
$(ZrO_2-Y_2O_3)$	1,2	8	60	87	20	31	34	8	5	2
	2,4	10	58	91	39	22	24	10	3	2
	4,8	10	56	85	47	14	24	12	2	1

Veiksmīgākie nesēji $\gamma-Al_2O_3$ un ZrO_2 , kas stabilizēts ar Y_2O_3 ($ZrO_2-Y_2O_3$), ir amfotērie oksīdi, līdz ar to bāzisko centru klātiešana šajos nesējos varēja veicināt glicerīna molekulas pirmējās spirta grupas deprotonēšanu un glicerīna konversijas palielināšanos. Taču ir pierādīts, ka TiO_2 kā katalizatora nesējs ir skābs (saskaņā ar Hammeta indikatora eksperimentu tā skābo centru stiprums (H_0) ir $3,3 < H_0 < 4,8$) [31,259], līdz ar to sagaidāmajai glicerīna konversijai šī nesēja gadījumā vajadzētu būt zemākai nekā bāzisko vai amfotēro nesēju gadījumā, tomēr abi uz TiO_2 uznestie katalizatori ir izrādījušies visaktīvākie. Līdzīgi

rezultāti tika iegūti, pētot glicerīna oksidēšanu uznesto Au un Pd katalizatoru klātienē, kur katalizatori ar skābākiem nesējiem izrādījās aktīvāki nekā tie katalizatori, kuros tika izmantoti bāziskāki pēc dabas nesēji [260,261].

Spriežot pēc 3.1. tab. datiem, katalizatoru aktivitāte ir atkarīga ne tikai no nesēja dabas, bet arī no Pt satura katalizatorā, kas sīkāk tiks apskatīts 3.1.2. nodaļā, kā arī var novērot Pt daļiņu izmēru ietekmi. Visaktīvākajos katalizatoros Pt daļiņu izmēri ir līdz 13 nm (izņemot 4,8wt%Pt/Fe₃O₄). Katalizatori, kuros Pt daļiņu izmēri ir lielāki (> 15), uzrādījuši daudz mazāku glicerīna konversiju (< 73 %) (katalizatoru XRD rentgenogrammas, TEM attēli un histogrammas, no kuriem var novērtēt katalizatoru sastāvu un Pt daļiņu vidējos izmērus, ir pievienoti promocijas darba 1. un 2. pielikumam).

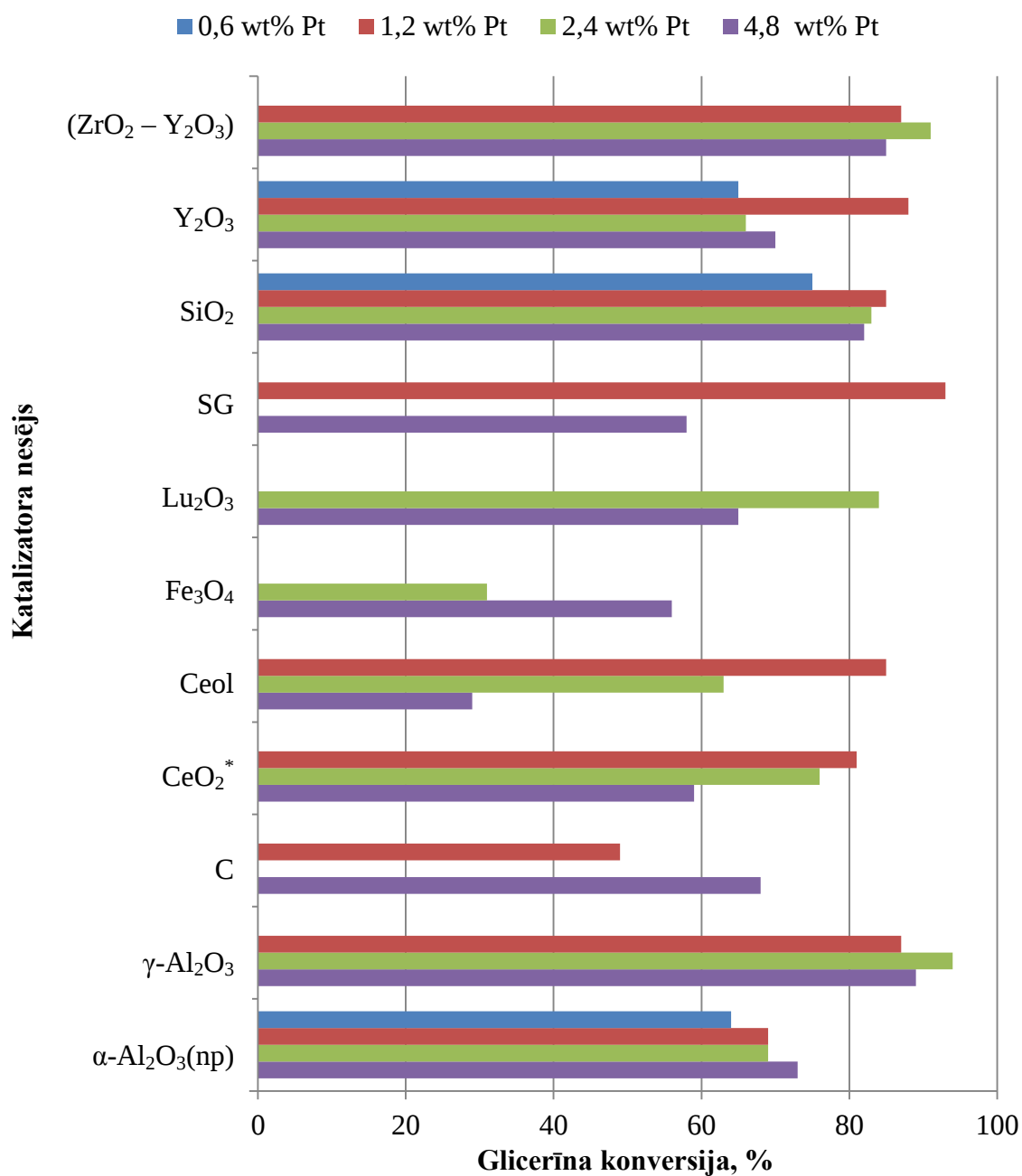
Glicerīna oksidēšanas eksperimentos bāziskā šķīdumā uz dažādiem nesējiem uznestu Pt katalizatoru klātienē pamatā tiek iegūti C₃ produkti - glicerīnskābe, pienskābe un tartronskābe, mazākos daudzumos rodas C₂ produkti – glikolskābe un skābeņskābe, kā arī C₁ produkts – skudrskābe (3.1. tab.). Kā pamatprodukts vairākumā gadījumu iegūta glicerīnskābe, kas nozīmē, ka katalizatoru klātienē glicerīna oksidēšana noris pa 1. ceļu (1.10. att.). Ir arī katalizatori, kuri izrādījušies selektīvi pēc citiem produktiem, piemēram, abu Pt/Fe₃O₄ katalizatoru klātbūtnē kā pamatprodukts rodas glikolskābe, kuras selektivitāte pie 2,4wt%Pt/Fe₃O₄ ir 60 %, bet pie 4,8wt%Pt/Fe₃O₄ – 53 %. Glikolskābe ir C-C saites šķelšanās produkts; uzskata, ka bāze katalizē C-C saites šķelšanos [10]. Tā kā Fe₃O₄ ir bāziskais oksīds, tad tā virsmas bāziskie centri varēja veicināt C-C saites šķelšanos un pastiprināt glikoskābes veidošanos. Cita katalizatora – 1,2wt%Pt/γ-Al₂O₃ – klātienē kā pamatprodukts ir iegūta tartronskābe ar 40 % selektivitāti, savukārt 0,6wt%Pt/Y₂O₃ klātienē vairākumā tiek iegūta pienskābe. Dažu katalizatoru klātienē izveidojas divi vai pat trīs pamatprodukti ar aptuveni vienādu selektivitāti, kas nozīmē, ka katalizators vienlaicīgi katalizē reakcijas norisi vismaz pa diviem ceļiem. Tā uz SiO₂ uznesta Pt klātienē atkarībā no Pt satura katalizatorā kā pamatprodukti uz maiņām tiek iegūtas kādas divas no C₃ skābēm vai pat visas trīs C₃ skābes. Līdzīgi sliktu selektivitāti ir uzrādījis Pt/SG katalizators, kurš arī pamatā ir tas pats SiO₂ tikai tā struktūra ir atšķirīga. Lai arī uz SG un SiO₂ uznestie Pt katalizatori uzrādīja augstāku aktivitāti nekā vairums citu katalizatoru, papildus zemajai selektivitātei, eksperimenti parādīja, ka SiO₂ un SG kā Pt nesējus nevar izmantot sārmainās vidēs, jo nesēji šķīst un oksidātā darbojas Pt koloidālais šķīdums.

Selektīvākie katalizatori pēc glicerīnskābes bija uz Al₂O₃(gran) un CeO₂ nesējiem uznesti Pt katalizatori, kuru klātienē glicerīnskābes selektivitāte sasniegusi 68 – 70 %. Kā jau

bija minēts 1.6.1. nodaļā, skābo centru klātie neesējos (Al_2O_3 ir amfotērs, bet CeO_2 skābs neesējs) veicina glicerīnaldehīda veidošanos [31], kas savukārt oksidējas tālāk līdz glicerīnskābei (skābo centru klātie nevirza glicerīna oksidēšanas reakciju pa 1. ceļu (1.10. att.)), kā arī tie var mazināt C-C šķelšanos un 3. reakcijas ceļa realizēšanos, ko var spriest arī pēc 3.1. tabulas datiem, kur glikolskābes un pienskābes selektivitātes ir zemākas nekā vairumam citu katalizatoru. Diemžēl, neskatoties uz to, ka 0,6wt%Pt/ Al_2O_3 (gran) katalizators uzrādīja augstu selektivitāti pēc glicerīnskābes, eksperimentāli tika konstatēts, ka oksidēšanas laikā tas maina savu struktūru, neesēja granulas sagraujas, tāpēc turpmākos oksidēšanas pētījumos katalizators netika izmantots. Sīkāk tika pētīti katalizatori, kas raksturojās ar efektīvākajiem rezultātiem – ar labu selektivitāti pēc glicerīnskābes, pienskābes vai glikoskābes pie samērojamas vai augstas aktivitātes (Pt uzneests uz $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (np), C, CeO_2 , Fe_3O_4 , Lu_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , Y_2O_3 , $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$).

3.1.2. Pt satura katalizatorā ietekme monometāliskajos katalizatoros

Oksidējot glicerīnu jauno sintezēto platīnu saturošo katalizatoru klātienē ar molekulāro skābekli, konstatēts, ka katalizatoru aktivitāte un iegūto produktu sadalījums var būt atkarīgs no platīna satura katalizatorā. Racionāli domājot, glicerīna konversijai vajadzētu pieaugt līdz ar Pt satura pieaugumu, jo pieaug aktīvā metāla masa un līdz ar to aktīvo centru skaits uz katalizatora virsmas, kas iesaistās reakcijā. To apstiprina raksta [136] dati, kur konversija pieaug līdz ar Pt satura pieaugumu katalizatorā no 1 – 5 wt%. Šajā promocijas darbā tika pētīti dažādi uzneestie Pt katalizatori. Variējot Pt saturu katalizatorā no 0,6 līdz 4,8 wt%, iegūtie rezultāti ir atspoguļoti 3.1. tab., 3.1. att. No 3.1. att. un 3.1. tab. var redzēt, ka visos gadījumos, kur Pt saturs katalizatorā tiek palielināts no 0,6 wt% līdz 1,2 wt%, šis apgalvojums par glicerīna konversijas pieaugumu līdz ar Pt satura katalizatorā palielināšanos realizējas un glicerīna konversijas pieaugums ir no 5 – 13 %. Tomēr tālākas Pt satura palielināšanas ietekme uz glicerīna konversiju ir atšķirīga un atkarīga no neesēja dabas (3.1. att.). Piemēram, Pt/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (np) klātienē glicerīna konversija nedaudz, bet tomēr pieaug līdz ar Pt satura pieaugumu, Pt/C un Pt/ Fe_3O_4 maksimālās glicerīna konversijas arī tiek sasniegtas pie augstākā Pt satura (4,8 wt%), bet ir vairāki katalizatori, kuru maksimālā glicerīna konversija ir sasniegta pie zemāka Pt satura nekā 4,8 wt%, respektīvi, pie 1,2 wt% vai 2,4 wt%. Līdz ar to katram katalizatoram atkarībā no neesēja dabas eksistē tam raksturīgs Pt saturs, pie kura glicerīns tiek konvertēts vislabāk – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (np), C un Fe_3O_4 neesējiem tie ir 4,8 wt% Pt; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Lu_2O_3 , $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ – 2,4 wt% Pt; CeO_2 , Ceol, SG, SiO_2 un Y_2O_3 – 1,2 wt% Pt.

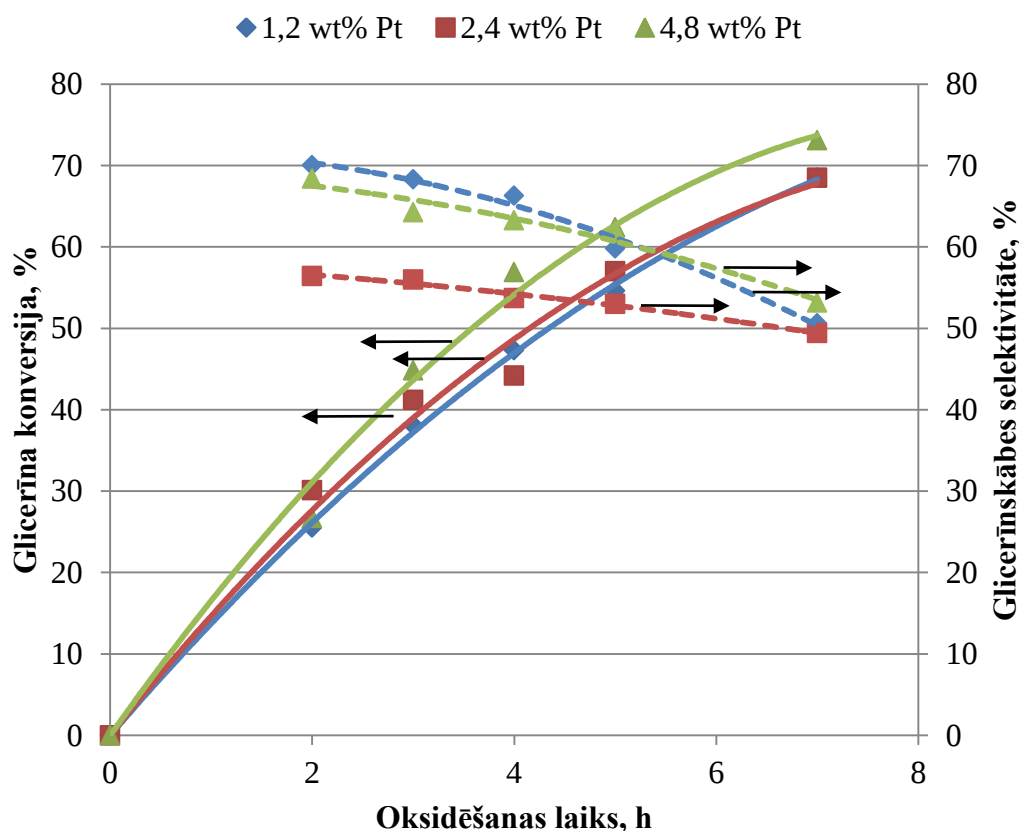


3.1. att. Glicerīna konversijas atkarība no Pt satura katalizatorā (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$; $c_0(\text{NaOH}) = 1,5 \text{ mol/l}$; $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 300 \text{ mol/mol}$; $P(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$; 60°C ; oksidēšanas laiks 7 h (* 5 h))

Katalizatoru, kuros Pt saturs ir 1,2 vai 2,4 wt%, augstāko aktivitāti pār 4,8 wt% Pt saturošiem katalizatoriem var saistīt ar Pt daļiņu izmēriem. No 3.1. tabulas var redzēt, ka daļiņu izmēri pie vienādiem nesējiem palielinās līdz ar Pt satura pieaugumu. Diemžēl daudziem katalizatoriem zemā Pt satura dēļ nebija iespējams noteikt tādas fizikālus

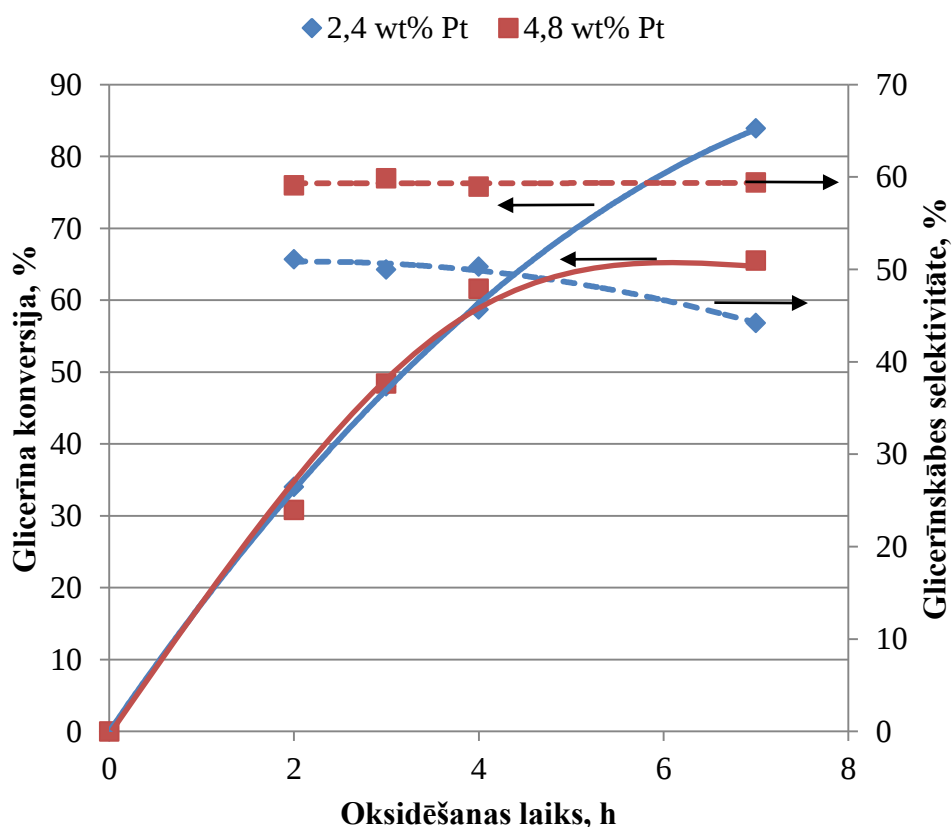
parametrus kā Pt daļiņu izmēri un īpatnējās virsmas laukums, taču 3.1. tabulā dotajos datos novērojamā tendence, kā arī literatūrā atrastais, apstiprina Pt daļiņu palielināšanos līdz ar Pt satura pieaugumu dažāda veida katalizatoros [2,192]. Mazākas daļiņas raksturojas ar labāku dispersitāti, tāpēc tās parasti uzrāda lielāku aktivitāti nekā lielās, līdz ar to arī 2,4wt%Pt/ γ -Al₂O₃, 1,2wt%Pt/CeO₂, 1,2wt%Pt/Ceol, 2,4wt%Pt/Lu₂O₃, 1,2wt%Pt/SG, 1,2wt%Pt/SiO₂, 1,2wt%Pt/Y₂O₃ un 2,4wt%Pt/(ZrO₂-Y₂O₃) ir izrādījušies aktīvāki nekā atbilstošie 4,8 wt% Pt saturošie katalizatori.

No aktīvākajiem un selektīvākajiem pēc glicerīnskābes katalizatoriem, izvēloties divus pēc nesēja dabas atšķirīgus katalizatorus (Pt/ α -Al₂O₃(np) un Pt/Lu₂O₃), tika pētīta glicerīna oksidēšanas kinētika un Pt satura ietekme uz glicerīnskābes selektivitāti. 3.2. un 3.3. attēlā parādītas glicerīna oksidēšanas procesa kinētiskās līknes un selektivitātes pēc glicerīnskābes atkarībā no oksidēšanas laika.



3.2. att. Glicerīna oksidēšana Pt/ α -Al₂O₃(np) katalizatoru klātienē atkarībā no Pt satura katalizatorā (oksidēšanas apstākļi: c_0 (glicerīns) = 0,3 mol/l; c_0 (NaOH) = 1,5 mol/l; n (glicerīns)/ n (Pt) = 300 mol/mol; P (O₂) = 1 atm; 60 °C; blakusprodukti: tartronskābe, pienskābe, glikolskābe, skābeņskābe, skudrskābe)

Saskaņā ar 3.2. att. un 3. pielikuma datiem glicerīna oksidēšanas procesa sākumā (pēc 2 h oksidēšanas) selektivitāte pēc glicerīnskābes pie līdzīgas katalizatoru aktivitātes ir augstāka 1,2wt%Pt/ α -Al₂O₃(np) un 4,8wt%Pt/ α -Al₂O₃(np) katalizatora klātienē. 2,4wt%Pt/ α -Al₂O₃(np) katalizators uzrāda par 14 % zemāku glicerīnskābes selektivitāti. Turpmākā oksidēšanas laikā, selektivitāte pēc glicerīnskābes neatkarīgi no Pt satura katalizatorā samazinās, bet tā kā 2,4wt%Pt/ α -Al₂O₃(np) katalizatora selektivitātes kritums laikā ir mazāks, tad kopumā oksidēšanas procesa beigās glicerīnskābes selektivitātes visu katalizatoru klātienē izlīdzinās un sasniedz 49 – 53 %. 4,8wt%Pt/ α -Al₂O₃(np) katalizators kopumā sniedz par 4 % augstāku glicerīna konversiju, tāpēc šo katalizatoru no visiem apskatītajiem var uzskatīt par efektīvāko glicerīnskābes iegūšanā. Šī katalizatora klātienē pēc 7 h glicerīna oksidēšanas glicerīnskābe tiek iegūta ar 53 % selektivitāti pie 73 % glicerīna konversijas; glicerīnskābes iznākums ir 39 %.



3.3. att. Glicerīna oksidēšana Pt/Lu₂O₃ katalizatoru klātienē atkarībā no Pt satura katalizatorā (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$; $c_0(\text{NaOH}) = 1,5 \text{ mol/l}$; $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 300 \text{ mol/mol}$; $P(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$; 60°C ; blakusprodukti: tartronskābe, pienskābe, glikolskābe, skābeņskābe, skudrskābe)

Saskaņā ar 3.3. att. un 4. pielikumu, kur salīdzināts 2,4wt%Pt/Lu₂O₃ katalizators ar 4,8wt%Pt/Lu₂O₃ katalizatoru, katalizators ar 4,8 wt% Pt saturu katalizatorā līdzīgi kā Pt/ α -Al₂O₃(np) katalizatoru gadījumā pie līdzīgas glicerīna konversijas uzrāda par aptuveni 8 – 9 % augstāku selektivitāti pēc glicerīnskābes salīdzinājumā ar 2,4wt%Pt/Lu₂O₃ katalizatoru. Glicerīna konversija līdz 4 stundu oksidēšanai ir līdzīga abu katalizatoru klātienē, bet pēc 4 h reakcijas ātrums 2,4 wt% Pt katalizatora gadījumā samazinās tikai nedaudz un konversija turpina pieaugt līdz 84 % pēc 7 stundu oksidēšanas, kamēr 4,8 wt% Pt katalizatora klātienē glicerīna oksidēšanas ātrums palēninās un maksimālā glicerīna konversija sasniedz 65 %. Kopumā pēc 7 h glicerīna oksidēšanas glicerīnskābes iznākums abu katalizatoru klātienē ir līdzīgs un sasniedz 36 – 37 %. Salīdzinot 4,8wt%Pt/ α -Al₂O₃(np) katalizatoru ar Pt/Lu₂O₃ katalizatoriem, var novērot, ka labākais ir 4,8wt%Pt/ α -Al₂O₃(np) katalizators.

3.1.3. Pallādijs ietekme uz Pt saturošu katalizatoru aktivitāti un selektivitāti

Zelta kā otra aktīvā metāla piedevas ietekme uz Pt saturošo katalizatoru veikspēju ir plaši pētīta un aprakstīta (skat. 1.5.2.1. nodaļu), taču Pd kā uznesto Pt katalizatoru piedevu glicerīna oksidēšanas eksperimentos nemēdz lietot un ir publicēts tikai viens pētījums par glicerīna oksidēšanu Pt-Pd/TiO₂ katalizatora klātienē, turklāt šķīdumā bez bāzes pievienošanas [214]. Tika nolemts bimetāliskos Pt-Pd katalizatorus izpētīt sīkāk, tāpēc tika sintezēti vairāki uz Pt/ α -Al₂O₃(np), Pt/C un Pt/SiO₂ uznesti Pt-Pd katalizatori un viens Au-Pt/SiO₂ katalizators salīdzinājumam. Glicerīna oksidēšanas rezultāti visu minēto katalizatoru klātienē apkopoti 3.2. tabulā. Glicerīna oksidēšana bimetālisko Pt-Pd katalizatoru klātienē tika veikta tādos pašos apstākļos kā analogo monometālisko Pt katalizatoru klātienē. 0,6wt%Pt-0,6wt%Pd/ α -Al₂O₃ katalizatora analogs, piemēram, ir 1,2wt%Pt/ α -Al₂O₃ katalizators, jo abu aktīvo metālu (Pt un Pd) satura summa katalizatorā ir vienāda ar Pt saturu monometāliskajā katalizatorā.

Analizējot 3.2. tabulas datus, var konstatēt, ka pallādijs piedevas uz α -Al₂O₃(np) uznestu Pt katalizatoru gadījumā ievērojami palielina doto katalizatoru aktivitāti, neatkarīgi no metāla satura katalizatorā. Glicerīna konversija 68 – 74 % bimetālisko katalizatoru klātienē tika sasniegta jau pēc 3,5 – 4 oksidēšanas stundām, kamēr monometālisko katalizatoru klātienē – tikai pēc 7 oksidēšanas stundām. Tāda pati Pd ietekme ir novērojama arī Pt/SiO₂ katalizatora gadījumā. Minēto bimetālisko katalizatoru klātienē pēc 7 h tika sasniegta pilna glicerīna konversija. Turklāt uz α -Al₂O₃(np) un SiO₂ kā nēsējiem uznesto bimetālisko katalizatoru selektivitāte pēc glicerīnskābes ir lielāka salīdzinājumā ar analogo monometālisko katalizatoru selektivitāti pie vienādas glicerīna konversijas, jo īpaši 1,2wt%Pt-

1,2wt%Pd/ α -Al₂O₃(np), 2,4wt%Pt-2,4wt%Pd/ α -Al₂O₃(np) un 2,4wt%Pt-2,4wt%Pd/SiO₂ katalizatoru gadījumā, kur selektivitāte paaugstinājusies par 16 – 21 %.

3.2. tabula

Otra metāla piedevu ietekme uz Pt saturošo katalizatoru aktivitāti un selektivitāti (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$; $c_0(\text{NaOH}) = 1,5 \text{ mol/l}$; $n(\text{glicerīns})/n(\text{M}) = 300 \text{ mol/mol}$; $P(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$; $60 \text{ }^\circ\text{C}$; oksidēšanas laiks 7 h (^a4 h))

Nesējs	Me, wt%	$d_{\text{kr}}(\text{Pt})$ pēc XRD ($\ast d_{\text{M}}$ pēc TEM), nm	S_{kat} , m ² /g	Glicerīna konversija, %	Selektivitāte, %					
					Glicerīnskābe	Tartronskābe	Pienskābe	Glikolskābe	Skābenskābe	Skudrskābe
Pt/ α -Al ₂ O ₃ (np)	1,2	-	41	69	51	17	16	12	2	2
Pt-Pd/ α -Al ₂ O ₃ (np)	0,6 ^a	-	-	68	68	8	16	6	2	-
	0,6			97	33	37	15	6	9	-
Pt/ α -Al ₂ O ₃ (np)	2,4	15	42	69	49	9	24	13	2	3
Pt-Pd/ α -Al ₂ O ₃ (np)	1,2 ^a	1*	-	68	65	7	21	4	2	2
	1,2			100	42	26	20	6	6	-
Pt/ α -Al ₂ O ₃ (np)	4,8	20	44	73	53	14	19	10	2	2
Pt-Pd/ α -Al ₂ O ₃ (np)	2,4 ^a	27	46	74	57	11	24	5	3	-
	2,4			91	41	26	23	5	5	-
Pt/C	4,8	20	161	68	37	18	30	9	4	2
Pt-Pd/C	2,4	35	126	35	61	9	16	10	3	
Pt/SiO ₂	4,8	14	167	82	36	14	33	14	3	-
Pt-Pd/SiO ₂	2,4 ^a	14	159	88	57	12	24	5	2	1
	2,4			99	38	24	27	5	7	-
Pt-Au/SiO ₂	2,4 ^a	12Pt/ 33Au	164	92	52	8	32	8	1	2
	2,4			91	38	22	33	8	-	3

Atšķirībā no uz α -Al₂O₃(np) un SiO₂ uznestajiem bimetaliskajiem katalizatoriem uz ogles uznestais Pt-Pd saturošais katalizators izrādījās mazāk aktīvs nekā monometaliskais Pt/C katalizators (3.2. tab.) – Pt-Pd/C klātienē konversija samazinājās divas reizes (no 68 līdz 35 %). Bimetaliskā katalizatora virsmas laukums ir par 35 m²/g mazāks nekā monometaliskajam katalizatoram, turklāt daļiņas ir par 15 nm lielākas, abi šie parametri ir sekmējuši zemāku Pt-Pd/C katalizatora aktivitāti. Tomēr bimetaliskais katalizators ir

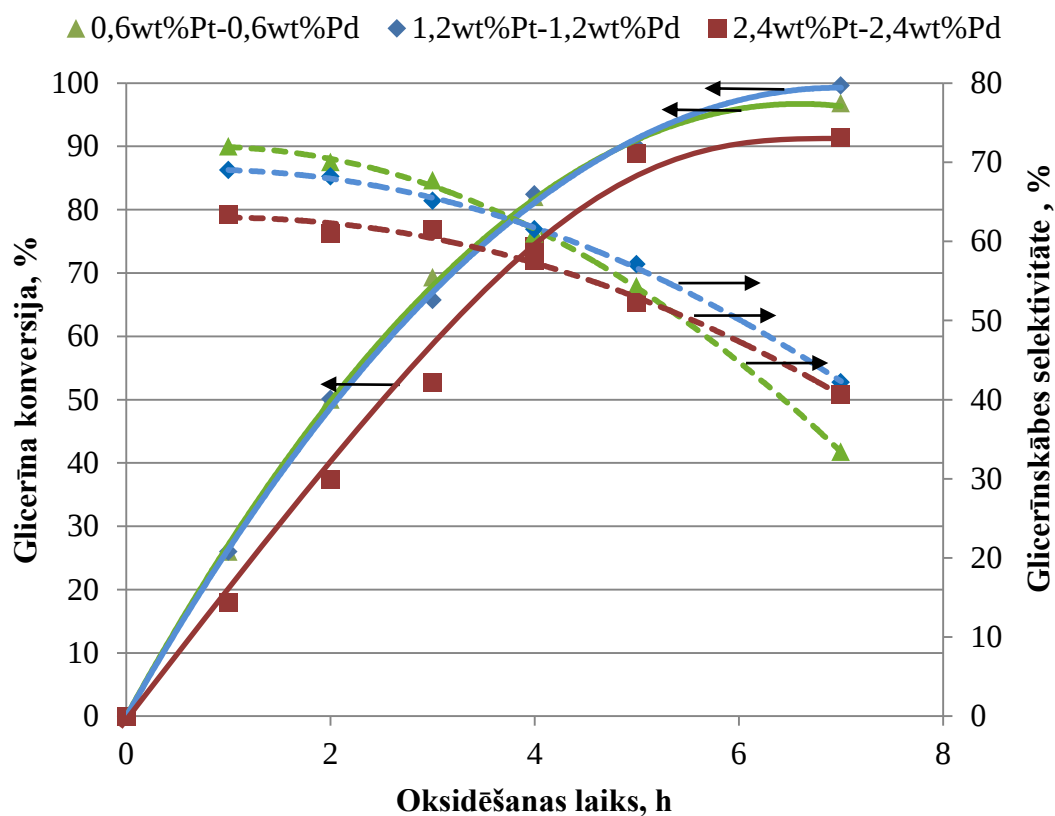
selektīvāks, jo rodas tikai viens pamatprodukts – glicerīnskābe, kamēr Pt/C klātienē tika iegūti 2 pamatprodukti ar līdzīgu selektivitāti (glicerīnskābe ar 37 % un pienskābe ar 30 % selektivitāti), kas liecina, ka Pd piedeva novirzījusi reakcijas norisi vairāk pa 1. ceļu (1.10. att.).

Kā jau bija minēts, pretstatā Pt-Pd saturošiem uznestajiem katalizatoriem, kuru izmantošana glicerīna oksidēšanas pētījumos bāziskos šķīdumos līdz šim literatūrā nav aprakstīta, bimetāliskie Pt-Au (jeb Au-Pt) katalizatori ir plaši pētīti, līdz ar to salīdzinājumam tika sintezēts tikai viens šāda veida katalizators – 2,4wt%Pt-2,4wt%Au/SiO₂. Bimetālisko katalizatoru pētījumos glicerīna oksidēšanā SiO₂ kā nesējs līdz šim nav izmantots. Zelta piedeva Pt/SiO₂ katalizatoram sekmējās ar augstāku katalizatora aktivitāti – glicerīna konversija bimetāliskā katalizatora klātienē pēc 4 h oksidēšanas bija augstāka nekā monometāliskā katalizatora klātienē pēc 7 h oksidēšanas procesa, attiecīgi 92 un 82 %. Tātad šajā gadījumā augstāka glicerīna konversija tika sasniegta uz pusi īsākā laikā. Pt-Au/SiO₂ katalizators ir arī selektīvāks nekā monometāliskais uz SiO₂ uznestais Pt katalizators, jo augstāka selektivitāte pēc glicerīnskābes tiek sasniegta pat pie augstākas glicerīna konversijas – Pt-Au/SiO₂ katalizatora klātienē glicerīnskābes selektivitāte sasniedz 52 % pie 92 % glicerīna konversijas, kamēr Pt/SiO₂ katalizatora klātienē glicerīnskābes selektivitāte ir tikai 36 % pie 82 % glicerīna konversijas. Iegūtie dati ir saskaņā ar literatūru, kur pētīta Au ietekme uz Pt un Pd saturošu katalizatoru aktivitāti un selektivitāti, kā arī uz Pt un Pd katalizatoru noturību pret saindēšanos ar molekulāro skābekli [262,263]. No 4.2. tabulas datiem var novērot tādu interesantu faktu, ka Pt-Au/SiO₂ katalizatora klātienē pēc 4 h oksidēšanas glicerīna konversija vairs nemainās, bet oksidēšanas process turpinās, jo glicerīnskābe tiek oksidēta tālāk līdz tartronskābei. Tartronskābes selektivitāte pieaug no 8 līdz 22 %. Salīdzinājumā ar uznesto Pt-Pd/SiO₂ katalizatoru, Pt-Au/SiO₂ katalizators uzrāda līdzīgu aktivitāti un līdzīgu glicerīna oksidēšanas produktu sadalījumu.

Novērtējot katalizatorā izmantotā nesēja ietekmi pie vienāda 2,4 wt% Pt satura katalizatorā, var novērot, ka aktīvāki katalizatori bija tie, kur kā nesēji izmantoti abi oksīdi (3.2. tab.). Pēc 7 h glicerīna oksidēšanas uz α -Al₂O₃(np) un SiO₂ uznestie Pt-Pd un Pt-Au saturošie katalizatori uzrādīja līdzīgu glicerīna konversiju (91 – 99 %). Minētajā glicerīna konversijas diapazonā selektivitāte pēc glicerīnskābes svārstījās robežās no 38 līdz 52 %. Taču īsākā (4 h) oksidēšanas laikā SiO₂ nesēja izmantošana bija sekmīgāka, jo rezultējās ar augstāku glicerīna konversiju un augstu glicerīnskābes selektivitāti.

3.1.3.1. Pt-Pd satura ietekme bimetāliskajos katalizatoros

Lai novērtētu Pt-Pd satura ietekmi uz bimetālisko katalizatoru aktivitāti un selektivitāti pēc glicerīnskābes, tika pētīta glicerīna oksidēšanas kinētika Pt-Pd/ α -Al₂O₃(np) katalizatoru klātienē ar 3 dažādiem Pt-Pd saturiem katalizatorā – 0,6 wt%, 1,2 wt% un 2,4 wt% katram metālam (skat. 5. pielikumu un 3.4. att.). Var novērot, ka katalizatoru, kuros Pt-Pd saturs katalizatorā ir 0,6 wt% un 1,2 wt% katram metālam, aktivitāte neatkarīgi no oksidēšanas laika ir daudz augstāka nekā 2,4 wt% saturoša katalizatora aktivitāte, bet savstarpēji identiska līdz sasniedz oksidēšanas laiku 5,5 h. Ar tālāku oksidēšanu glicerīna konversija 1,2wt%Pt-1,2wt%Pd saturoša katalizatora klātienē pieaug nedaudz straujāk nekā 0,6wt%Pt-0,6wt%Pd/ α -Al₂O₃(np) katalizatora klātienē.



3.4. att. Glicerīna konversijas un glicerīnskābes selektivitātes maiņa laikā atkarībā no Pt-Pd satura α -Al₂O₃(np) katalizatorā (oksidēšanas apstākļi: c_0 (glicerīns) = 0,3 mol/l; c_0 (NaOH) = 1,5 mol/l; n (glicerīns)/ n (Pd-Pt) = 300 mol/mol; P (O₂) = 1 atm; 60 °C; blakusprodukti: tartronskābe, pienskābe, glikolskābe, skābeņskābe, skudrskābe)

Pētot aktīvo metālu satura katalizatorā ietekmi uz katalizatoru selektivitāti, no 3.4. att., var secināt, ka $0,6\text{wt\%Pt-}0,6\text{wt\%Pd}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{np})$ un $1,2\text{wt\%Pt-}1,2\text{wt\%Pd}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{np})$ katalizatoru selektivitāte pie līdzīgas glicerīna konversijas arī bija augstāka nekā $2,4\text{wt\%Pt-}2,4\text{wt\%Pd}$ saturošajam katalizatoram. Piemēram, no 3.4. att. var novērot, ka pie glicerīna konversijas 90 %, selektivitāte pēc glicerīnskābes $0,6\text{wt\%Pt-}0,6\text{wt\%Pd}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{np})$ katalizatora klātienē ir aptuveni 55 %, $1,2\text{wt\%Pt-}1,2\text{wt\%Pd}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{np})$ klātienē – 57 %, bet savukārt $2,4\text{wt\%Pt-}2,4\text{wt\%Pd}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{np})$ klātienē tikai 42 %. Līdz ar to $1,2\text{wt\%Pt-}1,2\text{wt\%Pd}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{np})$ katalizators izrādījās efektīvākais glicerīna oksidēšanas procesā, jo raksturojās ar augstu glicerīna konversiju un labāko selektivitāti pēc glicerīnskābes, ko var skaidrot ar mazajiem daļiņu izmēriem. Ar TEM metodes palīdzību $1,2\text{wt\%Pt-}1,2\text{wt\%Pd}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{np})$ katalizatoram tika noteikts, ka vidējais Pt daļiņu izmērs ir 1 nm, bet ar XRD metodi atrastais Pt kristalītu vidējais lielums $2,4\text{wt\%Pt-}2,4\text{wt\%Pd}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{np})$ katalizatorā ir 27 nm (skat. 3.2. tab.).

3.1.4. NiO un CoO_x piedevu ietekme uz katalizatora aktivitāti un selektivitāti

Tika pētīta ne tikai otra aktīvā metāla (pallādijs) piedevas ietekme uz Pt saturošu katalizatoru rezultātiem glicerīna oksidēšanas eksperimentos, bet arī divu citu metālu ietekme – Ni un Co, kas oksīdu veidā tika pievienoti Pt/ TiO_2 katalizatoriem. Pt katalizatoru promotēšana ar NiO jau ir literatūrā minēta [88], bet CoO_x (CoO un Co_2O_3 maisījums) piedevas līdz šim nav apskatītas.

NiO un CoO_x piedevu ietekme tika pārbaudīta uz Pt/ CeO_2 katalizatoriem, kas kā bija redzams no 3.1. tabulas, ir vieni no aktīvākajiem katalizatoriem. Pt/ CeO_2 katalizatoru klātienē glicerīna konversija atkarībā no Pt satura katalizatorā bija no 59 līdz 81 %. Katalizators bija selektīvs pēc glicerīnskābes un tās selektivitāte svārstījās no 68 līdz 70 %. Promocijas darba laikā, pētot NiO un CoO_x piedevu ietekmi, kas apkopota 3.3. tabulā, tika pagatavoti vairāki uz CeO_2 uznesti katalizatori ar dažādu Pt saturu katalizatorā (1,2 – 4,8 wt% Pt), bet konstantu piedevas saturu (4,8 wt% CoO_x un 5,0 wt% NiO). Saskaņā ar 3.3. tab. datiem uz CeO_2 uznesti NiO un CoO_x kompozīti bez Pt kā aktīvā metāla nav aktīvi vai uzrāda vāju aktivitāti glicerīna oksidēšanas procesos, jo glicerīna konversija nepārsniedz 11 %. Analizējot piedevu ietekmi, var novērot, ka NiO piedevas Pt/ CeO_2 katalizatoros neatkarīgi no Pt satura katalizatorā uzrāda promotējošo efektu un padara katalizatoru aktīvāku, glicerīna konversija pieaug par 8 – 14 %. Pretēju efektu var novērot, ja kā piedeva tiek izmantots CoO_x . Atkarībā no Pt satura katalizatorā, kobalta klātbūtne padara katalizatoru mazāk aktīvu vai neietekmē katalizatora

aktivitāti. Atšķirīgo CoO_x un NiO ietekmi uz uznesto Pt katalizatoru aktivitāti varētu skaidrot ar dažādiem aktīvo daļiņu izmēriem katalizatoros, jo, piemēram, nepromotētā $4,8\text{wt}\%\text{Pt}/\text{CeO}_2$ katalizatorā $d_{\text{kr}}(\text{Pt})$ ir 8 – 9 nm, $4,8\text{wt}\%\text{Pt}-5,0\text{wt}\%\text{NiO}/\text{CeO}_2$ kompozītā daļiņas ir divas reizes mazākas un $d_{\text{kr}}(\text{Pt}) = 4$ nm, bet tikmēr $4,6\text{wt}\%\text{Pt}-4,8\text{wt}\%\text{CoO}_x/\text{CeO}_2$ kompozīts raksturojās ar vislielākajām aktīvā metāla daļiņām un $d_{\text{kr}}(\text{Pt})$ bija 25-30 nm.

3.3. tabula

CoO_x un NiO piedevu ietekme uz Pt/CeO_2 katalizatora aktivitāti un glicerīna oksidēšanas

produktu sadalījumu (visi katalizatori pirolizēti pie $300\text{ }^\circ\text{C}$; oksidēšanas apstākļi:

$c_0(\text{glicerīns}) = 0,3\text{ mol/l}$; $c_0(\text{NaOH}) = 1,5\text{ mol/l}$; $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 300\text{ mol/mol}$; $P(\text{O}_2) = 1\text{ atm}$; $60\text{ }^\circ\text{C}$, oksidēšanas laiks 5 h)

Katalizators	$d_{\text{kr}}(\text{Pt})$ pēc XRD, nm	Glicerīna konversija, %	Selektivitāte, %					
			Glicerīnskābe	Tartronskābe	Pienskābe	Glikolskābe	Skābeņskābe	Skudrskābe
$4,8\text{wt}\%\text{CoO}_x/\text{CeO}_2$	-	11	3	-	90	3	2	2
$5,0\text{wt}\%\text{NiO}/\text{CeO}_2$	-	1	49	9	17	11	6	8
$0,6\text{wt}\%\text{Pt}/\text{CeO}_2$	-	38	74	5	9	6	3	3
$0,6\text{wt}\%\text{Pt}-4,8\text{wt}\%\text{CoO}_x/\text{CeO}_2$	-	9	52	1	13	26	1	7
$1,2\text{wt}\%\text{Pt}/\text{CeO}_2$	-	81	68	6	14	7	2	3
$1,2\text{wt}\%\text{Pt}-4,8\text{wt}\%\text{CoO}_x/\text{CeO}_2$	-	65	17	5	12	35	4	27
$1,2\text{wt}\%\text{Pt}-5,0\text{wt}\%\text{NiO}/\text{CeO}_2$	-	89	57	5	26	9	1	2
$2,4\text{wt}\%\text{Pt}/\text{CeO}_2$	-	76	70	8	5	9	3	5
$2,4\text{wt}\%\text{Pt}-5,0\text{wt}\%\text{NiO}/\text{CeO}_2$	-	90	58	6	22	8	2	4
$4,8\text{wt}\%\text{Pt}/\text{CeO}_2$	8-9	62	68	5	12	9	2	4
$4,6\text{wt}\%\text{Pt}-4,8\text{wt}\%\text{CoO}_x/\text{CeO}_2$	25-30	62	17	5	11	40	4	23
$4,8\text{wt}\%\text{Pt}-5,0\text{wt}\%\text{NiO}/\text{CeO}_2$	4	70	53	8	23	9	3	4

Kā pamatprodukts, oksidējot glicerīnu gan monometālisku, gan ar NiO promotētu Pt/CeO_2 katalizatoru klātienē, tiek iegūta glicerīnskābe, līdz ar to var spriest, ka NiO piedevas neizmaina glicerīna oksidēšanas reakcijas ceļu (3.3. tab.). Turpretī ar CoO_x modificētu katalizatoru gadījumā reakcijas pamatprodukts mainās – $\text{Pt}-4,8\text{wt}\%\text{CoO}_x/\text{CeO}_2$ katalizatori ir selektīvāki pēc glikolskābes; daudz rodas arī skudrskābe, kas liecina par intensīvu C-C saišu šķelšanos šī katalizatora klātienē.

3.1.4.1. CoO_x satura ietekme uz Pt- $\text{CoO}_x/\text{CeO}_2$ katalizatora aktivitāti un glicerīna oksidēšanas produktu sadalījumu

Tā kā uznestais Pt katalizators ar 4,8 wt% CoO_x saturu katalizatorā neuzrādīja promotējošo efektu (3.3. tab.), tad tika pētīts, kā glicerīna oksidēšanas rezultātus ietekmē CoO_x satura maiņa, un vai ir iespējams panākt promotējošo efektu, variējot šo parametru Pt/ CeO_2 katalizatoriem.

3.4. tabula

CoO_x satura katalizatorā ietekme uz Pt- $\text{CoO}_x/\text{CeO}_2$ katalizatora aktivitāti un glicerīna oksidēšanas produktu sadalījumu (visi katalizatori pirolizēti pie 300 °C; oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$; $c_0(\text{NaOH}) = 1,5 \text{ mol/l}$; $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 300 \text{ mol/mol}$; $P(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$; 60 °C, oksidēšanas laiks 5 h)

Katalizators	Glicerīna konversija, %	Selektivitāte, %					
		Glicerīnskābe	Tartronskābe	Pienskābe	Glikolskābe	Skābeņskābe	Skudrskābe
1,2wt%Pt/ CeO_2	81	68	6	14	7	2	3
1,2wt% Pt-0,6wt% $\text{CoO}_x/\text{CeO}_2$	50	32	3	15	30	2	18
1,2wt% Pt-1,2wt% $\text{CoO}_x/\text{CeO}_2$	60	18	5	14	36	4	23
1,2wt% Pt-2,4wt% $\text{CoO}_x/\text{CeO}_2$	59	15	6	12	36	5	26
1,2wt%Pt-4,8wt% $\text{CoO}_x/\text{CeO}_2$	65	17	5	12	35	4	27

Glicerīna oksidēšanas eksperimentos tika pārbaudīti Pt- $\text{CoO}_x/\text{CeO}_2$ katalizatori, kuros CoO_x saturs katalizatorā tika mainīts no 0,6 līdz 4,8 wt%, aktīvā metāla jeb Pt saturu katalizatorā uzturot konstantu (1,2 wt%). No iegūtajiem datiem, kas apkopoti 3.4. tabulā, var novērot, ka, mainot CoO_x saturu 1,2wt%Pt/ CeO_2 katalizatorā, neizdevās iegūt promotējošo efektu un katalizators bez CoO_x piedevas (1,2wt%Pt/ CeO_2) ir aktīvākais. Vismazākā glicerīna konversija (31 %) tiek iegūta ar vismazāko (0,6 wt%) CoO_x piedevu. Palielinot CoO_x saturu no 0,6 līdz 1,2 wt%, 1,2wt%Pt- $\text{CoO}_x/\text{CeO}_2$ katalizatora aktivitāte palielinās par 10 %, bet ar tālāku piedevas pievienošanu būtisku izmaiņu katalizatora aktivitātē nav. Salīdzinājumā ar 1,2wt%Pt/ CeO_2 katalizatoru, uznestie Pt katalizatori ar CoO_x piedevu nav selektīvi, jo atkarībā no piedevas satura katalizatorā tiek iegūti divi produkti ar līdzīgu selektivitāti. Piemēram, 1,2wt%Pt-0,6wt% $\text{CoO}_x/\text{CeO}_2$ katalizatora klātienē veidojas glicerīnskābe ar 32 % selektivitāti un glikolskābe ar 30 % selektivitāti, savukārt 1,2wt%Pt-4,8wt% $\text{CoO}_x/\text{CeO}_2$

katalizatora klātienē veidojas glikolskābe ar 35 % selektivitāti un skudrskābe ar 27 % selektivitāti.

Var secināt, ka CoO_x nedarbojas kā uz CeO_2 uznesta Pt katalizatora promoters. Tomēr CoO_x piedevas sekmē C-C saišu šķelšanu un glikolskābes kā pamatprodukta veidošanos, tāpēc gan ar NiO promotētā, gan ar CoO_x piedevu papildinātā katalizatora gadījumā šī darba ietvaros tika pārbaudīta katalizatoru sintēzes parametru ietekme uz katalizatoru aktivitāti un selektivitāti, kas aprakstīta 3.2.1.2. nodaļā.

3.2. Katalizatoru aktivitātes un selektivitātes atkarība no to sintēzes apstākļiem

Sintēzes parametru ietekme tika pētīta vieniem no selektīvākajiem katalizatoriem ar Al_2O_3 , Y_2O_3 , ZrO_2 , C, un CeO_2 kā nesējiem. Eksperimenti parādīja, ka katalizatora prekursora koncentrācija (robežās no 0,016 līdz 0,4 mol/l), nesēja piesūcināšanas ar prekursoru laiks (robežās no 5 līdz 180 min), katalizatora žāvēšanas temperatūra (robežās no 12 līdz 110 °C) un laiks (robežās no 3 līdz 120 min) salīdzinājumā ar katalizatoru pirolīzes temperatūru un laiku nenozīmīgi ietekmē katalizatoru aktivitāti un selektivitāti. Līdz ar to sīkāk tika analizēta katalizatoru pirolīzes temperatūras un pirolīzes laika ietekme uz katalizatoru aktivitāti un selektivitāti.

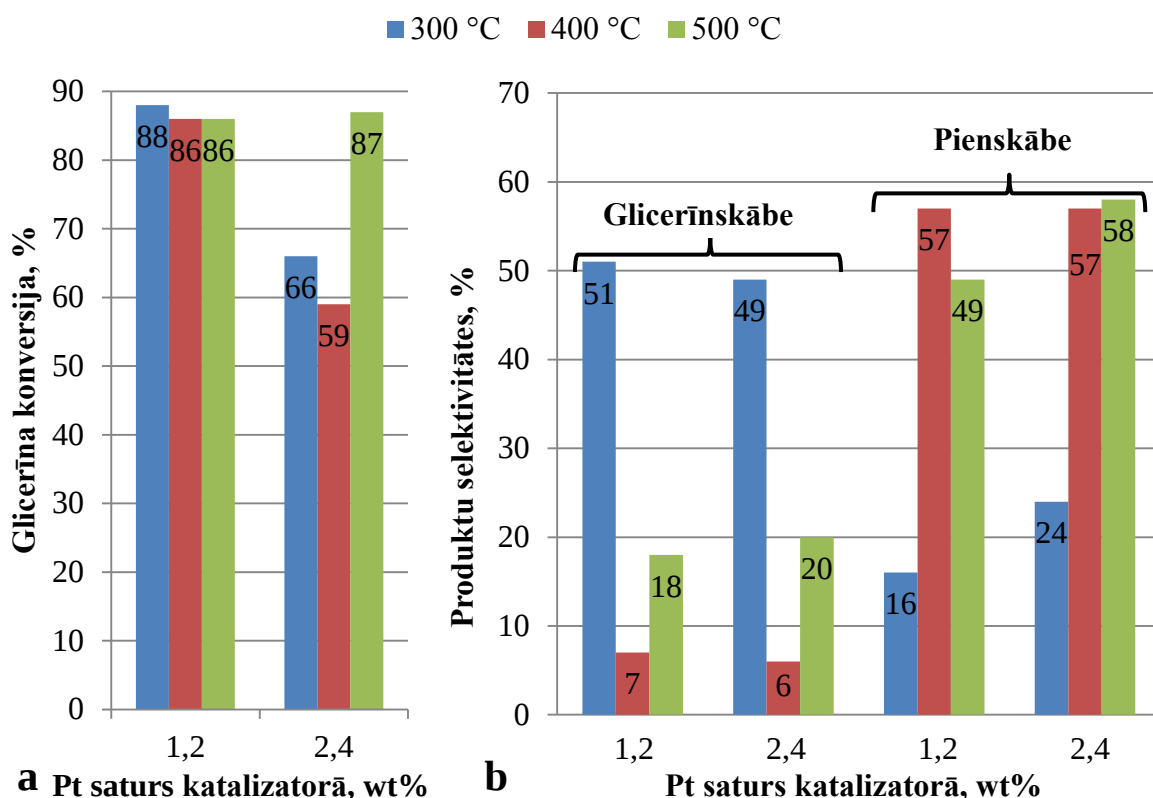
3.2.1. Katalizatoru pirolīzes temperatūras ietekme

3.2.1.1. Pirolīzes temperatūras ietekme uz monometālisko Pt saturošo katalizatoru aktivitāti un selektivitāti

Lai novērtētu pirolīzes temperatūras ietekmi uz $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{np})$ un Y_2O_3 uznestu monometālisko Pt katalizatoru aktivitāti un iegūto produktu sadalījumu tika sintezēti katalizatori, izmantojot 3 dažādas pirolīzes temperatūras (300, 400 un 500 °C) pie vienāda pirolīzes laika 5 min. Iegūtie katalizatori tika pārbaudīti glicerīna oksidēšanas procesos pie vienādiem oksidēšanas apstākļiem: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$; $c_0(\text{NaOH}) = 1,5 \text{ mol/l}$; $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 300 \text{ mol/mol}$; $P(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$; 60 °C. Iegūtie oksidēšanas rezultāti ir atainoti 3.5., 3.6. att. un 6., 7. pielikumā. 3.5. att. un 6. pielikuma dati liecina, ka Pt/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{np})$ katalizatoru aktivitāte un selektivitāte ir atkarīga no katalizatoru pirolīzes temperatūras. No 3.5. a attēla var redzēt, ka katalizatori, kas iegūti pie pirolīzes temperatūras 300 °C, ir visaktīvākie. Pēc 7 oksidēšanas stundām 1,2wt%Pt/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{np})$, kā arī 2,4wt%Pt/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{np})$ katalizatora klātienē glicerīna konversija ir 69 %. Līdz ar katalizatoru

pagatavošanas laikā izmantotās pirolīzes temperatūras palielināšanos no 300 līdz 500 °C, iegūto katalizatoru aktivitāte samazinās un glicerīna konversija ir līdz 54 – 61%. Pie tam, ja pirolīzes temperatūra mainās no 400 līdz 500 °C, glicerīna konversija 1,2wt%Pt/ α -Al₂O₃(np) katalizatora klātienē nedaudz pieaug (no 54 līdz 61 %), bet 2,4wt%Pt/ α -Al₂O₃(np) katalizatora aktivitāte praktiski nemainās un svārstās robežās no 54 līdz 56 %. Saskaņā ar literatūru, apstrādājot uz Al₂O₃ uznestus Pt kompozītus augstākā temperatūrā, notiek Pt daļiņu aglomerizācija, kas samazina Pt aktīvo centru skaitu uz katalizatora virsmas, kā arī sekmē virsmas laukuma samazināšanos [264-266]. Aglomerizācijas procesu norise ir atkarīga no katalizatora nesēja dabas. Promocijas darbā konstatētā 1,2wt%Pt/ α -Al₂O₃(np) un 2,4wt%Pt/ α -Al₂O₃(np) katalizatoru aktivitātes samazināšanās līdz ar pirolīzes temperatūras paaugstināšos varētu tikt skaidrota ar to, ka augstākā temperatūrā tiek iegūti katalizatori ar lielākām Pt daļiņām un līdz ar to Pt dispersitāte ir zemāka (skat. 6. pielikumu).

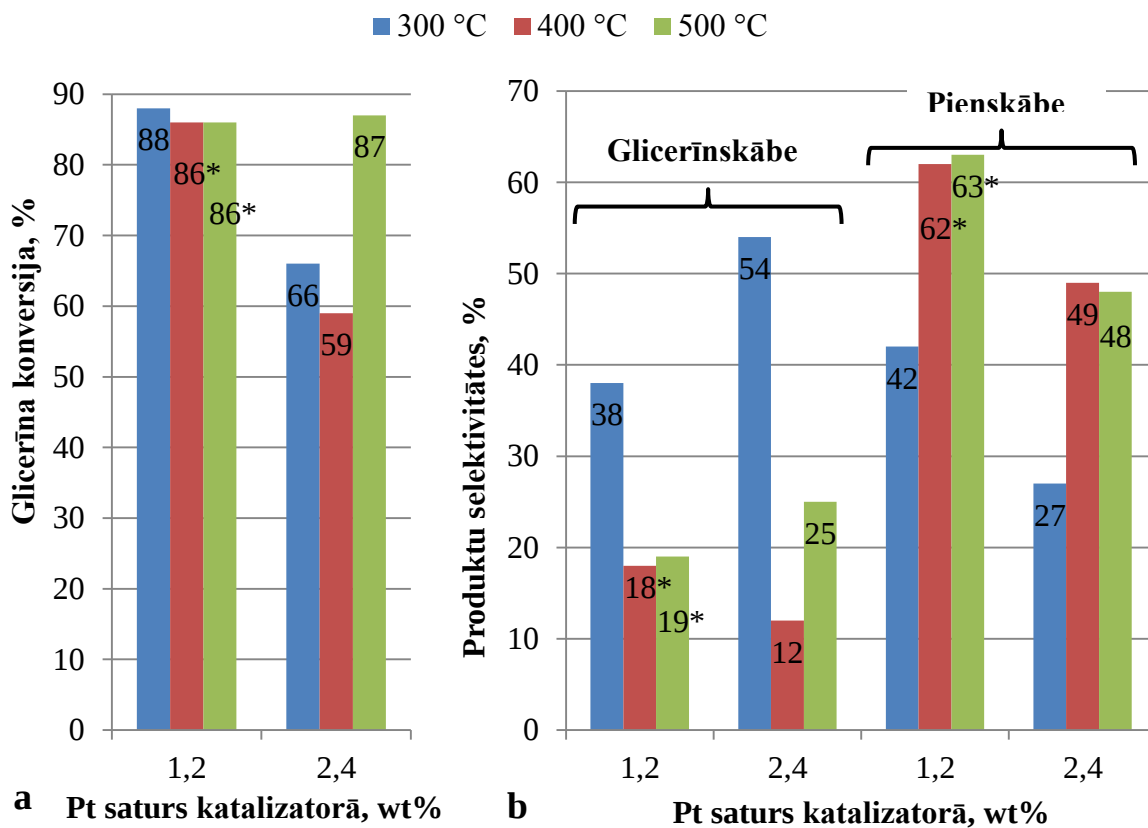
Analizējot pirolīzes temperatūras ietekmi uz pagatavoto katalizatoru selektivitāti, no 3.5. b att. datiem var konstatēt, ka Pt/ α -Al₂O₃(np) katalizatoru selektivitāte pēc glicerīnskābes neatkarīgi no Pt satura katalizatorā ir daudz lielāka pie katalizatora pirolīzes temperatūras 300 °C. Maksimālā selektivitāte pēc glicerīnskābes – 51 % – tika iegūta, oksidējot glicerīnu 1,2wt%Pt/ α -Al₂O₃(np) katalizatora klātienē. 3.5. b att. dati liecina par to, ka, palielinot katalizatoru pirolīzes temperatūru no 300 līdz 400 °C, mainās glicerīna oksidēšanas reakcijas virziens. Pie augstākas pirolīzes temperatūras iegūst katalizatorus, kuri ir selektīvāki pēc cita oksidēšanas produkta – pēc pienskābes. 3.5.b attēla dati rāda, ka, izmantojot Pt/ α -Al₂O₃(np) katalizatorus, sintezētus pie pirolīzes temperatūras 400 – 500 °C, glicerīna oksidēšanas procesos var iegūt pienskābi ar selektivitāti 49 – 58 %. Kopumā no 3.5. att. var secināt, ka Pt/ α -Al₂O₃(np) katalizatoru selektivitāte maz atkarīga no Pt satura katalizatorā, bet stipri mainās līdz ar pirolīzes temperatūras maiņu no 300 °C uz 400 °C.



3.5. att. Pirolīzes temperatūras ietekme uz glicerīna konversiju (a) un oksidēšanas procesa selektivitāti pēc pamatproduktiem (b) Pt/ α -Al₂O₃(np) katalizatoru klātienē (oksidēšanas apstākļi: c_0 (glicerīns) = 0,3 mol/l; c_0 (NaOH) = 1,5 mol/l; n (glicerīns)/ n (Pt) = 300 mol/mol; $P(O_2)$ = 1 atm; 60 °C; oksidēšanas laiks 7 h; blakusprodukti: tartronskābe, glikolskābe, skābeņskābe, skudrskābe)

Vērtējot pirolīzes temperatūras ietekmi uz 1,2wt%Pt/Y₂O₃ un 2,4wt%Pt/Y₂O₃ katalizatoru rezultātiem, no 3.6. a attēla un 7. pielikuma datiem var redzēt, ka 1,2wt%Pt/Y₂O₃ katalizatora gadījumā katalizatora aktivitāte ievērojami palielinās līdz ar pirolīzes temperatūras palielināšanos. Līdzīga glicerīna konversija (86 – 88 %) 1,2wt%Pt/Y₂O₃ katalizatora, kurš pirolizēts pie 400 vai 500 °C, klātienē tiek sasniegta pēc 4 h, kamēr pie 300 °C pirolizēta katalizatora klātienē tikai pēc 7 h. 2,4wt%Pt/Y₂O₃ katalizatora klātbūtnē augsta glicerīna konversija (87 %) pēc 7 h tiek iegūta tikai tad, kad katalizators tiek sintezēts pie pirolīzes temperatūras 500 °C. 2,4wt%Pt/Y₂O₃ katalizatori, kuri iegūti pie 300 un 400 °C, ir ievērojami mazāk aktīvi (glicerīna konversija vienādos oksidēšanas apstākļos ir attiecīgi 66 % un 59 %). Līdz ar to var secināt, ka pirolīzes temperatūras paaugstināšana nav veicinājusi Pt

daļiņu aglomerizācijas procesus 1,2wt%Pt/Y₂O₃ katalizatorā, bet temperatūras palielināšana līdz 500 °C veicinājusi aktīvākas virsmas veidošanos 2,4 wt% Pt katalizatorā.



3.6. att. Pirolīzes temperatūras ietekme uz glicerīna konversiju (a) un oksidēšanas procesa selektivitāti pēc pamatproduktiem (b) Pt/Y₂O₃ katalizatoru klātienē (oksidēšanas apstākļi: c₀(glicerīns) = 0,3 mol/l; c₀(NaOH) = 1,5 mol/l; n(glicerīns)/n(Pt) = 300 mol/mol; P(O₂) = 1 atm; 60 °C; oksidēšanas laiks 7 h (*4 h); blakusprodukti: tartronskābe, glikolskābe, skābeņskābe, skudrskābe)

Pt/Y₂O₃ katalizatoru selektivitāte (3.6. b att.) pie līdzīgas glicerīna konversijas (86 – 88 %) tāpat kā iepriekš aplūkoto Pt/α-Al₂O₃(np) katalizatoru gadījumā, ievērojami mainās atkarībā no katalizatoru pagatavošanas laikā izmantotās pirolīzes temperatūras. Līdz ar pirolīzes temperatūras palielināšanos katalizatori kļūst selektīvāki pēc pienskābes. 2,4wt%Pt/Y₂O₃ katalizatora, kas iegūts pie pirolīzes temperatūras 300 °C, klātienē oksidēšanas pamatprodukts ir glicerīnskābe (selektivitāte 54 %), bet, ja šis katalizators sintezēts pie 400 °C un 500 °C, tad pamatprodukts ir pienskābe (selektivitātes attiecīgi 49 %

un 50 %). 1,2wt%Pt/Y₂O₃ katalizators, kas iegūts pie pirolīzes temperatūras 300 °C, nav selektīvs; glicerīna oksidēšanas laikā izveidojas 2 pamatprodukti ar aptuveni vienādu selektivitāti – pienskābe (selektivitāte 42 %) un glicerīnskābe (selektivitāte 38 %). Bet, palielinot pirolīzes temperatūru līdz 400 un 500 °C, iegūto katalizatoru selektivitāte pēc pienskābes attiecīgi pieaug līdz 62 un 63 %, bet glicerīnskābes selektivitāte samazinājas līdz 18 un 19 %. Izvērtējot 3.6. att. datus, kopumā var secināt, ka izmantojot Y₂O₃ kā nesēju, katalizatoru selektivitāte ir stipri atkarīga gan no pirolīzes temperatūras, gan no Pt satura katalizatorā. Pirolīzes temperatūras paaugstināšana sekmē 1,2wt%Pt/Y₂O₃ katalizatora aktivitātes palielināšanos un novirza glicerīna oksidēšanu pa 3. reakcijas ceļu (1.10. att.), kas ļauj iegūt pienskābi kā pamatproduktu ar lielisku selektivitāti (62 %) pie augstas glicerīna konversijas (87 %).

3.2.1.1. nodaļā atspoguļotie dati liecina, ka Pt/ α -Al₂O₃(np) un Pt/Y₂O₃ katalizatori var tikt izmantoti selektīvas pienskābes iegūšanas no glicerīna metodes izstrādei. Šī darba ietvaros tika optimizēta un patentēta pienskābes iegūšanas metode, mainot katalizatoru pirolīzes laiku, skābekļa spiedienu, n(glicerīns)/n(Pt), NaOH sākuma koncentrāciju un oksidēšanas temperatūru, kas ir aprakstīta 3.5.2. nodaļā.

3.2.1.2. NiO un CoO_x saturošo kompozītu pirolīzes temperatūras ietekme uz uznesto Pt katalizatoru aktivitāti un selektivitāti

Tā kā 3.1.4. nodaļā atspoguļoto pētījumu rezultātos tika secināts, ka CoO_x piedevu pievienošana Pt/CeO₂ katalizatoriem nesekmē katalizatoru aktivitātes palielināšanos, tad tika mainīta CoO_x/CeO₂ un NiO/CeO₂ kompozītu pirolīzes temperatūra un pētīta šī parametra ietekme kā uz CoO_x, tā arī uz NiO promotējošo efektu (3.5. tab.). Saskaņā ar promotēto katalizatoru sintēzes metodi (skat. 2.5.4. nodaļu), vispirms uz nesēja (CeO₂) tiek nostiprināts NiO vai CoO_x un apstrādāts ar pirolīzi 300, 500 vai 700 °C temperatūrā, tad uz iegūtā NiO/CeO₂ vai CoO_x/CeO₂ kompozīta nostiprina Pt, kas savukārt tiek pirolizēts pie 300 °C. NiO/CeO₂ vai CoO_x/CeO₂ kompozītu pirolīzes temperatūra 3.5. tabulā ir dota iekavās aiz katalizatora sastāva. Minēto kompozītu pirolīzes temperatūras ietekme uz 4,8wt%Pt-5,0wt%NiO/CeO₂ un 4,6wt%Pt-4,8wt%CoO_x/CeO₂ katalizatoru aktivitāti ir atšķirīga. Ar NiO promotēta Pt/CeO₂ katalizatora aktivitāte pieaug līdz ar pirolīzes temperatūras palielināšanos no 300 līdz 700 °C; glicerīna konversija paaugstinās par 11 %, turklāt iegūto glicerīna oksidēšanas produktu sadalījums saglabājas nemainīgs. Turpretī 4,6wt%Pt-4,8wt%CoO_x/CeO₂ katalizatora gadījumā CoO_x/CeO₂ kompozīta pirolīzes temperatūras

paaugstināšana samazina dotā katalizatora klātienē iegūto glicerīna konversiju par 14 % un maina arī produktu sadalījumu kā rezultātā izveidojas 3 produkti ar līdzīgu selektivitāti, kas nozīmē, ka katalizators vairs nav selektīvs. Turpmākos pētījumos Pt/CeO₂ katalizatori ar CoO_x piedevām sliktu rezultātu dēļ netika izmantoti un sīkāk tika pētīti abi ar NiO promotētie Pt/CeO₂ katalizatori.

3.5. tabula

CoO_x un NiO kompozītu pirolīzes temperatūras ietekme uz 4,6wt%Pt-4,8wt%CoO_x/CeO₂ un 4,6wt%Pt-5,0wt%NiO/CeO₂ katalizatora aktivitāti un selektivitāti (oksidēšanas apstākļi: c₀(glicerīns) = 0,3 mol/l; c₀(NaOH) = 1,5 mol/l; n(glicerīns)/n(Pt) = 300 mol/mol; P(O₂) = 1 atm; 60 °C, oksidēšanas laiks 5 h)

Katalizators	Glicerīna konversija, %	Selektivitāte, %					
		Glicerīnskābe	Tartronskābe	Pienskābe	Glikolskābe	Skābeņskābe	Skudrskābe
4,8wt%Pt-5,0wt%NiO/CeO ₂ (300 °C)	70	53	8	23	9	3	4
4,8wt%Pt-5,0wt%NiO/CeO ₂ (700 °C)	81	49	7	26	11	3	4
4,6wt%Pt-4,8wt%CoO _x /CeO ₂ (300 °C)	62	17	5	11	40	4	23
4,6wt%Pt-4,8wt%CoO _x /CeO ₂ (500 °C)	48	28	5	26	24	5	12

3.2.2. Katalizatoru pirolīzes laika ietekme

Tika pārbaudīti uz vairākiem nesējiem uznesti monometāliskie Pt saturošie katalizatori, kuri sintezēti pie vienādas pirolīzes temperatūras 300 °C, bet atšķirīgiem pirolīzes laikiem. Iegūtie rezultāti apkopoti 3.6. tabulā. Var novērot, ka, palielinot pirolīzes laiku no 5 līdz 120 min, katalizatoru aktivitāte ievērojami palielinās (izņemot 1,2wt%Pt/Y₂O₃ katalizatoru). Uz α-Al₂O₃(np) uznestu Pt katalizatoru un 2,4wt%Pt/Y₂O₃ katalizatora klātienē, palielinot pirolīzes laiku līdz 30 min, līdzīga vai augstāka glicerīna konversija pat tiek sasniegta īsākā laikā. Katalizatori, kuri pagatavoti pie pirolīzes laika 120 min, arī izrādījušies aktīvāki nekā katalizatori ar pirolīzes laiku 5 min (izņemot 4,8wt%Pt/C katalizatorus).

3.6. tabula

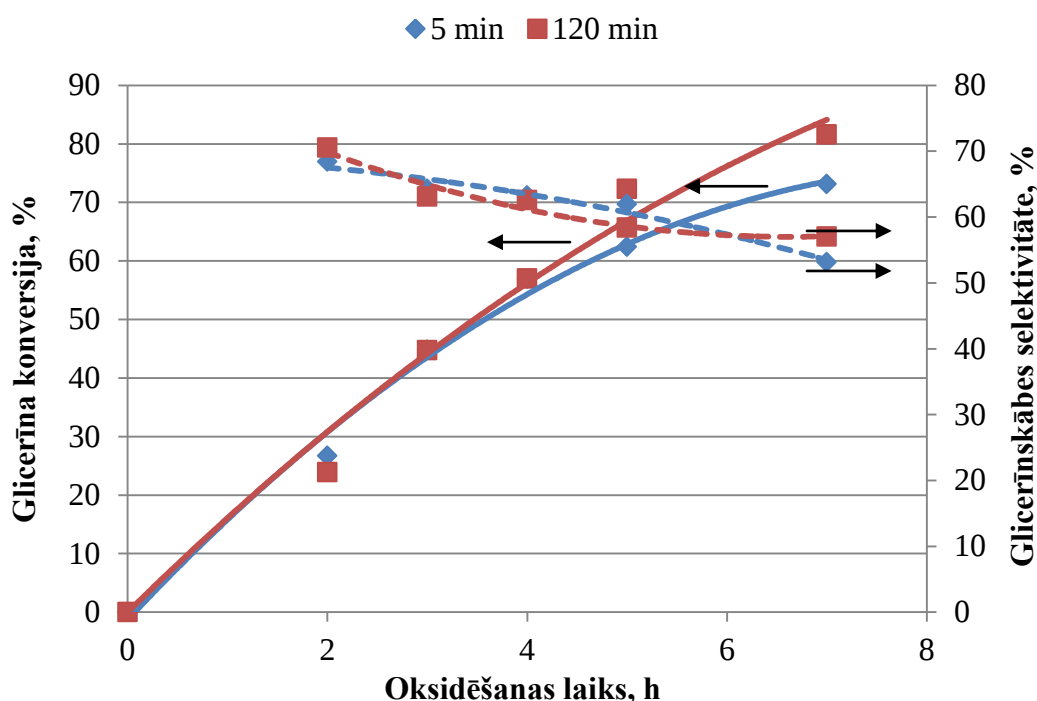
Pirolīzes laika ietekme uz glicerīna konversiju (a) un oksidēšanas procesa selektivitāti pēc pamatproduktiem (b) dažādu Pt saturošu katalizatoru klātienē (pirolīzes temperatūra 300 °C (^a400 °C, ^b500 °C); oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$; $c_0(\text{NaOH}) = 1,5 \text{ mol/l}$; $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 300 \text{ mol/mol}$; $P(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$; 60 °C, oksidēšanas laiks 7 h (^c4 h))

Nesējs	Pt, wt%	Pirolīzes laiks, min	S _{kat.} , g/cm ²	d _{kr} (Pt) pēc XRD (*d _{Pt} pēc TEM), nm	Glicerīna konversija, %	Selektivitāte, %			
						Glicerīnskābe	Tatronskābe	Pienskābe	Glikolskābe
α-Al ₂ O ₃ (np)	1,2	5	-	-	69	51	17	16	12
		30 ^c	-	-	82	46	10	29	12
		120 ^c	41	-	78	52	9	24	12
	2,4	5	-	>15	69	49	9	24	13
		30 ^c	-	-	74	51	6	29	12
		120 ^c	42	-	62	53	6	28	11
	4,8	5	44	20	73	53	14	19	10
		120	41	27	82	59	10	20	7
	Y ₂ O ₃	1,2	5	-	2*	88	38	11	42
30			19		83	18	25	43	8
120 ^c			16		82	29	7	55	7
2,4		5	-	2*	66	54	9	27	6
		30 ^c	20		65	59	5	23	11
		120 ^c	21		61	56	5	27	10
C	4,8	5	161	20	68	37	18	30	9
		120	150	35	66	21	24	40	7
ZrO ₂ -Y ₂ O ₃	4,8	5	56	10	77	49	10	25	12
		120	57	14	85	47	14	24	12

Blakusprodukti: skābeņskābe un skudrskābe

Novērtējot pirolīzes laika ietekmi uz katalizatoru selektivitāti, jāsecina, ka pirolīzes laiks nav būtiski ietekmējis iegūto glicerīna oksidēšanas produktu sadalījumu uz $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{np})$ (izņemot katalizatoru ar 4,8 wt% Pt) un ZrO₂-Y₂O₃ kā nesējiem uznestu Pt katalizatoru klātienē (3.6. tab.). Piemēram, 2,4wt%Pt/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{np})$ katalizatora klātienē pie līdzīgas glicerīna konversijas (62 – 74 %) iegūtā selektivitāte pēc glicerīnskābes ir līdzīga; tā svārstās robežās no 49 – 53 % un nav atkarīga no pirolīzes laika. Tāpat ir arī ar otru pamatproduktu –

pienskābi, kuras selektivitāte svārstās robežās no 24 – 29 %. Uz Y_2O_3 uznestu Pt katalizatoru gadījumā pirolīzes laika ietekme bija atkarīga no Pt satura katalizatorā. 2,4wt%Pt/ Y_2O_3 katalizatora klātienē pirolīzes laiks neietekmēja iegūto produktu selektivitātes, bet 1,2wt%Pt/ Y_2O_3 katalizatora gadījumā augstākā selektivitāte pēc pienskābes (55 %) tika sasniegta ar pirolīzes laiku 120 min. 1,2wt%Pt/ Y_2O_3 katalizatora, kas pagatavots pie pirolīzes laika 30 min, klātienē uz glicerīnskābes rēķina rodas vairāk tartronskābes, jo oksidēšanas laiks ir ilgāks (7 h), un tas sekmē tartronskābes veidošanos no glicerīnskābes. Savukārt Pt/C katalizatora gadījumā pirolīzes laika palielinājums sekmējis iegūto reakcijas produktu sadalījuma maiņu, novirzot reakciju vairāk pienskābes rašanās virzienā.



3.7. att. Glicerīna oksidēšana 4,8wt%Pt/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{np})$ katalizatoru, kas iegūti pie pirolīzes temperatūras 300 °C, bet pie atšķirīga pirolīzes laika, klātienē (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$; $c_0(\text{NaOH}) = 1,5 \text{ mol/l}$; $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 300 \text{ mol/mol}$; $P(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$; 60 °C; blakusprodukti: tartronskābe, glikolskābe, skābeņskābe, skudrskābe)

4,8wt%Pt/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{np})$ katalizatora klātienē var novērot, ka, paaugstinot pirolīzes laiku, tiek iegūta nedaudz augstāka selektivitāte pēc glicerīnskābes pie augstākas glicerīna konversijas. Tāpēc šo katalizatoru, kas iegūti ar pirolīzes laikiem 5 un 120 min, klātienē tika pētīta glicerīna oksidēšanas kinētika (3.7. att. un 8. pielikums), lai noskaidrotu glicerīna

konversijas un glicerīnskābes selektivitātes maiņu laikā. No 3.7. att. datiem var redzēt, ka ar glicerīna konversijas pieaugumu samazinās selektivitāte pēc pamatprodukta – glicerīnskābes. Līdz glicerīna konversijai 60 % aktivitāte un selektivitāte pēc glicerīnskābes abiem katalizatoriem ir vienāda, bet pie glicerīna konversijas > 60 % katalizators ar pirolīzes laiku 120 min ir aktīvāks un selektīvāks pēc glicerīnskābes par otru katalizatoru. Tālākos eksperimentos, kur pētīta $c_0(\text{NaOH})$, $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt})$, skābekļa spiediena un temperatūras ietekme uz glicerīna oksidēšanas rezultātiem, tiks izmantots 4,8wt%Pt/ α -Al₂O₃(np) katalizators ar pirolīzes temperatūru 300 °C un pirolīzes laiku 120 min.

Kopumā no 3.2.2. nodaļā aplūkotajiem datiem var secināt, ka uz α -Al₂O₃(np) un ZrO₂-Y₂O₃ uznestie Pt katalizatori, kas tiek iegūti ar pirolīzes temperatūru 300 °C, ir selektīvi pēc glicerīnskābes un tās selektivitāte ir maz atkarīga no katalizatoru pirolīzes laika. Bet Pt/Y₂O₃ katalizatoru, kas tiek iegūti ar pirolīzi 300 °C temperatūrā, selektivitāte pie atšķirīga katalizatoru pirolīzes laika ir atkarīga no Pt satura katalizatorā. 1,2%Pt/Y₂O₃ katalizatora selektivitāte pēc pamatprodukta – pienskābes – palielinās ne tikai līdz ar pirolīzes temperatūras pieaugumu (skat. 3.2.1 nod.), bet arī ar pirolīzes laika palielināšanos. 2,4%Pt/Y₂O₃ katalizatora selektivitāte pēc pamatprodukta – glicerīnskābes – ir maz atkarīga no pirolīzes laika.

3.3. Glicerīna oksidēšanas rezultāti atkarībā no oksidēšanas apstākļiem jauno visaktīvāko katalizatoru klātbūtnē

Glicerīna oksidēšanas testos uznesto Pt katalizatoru klātienē tika variēti sekojoši parametri – oksidēšanas laiks, glicerīna un aktīvā metāla molārā attiecība, NaOH sākuma koncentrācija, skābekļa spiediens un oksidēšanas temperatūra. Visi eksperimenti tika veikti pie vienas un tās pašas 0,3 mol/l glicerīna sākuma koncentrācijas, kas saskaņā ar literatūru [1,6,18,24,180,182,183] ir visbiežāk izmantotā glicerīna sākuma koncentrācija tā oksidēšanas eksperimentos.

3.3.1. Glicerīna un aktīvā metāla molārās attiecības $n(\text{glicerīns})/n(\text{M})$ ietekme

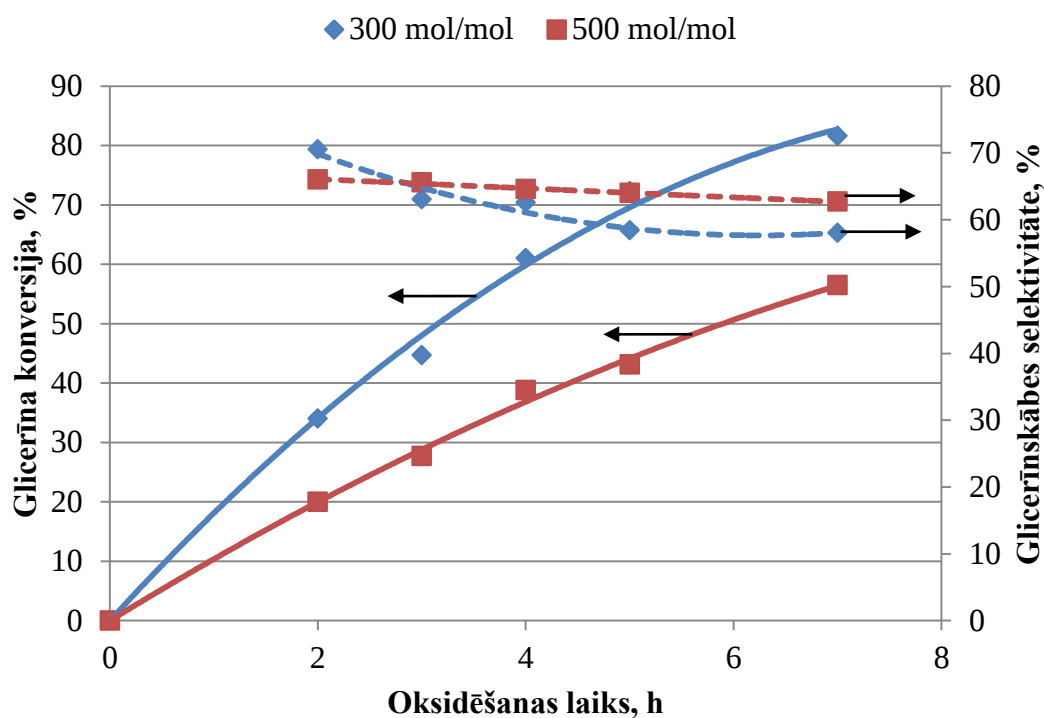
Heterogēnos procesos substrāta un katalizatora aktīvā metāla molārā attiecība ir viens no visvairāk pētītajiem reakcijas parametriem. Pie konstanta glicerīna daudzuma, mainot $n(\text{glicerīns})/n(\text{M})$ attiecību, mainās reakcijas maisījumam pievienotā katalizatora daudzums. Jo lielāka glicerīna/aktīvais metāls molārā attiecība, jo mazāka katalizatora masa tiek

izmantota un jo mazāks ir arī aktīvo centru skaits, kas var piedalīties glicerīna oksidēšanas reakcijā. Tāpēc sagaidāms, ka katalizatora aktivitāte pieaugs ar $n(\text{glicerīns})/n(\text{M})$ attiecības samazinājumu, bet iegūto produktu sadalījums var mainīties. Visi glicerīna un aktīvā metāla molārās attiecības ietekmes pētījumi veikti bāziskos šķīdumos pie nemainīgiem citiem oksidēšanas parametriem.

3.3.1.1. Attiecības $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt})$ ietekme uz glicerīna oksidēšanas rezultātiem monometālisko Pt saturošo katalizatoru klātienē

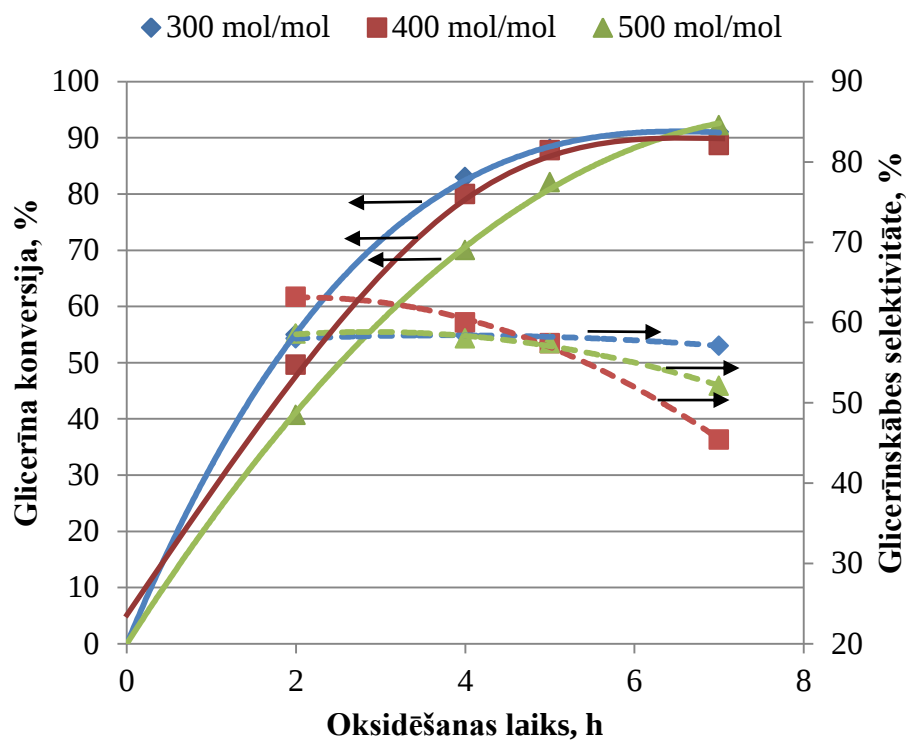
Glicerīna/platīna molārās attiecības ietekmes pētījumiem uz glicerīna oksidēšanas procesa rezultātiem monometālisko Pt saturošo katalizatoru klātienē tika izmantots 4,8wt%Pt/ α -Al₂O₃(np) katalizators un divi uz TiO₂ uznesti 4,8 wt% Pt saturoši katalizatori ar atšķirīgu morfoloģiju. Glicerīna oksidēšana 4,8wt%Pt/ α -Al₂O₃(np) katalizatora klātienē tika veikta pie divām atšķirīgām NaOH sākuma koncentrācijām (1,5 un 0,7 mol/l). Iegūtie rezultāti atainoti 3.8., 3.9. un 3.10. att. No 3.8. att. un 9. pielikuma redzams, ka, izmantojot 4,8wt%Pt/ α -Al₂O₃(np) katalizatoru 1,5 mol/l NaOH glicerīna ūdens šķīdumā un mainot $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt})$ no 300 līdz 500 mol/mol, oksidēšanas laikā augstākā glicerīna konversija tiek sasniegta pie 300 mol/mol. $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt})$ ietekme uz selektivitāti pēc glicerīnskābes ir mazāk nozīmīga, tomēr tā kā selektivitāte laika gaitā mainās maz, tad lielāks glicerīnskābes iznākums (50 %) 1,5 mol/l NaOH šķīdumā tiek sasniegts, kad $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 300$ mol/mol.

Izmantojot to pašu 4,8wt%Pt/ α -Al₂O₃(np) katalizatoru zemākas koncentrācijas NaOH glicerīna ūdens šķīdumā (0,7 mol/l) (3.9. att. un 10. pielikums), var novērot, ka $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt})$ ietekmes īpatsvars uz glicerīna konversiju, izmainot $c_0(\text{NaOH})$ no 1,5 uz 0,7 mol/l, samazinās. Oksidēšanas sākumā glicerīna konversija ir augstāka pie mazākas glicerīna/Pt molārās attiecības un šis raksturs saglabājas līdz pat 5 h oksidēšanas laikam, bet, turpinot oksidēšanu, glicerīna konversijas pie dažādām $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt})$ attiecībām kļūst līdzīgas. 0,7 mol/l NaOH šķīdumā tāpat kā 1,5 mol/l šķīdumā molārās attiecības glicerīns/Pt ietekme uz glicerīnskābes selektivitāti nav izteikta. Pie maksimālās glicerīna konversijas katalizators ir vienlīdz selektīvs pēc glicerīnskābes gan šķīdumā ar $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 300$ mol/mol, gan šķīdumā, kur šī attiecība ir 500 mol/mol. Zemākā NaOH koncentrācijas šķīdumā, 4,8wt%Pt/ α -Al₂O₃(np) katalizatora klātienē tiek sasniegts nedaudz augstāks glicerīnskābes iznākums (52 %) nekā 1,5 mol/l NaOH šķīdumā. Sīkāk NaOH ietekme tiks apskatīta 3.3.2. nodaļā.



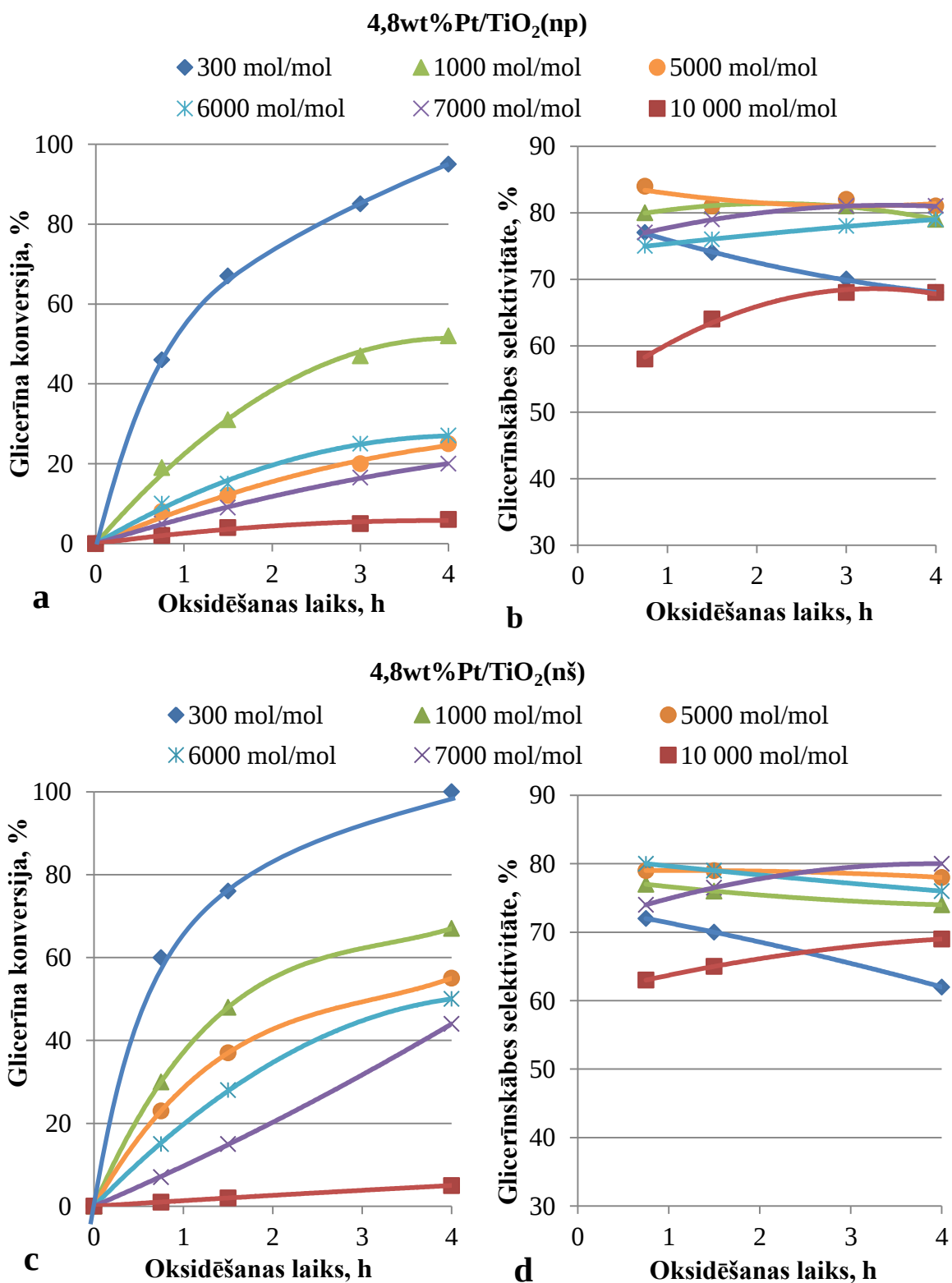
3.8. att. Glicerīna oksidēšana 4,8wt%Pt/ α -Al₂O₃(np) katalizatora klātienē atkarībā no attiecības $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt})$ (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$; $c_0(\text{NaOH}) = 1,5 \text{ mol/l}$; $P(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$; 60°C ; blakusprodukti: pienskābe, tartronskābe, glikolskābe, skābeņskābe, skudrskābe)

No literatūras ir zināms, ka nesējs un tā morfoloģija var būtiski ietekmēt katalizatoru aktivitāti un selektivitāti. Tāpēc tika sintezēti divi Pt/TiO₂ katalizatori ar dažādu nesēja morfoloģiju, izmantojot TiO₂ nanopulveri un TiO₂ nanošķiedras kā nesēju. Uz TiO₂ nanopulveriem uznestu cēlmetālu (pamatā Au) katalizatoru aktivitāte glicerīna oksidēšanas procesos ir zināma [85,215,267], bet uz TiO₂ nanošķiedrām uznesti cēlmetālu katalizatori līdz šim šādos procesos nav pētīti. Iepriekš literatūrā ir aprakstīti tikai uz oglekļa nanocaurulītēm un nanošķiedrām uznesti Pt katalizatori [10,20,192].



3.9. att. Glicerīna oksidēšana 4,8wt%Pt/ α -Al₂O₃(np) katalizatora klātienē atkarībā no attiecības $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt})$ (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$; $c_0(\text{NaOH}) = 0,7 \text{ mol/l}$; $P(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$; 60°C ; blakusprodukti: pienskābe, tartronskābe, glikolskābe, skābeņskābe, skudrskābe)

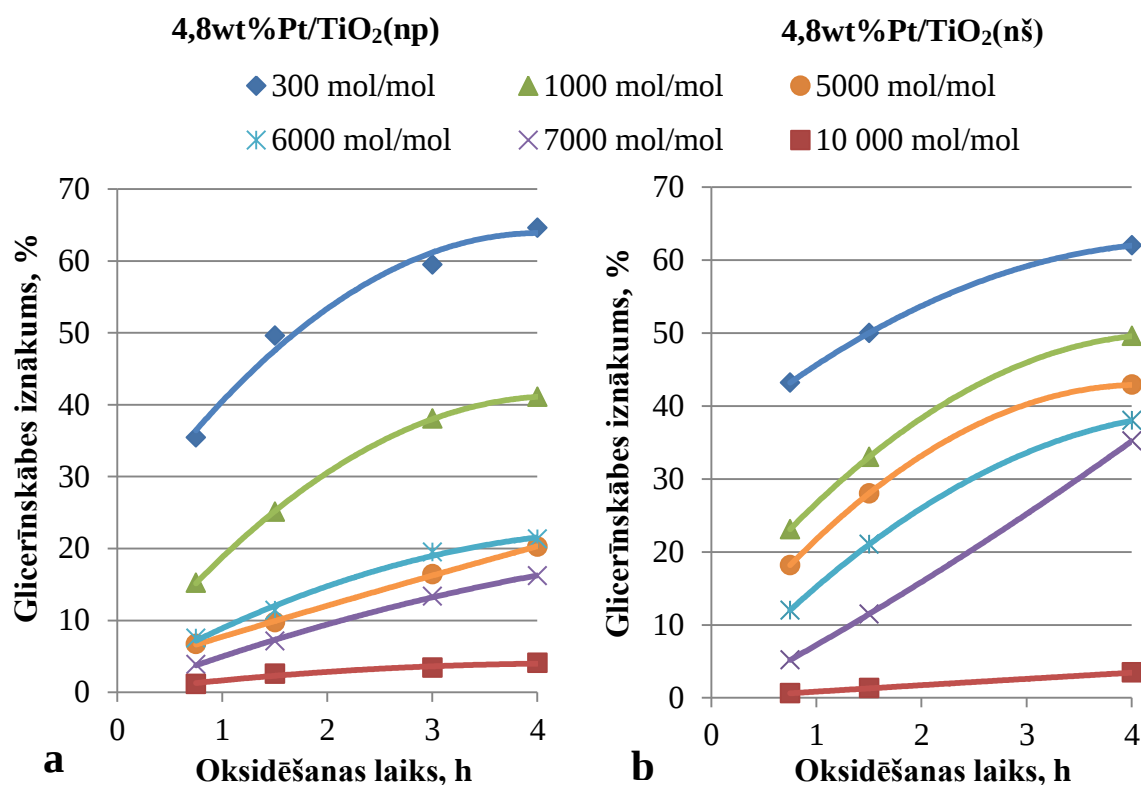
Izmantojot uz TiO₂ nanopulvera (TiO₂(np)) un nanošķiedrām (TiO₂(nš)) uznestus Pt saturošus katalizatorus, glicerīna oksidēšana tika veikta citos apstākļos nekā Pt/Al₂O₃ katalizatoru klātienē – autoklāvā pie 6 atm spiediena un $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt})$ tika mainīts no 300 līdz 10 000 mol/mol (3.10. att. un 11. un 12. pielikums). Var redzēt, ka glicerīna konversija abu katalizatoru gadījumā likumsakarīgi samazinās līdz ar $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt})$ pieaugumu (3.10. a, c att.). 4,8wt%Pt/TiO₂(nš) katalizatora klātienē glicerīna konversija neatkarīgi no glicerīna/Pt molārās attiecības ir nedaudz augstāka nekā uz nanopulvera uznestā katalizatora klātienē.



3.10. att. n(glicerīns)/n(Pt) ietekme uz glicerīna konversiju (a,c) un glicerīnskābes selektivitāti (b,d) 4,8wt%Pt/TiO₂(np) un 4,8wt%Pt/TiO₂(nš) katalizatoru klātienē (oksidēšanas apstākļi:

$c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$; $c_0(\text{NaOH}) = 1,5 \text{ mol/l}$; $P(\text{O}_2) = 6 \text{ atm}$; $60 \text{ }^\circ\text{C}$; blakusprodukti:

pienskābe, tartronskābe, glikolskābe, skābeņskābe, skudrskābe)



3.11. att. $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt})$ ietekme uz glicerīnskābes iznākumu 4,8wt%Pt/TiO₂(np) (a) un 4,8wt%Pt/TiO₂(nš) (b) katalizatoru klātienē (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$; $c_0(\text{NaOH}) = 1,5 \text{ mol/l}$; $P(\text{O}_2) = 6 \text{ atm}$; 60°C ; blakusprodukti: pienskābe, tartronskābe, glikolskābe, skābeņskābe, skudrskābe)

No 3.10. b un d att. var novērot, ka glicerīnskābes selektivitāte pie līdzīgas glicerīna konversijas praktiski nav atkarīga no $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt})$, ja šī attiecība mainās robežās no 300 līdz 7000 mol/mol. Pie attiecības 10 000 mol/mol 4 h laikā tika sasniegta niecīga konversija (līdz 5 %) un glicerīnskābe tiek iegūta ar vissliktāko selektivitāti (3.10. b att.). Palielinoties glicerīna konversijai, glicerīna/Pt molārās attiecības ietekmi ir grūti analizēt, jo glicerīna konversijas ir ļoti atšķirīgas. Lai pilnvērtīgāk noskaidrotu, kuras $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt})$ attiecības izmantošana ir optimālākā glicerīnskābes ieguvei no glicerīna 4,8wt%Pt/TiO₂ katalizatoru klātienē, jāsalīdzina glicerīnskābes iznākumi (3.11. att. un 11. un 12. pielikums). Pie mazākās glicerīna/Pt molārās attiecības tiek sasniegts ievērojami augstāks iznākums pēc glicerīnskābes nekā citu molāro attiecību gadījumā. Kopumā glicerīnskābes iznākums, samazinot glicerīna/Pt molāro attiecību no 10 000 līdz 300 mol/mol, palielinās no 3 līdz 65 % un no 3 līdz 62 %, attiecīgi, 4,8wt%Pt/TiO₂(np) un 4,8wt%Pt/TiO₂(nš) katalizatora klātienē. Līdz ar to var secināt, ka arī uz TiO₂ uznesto Pt saturošo katalizatoru gadījumā veiksmīgākā glicerīna/Pt

molārā attiecība ir 300 mol/mol, turklāt abi katalizatori bāziskos šķīdumos ir vienlīdz efektīvi un uzrāda augstāku glicerīnskābes iznākumu nekā 4,8wt%Pt/ α -Al₂O₃(np) katalizators, oksidējot glicerīnu 1 atm skābekļa spiedienā. Saskaņā ar darba [37] rezultātiem, kur salīdzināta uz ogles nanopulvera un nanocaurulēm uznestu Pt katalizatoru aktivitāte, Pt/MWNTs katalizators izrādījās aktīvāks par Pt/C katalizatoru. Oksidēšanu veica šķīdumos bez bāzes pievienošanas, bet šajā promocijas darbā testētie Pt/TiO₂(nš) un Pt/TiO₂(np) uzrādīja vienādu aktivitāti.

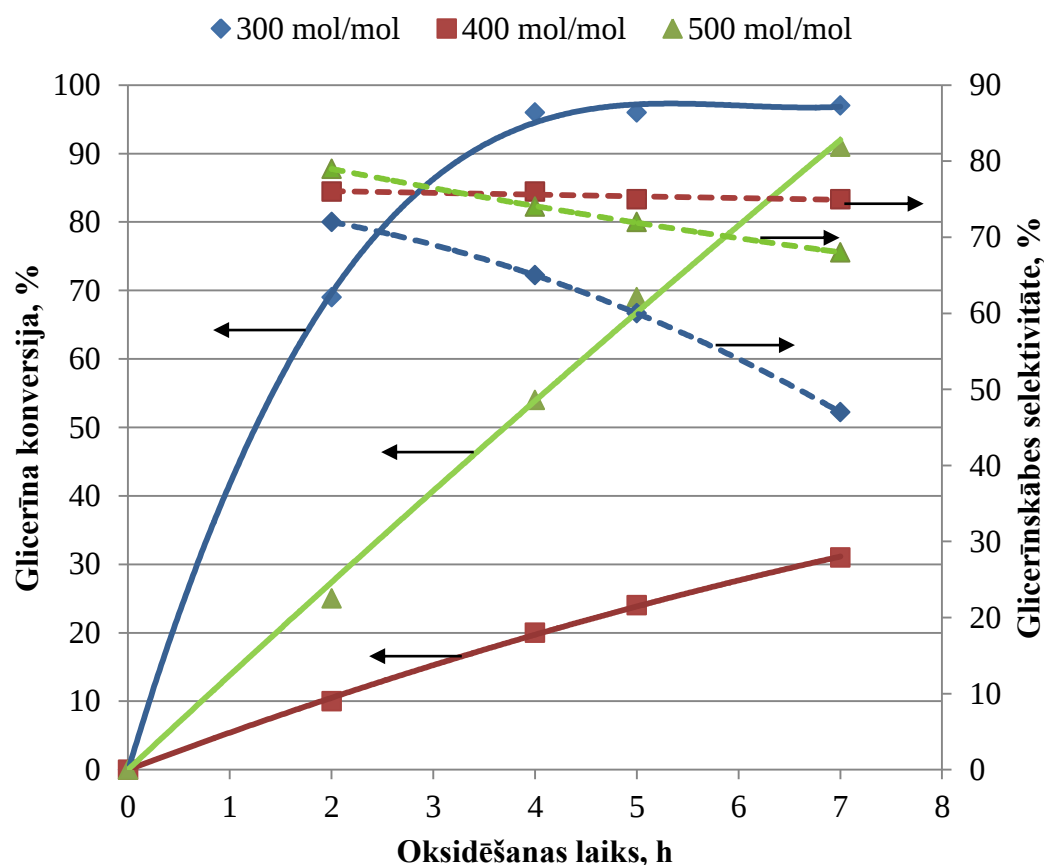
3.3.1.2. Attiecības $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt-Pd})$ ietekme uz glicerīna oksidēšanas rezultātiem bimetālisko Pt saturošo katalizatoru klātienē

Tā kā 3.1.3.1. nodaļā tika secināts, ka 1,2wt%Pt-1,2wt%Pd/ α -Al₂O₃(np) katalizators bija nedaudz selektīvāks par tiem katalizatoriem, kuros metālu saturs katalizatorā bija 0,6 vai 2,5 wt% katram metālam, tad šis katalizators tika izmantots, lai pētītu glicerīna oksidēšanas apstākļu ietekmi uz glicerīna oksidēšanas rezultātiem bimetālisko Pt-Pd saturošo katalizatoru klātienē. 3.12. att. atainota glicerīna oksidēšanas kinētika 1,2wt%Pt-1,2wt%Pd/ α -Al₂O₃(np) katalizatora klātienē atkarībā no glicerīna un metālu summārās molārās attiecības (skat. 13. pielikumu). Attiecība $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt-Pd})$ tika mainīta no 300 līdz 500 mol/mol.

Salīdzinot iegūtās kinētiskās līknes, no 3.12. att. var secināt, ka izmantojot mazāko attiecību $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pd-Pt}) = 300$ mol/mol, glicerīna oksidēšana bāziskā šķīdumā atbilstoši gaidītajam notiek ievērojami ātrāk visā oksidēšanas laikā. Piemēram, vienāda glicerīna konversija 65 % pie attiecības 300 mol/mol tiek sasniegta jau pēc 2 h, kamēr pie attiecības 500 mol/mol tikai pēc 5 h glicerīna oksidēšanas; arī glicerīna konversija 91 – 96 % pie attiecības 300 mol/mol tiek iegūta par 3 h ātrāk nekā tad, ja tiek lietots $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt-Pd}) = 500$ mol/mol. Izmantojot attiecību 300 mol/mol, maksimālā glicerīna konversija tiek sasniegta jau pēc 4 h un ar turpmāku oksidēšanu vairs nemainās. Attiecības $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pd-Pt}) = 400$ mol/mol sekmēja zemāko glicerīna konversiju, tātad lēnāko glicerīna oksidēšanu, jo pēc 7 h oksidēšanas glicerīna konversija bija tikai 31 %.

Pēc 3.12. att. kinētiskajām līknēm pēc pamatprodukta – glicerīnskābes, var secināt, ka selektivitāte nav atkarīga no $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pd-Pt})$ maiņas, kas ir saskaņā arī ar literatūru par glicerīna oksidēšanu bimetālisko katalizatoru klātienē [268]. Pie līdzīgas glicerīna konversijas selektivitāte pēc glicerīnskābes ir līdzīga. Piemēram, pie glicerīna konversijas 31 %, izmantojot $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pd-Pt}) = 400$ un 500 mol/mol, selektivitāte pēc glicerīnskābes ir attiecīgi 77 un 75 %, bet pie glicerīna konversijas 69 %, izmantojot $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pd-Pt}) =$

300 un 500 mol/mol, selektivitāte pēc glicerīnskābes ir vienāda un sasniedz 72 %. Var secināt, ka attiecība 300 mol/mol ir veiksmīgāka selektīvai glicerīna oksidēšanai par glicerīnskābi, turklāt labākais rezultāts – glicerīnskābes selektivitāte 65 % pie glicerīna konversijas 96 % – tiek sasniegts īsā 4 h oksidēšanas laikā.



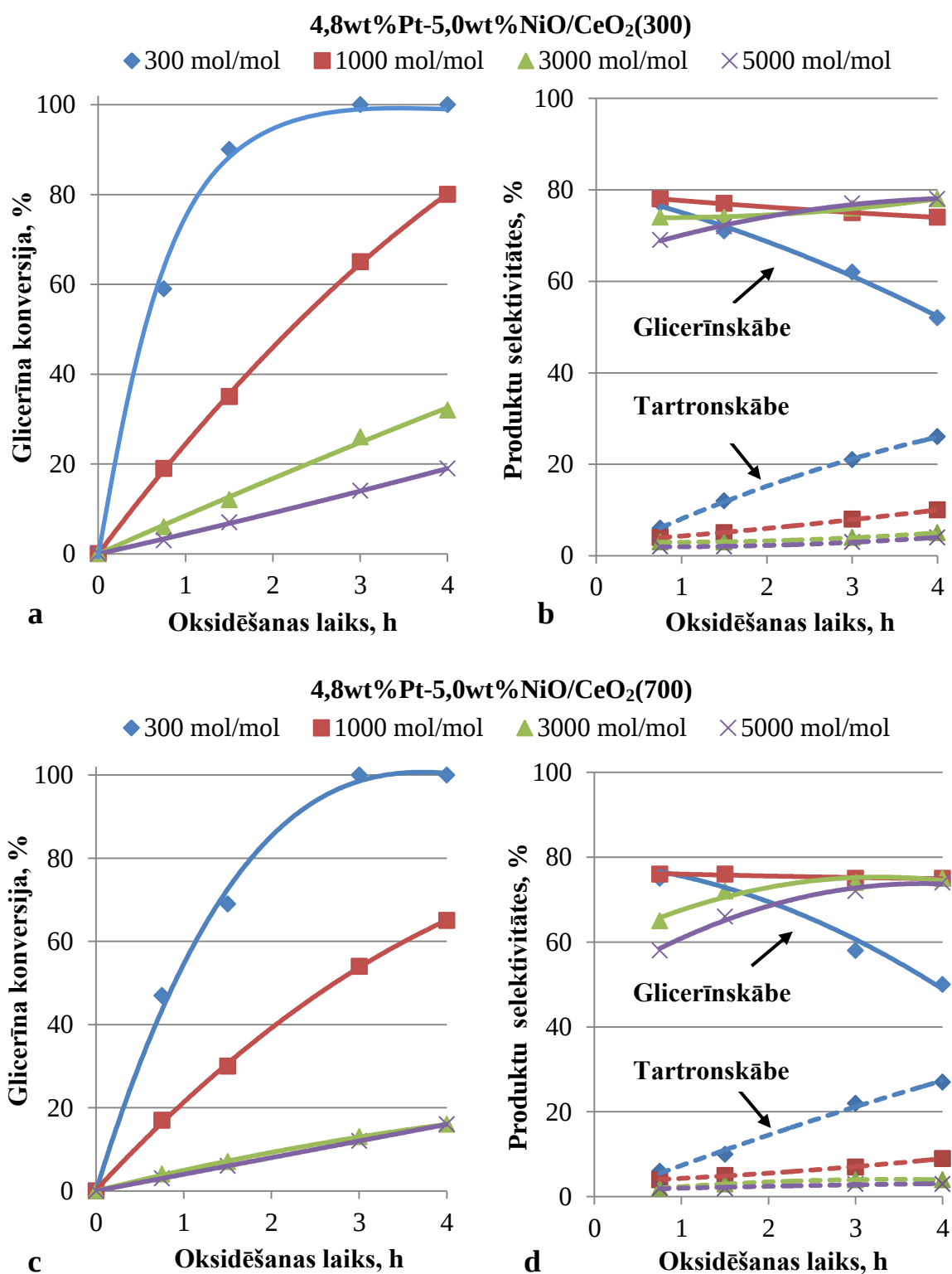
3.12. att. Glicerīna oksidēšanas kinētika 1,2wt%Pt-1,2wt%Pd/ α -Al₂O₃(np) katalizatora klātienē atkarībā no $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt-Pd})$ (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$; $c_0(\text{NaOH}) = 0,7 \text{ mol/l}$; $P(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$, 60°C ; blakusprodukti: tartronskābe, pienskābe, skābeņskābe un skudrskābe)

3.3.1.3. Attiecības $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt})$ ietekme uz glicerīna oksidēšanu ar NiO promotēto Pt saturošo katalizatoru klātienē

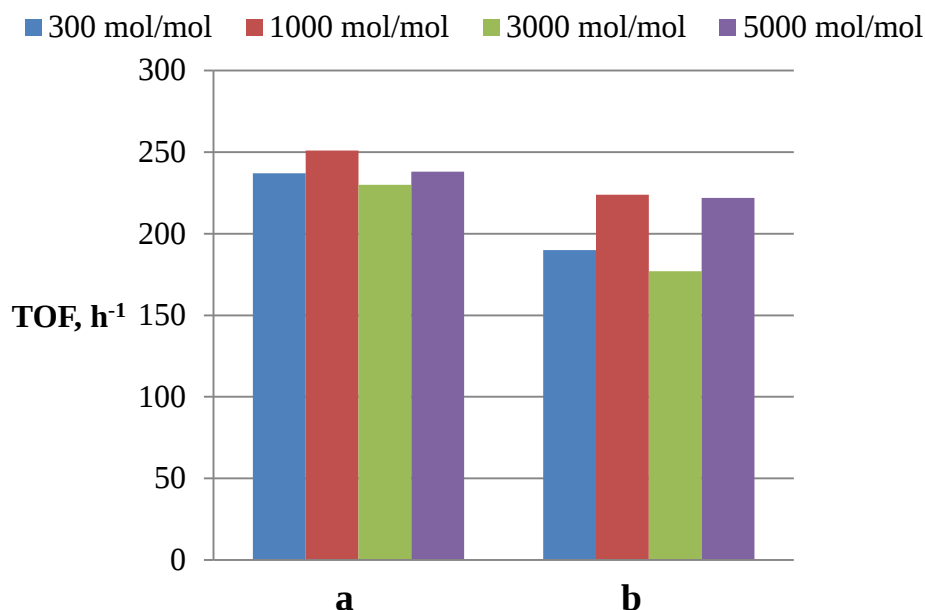
Molārās attiecības $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt})$ ietekme uz 4,8wt%Pt-5,0wt%NiO/CeO₂(300) un 4,8wt%Pt-5,0wt%NiO/CeO₂(700) katalizatora aktivitāti un selektivitāti tika pētīta pie 6 atm skābekļa spiediena. Iegūtie rezultāti ir apkopoti 3.13. un 3.14. att. (skat. 14. un 15. pielikumu). No 3.13. att. datiem var redzēt, ka līdz ar katalizatora masas pieaugumu pieaug glicerīna

konversija un pie attiecības 300 mol/mol pēc 3 oksidēšanas stundām tiek sasniegta 100 % glicerīna konversija abu katalizatoru klātienē. Analizējot attēlu 3.13., var konstatēt, ka, oksidējot glicerīnu 4,8wt%Pt-5,0wt%NiO/CeO₂(300) un 4,8wt%Pt-5,0wt%NiO/CeO₂(700) katalizatora klātienē n(glicerīns)/n(Pt) diapazonā no 3000 – 5000 mol/mol, oksidēšanas laikā selektivitāte pēc pamatprodukta – glicerīnskābes – palielinās. Pie n(glicerīns)/n(Pt) = 1000 mol/mol glicerīnskābes selektivitāte praktiski nemainās, bet savukārt pie n(glicerīns)/n(Pt) = 300 mol/mol tā krasi samazinās. Tomēr kopumā glicerīnskābes selektivitāte pie līdzīgas glicerīna konversijas nav atkarīga no n(glicerīns)/n(Pt). Glicerīnskābes selektivitātes kritumu pie attiecības 300 mol/mol var skaidrot ar to, ka oksidēšanas procesa laikā notiek ne tikai glicerīna, bet arī tā oksidācijas produktu oksidēšanās. Glicerīna konversijai pārsniedzot 60 %, var novērot glicerīnskābes tālāku oksidēšanos līdz tartronskābei, kas sekmē glicerīnskābes selektivitātes samazināšanos un attiecīgi tartronskābes selektivitātes pieaugumu (3.13. att.). Piemēram, 4,8wt%Pt-5,0wt%NiO/CeO₂(300) katalizatora klātbūtnē pie n(glicerīns)/n(Pt) = 300 mol/mol pie konversijas palielināšanās no 60 līdz 90% selektivitāte pēc glicerīnskābes samazinās par 6%, un vienlaicīgi selektivitāte pēc tartronskābes pieaug par 6%.

Analizējot katalizatoru aktivitāti pēc TOF vērtībām (3.14. att.), var konstatēt, ka glicerīns/Pt molārās attiecības pieaugums no 300 līdz 5000 mol/mol maz ietekmē ar NiO promotēto Pt/CeO₂ katalizatoru aktivitāti, jo īpaši 4,8wt%Pt-5,0wt%NiO/CeO₂(300) katalizatora gadījumā, kuram TOF vērtības ir robežās 230 – 251 h⁻¹ (3.14. att.). 4,8wt%Pt-5,0wt%NiO/CeO₂(700) katalizatora gadījumā TOF vērtības svārstās no 176 līdz 224 h⁻¹. Tik nenozīmīgas TOF lielumu izmaiņas norāda uz to, ka pētītais process pie 6 atm skābekļa spiediena un glicerīna/Pt molārās attiecības no 300 līdz 5000 mol/mol noris kinētiskajā diapazonā un difūzija neietekmē procesa ātrumu. Tātad to ietekmē tikai reaģējošo daļiņu un katalizatora aktīvo centru ķīmiskās mijiedarbības ātrums. Tā kā ar NiO promotēto Pt katalizatoru klātienē ir izdevies atrast kinētisko režīmu, tad 3.4. nodaļā ir veikti kinētiskie aprēķini, lai noteiktu dotā oksidēšanas procesa kinētiskos raksturlielumus.



3.13. att. $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt})$ ietekme uz 4,8wt%Pt-5,0wt%NiO/CeO₂(300) (a, b) un 4,8wt%Pt-5,0wt%NiO/CeO₂(700) (c, d) katalizatoru aktivitāti un selektivitāti pēc glicerīnskābes un tartronskābes (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$; $c_0(\text{NaOH}) = 1,5 \text{ mol/l}$; $P(\text{O}_2) = 6 \text{ atm}$; 60°C ; blakusprodukti: pienskābe, glikolskābe, skābeņskābe, skudrskābe)



3.14. att. $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt})$ ietekme uz 4,8wt%Pt-5,0wt%NiO/CeO₂(300) (a) un 4,8wt%Pt-5,0wt%NiO/CeO₂(700) (b) katalizatora TOF vērtībām (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$; $c_0(\text{NaOH}) = 1,5 \text{ mol/l}$; $P(\text{O}_2) = 6 \text{ atm}$; $60 \text{ }^\circ\text{C}$)

3.3.2. Nātrija hidroksīda sākuma koncentrācijas ietekme

3.3.2.1. $c_0(\text{NaOH})$ ietekme uz glicerīna oksidēšanu monometālisko un bimetāliskā Pt saturošo katalizatoru klātienē

Nātrija hidroksīda sākuma koncentrācijas ietekme tika pārbaudīta, oksidējot glicerīnu pie 1 atm skābekļa spiediena dažādu aktīvāko un pēc glicerīnskābes selektīvāko monometālisko katalizatoru un viena veida bimetāliskā Pt-Pd katalizatora klātienē, kad $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 300 \text{ mol/mol}$. Glicerīna oksidēšanas pētījumos bāziskos šķīdumos NaOH sākuma koncentrācija tika variēta no 0,6 vai 0,7 mol/l līdz 1,5 mol/l, salīdzinājumam tika veikts arī viens glicerīna oksidēšanas eksperiments ūdens šķīdumā bez bāzes pievienošanas. Iegūtie dati ir apkopoti 3.7. tabulā un 3.15. att.

No literatūras ir zināms, ka Pt saturošie katalizatori atšķirībā no Au katalizatoriem ir aktīvi glicerīna oksidēšanas procesos arī skābos un neitrālos šķīdumos jeb šķīdumos bez bāzes pievienošanas [20]. Promocijas darbā, testējot 4,8wt%Pt/ α -Al₂O₃(np) katalizatoru ūdens šķīdumā bez NaOH pievienošanas, no 3.7. tab. var redzēt, ka katalizators ir aktīvs un pēc 7 h oksidēšanas glicerīna konversija sasniedz 46 %. Tiesa, bez NaOH klātienē process noris lēnāk nekā bāziskos šķīdumos, kas saskan arī ar literatūru [189]. NaOH pievienošana paātrina glicerīna oksidēšanas procesu, tāpēc noteikta glicerīna konversija tiek sasniegta ātrāk.

Piemēram, kā redzams no 3.7. tabulas datiem, tad 48 % glicerīna konversija 1,5 mol/l NaOH šķīdumā tiek sasniegta jau pēc 4 stundu oksidēšanas, kamēr šķīdumā bez NaOH pievienošanas līdzīgs rezultāts (46 %) tiek iegūts tikai pēc 7 oksidēšanas stundām.

3.7. tabula

Glicerīna oksidēšanas rezultāti monometālisko un bimetāliskā Pt saturošo katalizatoru klātienē atkarībā no NaOH sākuma koncentrācijas (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3$ mol/l; $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 300$ mol/mol; $P(\text{O}_2) = 1$ atm; 60°C)

Katalizators	$c_0(\text{NaOH}),$ mol/l	Oksidēšanas laiks, h Glicerīna konversija, %		Selektivitāte, %							
				Glicerīnskābe	Tartronskābe	Pienskābe	Glikolskābe	Skābenkābe	Skudrskābe	Glicerīnaldehīds	Dihidroksiacetons
4,8wt%Pt/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{np})$	1,5	4	48	63	5	22	8	1	1	-	-
		7	82	59	1	20	7	1	3	-	-
	0,7	4	83	58	12	16	10	2	2	-	-
		7	92	57	12	18	10	1	2	-	-
	-	7	46	47	-	-	3	1	-	32	8
2,4wt%Pt/ Lu_2O_3	1,5	4	59	50	5	29	9	3	4	-	-
		7	84	44	13	28	12	2	1	-	-
	0,7	4	80	54	8	21	14	3	-	-	-
		7	86	42	18	20	14	6	-	-	-
4,8wt%Pt/ $\text{TiO}_2(\text{np})$	1,5	7	94	59	11	17	10	1	2	-	-
	0,6	7	85	60	7	15	16	2	-	-	-
4,8wt%Pt/ $\text{TiO}_2(\text{nš})$	1,5	7	95	45	15	28	8	2	2	-	-
	0,6	7	90	51	10	26	9	2	2	-	-
1,2wt%Pt- 1,2wt%Pd/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{np})$	1,5	7	100	42	26	20	6	6	-	-	-
	0,7	4	96	65	11	14	6	4	-	-	-

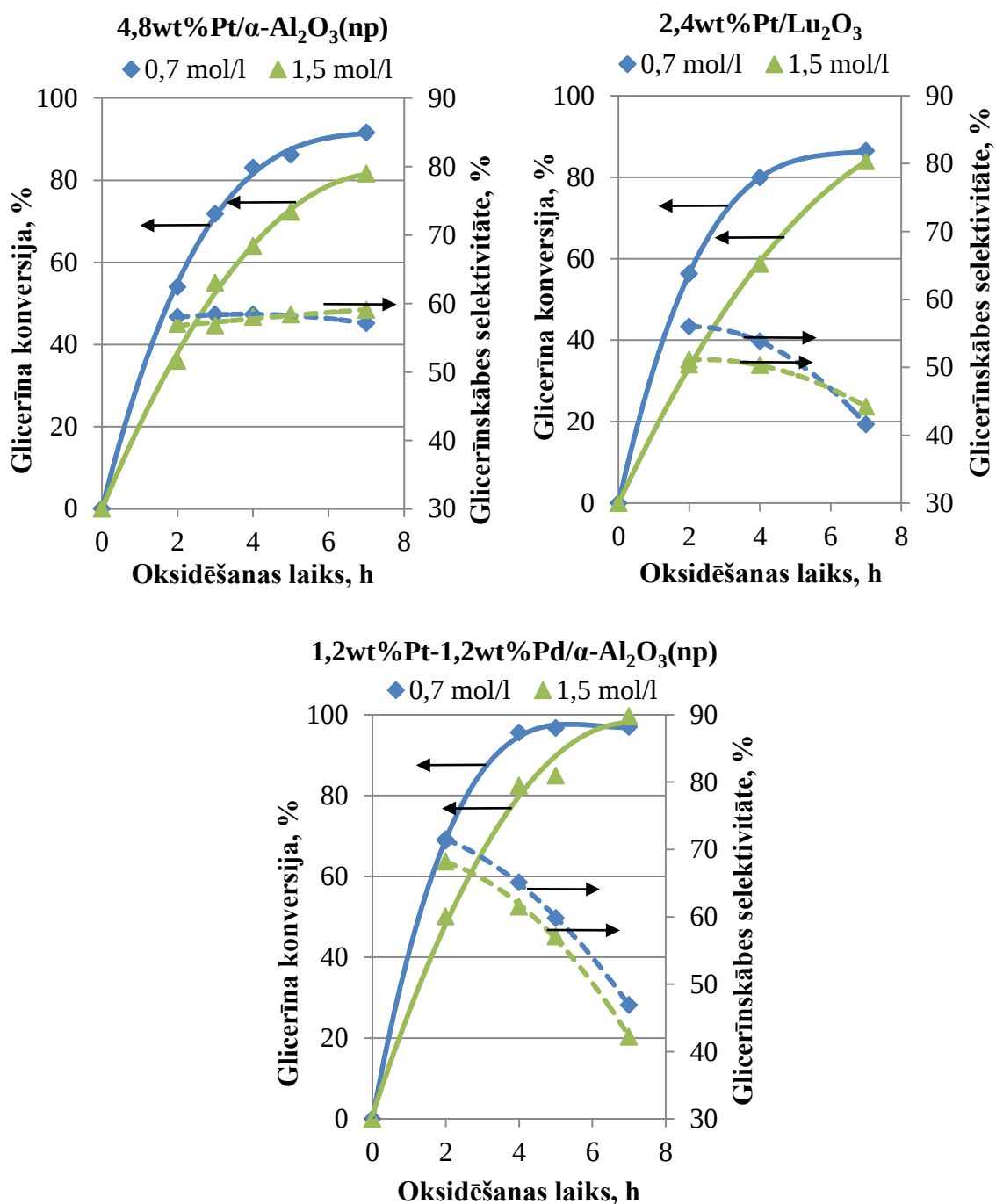
NaOH ietekme, mainot bāzes sākuma koncentrāciju no 0,6 vai 0,7 līdz 1,5 mol/l, ir atkarīga no nesēja dabas (3.7. tab.). Uz $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{np})$ un Lu_2O_3 uznesto Pt katalizatoru gadījumā glicerīna oksidēšana noris daudz ātrāk, ja tiek izmantota mazāka jeb 0,7 mol/l NaOH sākuma koncentrācija, jo noteikta glicerīna konversija tiek sasniegta īsākā laikā nekā 1,5 mol/l NaOH šķīdumā. Piemēram, 4,8wt%Pt/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{np})$ katalizatora klātienē 0,7 mol/l

NaOH šķīdumā glicerīna konversija 83 % tiek sasniegta jau 4 h laikā, kamēr 1,5 mol/l bāzes šķīdumā glicerīna konversija 82 % tiek iegūta tikai pēc 7 h oksidēšanas procesa.

3.15. attēlā ir parādīta glicerīna oksidēšanas reakcijas kinētika 4,8wt%Pt/ α -Al₂O₃(np), 2,4wt%Pt/Lu₂O₃ un 1,2wt%Pt-1,2wt%Pd/ α -Al₂O₃(np) katalizatora klātienē atkarībā no NaOH sākuma koncentrācijas (skat. 16. pielikumu). No attēla datiem var redzēt, ka visos gadījumos reakcijas ātrums ir lielāks, ja NaOH sākuma koncentrācija ir 0,7 mol/l. Pie tam var secināt, ka bimetaliskais Pt saturošais katalizators ir visaktīvākais un selektīvākais pēc glicerīnskābes no trim apskatītajiem katalizatoriem. Jau pēc 4 oksidēšanas stundām 1,2wt%Pt-1,2wt%Pd/ α -Al₂O₃(np) katalizatora klātienē tiek sasniegta 96 % glicerīna konversija un 65 % glicerīnskābes selektivitāte. Tālākas oksidēšanas procesā glicerīnskābes selektivitāte ievērojami samazinās glicerīnskābes oksidēšanās līdz tartronskābei dēļ; pārējo blakusproduktu (pienskābes, glikolskābes, skābeņskābes, skudrskābes) selektivitātes oksidēšanas laikā nemainās. 4,8wt%Pt/ α -Al₂O₃(np) katalizatora klātienē pamatprodukta – glicerīnskābes – selektivitāte nav atkarīga no glicerīna konversijas un pie augstas glicerīna konversijas (80 – 90 %) ir 57 – 58 %. 2,4wt%Pt/Lu₂O₃ katalizatora klātienē glicerīnskābes selektivitāte pie 84 – 86 % glicerīna konversijas ir viszemākā (42 – 44 %).

Pretēju NaOH sākuma koncentrācijas ietekmi uz glicerīna oksidēšanas ātrumu var novērot, ja lieto katalizatorus, kuros kā nesējs izmantots TiO₂ (3.7. tab.). Samazinot NaOH sākuma koncentrāciju no 1,5 līdz 0,6 mol/l, Pt/TiO₂(np) un Pt/TiO₂(nš) katalizatora klātienē iegūtā glicerīna konversija samazinās par 5 – 9 %. Tajā pašā laikā produktu sadalījums nemainās un glicerīnskābe rodas kā pamatprodukts. Salīdzinot savstarpēji abus uz TiO₂ uznestos Pt katalizatorus, var novērot, ka tie uzrāda līdzīgu glicerīna konversiju pie vienādas NaOH sākuma koncentrācijas, bet TiO₂ nanopulveri saturošais katalizators ir selektīvāks pēc glicerīnskābes nekā TiO₂ nanošķiedru saturošais katalizators. Glicerīna konversijas pieaugumu līdz ar NaOH koncentrācijas pieaugumu Pt/TiO₂ katalizatoru gadījumā var skaidrot ar to, ka TiO₂ nesējs pēc dabas ir skābs un tāpēc nepieciešama augstāka NaOH sākuma koncentrācija šķīdumā nekā, piemēram, to katalizatoru gadījumā, kur kā nesējs lietots amfotērais Al₂O₃ vai bāziskais Lu₂O₃.

No 3.7. tabulā esošajiem katalizatoriem bimetaliskā 1,2wt%Pt-1,2wt%Pd/ α -Al₂O₃(np) katalizatora klātienē ir sasniegts kopumā labākais rezultāts attiecībā pret glicerīnskābi. Pēc 4 h glicerīna oksidēšanas 0,7 mol/l NaOH šķīdumā glicerīnskābes selektivitāte sasniedz 65 % pie 96 % glicerīna konversijas, kas dod 62 % glicerīnskābes iznākumu.



3.15. att. NaOH sākuma koncentrācijas ietekme uz glicerīna konversiju un glicerīnskābes selektivitāti, oksidējot glicerīnu 4,8wt%Pt/ α -Al₂O₃(np), 2,4wt%Pt/Lu₂O₃ un 1,2wt%Pt-1,2wt%Pd/ α -Al₂O₃(np) katalizatora klātienē (oksidēšanas apstākļi: c_0 (glicerīns) = 0,3 mol/l; n (glicerīns)/ n (Pt) = 300 mol/mol; $P(O_2)$ = 1 atm; 60 °C; blakusprodukta: tartronskābe, pienskābe, glikolskābe, skābeņskābe, skudrskābe)

3.3.2.2. $c_0(\text{NaOH})$ ietekme uz glicerīna oksidēšanu ar NiO promotētā Pt saturošā katalizatora klātienē

NaOH ietekme uz promotētā Pt saturošā katalizatora aktivitāti un selektivitāti tika pārbaudīta oksidējot glicerīnu 6 atm skābekļa spiedienā pie $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 1000 \text{ mol/mol}$ un izmantojot 4,8wt%Pt-5,0wt%NiO/CeO₂(300) katalizatoru. Veicot eksperimentu bez sārma klātnes, tika konstatēts, ka šādos apstākļos 4,8%Pt-5,0%NiO/CeO₂(300) katalizators ir neaktīvs un glicerīna oksidēšana nenotiek. Līdz ar to NaOH klātbūtne 4,8wt%Pt-5,0wt%NiO/CeO₂(300) katalizatora gadījumā ir būtiska, lai aktivētu glicerīna molekulu.

3.8. tabula

NaOH sākuma koncentrācijas ietekme uz 4,8wt%Pt-5,0wt%NiO/CeO₂(300) katalizatora aktivitāti un selektivitāti (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$, $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 1000 \text{ mol/mol}$, $P(\text{O}_2) = 6 \text{ atm}$, 60°C)

$c_0(\text{NaOH})$, mol/l	Oksidēšanas laiks, h	Glicerīna konversija, %	Selektivitāte, %					
			Glicerīnskābe	Tartronskābe	Pienskābe	Glikolskābe	Skābeņskābe	Skudrskābe
0,15	0,75	26	68	4	7	14	1	5
	1,5	40	65	5	7	16	1	4
	3	42	69	6	5	15	1	3
	4	42	68	7	5	15	1	3
0,3	0,75	26	76	3	4	12	1	3
	1,5	53	76	3	4	12	2	3
	3	75	75	4	5	11	2	3
	4	75	73	5	5	12	2	2
0,6	0,75	21	78	3	4	10	2	3
	1,5	44	76	4	4	9	3	4
	3	61	81	5	3	6	2	3
	4	81	77	7	4	7	3	2
1,5	0,75	19	78	4	4	10	1	3
	1,5	35	77	5	4	9	2	3
	4	80	74	10	2	6	4	4

Iegūtie glicerīna oksidēšanas rezultāti, mainot NaOH sākuma koncentrāciju no 0,15 līdz 1,5 mol/l, ir atainoti 3.8. tabulā. No 3.8. tabulas var novērot, ka paaugstinot NaOH sākuma koncentrāciju, tiek sasniegta augstāka glicerīna konversija. Piemēram, oksidējot glicerīnu 0,15 mol/l NaOH šķīdumā, glicerīna oksidēšanas process beidzas pēc 1,5 stundām, sasniedzot maksimālo glicerīna konversiju 40 %; 0,3 mol/l šķīdumā oksidēšana beidzas pēc 3 h pie maksimālās glicerīna konversijas 75 %. Savukārt paaugstinot NaOH koncentrāciju no 0,3 līdz 0,6 – 1,5 mol/l, 4 stundu laikā tiek sasniegta 80 – 81 % glicerīna konversija. Agro glicerīna oksidēšanas reakcijas apstāšanos 0,15 un 0,3 mol/l NaOH šķīdumos varētu skaidrot ar nepietiekamu bāzes daudzumu. Tā kā oksidēšanas rezultātā patiesībā tiek iegūti atbilstošo skābju Na sāļi, tad NaOH reakcijas laikā izreaģē un tā var nepietikt glicerīna molekulas aktivizēšanai.

Pie NaOH sākuma koncentrācijas 0,6 – 1,5 mol/l gan glicerīna konversija, gan glicerīnskābes selektivitāte ir līdzīga – attiecīgi 80 – 81 % un 74 – 77 %. Līdz ar to optimālā NaOH koncentrācija glicerīna oksidēšanai 4,8wt%Pt-5,0wt%NiO/CeO₂(300) katalizatora klātienē ir 0,6 mol/l, kas ir pietiekams veiksmīgai glicerīna konversijai produktos un kur iegūtais glicerīnskābes iznākums sasniedz 62 %.

3.3.3. Skābekļa spiediena ietekme

Kā jau tika minēts 1.8.4. nodaļā, no literatūras ir zināms, ka uznesto monometālisko Pt katalizatoru būtisks trūkums glicerīna oksidēšanas procesos ir katalizatora virsmas saindēšanās ar molekulāro skābekli (katalizatora pāroksidēšanās) [84,117,225,269]. Katalizatora virsma bloķējas ar dažāda sastāva oksīdiem un saindētā virsma palielinās pieaugot skābekļa spiedienam. Tas samazina Pt saturošā katalizatora aktivitāti procesa gaitā, kā arī tā darbības ilgumu. Jaunākie pētījumi tomēr pierāda, ka Pt saturošie katalizatori var tikt izmantoti arī glicerīna oksidēšanas procesos autoklāvā pie 3 un 5 atm spiediena bez saindēšanās pazīmēm [6,18]. Tomēr skābekļa spiediena ietekmes pētījumi ir veikti maz, tāpēc šajā darbā ir salīdzināti glicerīna oksidēšanas procesi dažādu uznesto Pt katalizatoru klātienē pie atšķirīgiem skābekļa spiedieniem.

3.3.3.1. *P(O₂) ietekme uz glicerīna oksidēšanu bāziskos šķīdumos monometālisko Pt saturošo katalizatoru klātienē*

Glicerīna oksidēšanas eksperimenti 4,8wt%Pt/ α -Al₂O₃(np) katalizatora klātienē tika veikti pie optimālās NaOH sākuma koncentrācijas – 0,7 mol/l (skat. 3.3.2.1. nodaļu) – kā

oksidētāju izmantojot tīru skābekli pie 1 vai 3 atm spiediena vai gaisu, kur skābekļa parciālais spiediens ir 0,2 atm (3.9. tab. un 3.15. att.). Pētot attiecības $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt})$ ietekmi, 3.3.1.1. nodaļā tika secināts, ka 0,7 mol/l NaOH šķīdumā pie $P(\text{O}_2) = 1$ atm, attiecība 500 mol/mol uzrāda attiecībai 300 mol/mol līdzvērtīgus rezultātus. Arī veicot glicerīna oksidēšanu ar gaisu pie $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 300$ un 500 mol/mol, rezultāti ir savstarpēji līdzīgi (3.9. tab.), tāpēc turpmāk tika izmantota lielākā attiecība jeb mazākais katalizatora daudzums reakcijas maisījumā.

No 3.9. tabulas un 3.16. att. redzams, ka pie attiecības $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 500$ mol/mol, paaugstinot skābekļa spiedienu no 0,2 līdz 1 atm, glicerīna oksidēšanas ātrums ievērojami pieaug. Turpmāka spiediena paaugstināšana līdz 3 atm sekmē vēl ātrāku glicerīna oksidēšanu – līdzīga glicerīna konversija (79 – 82 %) 3 atm spiedienā tiek iegūta 2 h laikā, kas ir uz pusi īsāks laiks nekā oksidējot glicerīnu 1 atm lielā spiedienā. Tomēr, kā redzams no 3.9. tab. un 3.16. att., veicot oksidēšanu 3 atm spiedienā, var novērot katalizatora deaktivāciju laikā – maksimālā glicerīna konversija tiek sasniegta pēc 4 h oksidēšanas un tā vairs laikā nemainās. Oksidējot pie $P(\text{O}_2) = 1$ atm, šādu deaktivāciju nenovēro un pēc 7 h oksidēšanas glicerīna konversija sasniedz 92 %.

3.9. tabula

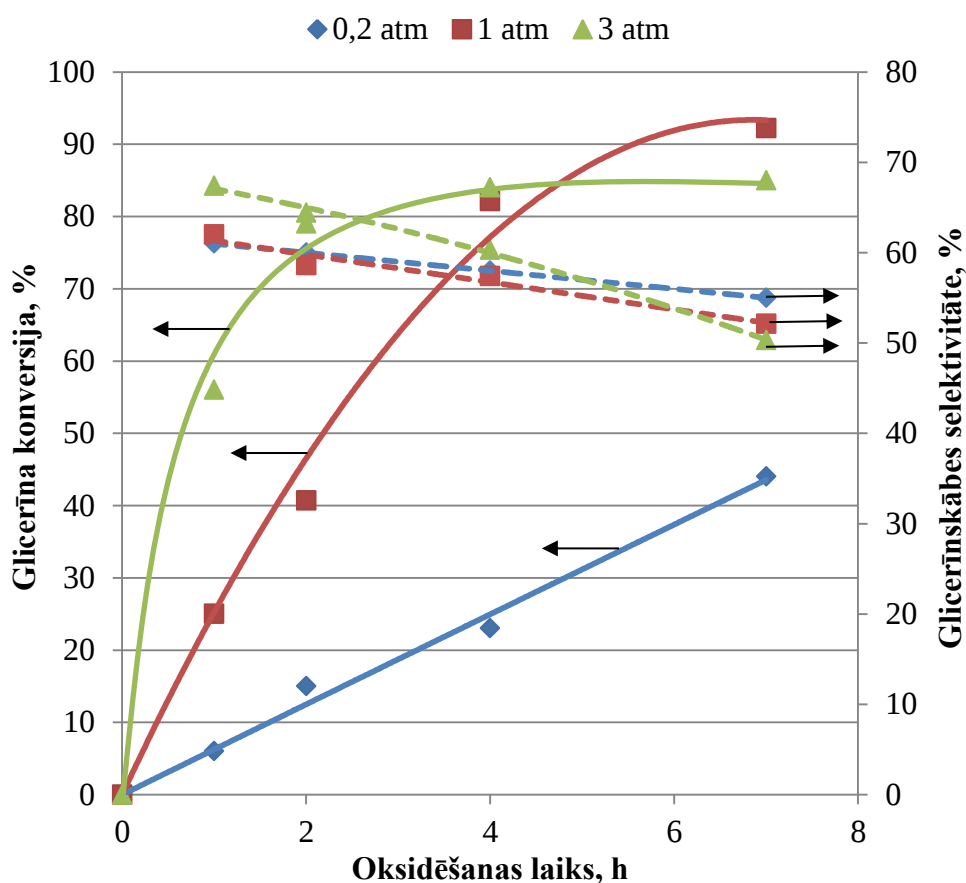
Skābekļa spiediena ietekme uz glicerīna oksidēšanu 4,8wt%Pt/ α -Al₂O₃(np)

katalizatora klātienē (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3$ mol/l; $c_0(\text{NaOH}) = 0,7$ mol/l;

$n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 500$ mol/mol (*300 mol/mol); 60 °C)

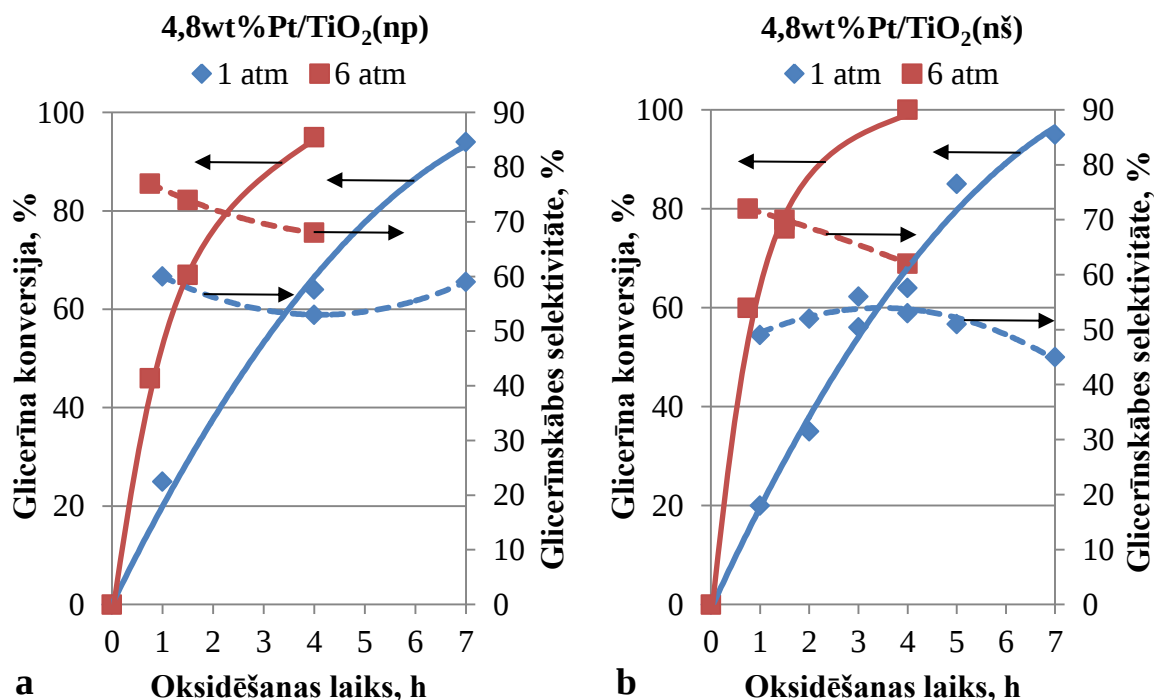
P(O ₂), atm	Oksidēšanas laiks, h	Glicerīna konversija, %	Selektivitāte, %						
			Glicerīnskābe	Tartronskābe	Pienskābe	Glikolskābe	Skābeņskābe	Skudrskābe	Glioksālskābe
0,2*	4	25	60	-	36	4	-	-	-
	7	44	56	-	32	5	-	-	8
0,2	4	23	58	-	33	9	-	-	-
	7	44	55	-	29	10	-	-	6
1	4	82	57	7	21	12	2	1	-
	7	92	52	12	21	12	3	1	-
3	4	84	60	16	11	10	3	-	-
	7	85	50	23	10	9	7	-	2

Neatkarīgi no izmantotā $P(O_2)$ 4,8wt%Pt/ α -Al₂O₃(np) katalizators bija selektīvs pēc glicerīnskābes (3.9. tab.). No 3.16. att. un 17. pielikuma var redzēt, ka, paaugstinot skābekļa spiedienu no 0,2 līdz 1 atm, glicerīnskābes selektivitāte neatkarīgi no glicerīna konversijas ir līdzīga, līdz ar to 1 atm spiedienā glicerīnskābe tiek iegūta ar lielāku iznākumu nekā pie 0,2 atm. Interesanti, ka, oksidējot glicerīnu ar gaisu 4 h, rodas tikai 3 produkti – glicerīnskābe, pienskābe un nedaudz glikolskābes (3.9. tab.). Paildzinot oksidēšanas laiku, kā arī skābekļa spiedienu, rodas vairāk blakusproduktu. Savukārt 3 atm skābekļa spiedienā oksidēšanas sākumā tiek sasniegta augstākā glicerīnskābes selektivitāte – līdz pat 67 %, kura strauji samazinās laikā. Labākie iznākumi pēc glicerīnskābes 1 atm un 3 atm spiedienā ir līdzīgi (47 – 51 %); 1 atm spiediena izmantošana glicerīna oksidēšanas procesos ir vienkāršāka un drošāka.



3.16. att. Skābekļa spiediena ietekme uz glicerīna oksidēšanas kinētiku 4,8wt%Pt/ α -Al₂O₃(np) katalizatora klātienē (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$; $c_0(\text{NaOH}) = 0,7 \text{ mol/l}$; $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 500 \text{ mol/mol}$; 60°C ; blakusprodukti: tartronskābe, pienskābe, glikolskābe, skābeņskābe, glioksālskābe un skudrskābe)

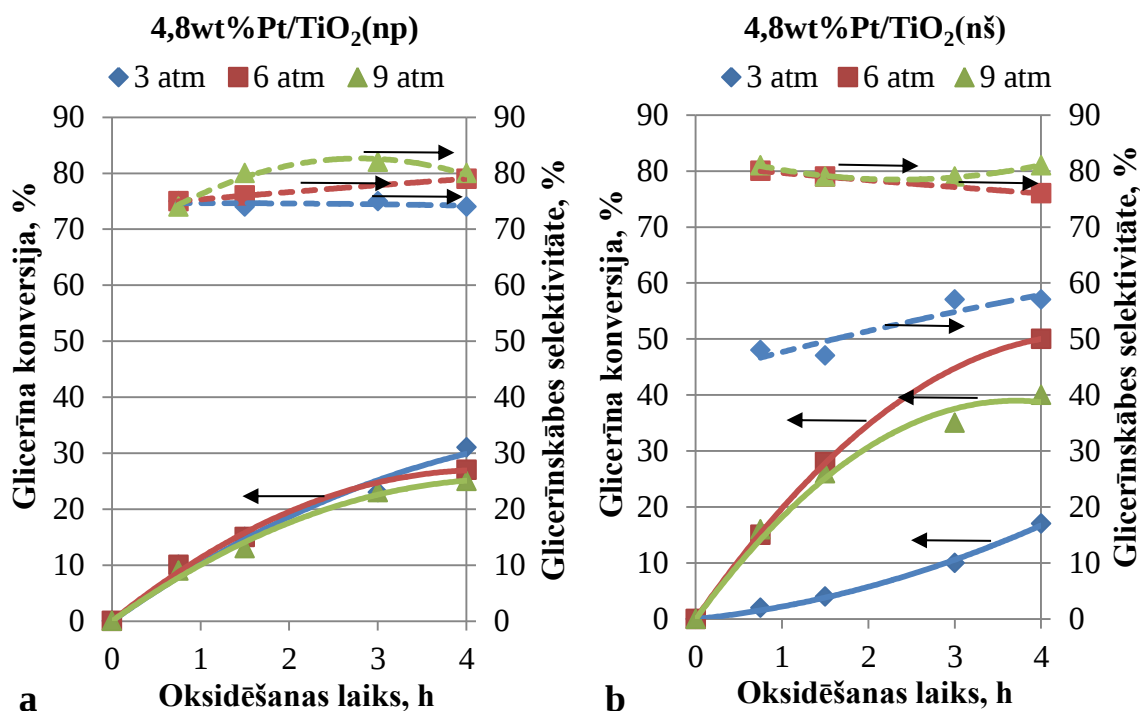
Glicerīna oksidēšana uz TiO_2 uznestu Pt katalizatoru klātienē arī tika veikta sārmainos ūdens šķīdumos – ar $c_0(\text{NaOH}) = 1,5 \text{ mol/l}$, kura saskaņā ar 3.3.2.1. nodaļu bija optimālā Pt/TiO_2 katalizatoru klātienē. Skābekļa spiediens tika variēts intervālā no 1 līdz 9 atm. Sākumā $\text{P}(\text{O}_2)$ ietekme tika pētīta pie $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt})$ attiecības 300 mol/mol, pie kuras tika sasniegta augstākā glicerīna konversija (skat. 3.10. att.). Iegūtie glicerīna oksidēšanas rezultāti, mainot skābekļa spiedienu no 1 līdz 6 atm, ir atainoti 3.17. att. un 18. pielikumā. Kā var redzēt, paaugstinot skābekļa spiedienu no 1 līdz 6 atm, gan uz TiO_2 nanopulvera, gan uz TiO_2 nanošķiedrām uznestā Pt katalizatora klātienē glicerīna oksidēšanas process paātrinās. Izmantojot 1 atm spiedienu, nepieciešamas 7 un vairāk stundas, lai panāktu pilnīgu glicerīna konversiju produktos, bet pie 6 atm spiediena glicerīna oksidēšana ir pabeigta jau pēc 4 h. Tika aprēķināts, ka TOF vērtības reakcijas sākumā (pēc 45 min) $4,8\text{wt}\%\text{Pt}/\text{TiO}_2(\text{np})$ un $4,8\text{wt}\%\text{Pt}/\text{TiO}_2(\text{nš})$ katalizatoram ar spiediena paaugstināšanu attiecīgi palielinās no 74 līdz 186 h^{-1} un no 60 līdz 241 h^{-1} .



3.17. att. Skābekļa spiediena ietekme uz glicerīna oksidēšanas kinētiku $4,8\text{wt}\%\text{Pt}/\text{TiO}_2(\text{np})$ (a) un $4,8\text{wt}\%\text{Pt}/\text{TiO}_2(\text{nš})$ (b) katalizatora klātienē, ja $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 300 \text{ mol/mol}$ (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$; $c_0(\text{NaOH}) = 0,7 \text{ mol/l}$; 60°C ; blakusprodukti: tartronskābe, pienskābe, glikolskābe, skābeņskābe un skudrskābe)

Selektivitāte pēc glicerīnskābes abu Pt/TiO₂ katalizatoru klātienē arī palielinās līdz ar spiediena paaugstināšanu no 1 līdz 6 atm pie vienādas glicerīna konversijas (3.17. att.). Starpība starp selektivitātēm sasniedz pat 19 %. Kopumā 4,8wt%Pt/TiO₂(np) katalizators neatkarīgi no izmantotā skābekļa spiediena pie n(glicerīns)/n(Pt) = 300 mol/mol ir nedaudz selektīvāks nekā 4,8wt%Pt/TiO₂(nš) katalizators. Augstākais glicerīnskābes iznākums tā klātienē sasniedz 65 %.

Pētot P(O₂) ietekmi uz glicerīna oksidēšanas rezultātiem 4,8wt%Pt/α-Al₂O₃(np) katalizatora klātienē, tika novērota katalizatora deaktivēšanās pie spiediena 3 atm (skat. 3.16. att.). Pt/TiO₂ katalizatora gadījumā, paaugstinot spiedienu līdz 6 atm, šāda parādība netika konstatēta (3.17. att.). Tāpēc tika nolemts pārbaudīt šo katalizatoru aktivitāti, paaugstinot skābekļa spiedienu līdz 9 atm, izmantojot nelielus 4,8wt%Pt/TiO₂(np) un 4,8wt%Pt/TiO₂(nš) katalizatoru daudzumus (n(glicerīns)/n(Pt) = 6000 mol/mol) (3.18. att. un 19. un 20. pielikums).



3.18. att. Skābekļa spiediena ietekme uz glicerīna oksidēšanas kinētiku 4,8wt%Pt/TiO₂(np) (a) un 4,8wt%Pt/TiO₂(nš) (b) katalizatora klātienē, ja n(glicerīns)/n(Pt) = 6000 mol/mol (oksidēšanas apstākļi: c₀(glicerīns) = 0,3 mol/l; c₀(NaOH) = 0,7 mol/l; 60 °C; blakusprodukti: tartronskābe, pienskābe, glikolskābe, skābeņskābe un skudrskābe)

No 3.18. a att. datiem ir redzams, ka ar spiediena paaugstināšanu no 3 līdz 9 atm oksidēšanas sākuma posmā reakcijas ātrums 4,8wt%Pt/TiO₂(np) katalizatora klātienē nemainās. Pēc 4 oksidēšanas stundām pie spiediena, kas augstāks par 3 atm, glicerīna konversija nedaudz samazinās (par 6 %), līdz ar to var secināt, ka 4,8wt%Pt/TiO₂(np) katalizators deaktivējas. Selektivitāte pie līdzīgas glicerīna konversijas ir salīdzināma. Būtiskāka P(O₂) ietekme ir novērojama 4,8wt%Pt/TiO₂(nš) katalizatora klātienē (3.18. b att.). Paaugstinot spiedienu no 3 līdz 6 atm, katalizatora aktivitāte pieaug aptuveni 3 reizes – glicerīna konversija pieaug no 17 līdz 50 %, bet savukārt selektivitāte palielinās par apmēram 20 %. Turpmāka spiediena paaugstināšana līdz 9 atm, samazina katalizatora aktivitāti, glicerīna konversija samazinās līdz 40 %, liecinot par to, ka katalizatora virsma pie tik liela skābekļa spiediena saindējas. Tīkmēr selektivitāte pēc glicerīnskābes ar spiediena maiņu no 6 līdz 9 atm praktiski netiek ietekmēta.

Savstarpēji salīdzinot abu katalizatoru aktivitāti, no 3.17. att. varēja redzēt, ka pie 1 atm spiediena abu katalizatoru aktivitāte bija līdzīga, taču palielinot spiedienu līdz 6 atm (3.18. att.), uz TiO₂ nanošķiedrām uznestais Pt katalizators kļūst aktīvāks nekā uz nanopulvera uznestais. Var secināt arī to, ka paaugstinātos spiedienos TiO₂ kā nesējs ir labāks nekā Al₂O₃, jo uz TiO₂ uznestie Pt katalizatori ir noturīgāki pret saindēšanos. Turklāt 4,8wt%Pt/TiO₂ katalizatori paaugstinātā spiedienā ir gan aktīvāki, gan selektīvāki pēc glicerīnskābes nekā 4,8wt%Pt/Al₂O₃ katalizators.

3.3.3.2. *P(O₂) ietekme uz glicerīna oksidēšanu bimetāliskā Pt saturošā katalizatora klātienē*

Skābekļa spiediena ietekme tika pētīta 1,5 mol/l NaOH šķīdumos bimetāliskā 2,4wt%Pt-2,4wt%Pd/ α -Al₂O₃(np) katalizatora klātienē, mainot P(O₂) no 0,2 līdz 1 atm (3.10. tab.). Līdzīgi kā monometāliskā 4,8wt%Pt/ α -Al₂O₃(np) katalizatora klātienē arī bimetāliskā katalizatora klātienē glicerīna oksidēšanas process noritēja daudz ātrāk, ja tika izmantots 1 atm liels skābekļa spiediens. No 3.10. tabulas datiem var novērot, ka, izmantojot gaisu kā oksidētāju (P(O₂) = 0,2 atm), bimetālisko Pt-Pd saturošo katalizatoru klātienē pamatā veidojas tikai 2 produkti – glicerīnskābe un pienskābe ar selektivitātēm attiecīgi 53 – 56 % un 35 – 37 %. Paaugstinot skābekļa spiedienu līdz 1 atm, tiek veicināta glicerīnskābes oksidēšanās līdz tartronskābei, tāpēc tartronskābes selektivitāte pieaug.

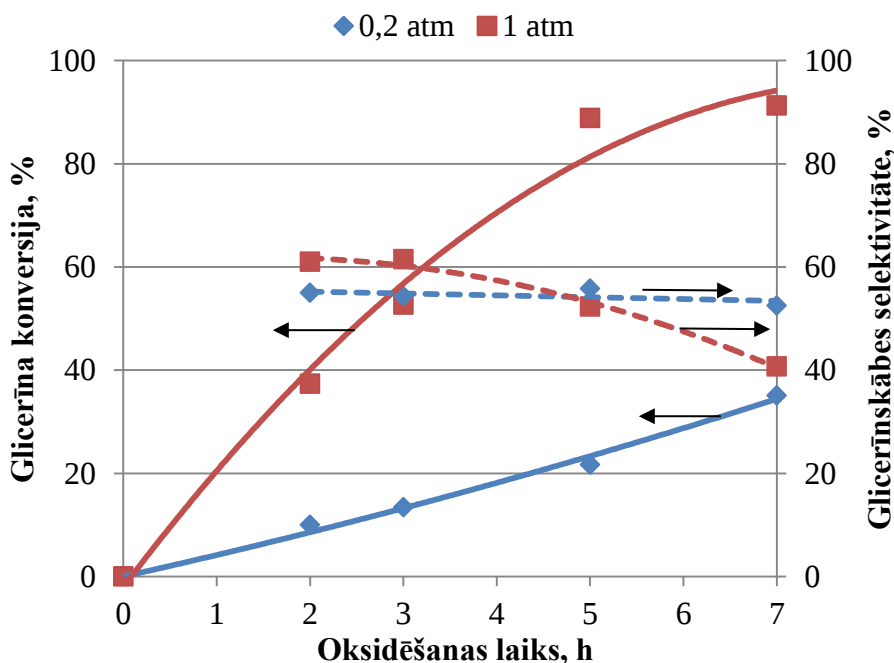
Arī oksidēšanas kinētika bimetāliskā katalizatora gadījumā (3.19. att. un 21. pielikums) ir līdzīga tai, kāda tika iegūta monometāliskā 4,8wt%Pt/ α -Al₂O₃(np) katalizatora gadījumā (3.16. att.). Palielinot skābekļa spiedienu no 0,2 līdz 1 atm, ievērojami pieaug

glicerīna konversija un pie līdzīgas konversijas tiek sasniegta augstāka selektivitāte pēc glicerīnskābes. Pie $P(O_2) = 1 \text{ atm}$ iznākums pēc glicerīnskābes ir augstāks un sasniedz 46 %.

3.10. tabula

Skābekļa spiediena ietekme uz glicerīna oksidēšanas rezultātiem bimetaliskā 2,4wt%Pt-2,4wt%Pd/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{np})$ katalizatora klātienē (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$; $c_0(\text{NaOH}) = 1,5 \text{ mol/l}$; $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 300 \text{ mol/mol}$; 60°C)

$P(O_2)$, atm	Oksidēšanas laiks, h	Glicerīna konversija, %	Selektivitāte, %					
			Glicerīnskābe	Tartronskābe	Pienskābe	Glikolskābe	Skābeņskābe	Skudrskābe
0,2	5	22	56	1	37	6	-	-
	7	35	53	3	35	6	3	-
1	5	89	52	22	15	6	5	-
	7	91	41	26	23	6	5	-



3.19. att. Skābekļa spiediena ietekme uz glicerīna oksidēšanas kinētiku 2,4wt%Pt-2,4wt%Pd/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{np})$ katalizatora klātienē (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$; $c_0(\text{NaOH}) = 1,5 \text{ mol/l}$; $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 300 \text{ mol/mol}$; 60°C ; blakusprodukti: tartronskābe, pienskābe, glikolskābe, skābeņskābe un skudrskābe)

3.3.3.3. $P(O_2)$ ietekme uz glicerīna oksidēšanu ar NiO promotētā Pt saturošā katalizatora klātienē

Skābekļa spiediena ietekme uz promotēto Pt saturošo katalizatoru aktivitāti un selektivitāti glicerīna oksidēšanas procesos bāziskos šķīdumos tika pētīta, izmantojot abus ar NiO promotētos Pt/CeO₂ katalizatorus – 4,8wt%Pt-5,0wt%NiO/CeO₂(300) un 4,8wt%Pt-5,0wt%NiO/CeO₂(700). Glicerīna oksidēšanas eksperimenti tika veikti pie $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 300$ mol/mol. No 3.11. tab. var novērot, ka doto katalizatoru aktivitāte, kuru raksturo TOF vērtības un glicerīna konversija, pieaug līdz ar skābekļa spiediena pieaugumu no 1 līdz 6 atm. 4,8wt%Pt-5,0wt%NiO/CeO₂(300) katalizatora klātienē TOF palielinās no 45 līdz 237 h⁻¹, savukārt 4,8wt%Pt-5,0wt%NiO/CeO₂(700) katalizatora klātienē – no 52 līdz 190 h⁻¹. Pie atmosfēras spiediena abu katalizatoru aktivitāte ir līdzīga. Palielinot spiedienu no 1 līdz 3 atm, 4,8wt%Pt-5,0wt%NiO/CeO₂(700) katalizatora klātienē glicerīna oksidēšanas process noris ātrāk nekā tā katalizatora klātienē, kuram NiO/CeO₂ kompozīts tika pirolizēts pie 300 °C. Ar turpmāku skābekļa spiediena pieaugumu no 3 līdz 6 atm 4,8wt%Pt-5,0wt%NiO/CeO₂(700) katalizatora aktivitāte vairs nemainās un TOF vērtības ir robežās no 190 – 196 h⁻¹, kamēr 4,8wt%Pt-5,0wt%NiO/CeO₂(300) katalizatora aktivitāte pieaug visā spiediena pieauguma diapazonā un pie 6 atm spiediena tas ir aktīvāks nekā 4,8wt%Pt-5,0wt%NiO/CeO₂(700) katalizators. To var redzēt arī pēc glicerīna konversijas maiņas oksidēšanas laikā pie $P(O_2) = 6$ atm: 4,8wt%Pt-5,0wt%NiO/CeO₂(300) katalizatora klātienē pēc 1,5 h glicerīna konversija sasniedz 90 %, kamēr 4,8wt%Pt-5,0wt%NiO/CeO₂(700) katalizatora klātienē tikai 69 %.

Analizējot skābekļa spiediena ietekmi uz 4,8wt%Pt/5,0wt%NiO/CeO₂ katalizatoru selektivitāti, no 3.11. tabulas var redzēt, ka kā pamatprodukts ar 49 – 77 % selektivitāti veidojas glicerīnskābe. Pie līdzīgas glicerīna konversijas, palielinot skābekļa spiedienu, abu katalizatoru selektivitāte pēc glicerīnskābes pieaug. Piemēram, 4,8wt%Pt-5,0wt%NiO/CeO₂(700) katalizatora klātienē līdz ar spiediena palielināšanu no 1 līdz 6 atm selektivitāte pēc glicerīnskābes pieaug pat par 24 % (pie glicerīna konversijas 47 – 54 % glicerīnskābes selektivitāte palielinās no 51 līdz 74 %). No 3.11. tabulas var novērot arī to, ka, palielinot skābekļa spiedienu, abu katalizatoru klātienē par 19 – 24 % samazinās pie līdzīgas glicerīna konversijas iegūtā selektivitāte pēc pienskābes. Ņemot vērā to, ka glicerīnskābes selektivitāte ar spiediena palielināšanos pieaug, bet pienskābes selektivitāte gluži pretēji samazinās, tad var spriest, ka spiediena paaugstināšana sekmē glicerīna oksidēšanas reakcijas norisi pa 1. ceļu (1.10. att.).

3.11. tabula

P(O₂) ietekme uz 4,8wt%Pt-5,0wt%NiO/CeO₂ katalizatoru aktivitāti un selektivitāti, ja
 $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 300 \text{ mol/mol}$ (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$;
 $c_0(\text{NaOH}) = 1,5 \text{ mol/l}$; 60 °C)

Katalizators	P(O ₂), atm	Oksidēšanas laiks, h	TOF, h ⁻¹	Glicerīna konversija, %	Selektivitāte, %					
					Glicerīnskābe	Tartronskābe	Pienskābe	Glikolskābe	Skābekļa	Skudrskābe
4,8wt%Pt- 5,0wt%NiO/CeO ₂ (300)	1	3	45	45	58	4	23	9	2	4
		5		70	53	8	23	9	3	4
	3	0,75	117	29	73	4	10	9	2	2
		1,5		49	71	5	11	9	2	2
		4		100	49	23	12	7	6	3
		0,75		59	77	6	4	8	2	3
	6	1,5	237	90	71	12	4	7	4	2
		3		100	62	21	3	5	7	2
		4		100	52	26	4	7	10	1
		0,75		47	75	6	4	8	4	3
4,8wt%Pt- 5,0wt%NiO/CeO ₂ (700)	1	3	52	54	51	4	25	13	3	4
		4		81	49	7	26	11	3	4
	3	0,75	196	49	68	5	13	8	3	3
		1,5		72	64	9	13	8	3	3
		4		100	49	21	13	7	7	3
		0,75		47	75	6	4	8	4	3
	6	1,5	190	69	76	10	2	5	4	3
		3		100	58	22	3	7	9	1
		4		100	50	27	3	7	12	1
		0,75		47	75	6	4	8	4	3

Sakarā ar to, ka 4,8wt%Pt-5,0wt%NiO/CeO₂(300) katalizatora klātienē, palielinot spiedienu no 1 – 6 atm, TOF vērtības un glicerīna konversija palielinājās, tad tika nolemts pārbaudīt šī katalizatora aktivitāti pie lielāka skābekļa spiediena, izmantojot nelielus katalizatora daudzumus ($n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 1000 \text{ mol/mol}$). Iegūtie dati apkopoti 3.12. tabulā. No tabulas datiem pēc TOF vērtībām var redzēt, ka 4,8wt%Pt-5,0wt%NiO/CeO₂(300) katalizatora aktivitāte turpina palielināties arī, ja skābekļa spiediens tiek paaugstināts līdz 9

atm. Selektivitāte pēc pamatprodukta – glicerīnskābes – spiediena diapazonā no 6 līdz 9 atm pie līdzīgas glicerīna konversijas (80 – 84 %) ir vienāda (74 %).

Oksidējot glicerīnu ar NiO promotēto Pt katalizatoru klātienē, tika pārbaudīts, ka katalizatori veiksmīgi pilda savas funkcijas pat 9 atm spiedienā. Tā kā izmantojot 6 atm spiedienu pie $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 300 \text{ mol/mol}$ šo katalizatoru klātienē tika sasniegta augstākā glicerīna konversija un arī glicerīnskābes selektivitāte, 6 atm spiediens tika atzīts par optimālo glicerīna oksidēšanai līdz glicerīnskābei ar NiO promotēto Pt/CeO₂ katalizatoru klātienē. Aktīvākā katalizatora – 4,8wt%Pt-5,0wt%NiO/CeO₂(300) – klātienē pēc 1,5 h glicerīna oksidēšanas procesa glicerīnskābe tika iegūta ar 64 % iznākumu (71 % glicerīnskābes selektivitāte pie 90 % glicerīna konversijas (3.11. tab.)).

3.12. tabula

P(O₂) ietekme uz 4,8wt%Pt-5,0wt%NiO/CeO₂(300) katalizatora aktivitāti un selektivitāti, ja $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 1000 \text{ mol/mol}$ (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$; $c_0(\text{NaOH}) = 1,5 \text{ mol/l}$; 60 °C)

P(O ₂), atm	Oksidēšanas laiks, h	TOF, h ⁻¹	Glicerīna konversija, %	Selektivitāte, %					
				Glicerīnskābe	Tartronskābe	Pienskābe	Glikolskābe	Skābeņskābe	Skudrskābe
6	0,75	251	19	78	4	4	10	1	3
	1,5		35	77	5	4	9	2	3
	4		80	74	10	3	7	3	3
9	0,75	310	23	80	4	3	7	3	3
	1,5		39	79	6	3	7	2	3
	3		73	77	9	2	7	3	2
	4		84	74	11	2	7	4	2

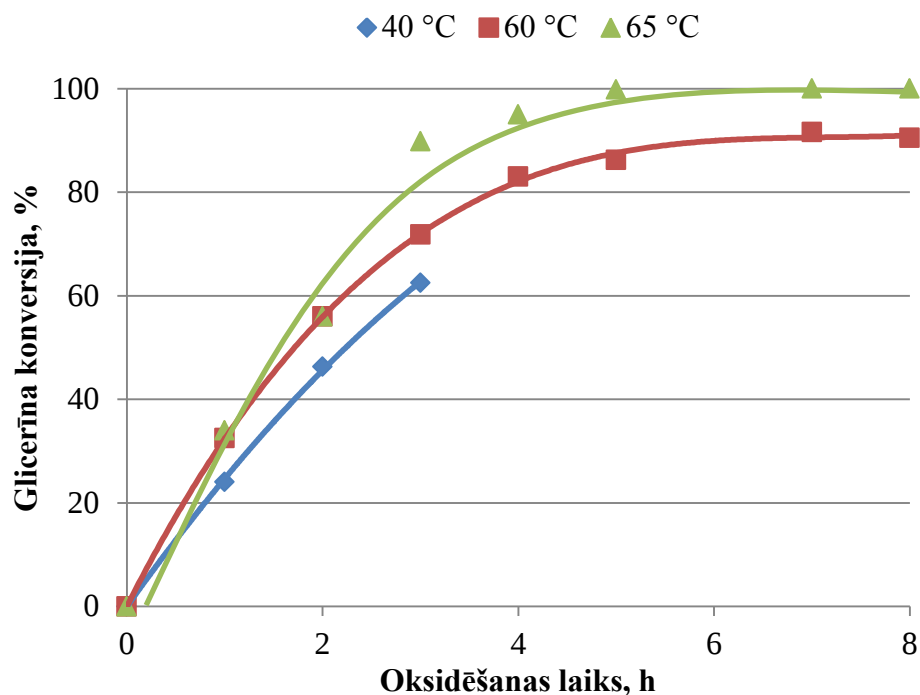
3.3.4. Temperatūras ietekme

Lai atrastu apstākļus vēl selektīvākai glicerīnskābes ieguvei, oksidējot glicerīnu Pt saturošu katalizatoru klātienē, tika pētīta temperatūras ietekme uz katalizatoru aktivitāti, glicerīna oksidēšanas produktu sadalījumu un oksidēšanas procesu kinētiku. Temperatūras ietekmes pētījumi uznesto Pt katalizatoru gadījumā ir veikti maz. Tomēr saskaņā ar tiem pētījumu rezultātiem, kas ir nopublicēti, paaugstinot oksidēšanas temperatūru, palielinās Pt

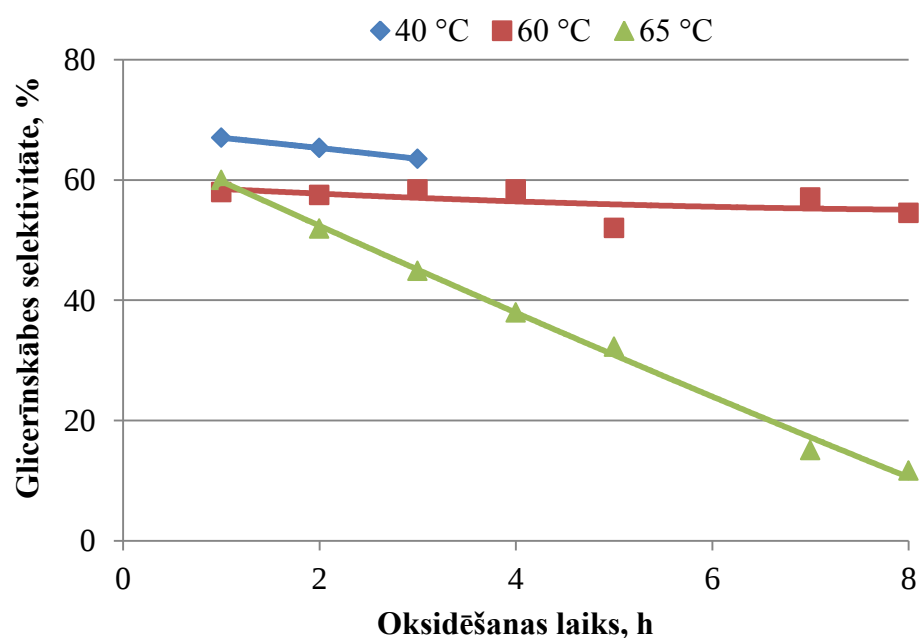
saturošo katalizatoru klātienē sasniegtā glicerīna konversija, bet ietekme uz iegūto glicerīna oksidēšanas produktu sadalījumu ir nenozīmīga [20,38,87].

3.3.4.1. Temperatūras ietekme uz glicerīna oksidēšanu monometāliskā Pt saturošā katalizatora klātienē

3.20. un 3.21. attēlā parādītas glicerīna oksidēšanas kinētiskās līknes 4,8wt%Pt/ α -Al₂O₃(np) katalizatora klātienē dažādās temperatūrās (skat. 22. pielikumu). No 3.20. att. datiem var secināt, ka glicerīna konversija pieaug līdz ar oksidēšanas temperatūras palielināšanos no 40 līdz 65 °C un noteikta glicerīna konversija pie augstākas temperatūras tiek sasniegta īsākā laikā. Piemēram, glicerīna konversija 60 % pie 40, 60 un 65 °C var tikt sasniegta attiecīgi pēc 3 h, 2,1 h un 2 h. Eksperimenti 40 °C temperatūrā tika veikti tikai līdz 3 h, jo kā redzams no 3.20. att., šajā temperatūrā katalizators raksturojas ar viszemāko aktivitāti. Oksidējot glicerīnu pie 65 °C, tika sasniegta glicerīna pilna konversija, savukārt, kad oksidēšanas temperatūra bija 60 °C, glicerīna konversijas maksimālā vērtība ir 92 %. Tomēr, saskaņā ar 3.20., 3.21. att. un 3.13. tabulas datiem, pie glicerīna konversijas 92 – 100 % augstāka selektivitāte pēc glicerīnskābes un lielāks glicerīnskābes iznākums tiek sasniegti, veicot reakciju tieši 60 °C temperatūrā. No 3.21. att. var redzēt, ka pie temperatūras 60 °C katalizators ir selektīvs un selektivitāte pēc pamatprodukta – glicerīnskābes – laikā nemainās (svārstās robežās no 55 līdz 58 %), bet, oksidējot glicerīnu 65 °C temperatūrā, katalizators ir mazāk selektīvs un glicerīnskābes selektivitāte oksidēšanas laikā krasi samazinās (no 60 līdz 12 %). No 3.12. tabulas redzams, ka oksidējot glicerīnu pie 65 °C, notiek intensīvāka glicerīnskābes oksidēšana līdz tartronskābei, kā rezultātā samazinās glicerīnskābes selektivitāte, bet tartronskābe un pienskābe izveidojas kā pamatprodukti ar, attiecīgi, 31 un 27 % selektivitāti. Daudz veidojas arī skābeņskābe, kas ir C-C saites šķelšanās produkts. Var secināt, ka visizdevīgāk oksidēt glicerīnu 4,8wt%Pt/ α -Al₂O₃(np) katalizatora klātienē ir 60 °C temperatūrā.



3.20. att. Glicerīna konversijas maiņa 4,8wt%Pt/ α -Al₂O₃(np) katalizatora klātienē atkarībā no temperatūras (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$; $c_0(\text{NaOH}) = 0,7 \text{ mol/l}$; $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 300 \text{ mol/mol}$; $P(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$)



3.21. att. Glicerīnskābes selektivitātes maiņa laikā atkarībā no oksidēšanas temperatūras 4,8wt%Pt/ α -Al₂O₃(np) katalizatora klātienē (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$; $c_0(\text{NaOH}) = 0,7 \text{ mol/l}$; $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 300 \text{ mol/mol}$; $P(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$; blakusprodukti: pienskābe, tartronskābe, glikolskābe, skābeņskābe, skudrskābe)

3.13. tabula

Oksidēšanas temperatūras ietekme uz glicerīna konversiju un selektivitāti 4,8wt%Pt/ α - Al_2O_3 (np) katalizatora klātienē (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$; $c_0(\text{NaOH}) = 0,7 \text{ mol/l}$; $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 300 \text{ mol/mol}$; $P(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$)

Temperatūra, °C	Oksidēšanas laiks, h	Glicerīna konversija, %	Selektivitāte, %					
			Glicerīnskābe	Tartronskābe	Pienskābe	Glikolskābe	Skābeņskābe	Skudrskābe
40	3	63	64	4	8	21	2	1
60	3	72	58	5	21	13	1	2
	7	92	57	12	18	19	2	2
65	3	90	45	19	23	12	1	-
	7	100	15	31	27	12	15	-

3.3.4.2. Temperatūras ietekme uz glicerīna oksidēšanu ar NiO promotētā Pt saturošā katalizatora klātienē

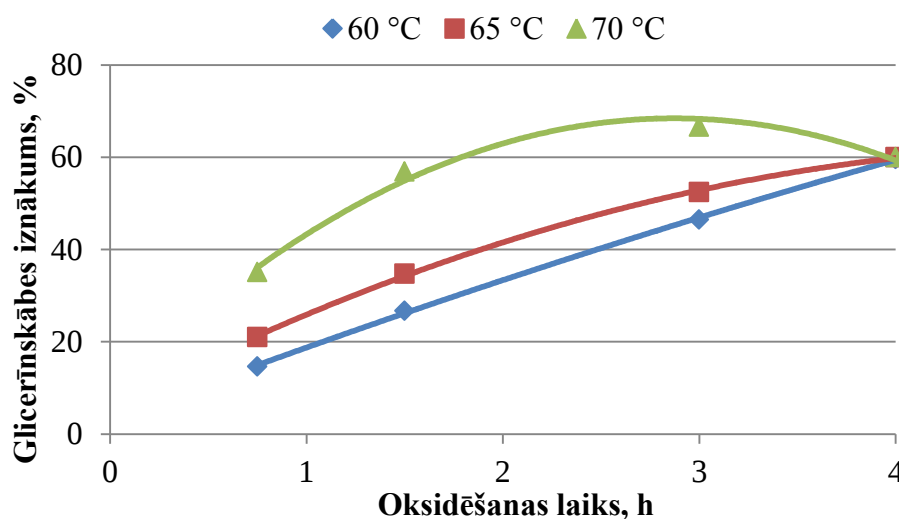
Izmantojot aktīvāko no ar NiO promotētajiem Pt/CeO₂ katalizatoriem – 4,8wt%Pt-5,0wt%NiO/CeO₂(300) katalizatoru – tika pētīta temperatūras ietekme uz glicerīna oksidēšanas rezultātiem. Temperatūra tika mainīta diapazonā no 60 līdz 70 °C un tās ietekme uz 4,8%Pt-5,0%NiO/CeO₂(300) katalizatora aktivitāti un selektivitāti ir apkopoti 3.14. tabulā.

No 3.14. tabulas var novērot, ka paaugstinot temperatūru no 60 līdz 70 °C, katalizatoru aktivitāte, ko raksturo TOF vērtības, palielinās un TOF mainās no 251 līdz 595 h⁻¹. Apskatot temperatūras ietekmi uz pamatprodukta – glicerīnskābes – selektivitāti, no 3.14. tabulas var redzēt, ka tā nav atkarīga no temperatūras. Piemēram, pie glicerīna konversijas 70 – 80 % tā svārstās no 73 – 75 %. Ja salīdzina glicerīnskābes iznākumus, 3.22. att. un 23. pielikuma dati liecina, ka 70 °C temperatūrā glicerīna oksidēšanas sākumā tiek iegūti augstākie iznākumi pēc glicerīnskābes, turklāt pēc 3 h oksidēšanas pie 70 °C 4,8%Pt-5,0%NiO/CeO₂(300) katalizatora klātienē tiek sasniegts augstākais līdz šim promocijas darbā iegūtais glicerīnskābes iznākums – 67 %.

3.14. tabula

Glicerīna oksidēšanas temperatūras ietekme uz 4,8%Pt-5,0%NiO/CeO₂(300) katalizatora aktivitāti un selektivitāti (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$; $c_0(\text{NaOH}) = 1,5 \text{ mol/l}$; $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 1000 \text{ mol/mol}$; $P(\text{O}_2) = 6 \text{ atm}$)

Oksidēšanas temperatūra, °C	Oksidēšanas laiks, h	TOF, h ⁻¹	Glicerīna konversija, %	Selektivitāte, %					
				Glicerīnskābe	Tartronskābe	Pienskābe	Glikolskābe	Skābeņskābe	Skudrskābe
60	0,75	251	19	78	4	4	10	1	3
	1,5		35	77	5	4	9	2	3
	4		70	74	10	2	8	3	3
65	0,75	345	26	81	4	3	7	1	4
	1,5		44	79	6	3	6	2	4
	3		69	76	9	3	6	3	3
	4		80	75	11	3	5	3	3
70	0,75	595	45	78	5	4	8	2	3
	1,5		78	73	10	4	7	3	3
	3		98	68	15	4	7	4	2
	4		100	60	20	5	7	6	2



3.22. att. Temperatūras ietekme uz glicerīnskābes iznākumu, oksidējot glicerīnu 4,8wt%Pt-5,0wt%NiO/CeO₂(300) katalizatora klātienē (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$; $c_0(\text{NaOH}) = 1,5 \text{ mol/l}$; $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 1000 \text{ mol/mol}$; $P(\text{O}_2) = 6 \text{ atm}$; blakusprodukti: tartronskābe, pienskābe, glikolskābe, skābeņskābe, skudrskābe)

3.4. Glicerīna oksidēšanas reakcijas kinētisko raksturlielumu aprēķināšana

Ņemot vērā to, ka, oksidējot glicerīnu 4,8wt%Pt-5,0wt%NiO/CeO₂(300) katalizatora klātienē, pie 6 atm skābekļa spiediena tika atrasts kinētiskais režīms (skat. 3.3.1.3. nodaļu), promocijas darba ietvaros tika noteikti glicerīna oksidēšanas reakcijas kinētiskie raksturlielumi: reakcijas parciālās pakāpes pēc glicerīna koncentrācijas, pēc glicerīna/Pt molārās attiecības, pēc skābekļa spiediena, pēc katalizatora masas, kā arī tika aprēķināta reakcijas aktivācijas enerģija. Ņemot vērā iepriekš aprakstīto procesa parametru ietekmi uz glicerīna oksidēšanas reakcijas ātrumu, tika izvirzīts šāds eksperimentālais kinētiskais vienādojums vispārīgā veidā [94]:

$$v = k \cdot c^a(\text{glicerīns}) \cdot \left(\frac{n(\text{glicerīns})}{n(\text{Pt})} \right)^b \cdot P^d(\text{O}_2) \quad (3.1)$$

kur v – reakcijas ātrums;

k – reakcijas ātruma konstante, kura ir atkarīga no temperatūras;

$c(\text{glicerīns})$ – glicerīna koncentrācija;

$c(\text{NaOH})$ – sārms koncentrācija;

$P(\text{O}_2)$ – skābekļa spiediens;

$n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt})$ – glicerīna/Pt molārā attiecība;

a, b, d – reakcijas parciālās kinētiskās pakāpes.

Tā kā NaOH sākuma koncentrācija būtībā neietekmē glicerīna oksidēšanas ātrumu (skat. 3.3.2. nodaļu), bet NaOH ir nepieciešams, lai uzturētu reakcijas vidi bāzisku un aktivētu glicerīna molekulu, tad šis glicerīna oksidēšanas parametrs reakcijas kinētiskajā vienādojumā netiek ietverts.

3.4.1. Reakcijas parciālo pakāpju aprēķināšanas vienādojumu izvedums

Reakcijas parciālo pakāpju noteikšanai tika izmantotas divas dažādas metodes [94]. Reakcijas pakāpe pēc glicerīna koncentrācijas tika noteikta ar integrālo grafisko metodi, bet reakcijas parciālās pakāpes pēc glicerīna/Pt molārās attiecības, skābekļa spiediena un katalizatora masas tika noteiktas ar diferenciālo jeb van't Hofa metodi. Pētot konkrēta parametra ietekmi uz reakcijas ātrumu, pārējie reakcijas apstākļi tika saglabāti nemainīgi.

Integrālā grafiskā metode

Tās pamatā ir tādu grafiku konstruēšana, kas attēlo dažādu koncentrācijas funkciju atkarību no laika. Reakcijas parciālo pakāpi pēc glicerīna koncentrācijas nosaka, konstatējot lineāru sakarību kādā no grafikiem. Tālāk aprakstīts lineāro vienādojumu izvedums katras pakāpes reakcijai. Pirmās pakāpes reakcijai ātruma vienādojuma izteiksme var tikt izteikta šādi:

$$v = -\frac{dc(\text{glicerīns})}{d\tau} = k_1 \cdot c(\text{glicerīns}) \quad (3.2)$$

$$\text{kur } k_1 = k \cdot \left(\frac{n(\text{glicerīns})}{n(\text{Pt})}\right)^b \cdot P^d(O_2) \quad (3.3)$$

$$k = f(T), k_1 = \text{konst. pie nemainīgas } T; \left(\frac{n(\text{glicerīns})}{n(\text{Pt})}\right); P(O_2) \quad (3.4)$$

Pēc vienādojuma (3.2) integrēšanas iegūst:

$$\ln c(\text{glicerīns}) = \ln c_0(\text{glicerīns}) - k_1 \cdot \tau \quad (3.5)$$

Vienādojums (3.5) ir lineārs un, ja kinētiskās līknes „ $c(\text{glicerīns})-\tau$ ” dati iztaisnojas koordinātēs „ $\ln c(\text{glicerīns})-\tau$ ”, tad reakcija ir pirmās pakāpes pēc glicerīna koncentrācijas. Pie tam iegūtās taisnes leņķa tangenss ir vienāds ar k_1 . Analogi tiek iegūti arī vienādojumi otrās un trešās pakāpes reakcijām.

Otrās pakāpes reakcijai ātruma vienādojums var tikt izteikts šādi:

$$v = -\frac{dc(\text{glicerīns})}{d\tau} = k_2 \cdot c^2(\text{glicerīns}) \quad (3.6)$$

$$\text{kur } k_2 = k \cdot \left(\frac{n(\text{glicerīns})}{n(\text{Pt})}\right)^b \cdot P^d(O_2) = \text{konst.} \quad (3.7)$$

$$k_2 = \text{konst pie nemainīgas } T; \left(\frac{n(\text{glicerīns})}{n(\text{Pt})}\right); P(O_2) \quad (3.8)$$

Pēc vienādojuma (3.6) integrēšanas var iegūt vienādojumu lineārā veidā:

$$\frac{1}{c(\text{glicerīns})} = \left(\frac{1}{c_0(\text{glicerīns})}\right) + k_2 \cdot \tau \quad (3.9)$$

Vienādojuma (3.9) grafisks attēlojums koordinātēs „ $c^{-1}(\text{glicerīns})-\tau$ ” otrās pakāpes reakcijai ir taisne.

Trešās pakāpes reakcijai ātruma vienādojums var tikt izteikts šādi:

$$v = -\frac{dc(\text{glicerīns})}{d\tau} = k_3 \cdot c^3(\text{glicerīns}) \quad (3.10)$$

$$\text{kur } k_3 = k \cdot \left(\frac{n(\text{glicerīns})}{n(\text{Pt})} \right)^b \cdot P^d(O_2) = \text{konst.} \quad (3.11)$$

$$k_3 = \text{konst. pie nemainīgas } T; \left(\frac{n(\text{glicerīns})}{n(\text{Pt})} \right); P(O_2) \quad (3.12)$$

Pēc vienādojuma (3.10) integrēšanas var iegūt vienādojumu lineārā veidā:

$$\frac{I}{c^2(\text{glicerīns})} = \left(\frac{I}{c_0^2(\text{glicerīns})} \right) + 2 \cdot k_3 \cdot \tau \quad (3.13)$$

Vienādojuma (3.13) grafisks attēlojums koordinātēs „ $c^2(\text{glicerīns})$ - τ ” trešās pakāpes reakcijai ir taisne.

Diferenciālā jeb van't Hofa metode

Pētot konkrēta parametra ietekmi uz reakcijas ātrumu, pārējie reakcijas apstākļi tika saglabāti nemainīgi. Līdz ar to, piemēram, glicerīna un platīna molārās attiecības ietekmi uz reakcijas ātrumu apraksta šāds ātruma vienādojums:

$$v = k_4 \cdot \left(\frac{n(\text{glicerīns})}{n(\text{Pt})} \right)^b \quad (3.14)$$

$$\text{kur } k_4 = k \cdot c^a(\text{glicerīns}) \cdot P^d(O_2) = \text{konst.} \quad (3.15)$$

Pie nemainīga $c(\text{glicerīns})$, $P(O_2)$, T un dažāda $\frac{n(\text{glicerīns})}{n(\text{Pt})}$ tika aprēķināts glicerīna oksidēšanās reakcijas ātrums pēc vienādojuma:

$$v = \frac{dc(\text{glicerīns})}{d\tau} \quad (3.16)$$

Pēc vienādojuma (3.14) logaritmēšanas iegūst:

$$\ln v = \ln k_4 + b \cdot \ln \frac{n(\text{glicerīns})}{n(\text{Pt})} \quad (3.17)$$

Vienādojuma (3.17) grafisks attēlojums koordinātēs „ $\ln v - \ln \frac{n(\text{glicerīns})}{n(\text{Pt})}$ ” ir taisne.

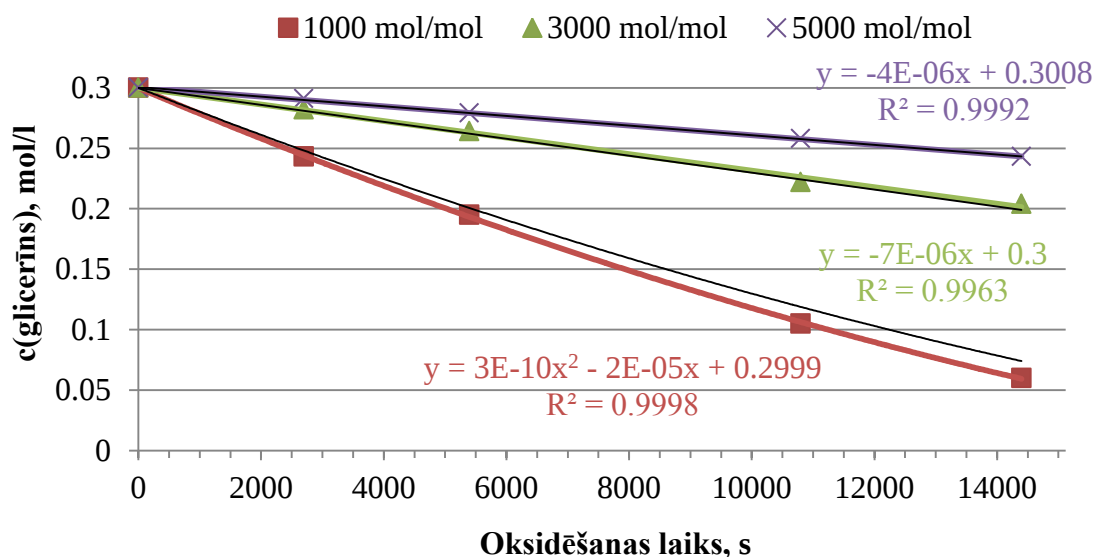
Reakcijas parciālā pakāpe pēc glicerīns/Pt molārās attiecības ir vienāda ar iegūtās taisnes slīpuma leņķa tangensu:

$$b = \frac{\Delta \ln v}{\Delta \ln \frac{n(\text{glicerīns})}{n(\text{Pt})}} \quad (3.18)$$

Analogi iegūstams vienādojums arī reakcijas parciālās pakāpes aprēķināšanai pēc $P(O_2)$ un pēc katalizatora masas.

3.4.2. Reakcijas parciālās pakāpes

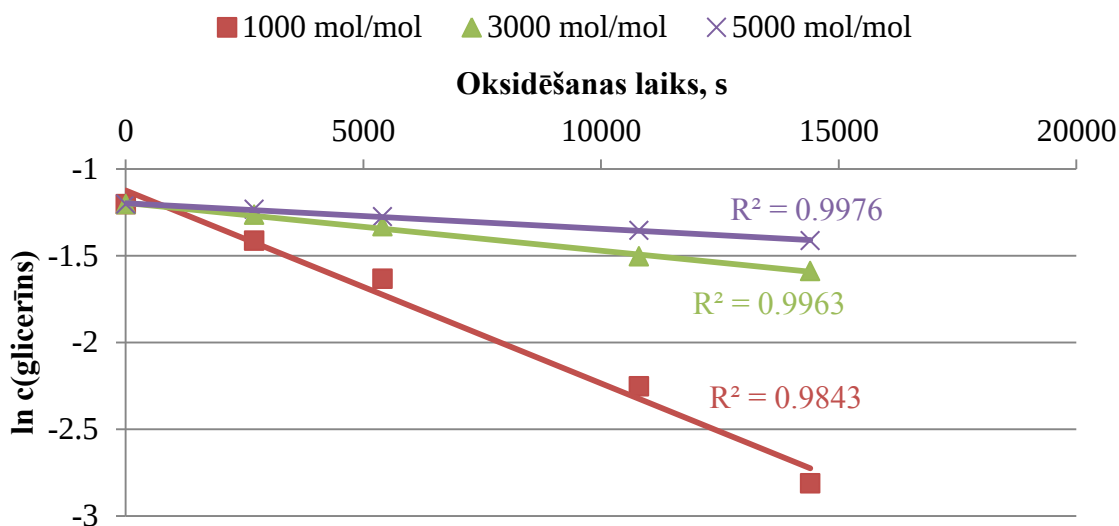
Reakcijas parciālo pakāpju noteikšanai tika izmantota datorprogramma *MS EXCEL*. Glicerīna oksidēšanas reakcijas parciālā pakāpe pēc glicerīna koncentrācijas tika noteikta ar integrālo grafisko metodi. Pēc šādas metodes tika apstrādātas visas 4,8wt%Pt-5,0wt%NiO/CeO₂ katalizatora klātienē eksperimentāli iegūtās kinētiskās līknes, kuras parāda glicerīna koncentrācijas atkarību no laika: „ $c(\text{glicerīns})-\tau$ ”. Pēc matemātiskas apstrādes iegūtie empīriskie vienādojumi tālāk tika izmantoti parciālo pakāpju noteikšanai.



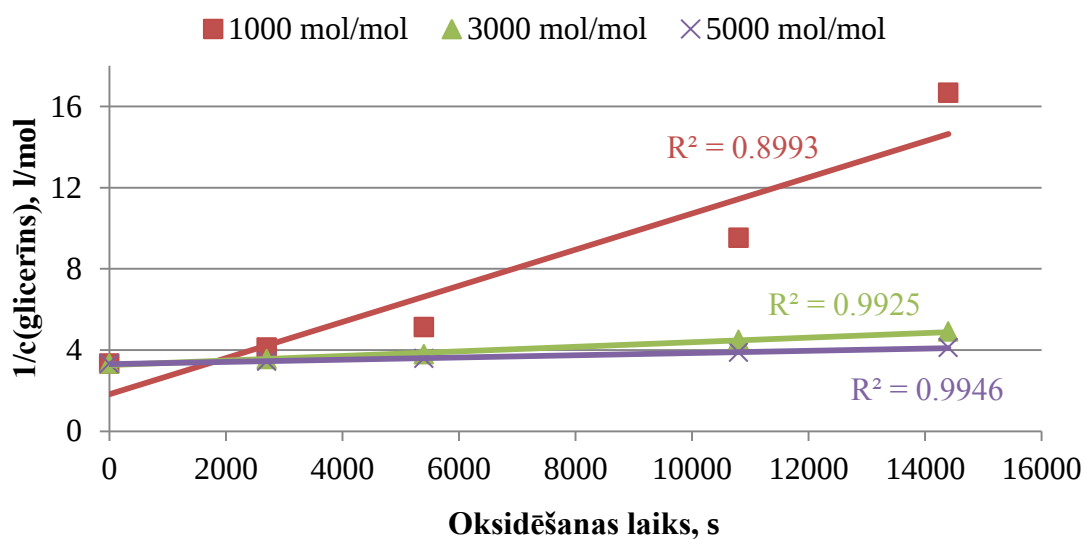
3.23. att. Empīrisko vienādojumu atrašana kinētiskajām līknēm, kas iegūtas pētot glicerīna oksidēšanu pie dažādas glicerīns/Pt molārās attiecības

Kā piemērs 3.23. attēlā parādītas kinētiskās līknes, kas tiek iegūtas pētot glicerīna oksidēšanu pie dažādas glicerīns/Pt molārās attiecības. Ar punktiem apzīmētos eksperimentāli iegūtos datus apraksta attiecīgais empīriskais vienādojums. Izmantojot iegūtos empīriskos vienādojumus, tika konstruēti pirmās, otrās un trešās pakāpes grafiki koordinātēs „ $\ln c(\text{glicerīns})-\tau$ ”, „ $c(\text{glicerīns})^{-1}-\tau$ ” un „ $c(\text{glicerīns})^{-2}-\tau$ ” attiecīgi. Iegūtie grafiki attēloti 3.24.-3.29. attēlos. 3.24. – 3.26. att. redzami grafiki tika konstruēti, izmantojot eksperimentālos datus, kas iegūti, mainot attiecību $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt})$, savukārt 3.27. – 3.29. att. redzami grafiki iegūti pie dažādām skābekļa spiediena vērtībām. Analizējot visus eksperimentāli iegūto datu matemātisko apstrādi, var novērot, ka visizteiktākā linearitāte (lielākā

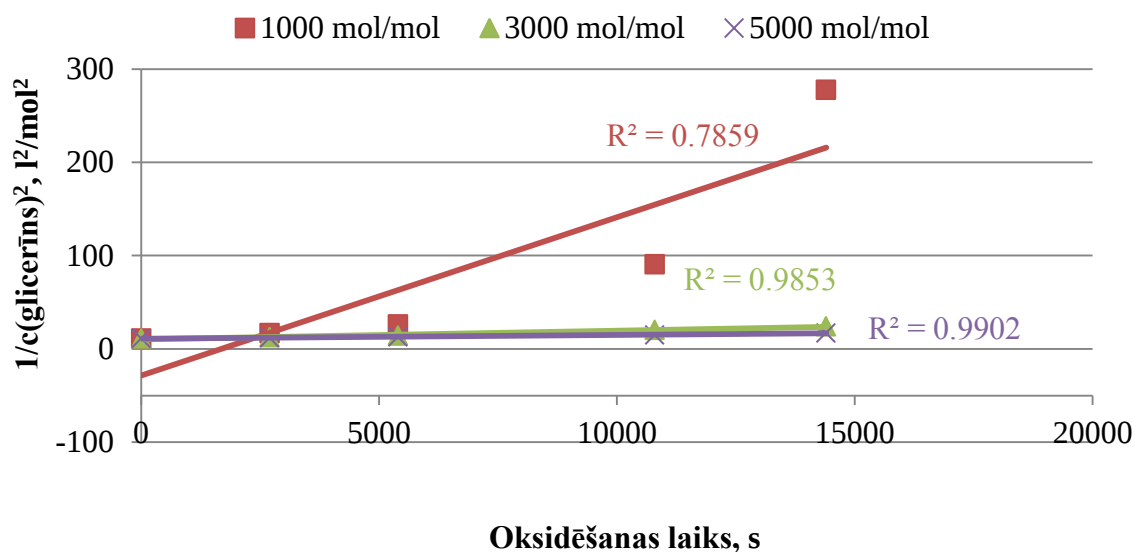
determinācijas koeficienta R^2 vērtība) ir grafikiem koordinātēs „ $\ln c(\text{glicerīns})-\tau$ ” jeb pirmās pakāpes reakcijas koordinātēs. Visu iegūto datu vidējā R^2 vērtība pirmās pakāpes grafikos ir 0,98, otrās pakāpes grafikos – 0,93, bet trešās pakāpes grafikos tikai 0,87, līdz ar to var secināt, ka glicerīna oksidēšanās reakcija pēc glicerīna koncentrācijas ir pirmās pakāpes reakcija ($a = 1,0$).



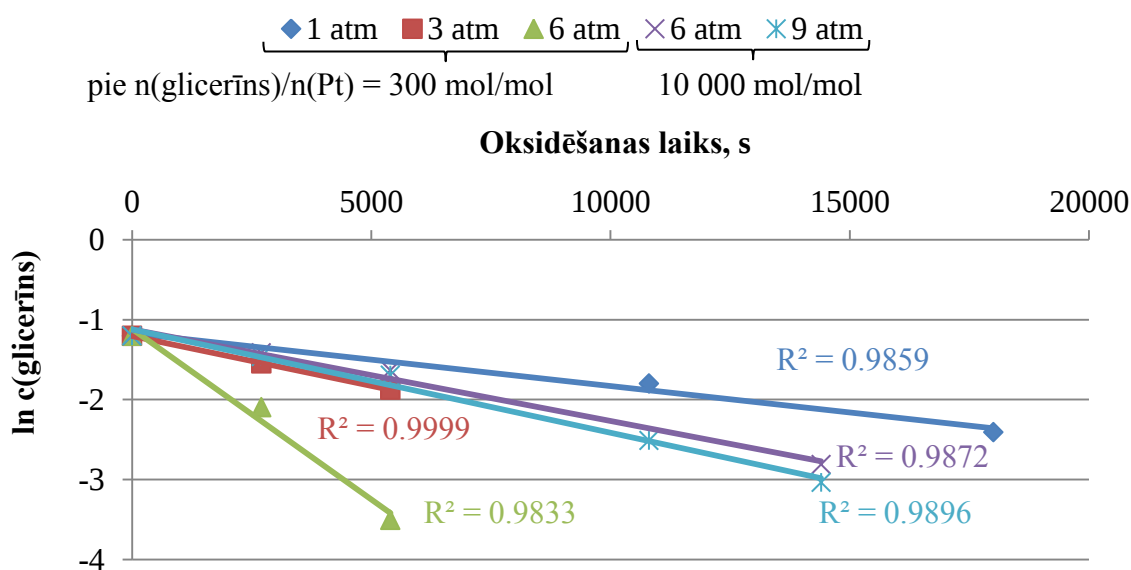
3.24. att. Reakcijas parciālās pakāpes pēc glicerīna koncentrācijas noteikšana – koordinātes pirmās pakāpes reakcijai (pie dažādām $n(\text{glicerīns}/n(\text{Pt}))$ vērtībām)



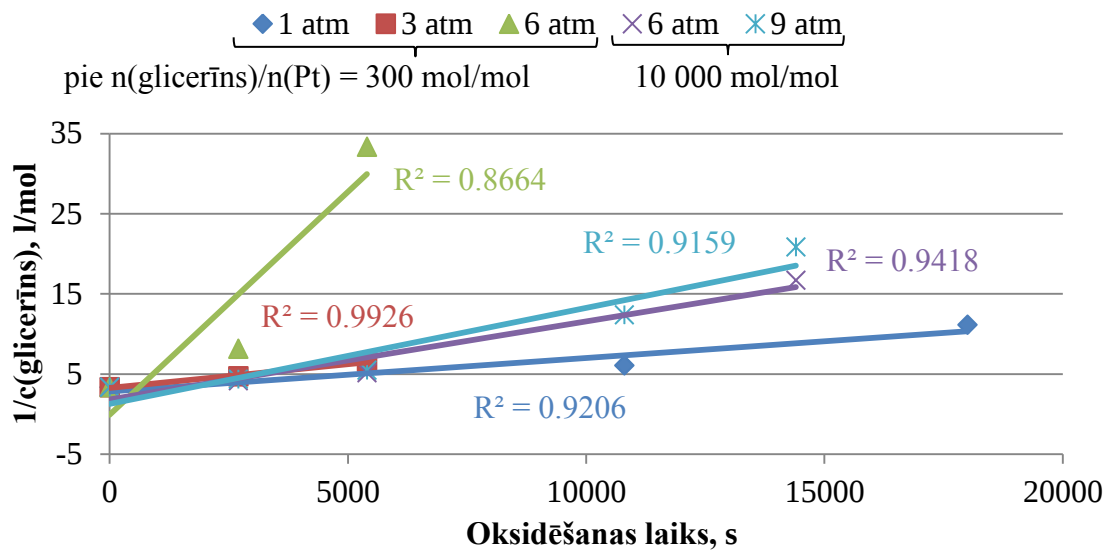
3.25. att. Reakcijas parciālās pakāpes pēc glicerīna koncentrācijas noteikšana – koordinātes otrās pakāpes reakcijai (pie dažādām $n(\text{glicerīns}/n(\text{Pt}))$ vērtībām)



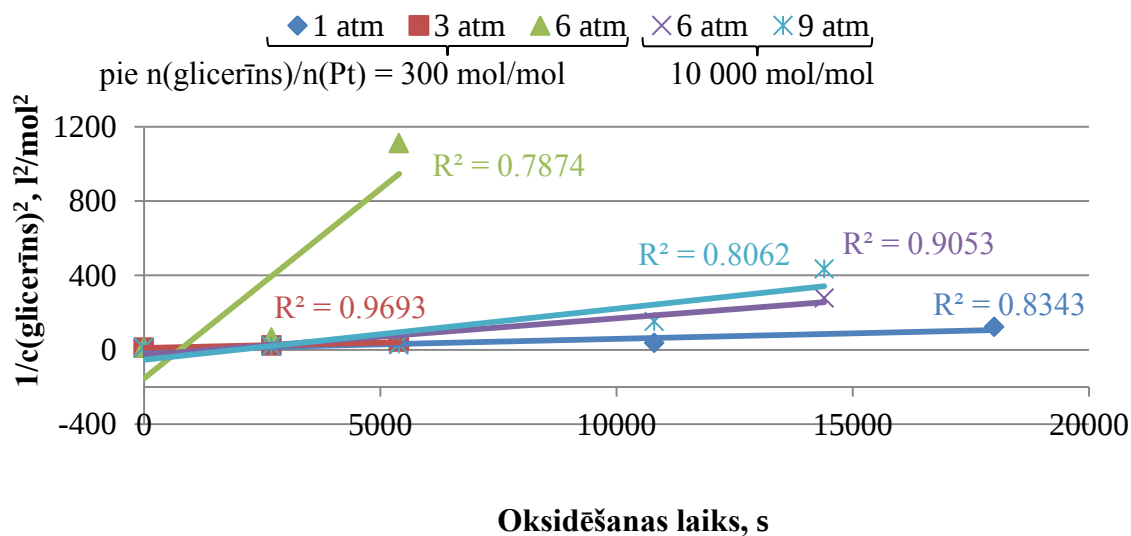
3.26. att. Reakcijas parciālās pakāpes pēc glicerīna koncentrācijas noteikšana – koordinātes trešās pakāpes reakcijai (pie dažādām $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt})$ vērtībām)



3.27. att. Reakcijas parciālās pakāpes pēc glicerīna koncentrācijas noteikšana – koordinātes pirmās pakāpes reakcijai (pie dažādām $P(\text{O}_2)$ vērtībām)

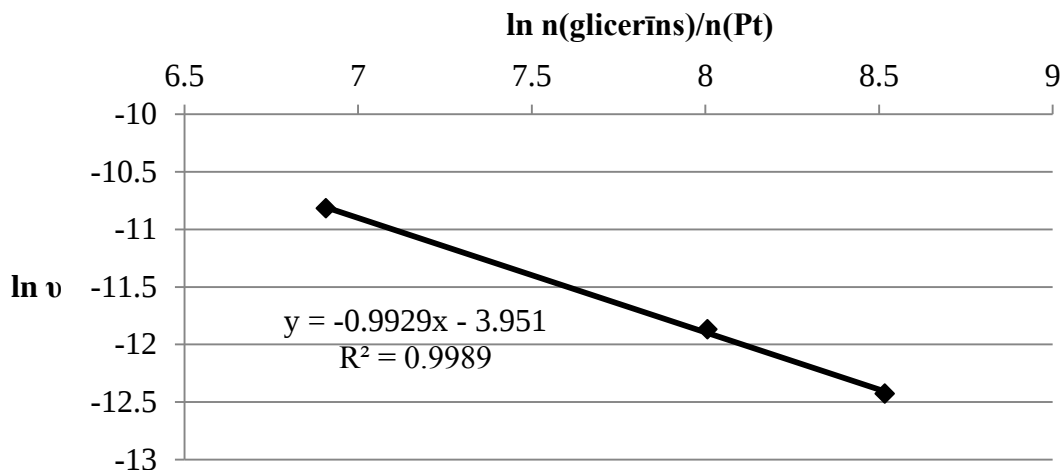


3.28. att. Reakcijas parciālās pakāpes pēc glicerīna koncentrācijas noteikšana – koordinātes otrās pakāpes reakcijai (pie dažādām $P(O_2)$ vērtībām)



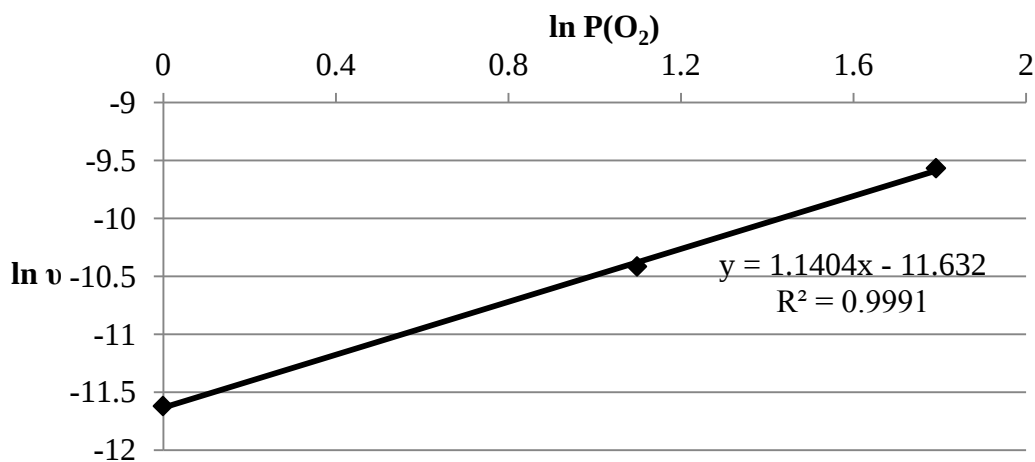
3.29. att. Reakcijas parciālās pakāpes pēc glicerīna koncentrācijas noteikšana – koordinātes trešās pakāpes reakcijai (pie dažādām $P(O_2)$ vērtībām)

Reakcijas parciālā pakāpe pēc attiecības $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt})$ tika noteikta intervālā 1000 – 5000 mol/mol, izmantojot diferenciālo metodi. Vienādojuma (3.16) grafisks attēlojums koordinātēs „ $\ln v - \ln n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt})$ ” parādīts 3.30. attēlā. Tajā redzams, ka glicerīna oksidēšanās reakcijas parciālā pakāpe pēc $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt})$ b ir -1,0.



3.30. att. Reakcijas parciālās pakāpes pēc $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt})$ noteikšana

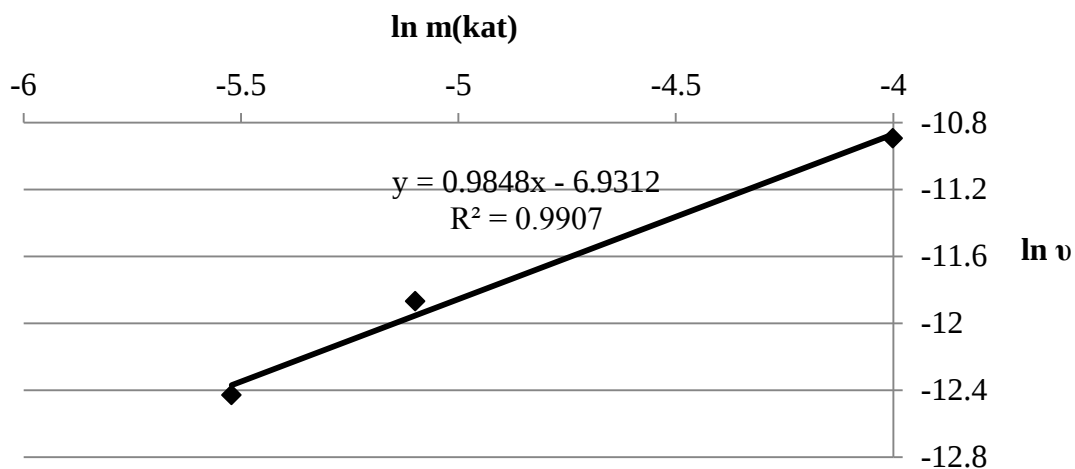
Glicerīna oksidēšanas reakcijas parciālā pakāpe pēc skābekļa spiediena tika noteikta skābekļa spiediena intervālā 1 – 6 atm. 3.31. attēlā parādīta spiediena ietekme uz reakcijas ātrumu koordinātēs „ $\ln v - \ln P(\text{O}_2)$ ”. No iegūtā taisnes vienādojuma ir redzams, ka reakcijas parciālā pakāpe pēc skābekļa spiediena e ir 1,1.



3.31. att. Reakcijas parciālās pakāpes pēc skābekļa spiediena noteikšana

Intervālā $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 1000 - 5000 \text{ mol/mol}$, izmantojot diferenciālo metodi, tika noteikta arī parciālā pakāpe pēc katalizatora masas. Tā kā katalizatora masa samazinās ar glicerīna/Pt molārās attiecības pieaugumu, tad parciālajai pakāpei pēc $m(\text{kat})$ d jābūt vienādai ar b , bet ar pretēju zīmi. Konstruējot vienādojuma (3.16) grafisku attēlu koordinātēs „ $\ln v - \ln m(\text{kat})$ ” (3.32. att.), redzams, ka glicerīna oksidēšanās reakcijas parciālā pakāpe pēc

katalizatora masas d ir 1 un tā ir skaitliski vienāda, bet pretēja parciālajai pakāpei pēc $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt})$.



3.32. att. Reakcijas parciālās pakāpes pēc katalizatora masas noteikšana

Kinētiskie aprēķini glicerīna oksidēšanas reakcijām cēlmetālu katalizatoru klātienē literatūrā ir maz aprakstīti. Atsevišķu parciālo pakāpju noteikšana ir veikta vienīgi Au saturošo katalizatoru gadījumā, kas ir apkopoti 3.15. tabulā.

3.15. tabula

Glicerīna oksidēšanas reakcijas parciālās pakāpes					
Informācijas avots	Katalizators	Parciālā pakāpe pēc:			
		$c(\text{glicerīns})$	$n(\text{glicerīns})/n(\text{M})$	$P(\text{O}_2)$	$m(\text{kat})$
[33]	0,6wt%Au/Grafīts	1	-	0	1
[270]	1wt%Au/C	1,2	-	-	1
[271]	1,5wt%Au/TiO ₂	1	-1,7	1	1,7
Promocijas darbs	4,8wt%Pt-5,0wt%NiO/CeO ₂ (300)	1	-1,0	1,1	0,9

Salīdzinot promocijas darbā Pt saturošo katalizatoru klātienē veikto reakciju parciālās pakāpes ar literatūrā pieejamo informāciju par Au uznestajiem katalizatoriem, kas lietoti glicerīna oksidēšanas procesos ar molekulāro skābekli, jāsecina, ka būtiskas atšķirības skaitliskajās vērtībās nav, jo īpaši, ja tiek rēķināta parciālā pakāpe pēc glicerīna koncentrācijas $c(\text{glicerīns})$, kura ir robežās no 1 – 1,2. Literatūrā vairākkārtīgi ir minēts, ka Au katalizatoru gadījumā reakcija ir nultās pakāpes pēc skābekļa spiediena jeb skābekļa spiediena maiņa

neietekmē reakcijas ātrumu [21,33,268]; promocijas darbā, lietojot Pt saturošos katalizatorus, varēja novērot, ka spiediena paaugstināšana būtiski palielina reakcijas ātrumu (skat. 3.3.3. nodaļu) un reakcijai tika noteikta pirmā pakāpe pēc $P(O_2)$.

Apkopojot promocijas darba datus par iegūtajām glicerīna oksidēšanas reakcijas parciālajām pakāpēm, tika iegūti šādi eksperimentāli kinētiskie modeļi:

$$\nu = k \cdot c(\text{glicerīns}) \cdot \left(\frac{n(\text{glicerīns})}{n(\text{Pt})} \right)^{-1} \cdot P^{1,1}(O_2) \quad (3.19)$$

$$\nu = k \cdot c(\text{glicerīns}) \cdot m(\text{kat}) \cdot P^{1,1}(O_2) \quad (3.20)$$

Dotie kinētiskie modeļi (3.19) un (3.20) ir spēkā pētītajā parametru diapazonā: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$, $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 1000 - 5000 \text{ mol/mol}$, $P(O_2) = 1 - 6 \text{ atm}$, 60°C .

3.4.3. Aktivācijas enerģija

Aktivācijas enerģija 4,8wt%Pt-5,0wt%NiO/CeO₂(300) katalizatora klātienē tika meklēta temperatūru intervālā $60 - 70^\circ \text{C}$ un tās noteikšanai tika izmantota grafiskā metode, izmantojot reakcijas laika atkarību no temperatūras Arrēniusa koordinātēs.

Saskaņā ar Arrēniusa vienādojumu

$$k = A \cdot e^{\frac{-E}{R \cdot T}} \quad (3.21)$$

kur k – reakcijas ātruma konstante;

A – pirmseksponeenciālais reizinātājs;

E – aktivācijas enerģija, J/mol

R – universālā gāzu konstante ($R \approx 8,31, \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

T – absolūtā temperatūra, K

Analoģisku Arrēniusa vienādojumu var uzrakstīt reakcijas ātrumam:

$$\nu = \nu_0 \cdot e^{\frac{-E}{R \cdot T}} \quad (3.22)$$

kur ν – reakcijas ātrums;

$$\nu_0 = A \cdot c_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2} \dots c_n^{n_n};$$

c_i – reaģējošās vielas koncentrācija;

n_i – reakcijas parciālā pakāpe pēc vielas i .

Aktivācijas enerģijas noteikšanai izmantots (3.22) vienādojums logaritmiskā formā:

$$\ln \nu = \ln \nu_0 - \frac{E}{R \cdot T} \quad (3.23)$$

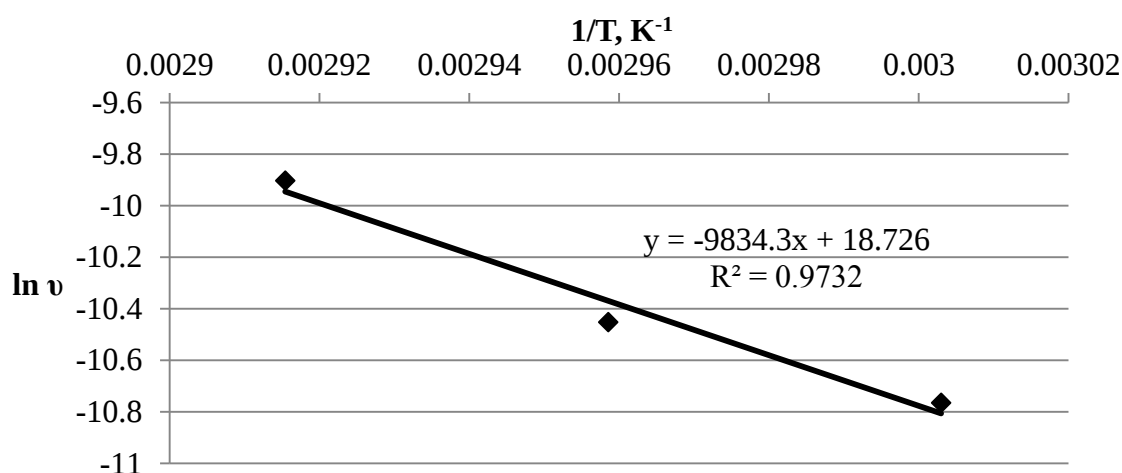
Lai aprēķinātu aktivācijas enerģiju glicerīna katalītiskai oksidēšanai 4,8wt%Pt-5,0wt%NiO/CeO₂(300) katalizatora klātbūtnē, izmantojot 3.14. tabulas datus, tika aprēķināti 3.16. tabulā dotie parametri. Apstrādājot 3.16. tabulas datus ar *Table Curve* programmu, tika iegūta 3.33. attēlā redzamā taisne Arrēniusa koordinātēs $\ln v$ - $1/T$. No taisnes virziena koeficienta tika aprēķināta reakcijas aktivācijas enerģija, kas ir 81723 J/mol jeb 81,7 kJ/mol. Kā zināms no literatūras [272], aktivācijas enerģija, ja process noris kinētiskajā režīmā, ir robežās no 50 līdz 250 kJ/mol. Tā kā promocijas darbā iegūtā aktivācijas enerģija ietilpst dotajā intervālā, tas vēlreiz apstiprina to, ka glicerīna oksidēšana 4,8wt%Pt-5,0wt%NiO/CeO₂(300) katalizatora klātienē pie 6 atm skābekļa spiediena noris kinētiskajā režīmā.

3.16. tabula

Parametri glicerīna oksidēšanas reakcijas aktivācijas enerģijas aprēķināšanai

Oksidēšanas temperatūra, °C	Glicerīna konversija, %	c(glicerīns), mol/l	$\Delta c(\text{glicerīns}), \text{mol/l}$	$v \cdot 10^5$, mol/(l·s)	$\ln v$	$1/T \cdot 10^3$, K ⁻¹
60	19	0,243	-0,057	2,11111	-10,766	3,003
65	26	0,222	-0,078	2,88889	-10,452	2,959
70	45	0,165	-0,135	5,00000	-9,9034	2,915

$c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$; $c(\text{glicerīns})$ – glicerīna koncentrācija pie $\tau_{\text{reakc}} = 2700 \text{ s}$;
 $\Delta c(\text{glicerīns}) = c(\text{glicerīns}) - c_0(\text{glicerīns})$



3.33. att. Reakcijas ātruma atkarība no temperatūras

Salīdzinot promocijas darbā iegūto aktivācijas enerģiju ar literatūras datiem, no 3.17. tabulas var redzēt, ka tā ir tuva aktivācijas enerģijai, kas iegūta, oksidējot glicerīnu Pt-Bi/C

klātienē (84,4 kJ/mol), bet ļoti atšķirīga no tām vērtībām, kas aprēķinātas glicerīna oksidēšanas reakcijām uznesto Au un Pd katalizatoru klātienē. Visos gadījumos, izņemot rakstu [271], aprēķinātās aktivācijas enerģijas uznesto Au katalizatoru klātienē ir zemākas nekā Pt saturošo katalizatoru klātienē.

3.17. tabula

Glicerīna oksidēšanas reakcijas ātruma konstantes

Informācijas avots	Katalizators	Aktivācijas enerģija, kJ/mol
Darbs [92]	3wt%Pt-0,6wt%Bi/C	84,4
Darbs [271]	1,5wt%Au/TiO ₂	145
Darbs [273]	1,6wt%Au/TiO ₂	5,3
Darbs [270]	1wt%Au/C	49,6
Darbs [21]	1wt%Au/C	50
Darbs [33]	0,6wt%Au/Grafīts	9,0
Darbs [260]	1,25wt%Pd/Al ₂ O ₃	39
Promocijas darbs	4,8wt%Pt-5,0wt%NiO/CeO ₂ (300)	81,7

3.5. Jauno sintezēto katalizatoru salīdzinājums ar komerciālajiem katalizatoriem

Jaunie pēc ekstrakcijas-pirolītiskās metodes (EPM) sintezētie 1,2wt%Pt/ γ -Al₂O₃, 1,2wt%Pt/ α -Al₂O₃(np), 4,8wt%Pt/ γ -Al₂O₃ un 4,8wt%Pt/ α -Al₂O₃(np) katalizatori tika salīdzināti ar komerciālajiem 1,0wt%Pt/ γ -Al₂O₃ (*Alfa Aesar*) un 5,0wt%Pt/Al₂O₃ (*Strem Chemicals*) katalizatoriem, oksidējot glicerīnu vienādos apstākļos ($c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$; $c_0(\text{NaOH}) = 1,5 \text{ mol/l}$; $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 300 \text{ mol/mol}$; $P(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$; $60 \text{ }^\circ\text{C}$). Iegūtie rezultāti atspoguļoti 3.18. un 3.19. tabulā.

No 3.18. tabulas datiem var redzēt, ka jaunais sintezētais 1,2wt%Pt/ γ -Al₂O₃ katalizators ir aktīvāks nekā komerciālais 1,0wt%Pt/ γ -Al₂O₃ katalizators. Pēc 4 – 7 stundu oksidēšanas, neskatoties uz to, ka sintezētā 1,2wt%Pt/ γ -Al₂O₃ katalizatora virsmas laukums ir mazāks nekā komerciālajam, jaunā katalizatora klātienē iegūtā glicerīna konversija ir par 5 – 10 % augstāka nekā komerciālā katalizatora klātienē. Lietojot komerciālo katalizatoru, neatkarīgi no oksidēšanas laika kā pamatprodukts veidojas pienskābe. Selektivitāte pēc pienskābes ir 47 – 48 %. Jaunā 1,2wt%Pt/ γ -Al₂O₃ katalizatora klātienē glicerīna oksidēšanas pamatprodukts oksidēšanas laikā mainās. Oksidēšanas sākumā (pēc 4 h) pamatprodukts ir glicerīnskābe ar 57 % selektivitāti (47 % iznākums). Turpinot oksidēšanu līdz 7 h, summārais

glicerīnskābes iznākums sāk samazināties, bet tartronskābes iznākums uz tā rēķina pieaug. Rezultātā pēc 7 oksidēšanas stundām tartronskābe izveidojas kā pamatprodukts ar 35 % iznākumu. Jaunais 1,2wt%Pt/ α -Al₂O₃(np) katalizators ir mazāk aktīvs salīdzinājumā ar abiem iepriekš aplūkotojiem katalizatoriem, bet neatkarīgi no glicerīna konversijas oksidēšanas pamatprodukts ir glicerīnskābe.

3.18. tabula

Komerčiālā 1,0wt%Pt/ γ -Al₂O₃ un jauno sintezēto 1,2wt%Pt/ γ -Al₂O₃ un 1,2wt%Pt/ α -Al₂O₃(np) katalizatoru aktivitātes un selektivitātes salīdzinājums glicerīna oksidēšanas procesā (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$; $c_0(\text{NaOH}) = 1,5 \text{ mol/l}$; $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 300 \text{ mol/mol}$; $P(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$, 60 °C)

Katalizators	Oksidēšanas laiks, h	Glicerīna konversija, %	Produktu iznākumi (P) un selektivitātes (S), %							
			Glicerīnskābe		Tartronskābe		Pienskābe		Glikolskābe	
			P	S	P	S	P	S	P	S
Komerčiālais 1,0wt%Pt/ γ -Al ₂ O ₃ $S_{\text{kat}} = 300 \text{ m}^2/\text{g}$	4	71	26	37	4	6	33	47	6	9
	7	82	14	17	16	19	39	48	8	10
Jaunais 1,2wt%Pt/ γ -Al ₂ O ₃ $S_{\text{kat}} = 108 \text{ m}^2/\text{g}$	4	81	46	57	6	8	19	24	6	7
	7	87	17	19	35	40	22	25	6	7
Jaunais 1,2wt%Pt/ α -Al ₂ O ₃ (np) $S_{\text{kat}} = 41 \text{ m}^2/\text{g}$	4	52	33	63	3	6	8	15	7	13
	7	69	35	51	12	17	11	16	8	12

Blakusproduktu skābeņskābes un skudrskābes summārā selektivitāte nepārsniedz 6 %

No 3.19. tabulas datiem, salīdzinot 4,8-5,0wt%Pt/Al₂O₃ katalizatorus, var redzēt, ka komerciālais katalizators ir mazāk aktīvs nekā abi jaunie sintezētie 4,8wt%Pt/ γ -Al₂O₃ un 4,8wt%Pt/ α -Al₂O₃(np) katalizatori. Visu katalizatoru klātienē glicerīna oksidēšanas pamatprodukts ir glicerīnskābe. Lielākais glicerīnskābes iznākums – 50 % pie glicerīna konversijas 82 % – tiek sasniegts, oksidējot glicerīnu 4,8wt%Pt/ α -Al₂O₃(np) katalizatora klātienē. No 3.5. nodaļas var secināt, ka, izmantojot ekstrakcijas-pirolītisko katalizatoru sintēzes metodi, var iegūt par komerciālajiem katalizatoriem aktīvākus un pēc glicerīnskābes selektīvākus katalizatorus.

3.19. tabula

Komerčiālā 5,0wt%Pt/ γ -Al₂O₃ un jauno sintezēto 4,8wt%Pt/Al₂O₃ katalizatoru aktivitātes un selektivitātes salīdzinājums glicerīna oksidēšanas procesos (oksidēšanas apstākļi: c₀(glicerīns) = 0,3 mol/l; c₀(NaOH) = 1,5 mol/l; n(glicerīns)/n(Pt) = 300 mol/mol; P(O₂) = 1 atm, 60 °C)

Katalizators	Oksidēšanas laiks, h	Glicerīna konversija, %	Produktu iznākumi (P) un selektivitātes (S), %							
			Glicerīnskābe		Tartronskābe		Pienskābe		Glikolskābe	
			P	S	P	S	P	S	P	S
Komerčiālais 5,0wt%Pt/Al ₂ O ₃ S _{kat} = 80 – 100 m ² /g	4	49	27	55	3	6	12	25	4	9
	7	74	37	50	9	12	18	24	6	8
Jaunais 4,8wt%Pt/ γ -Al ₂ O ₃ S _{kat} = 102 m ² /g	4	66	37	56	4	6	15	23	8	12
	7	89	41	46	15	17	20	22	10	11
Jaunais 4,8wt%Pt/ α -Al ₂ O ₃ (np) S _{kat} = 41 m ² /g	4	48	30	63	2	5	10	21	4	8
	7	82	48	59	8	10	16	20	6	7

Blakusproduktu skābeņskābes un skudrskābes summārā selektivitāte nepārsniedz 6 %

3.6. Glicerīna oksidēšanas produktu selektīvas iegūšanas metodes optimizēšana

Līdz šim promocijas darbā, apskatot katalizatora parametru, katalizatora sintēzes parametru un glicerīna oksidēšanas apstākļu ietekmi, varēja novērot, ka vairumā gadījumu kā pamatprodukts tika iegūta glicerīnskābe. Atsevišķos gadījumos izdevās ar augstu selektivitāti iegūt arī citus glicerīna oksidēšanas produktus – pienskābi, glicerīnaldehīdu un glikolskābi. Izmantojot pētījumu rezultātus, tika iegūtas divas glicerīna oksidēšanas produktu selektīvas iegūšanas metodes, kuras tika patentētas – „Selektīvi katalizatori pienskābes iegūšanai no glicerīna” (LV 14490) [274], „Process for the preparation of lactic acid from glycerol” (EP 2606968B1) [275] un „Selektīva glicerīnaldehīda iegūšanas metode no glicerīna un katalizatori tās realizācijai” (LV 14740) [276]. Šajā 3.6. nodaļā tiks apskatīta selektīvas viena oksidēšanas produkta iegūšanas metodes optimizēšana gan patentētajiem produktiem – pienskābei un glicerīnaldehīdam, gan glicerīnskābei un glikolskābei, kas līdz šim ir aprakstītas tikai mūsu zinātniskajās publikācijās [277–285].

3.6.1. Glicerīnskābes iegūšana

Balstoties uz 3.1. – 3.3. nodaļā iegūtajiem datiem, var secināt, ka lielākoties glicerīna oksidēšanas procesos ar molekulāro skābekli kā pamatprodukts Pt saturošu katalizatoru klātienē tiek iegūta glicerīnskābe. Visselektīvākie katalizatori pēc glicerīnskābes bija uz TiO_2 nesēja uznesti Pt katalizatori, kuru klātienē glicerīnskābes selektivitāte bija no 58 – 82 % (skat. 3.10. un 3.11. att.). Sekojošie selektīvākie bija uz $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{np})$ uznestie katalizatori – monometāliskais 4,8wt%Pt/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{np})$ katalizators, kas pirolizēts pie 300 °C (tā klātienē 1,5 mol/l NaOH šķīdumā sasniegtā glicerīnskābes selektivitāte bija no 53 līdz 72 % (skat. 3.7. un 3.8. att.), bimetāliskais 1,2wt%Pt-1,2wt%Pd/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{np})$ katalizators (tā klātienē 0,7 mol/l NaOH šķīdumā sasniegtā glicerīnskābes selektivitāte bija no 47 līdz 78 % (skat. 3.12. att.), kā arī promotētais 4,8wt%Pt-5,0wt%NiO/ $\text{CeO}_2(300)$ katalizators, kura klātienē selektivitāte pēc glicerīnskābes svārstījās no 52 līdz 81 % (skat. 3.13. un 3.22. att.). Labākie rezultāti pēc glicerīnskābes iznākuma ir atlasīti un apkopoti 3.20. tabulā. No 3.20. tabulas redzams, ka visaugstāko iznākumu pēc glicerīnskābes (67 %) iespējams iegūt, izmantojot 4,8wt%Pt-5,0wt%NiO/ $\text{CeO}_2(300)$ katalizatoru sekojošos oksidēšanas apstākļos: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3$ mol/l; $c_0(\text{NaOH}) = 1,5$ mol/l; $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 1000$ mol/mol; $P(\text{O}_2) = 6$ atm, 70 °C, oksidēšanas laiks 3 h).

3.20. tabula

Glicerīna katalītiskā oksidēšana līdz glicerīnskābei ar molekulāro skābekli jauno uznesto Pt katalizatoru klātbūtnē (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3$ mol/l; 60 °C (* 70 °C))

Katalizators	$n(\text{glicerīns})/n(\text{M})$, mol/mol	$c_0(\text{NaOH})$, mol/l	$P(\text{O}_2)$, atm	Oksidēšanas laiks, h	Glicerīna konversija, %	Selektivitāte pēc glicerīnskābes, %	Iznākums pēc glicerīnskābes, %
4,8wt%Pt/ $\text{TiO}_2(\text{np})$	300	1,5	6	4	95	68	65
4,8wt%Pt/ $\text{TiO}_2(\text{nš})$	300	1,5	6	4	100	62	62
1,2wt%Pt-	300	0,7	1	4	96	65	62
1,2wt%Pd/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{np})$	500	0,7	1	7	91	68	62
4,8wt%Pt- 5,0wt%NiO/ $\text{CeO}_2(300)$	300	1,5	6	1,5	90	71	64
	300	1,5	6	3	100	62	62
	1000*	1,5	6	3	98	68	67

Blakusprodukti: tartronskābe, pienskābe, glikolskābe, skābeņskābe, skudrskābe

Vienam no labākajiem katalizatoriem glicerīnskābes iegūšanai no glicerīna tika veikti eksperimenti atkārtotai izmantošanai. Tika savstarpēji salīdzināts svaigs un atkārtoti izmantots 1,2wt%Pt-1,2wt%Pd/ α -Al₂O₃(np) katalizators identiskos glicerīna oksidēšanas apstākļos. Rezultāti apkopoti 3.21. tabulā. No 3.21. tabulas datiem skaidri redzams, ka, atkārtoti izmantojot katalizatoru, tiek iegūti tuvi rezultāti pirmreizējai izmantošanai. Selektivitāte pēc glicerīnskābes atkarībā no oksidēšanas laika atšķiras par 0 – 3 %, bet konversija no 0 līdz 9 %. Līdz ar to šis katalizators ir atkārtoti izmantojams vismaz divos ciklos.

3.21. tabula

Glicerīna oksidēšana svaiga un atkārtoti izmantota 1,2wt%Pt-1,2wt%Pd/ α -Al₂O₃(np) katalizatora klātienē (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$; $c_0(\text{NaOH}) = 1,5 \text{ mol/l}$; $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt-Pd}) = 300 \text{ mol/mol}$; $P(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$, 60 °C)

Katalizators	Oksidēšanas laiks, h	Glicerīna konversija, %	Selektivitāte, %					
			Glicerīnskābe	Tartronskābe	Pienskābe	Glioksālskābe	Glikolskābe	Skābeņskābe
Svaigs	3	66	65	8	20	0	4	3
	5	85	57	14	20	0	5	4
	7	99	42	26	20	0	5	6
Atkārtoti izmantots	3	67	63	11	17	0	5	4
	5	94	54	21	16	0	5	4
	7	99	42	30	16	2	5	5

3.6.2. Pienkābes iegūšana

No 3.1. un 3.5. tab., kā arī no 3.5. un 3.6. att. datiem bija redzams, ka monometāliskie Pt saturošie katalizatori ar α -Al₂O₃(np), Y₂O₃, SiO₂, C un ZrO₂-Y₂O₃ kā nesējiem uzrāda augstāku selektivitāti pēc pienskābes nekā citi katalizatori. Pt/ α -Al₂O₃(np) un Pt/Y₂O₃ katalizatoru klātienē pienskābi var iegūt kā pamatproduktu ar 42 līdz 63 % selektivitāti. Tāpat tika apstiprināts no literatūras zināmais fakts, ka sārma klātiešana veicina pienskābes rašanos, jo, nepievienojot šķīdumam NaOH, pienskābe neveidojās (skat. 3.3.2.1. nodaļu). Mēģinot paaugstināt pienskābes iegūšanas efektivitāti glicerīna oksidēšanas procesos, tika sintezēti divi jauni Pt saturošie katalizatori ar izmainītiem sintēzes parametriem, kā arī variēti glicerīna oksidēšanas apstākļi citu katalizatoru klātienē; visi iegūtie rezultāti ir apkopoti 3.22. un 3.23. tabulā.

3.22. tabula

Katalizatoru pirolīzes laika un temperatūras maiņas ietekme uz katalizatoru aktivitāti un selektivitāti pēc pienskābes (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$; $c_0(\text{NaOH}) = 1,5 \text{ mol/l}$; $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 300 \text{ mol/mol}$; $P(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$; $60 \text{ }^\circ\text{C}$, oksidēšanas laiks 7 h ($^{\text{a}}4 \text{ h}$))

Katalizators	Pirolīzes temperatūra, $^\circ\text{C}$	Pirolīzes laiks, min	Glicerīna konversija, %	Selektivitāte, %					
				Glicerīnskābe	Tatronsķābe	Pienskābe	Glikolskābe	Skābeņšķābe	Skudršķābe
2,4wt%Pt/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{np})$	300	5	69	49	9	24	13		
	400	5	56	6	26	57	-	6	5
	300	120 ^a	62	53	6	28	11	1	1
		120	88	35	21	29	11	3	1
	400	120 ^a	61	41	7	46	10		
		120	81	32	15	43	10	1	1
	300	5	88	38	11	42	6	2	1
	500	5a	86	19	9	63	7	2	-
1,2wt%Pt/ Y_2O_3	300	120 ^a	82	29	7	55	7	-	-
	500	120 ^a	7	64	4	13	5	14	-

Ņemot vērā, ka 2,4wt%Pt/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{np})$ un 1,2wt%Pt/ Y_2O_3 katalizatori, kas bija pagatavoti pie pirolīzes laika 5 min, bet pie paaugstinātas pirolīzes temperatūras (attiecīgi, 400 un 500 $^\circ\text{C}$) uzrādīja augstāko selektivitāti pēc pienskābes (skat. 3.5. un 3.6. att.), bet pirolīzes laika paaugstināšana sekmē katalizatoru aktivitātes palielināšanos (3.5. tab.), tad tika sintezēts viens 2,4wt%Pt/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{np})$ un viens 1,2wt%Pt/ Y_2O_3 katalizators, kur abi šie efektīvie katalizatoru sintēzes parametri ir apvienoti – respektīvi, katalizatori pagatavoti pie pirolīzes laika 120 min un 400 vai 500 $^\circ\text{C}$ pirolīzes temperatūrā. Glicerīna oksidēšanas rezultāti šo katalizatoru klātienē attēloti 3.22. tabulā. No 3.22. tabulas var secināt, ka pirolīzes temperatūras paaugstināšana no 300 līdz 400 $^\circ\text{C}$ 2,4wt%Pt/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{np})$ katalizatoram, kurš pirolizēts 120 min, ir saglabājusi katalizatora aktivitāti, bet diemžēl dotā katalizatora klātienē iegūtie rezultāti pēc pienskābes selektivitātes ir sliktāki nekā 2,4wt%Pt/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{np})$ katalizatora, kurš sintezēts pie 400 $^\circ\text{C}$ pirolīzes temperatūras un pirolīzes laika 5 min, klātienē. Pēdējā katalizatora klātienē tika iegūta pienskābe ar 57 % selektivitāti pie līdzīgas glicerīna

konversijas (56 – 61 %). Savukārt jauniegūtais 1,2wt%Pt/Y₂O₃ katalizators, kurš sintezēts pie 500 °C pirolīzes temperatūras un pirolīzes laika 120 min, izrādījies mazaktīvs.

Turpmāk, vēl papildus variējot glicerīna oksidēšanas apstākļus ($P(O_2) = 0,2 - 1,0$ atm; $c_0(\text{NaOH}) = 0,7 - 2,0$ mol/l; $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 200 - 500$ mol/mol, oksidēšanas laiks 4 – 12 h) un apkopojot iepriekš iegūtos labākos rezultātus pēc pienskābes, tika atlasīti efektīvākie rezultāti selektīvai glicerīnai oksidēšanai par pienskābi, kas tika patentēti Latvijas Republikas [274] un Eiropas patentā [275] un ir atainoti 3.23. tabulā. No tabulas redzams, ka visaugstākais iznākums pēc pienskābes sasniedz 54 % un tas iegūts 1,2wt%Pt/Y₂O₃ katalizatora klātienē pie sekojošiem nosacījumiem: katalizatora pirolīzes temperatūra 500 °C, pirolīzes laiks 5 min; oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3$ mol/l; $c_0(\text{NaOH}) = 1,5$ mol/l; $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 300$ mol/mol, $P(O_2) = 1$ atm, 60 °C; oksidēšanas laiks 4 h.

3.23. tabula

Glicerīna katalītiskā oksidēšana ar molekulāro skābekli jauno uznesto Pt katalizatoru

klātbūtnē (katalizatoru pirolīzes laiks 5 min (^a120 min); oksidēšanas apstākļi:

$c_0(\text{glicerīns}) = 0,3$ mol/l; $c_0(\text{NaOH}) = 1,5$ mol/l; $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 300$ mol/mol (^b400 mol/mol); 60 °C (^c 65 °C)

Katalizators	Pirolīzes temperatūra, °C	$P(O_2)$, atm	Oksidēšanas laiks, h	Glicerīna konversija, %	Selektivitāte pēc pienskābes, %	Iznākums pēc pienskābes, %
1,2wt%Pt/ZrO ₂ -Y ₂ O ₃	300	1,0	7	87	34	30
0,6wt% Pt/Y ₂ O ₃	300	1,0	4	67	42	28
1,2wt% Pt/Y ₂ O ₃	500	1,0	4	86	63	54
2,4wt%Pt/Y ₂ O ₃	500	1,0	7	87	48	42
1,2wt%Pt/Al ₂ O ₃	400	1,0	4	54	60	32
	400	0,2	7	49	60	29
2,4wt%Pt/Al ₂ O ₃	400	1,0	4	49	61	30
	400	0,2	7	45	60	27
	400	0,2	7	36 ^b	66	24
	400	0,2	7	37 ^c	70	26
4,8wt%Pt/C	300	1,0	4	65 ^a	41	27

Blakusprodukti: glicerīnskābe, tartronskābe, glikolskābe, skābeņskābe, skudrskābe

3.6.3. Glicerīnaldehīda iegūšana

Pētot NaOH sākuma koncentrācijas ietekmi un veicot glicerīna oksidēšanu bez bāzes pievienošanas 4,8wt%Pt/ α -Al₂O₃(np) katalizatora klātienē (skat. 3.3.2.1. nodaļu), tika konstatēts, ka šķīdumā bez NaOH klātienē parādās jauns produkts – glicerīnaldehīds – turklāt tā selektivitāte sasniedz 32 %. Sekojoši tika veikta sērija eksperimentu arī ar citiem Pt saturošiem katalizatoriem ūdens šķīdumos bez bāzes pievienošanas, lai pārbaudītu šo katalizatoru aktivitāti un produktu sadalījumu šāda tipa šķīdumos. Iegūtie dati apkopoti 3.24. tabulā. Tā kā glicerīns pats ir vāja skābe ($pK_a = 14,4$ [286]), tad sākotnējais šķīdums ir vāji skābs.

Pēc 3.24. tabulas datiem var redzēt, ka monometāliskie Pt katalizatori, kas uznesti uz Lu₂O₃, TiO₂ un Y₂O₃, kā arī bimetāliskais Pt-Pd/ α -Al₂O₃(np) katalizators ir praktiski neaktīvi glicerīna oksidēšanas reakcijā ūdens šķīdumos bez NaOH pievienošanas, un to klātienē glicerīna konversija nepārsniedz 4 %. Vienīgi monometālisko Pt/ α -Al₂O₃(np) un Pt/SiO₂ katalizatoru klātienē glicerīna konversija pārsniedz 30 % atzīmi. Visos gadījumos, izņemot 0,6wt%Pt/SiO₂ katalizatoru, kā jauns reakcijas pamatprodukts tiek iegūts glicerīnaldehīds. Kā blakusprodukti visu aktīvāko katalizatoru gadījumā rodas glicerīnskābe un dihidroksiacetons, kurš arī līdz šim bāziskos reakcijas šķīdumos netika konstatēts. Pie zemas glicerīna konversijas (< 12), selektivitāte pēc glicerīnaldehīda ir ļoti augsta (76 – 80 %), taču šī selektivitāte krasi krīt līdz ar glicerīna konversijas pieaugumu. Tas ir saskaņā ar literatūru [31,178]. Palielinoties glicerīna konversijai, rodas vairāk glicerīnaldehīda, kurš tiek oksidēts tālāk līdz glicerīnskābei; līdz ar to glicerīnaldehīda selektivitāte samazinās, bet glicerīnskābes – pieaug (3.24. tab.).

Pētot Pt satura ietekmi uz glicerīna oksidēšanu Pt/SiO₂ katalizatora klātienē šķīdumos bez bāzes pievienošanas, no 3.24. tab. var redzēt, ka glicerīna konversija šķīdumā bez NaOH pievienošanas pieaug līdz ar Pt satura samazināšanos no 4,8 līdz 0,6 wt%. 0,6%Pt/SiO₂ katalizatora aktivitāte ir divas reizes augstāka nekā 4,8%Pt/SiO₂ katalizatoram, ko varētu skaidrot ar Pt kristālītu vidējo izmēru samazināšanos no 14 līdz 5 nm (skat. 3.1. tab.). Analizējot Pt satura ietekmi uz glicerīna konversiju bāziskos šķīdumos (skat. 3.1. att.), Pt satura ietekme uz katalizatora aktivitāti nebija tik izteikta, jo neatkarīgi no Pt satura katalizatorā glicerīna konversija bija robežās no 75 – 85 %. Kā bija minēts 3.1.1. nodaļā, bāziskos šķīdumos notiek daļēja SiO₂ šķīšana, kā rezultātā izveidojas koloidāls Pt šķīdums. Šķīdumā bez NaOH klātienē netika konstatēta katalizatora degradēšanās. Glicerīnaldehīds kā

pamatprodukts tiek iegūts, ja Pt saturs katalizatorā ir no 1,2 – 4,8 wt%; 0,6wt%Pt/SiO₂ katalizators šķīdumā bez NaOH nav selektīvs.

No 3.24. tabulas datiem var novērot arī to, ka oksidējot glicerīnu ūdens šķīdumos bez NaOH, izteikti maz veidojas vai vispār neveidojas tādi blakusprodukti kā pienskābe un saites C-C šķelšanās produkti (glikolskābe, skābeņskābe un skudrskābe). Līdz ar to var secināt, ka tieši bāze ir tā, kas veicina C-C šķelšanos un katalizē arī glicerīna oksidēšanas 3. ceļu (1.10. att.) jeb pienskābes iegūšanu.

3.24. tabula

Glicerīna oksidēšana ūdens šķīdumos bez bāzes pievienošanas (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$; $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 300 \text{ mol/mol}$; $P(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$; $60 \text{ }^\circ\text{C}$)

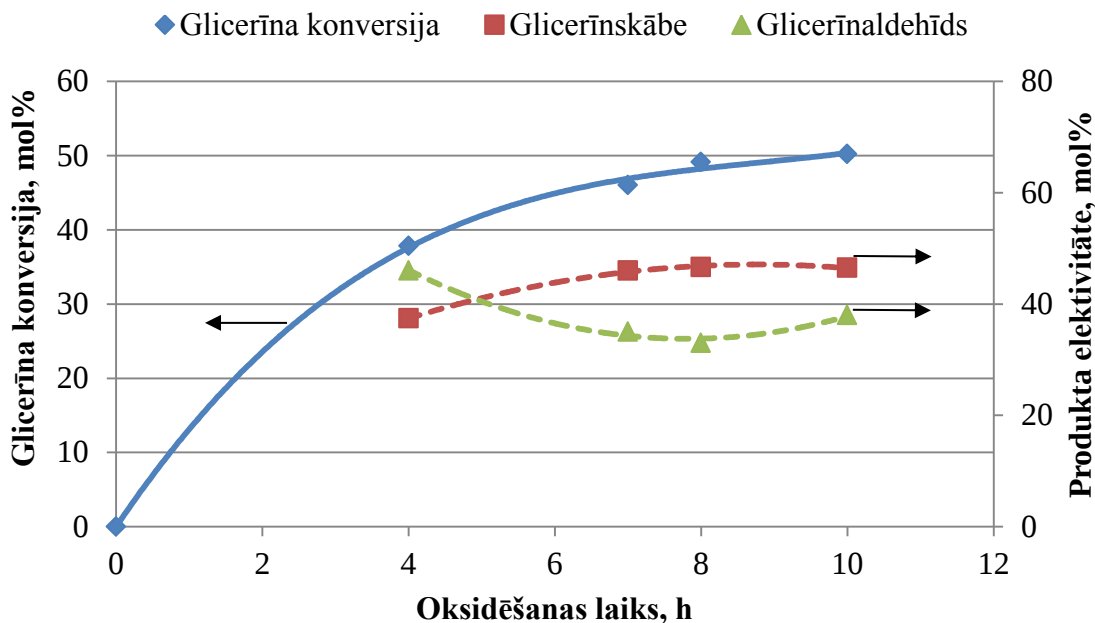
Katalizators	Oksidēšanas laiks, h	Glicerīna konversija, %	Selektivitāte, %		
			Glicerīnaldehīds	Dihidroksiacetons	Glicerīnskābe
4,8wt%Pt/ α -Al ₂ O ₃ (np)	4	38	46	9	37
	7	46	32	9	47
1,2wt%Pt-1,2wt%Pd/ α -Al ₂ O ₃ (np)	4	3	74	16	10
	7	3	71	18	11
4,8wt%Pt/ γ -Al ₂ O ₃	4	10	80	10	11
	7	12	76	10	13
4,8wt%Pt/ γ -AlO(OH)	4	20	72	11	18
	7	26	69	9	22
4,8wt%Pt/C	4	17	63	11	26
	7	22	60	10	29
4,8wt%Pt/Lu ₂ O ₃	4	1	78	22	0
	7	2	77	22	1
4,8wt%Pt/SiO ₂	4	18	63	11	25
	7	21	59	12	28
2,4wt%Pt/SiO ₂	4	19	69	-	31
	7	26	58	11	30
1,2wt%Pt/SiO ₂	4	27	52	13	34
	7	34	47	13	38

3.24. tabulas turpinājums

Katalizators	Oksidēšanas laiks, h	Glicerīna konversija, %	Selektivitāte, %		
			Glicerīnaldehīds	Dihidroksiacetons	Glicerīnskābe
4,8wt%Pt/ α -Al ₂ O ₃ (np)	4	38	46	9	37
	7	46	32	9	47
1,2wt%Pt-1,2wt%Pd/ α -Al ₂ O ₃ (np)	4	3	74	16	10
	7	3	71	18	11
4,8wt%Pt/ γ -Al ₂ O ₃	4	10	80	10	11
	7	12	76	10	13
4,8wt%Pt/ γ -AlO(OH)	4	20	72	11	18
	7	26	69	9	22
4,8wt%Pt/C	4	17	63	11	26
	7	22	60	10	29
4,8wt%Pt/Lu ₂ O ₃	4	1	78	22	0
	7	2	77	22	1
4,8wt%Pt/SiO ₂	4	18	63	11	25
	7	21	59	12	28
2,4wt%Pt/SiO ₂	4	19	69	-	31
	7	26	58	11	30
1,2wt%Pt/SiO ₂	4	27	52	13	34
	7	34	47	13	38
0,6wt%Pt/SiO ₂	4	37	40	13	44
	7	39	34	13	50
4,8wt%Pt/TiO ₂ (np)	4	1	65	35	-
	7	1	70	30	-
4,8wt%Pt/Y ₂ O ₃	4	2	52	43	5
	7	4	54	39	8
4,8wt%Pt/ZrO ₂ -Y ₂ O ₃	4	9	79	10	11
	7	10	76	9	14

Blakusproduktu (tartronskābe, glikolskābe un skābeņskābe) selektivitātes 4,8wt%Pt/ α -Al₂O₃(np) katalizatora klātienē nepārsniedz 12 %, pārējo katalizatoru klātienē – 3 %

Kopumā augstākā selektivitāte pēc glicerīnaldehīda (80 % pie 10 % glicerīna konversijas) tiek sasniegta 4,8wt%Pt/ γ -Al₂O₃ katalizatora klātienē pēc 4 h reakcijas. Tomēr saskaņā ar 3.24. tabulas datiem, optimālākais katalizators glicerīnaldehīda iegūšanai no glicerīna ir 4,8wt%Pt/ α -Al₂O₃(np) katalizators, jo tas ir aktīvs un tā klātienē tiek iegūts viens no augstākajiem iznākumiem pēc glicerīnaldehīda – 17 %. Izmantojot 4,8wt%Pt/ α -Al₂O₃(np) katalizatoru, tika veikta pagarināta glicerīna oksidēšana līdz 10 h (3.34. att. un 24. pielikums). No 3.34. att. var redzēt, ka pēc 7 stundām oksidēšanas process praktiski ir beidzies – gan glicerīna, gan tā oksidācijas produktu tālāka oksidēšana vairs nenotiek, izmaiņas glicerīna konversijā un arī selektivitātēs pēc glicerīnskābes un glicerīnaldehīda ir minimālas. Tomēr, oksidējot glicerīnu 10 h 4,8wt%Pt/ α -Al₂O₃(np) katalizatora klātienē, tiek sasniegts augstākais iznākums pēc glicerīnaldehīda (19 %), lai arī tas nav šīs reakcijas pamatprodukts (glicerīnaldehīda selektivitāte 38 % pie glicerīna konversijas 49 %). Tā kā oksidēšanas laika pagarināšana no 4 līdz 10 stundām dod niecīgu glicerīnaldehīda iznākuma paaugstinājumu (tikai par 2 % vairāk), tad optimālākais glicerīna par glicerīnaldehīdu oksidēšanas laiks ir 4 stundas, kur glicerīnaldehīds rodas kā pamatprodukts ar 17 % iznākumu.



3.34. att. Glicerīna oksidēšanas kinētika 4,8wt%Pt/ α -Al₂O₃(np) katalizatora klātienē ūdens šķīdumos bez bāzes pievienošanas (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$; $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 300 \text{ mol/mol}$; $P(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$; 60°C ; blakusprodukti: dihidroksiacetons, tartronskābe, gliķolskābe, skābeņskābe)

3.6.3.1. $P(O_2)$ ietekme uz glicerīna oksidēšanas rezultātiem šķīdumos bez bāzes pievienošanas monometāliskā Pt saturošā katalizatora klātienē

Šķīdumos bez NaOH pievienošanas tika pētīta $P(O_2)$ ietekme uz glicerīna oksidēšanas rezultātiem, izmantojot 4,8wt%Pt/ α -Al₂O₃(np) katalizatoru. No 3.25. tabulas redzams, ka, paaugstinot skābekļa spiedienu no 0,2 līdz 1 atm, 4,8wt%Pt/ α -Al₂O₃(np) katalizatora aktivitāte ievērojami uzlabojas, bet tālāka spiediena paaugstināšana no 1 līdz 6 atm, sekmē katalizatora virsmas deaktivāciju. Tātad 4,8wt%Pt/ α -Al₂O₃(np) katalizatora saindēšanās šķīdumos bez bāzes klātnes notiek straujāk nekā sārmainos šķīdumos, kur bija iespējama veiksmīga glicerīna oksidēšana 4,8wt%Pt/ α -Al₂O₃(np) katalizatora klātienē arī 3 atm skābekļa spiedienā. Šķīdumos bez sārma klātnes, izmantojot šo katalizatoru, augstākā glicerīna konversija tiek sasniegta pie 1 atm spiediena.

3.25. tabula

$P(O_2)$ ietekme uz glicerīna oksidēšanas rezultātiem ūdens šķīdumos bez bāzes pievienošanas 4,8wt%Pt/ α -Al₂O₃(np) katalizatora klātienē (oksidēšanas apstākļi: c_0 (glicerīns) = 0,3 mol/l; n (glicerīns)/ n (Pt) = 300 mol/mol; $P(O_2)$ = 1 atm; 60 °C)

$P(O_2)$, atm	Oksidēšanas laiks, h	Glicerīna konversija, %	Selektivitāte, %		
			Glicerīnaldehīds	Dihidroksiacetons	Glicerīnskābe
0,2	4	14	71	11	17
	7	18	67	10	22
1	4	38	46	9	37
	7	49	32	8	47
3	4	29	53	10	36
	7	29	45	9	45
6	4	22	50	12	36
	7	29	37	12	43

Blakusproduktu (tartronskābes, glikolskābes, skābeņskābes, glioksālskābes, hidroksipirovīnogskābes) kopējā selektivitāte nepārsniedz 12 %

Saskaņā ar 3.25. tabulas datiem, izmantojot spiedienu no 1 līdz 6 atm, reakcijas sākumā (pēc 4 h oksidēšanas) kā pamatprodukts veidojas glicerīnaldehīds; paildinot oksidēšanas laiku, tas oksidējas tālāk līdz glicerīnskābei kā rezultātā pieaug glicerīnskābes selektivitāte. Oksidējot glicerīnu ar gaisu ($P(O_2) = 0,2 \text{ atm}$), glicerīnaldehīds tiek iegūts kā pamatprodukts neatkarīgi no oksidēšanas laika un tā selektivitāte sasniedz 71 %, diemžēl glicerīna konversija ir zema – tikai 14 %. Paaugstinot spiedienu no 1 līdz 6 atm, var novērot arī, ka iznākums pēc glicerīnaldehīda krīt, jo līdzīga glicerīnaldehīda selektivitāte tiek sasniegta pie zemākas glicerīna konversijas. Visaugstākie iznākumi pēc glicerīnaldehīda tiek iegūti, ja glicerīna oksidēšana tiek veikta 1 atm skābekļa spiedienā.

Atlasot efektīvākos rezultātus glicerīnaldehīda selektīvai iegūšanai no glicerīna, pētījuma rezultāti tika patentēti Latvijas Republikas patentā [276] un ir atainoti 3.26. tabulā. Glicerīnaldehīdu iegūst kā pamatproduktu, oksidējot glicerīnu ar molekulāro skābekli barbotāžas tipa reaktorā bez papildus maisīšanas sekojošos apstākļos: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$; $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 300 \text{ mol/mol}$, $P(O_2) = 1 \text{ atm}$, 60°C , bez NaOH pievienošanas. Glicerīna oksidēšanas laiks ir 4 – 10 stundas. Glicerīnaldehīds ir iegūts ar selektivitāti no 46 līdz 69 % pie attiecīgās glicerīna konversijas 38 vai 19 % atkarībā no katalizatora sastāva un oksidēšanas laika.

3.26. tabula

Glicerīnaldehīda iegūšana no glicerīna oksidēšanas ceļā (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$; $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 300 \text{ mol/mol}$; $P(O_2) = 1 \text{ atm}$, 60°C)

Katalizators	Oksidēšanas laiks, h	Glicerīna konversija, %	Selektivitāte pēc glicerīnaldehīda, %	Iznākums pēc glicerīnaldehīda, %
4,8wt%Pt/ α -Al ₂ O ₃ (np)	4	38	46	17
4,8wt%Pt/SiO ₂	4	18	63	11
	7	21	59	12
2,4wt%Pt/SiO ₂	4	19	69	13
	7	26	58	15
1,2wt%Pt/SiO ₂	4	27	52	14
	7	34	47	16

Blakusprodukti: glicerīnskābe, dihidroksiacetons, glikolskābe

3.6.4. Glikolskābes iegūšana

No 3.1. tabulas datiem varēja redzēt, ka dzelzi saturoši katalizatori ($\text{Pt/Fe}_3\text{O}_4$) atšķirībā no visiem pārējiem pētītajiem katalizatoriem uzrādīja augstu selektivitāti pēc glikolskābes. Tāpēc tika nolemts sintezēt papildus dažādus platīnu un dzelzi saturošus katalizatorus un izpētīt to efektivitāti glicerīna oksidēšanā līdz glikolskābei. Optimizējot glikolskābes iegūvi, tika sintezēti 3 dažāda sastāva Pt katalizatori, kas uznesti uz dzelzi saturošiem nesējiem. $\text{Pt/Fe}_3\text{O}_4$ ir uz dzelzs jauktā oksīda nanopulvera uznešts Pt katalizators, $\text{Pt/Fe}_2\text{O}_3$ ir uz dzelzs (III) oksīda nanopulvera iegūts Pt katalizators, bet Pt/Fe ir dzelzs un platīna sakausējuma nanopulveris. Glicerīna katalītiskās oksidēšanas eksperimenti ir veikti identiskos apstākļos un ir apkopoti 3.27. tabulā.

No 3.27. tabulas datiem, kas iegūti, oksidējot glicerīnu pie $P(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$, redzams, ka visi dzelzi saturošie Pt katalizatori ir aktīvi glicerīna oksidēšanas procesā un glicerīna konversija pārniedz 30 %, tomēr produktu sadalījums vairumā gadījumu ir atšķirīgs nekā novēro izmantojot uznestos Pt katalizatorus. Kā pamatprodukts visu Pt saturošo katalizatoru klātienē, kas uznesti uz dzelzs materiāliem, tiek iegūta glikolskābe. Kā otrs pamatprodukts, bet ar 20 – 30 % mazāku selektivitāti, rodas glicerīnskābe. Līdz ar to dotie katalizatori pamatā ir selektīvi pēc diviem produktiem un virza reakciju pa 1. un 2. oksidēšanas ceļu (1.10. att.). Eksperimentāli tika noteikts, ka glikolskābes selektivitāte nav atkarīga no oksidēšanas laika un glicerīna konversijas. Piemēram, oksidējot glicerīnu 5,8wt%Pt/Fe katalizatora klātienē, glicerīna konversijai pieaugot no 37 līdz 48 %, selektivitāte pēc glikolskābes nemainās un ir 60 %. Līdzīgi rezultāti tika iegūti rakstā [182], kur oksidējot glicerīnu Pt/C katalizatoru klātienē, selektivitāte pēc glikolskābes kā viena no pamatproduktiem atkarībā no oksidēšanas apstākļiem 1 – 6 h laikā vai nu nemainījās vai samazinājās par 5 %. No promocijas darba 3.27. tabulā apkopotajiem datiem redzams, ka 4,8wt%Pt/Fe₃O₄ un 5,8wt%Pt/Fe katalizatora klātienē tiek sasniegts augstākais iznākums pēc glikolskābes – attiecīgi 30 un 29 %.

3.27. tabula

Glicerīna oksidēšana uz dažādiem dzelzi saturošiem nesējiem uznestu Pt katalizatoru klātienē pie 1 atm skābekļa spiediena (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$; $c_0(\text{NaOH}) = 1,5 \text{ mol/l}$; $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 300 \text{ mol/mol}$, $^{a}211 \text{ mol/mol}$; $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

Katalizators	Pirolīzes temperatūra, $^{\circ}\text{C}$	Pirolīzes laiks, min	$d_{\text{kt}}(\text{Pt})$ pēc XRD ($\ast d_{\text{Pt}}$ pēc TEM), nm	Oksidēšanas laiks, h	Glicerīna konversija, %	Selektivitāte, %			Glikolskābes iznākums, %
						Glicerīnskābe	Pienskābe	Glikolskābe	
2,4wt%Pt/Fe ₃ O ₄	30	5	4*	7	31	37	-	60	19
4,8wt%Pt/Fe ₃ O ₄	30	5	3*	7	56	36	8	53	30
71,0wt%Pt/ α -Fe ₂ O ₃ ^a	50	5	11-35	4	31	31	10	54	17
				7	47	30	9	55	26
5,8wt%Pt/Fe	60	30	-	4	37	31	5	60	22
				7	48	30	4	60	29

Blakusproduktu (tartronskābes, skābeņskābes un skudrskābes) summārā selektivitāte nepārsniedz 6 %

No 3.27. tabulas divu aktīvāko Pt un Fe saturošo katalizatoru klātienē (4,8wt%Pt/Fe₃O₄ un 5,8wt%Pt/Fe) glicerīna oksidēšana tika veikta arī paaugstinātā (6 atm) skābekļa spiedienā (3.28. tab.). No 3.28. tab. datiem redzams, ka 6 atm skābekļa spiedienā ātrāka glicerīna oksidēšana noris 4,8wt%Pt/Fe₃O₄ katalizatora klātienē; jau pēc 4 h glicerīna oksidēšanas tiek sasniegta 95 % glicerīna konversija. Tūklāt šī katalizatora klātienē oksidēšanas ātrums ir pieaudzis līdz ar spiediena paaugstināšanu no 1 līdz 6 atm, jo saskaņā ar 3.27. tabulas datiem 4,8wt%Pt/Fe₃O₄ katalizatora klātienē pie 1 atm skābekļa spiediena pēc 7 stundu glicerīna oksidēšanas tika sasniegta 56 % glicerīna konversija. Tikmēr selektivitāte pēc glikolskābes līdz ar spiediena paaugstināšanu pie līdzīgas glicerīna konversijas (55 – 56 %) krietni samazinās no 53 līdz 37 %, turklāt tā samazinās arī oksidēšanas laikā. Otra katalizatora – 5,8wt%Pt/Fe katalizatora – klātienē glicerīna oksidēšana 6 atm spiedienā arī notiek ātrāk nekā pie 1 atm spiediena – pēc 4 stundu oksidēšanas pie 6 atm spiediena iegūtā glicerīna konversija ir par 26 % augstāka nekā tā, kas sasniegta 1 atm spiedienā. No 3.28. tabulas redzams, ka, oksidējot glicerīnu 5,8wt%Pt/Fe katalizatora klātienē, 6 atm spiedienā

selektivitāte pēc glikolskābes nemainās atkarībā no glicerīna konversijas un oksidēšanas laikā ir robežās no 53 līdz 55 %. Pēc 4 oksidēšanas stundām, izmantojot 5,8wt%Pt/Fe katalizatoru, promocijas darbā ir sasniegts līdz šim augstākais glikolskābes iznākums – 34 %. Tālākos glikolskābes iegūšanas optimizācijas pētījumos tika izmantots 5,8wt%Pt/Fe katalizators, kurš uzrādīja visaugstāko selektivitāti pēc glikolskābes.

3.28. tabula

Glicerīna oksidēšana uz dzelzi saturošiem nesējiem uznestu Pt katalizatoru klātienē pie 6 atm skābekļa spiediena (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$; $c_0(\text{NaOH}) = 1,5 \text{ mol/l}$; $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 300 \text{ mol/mol}$; $60 \text{ }^\circ\text{C}$)

Katalizators	Oksidēšanas laiks, h	Glicerīna konversija, %	Selektivitāte, %						Glikolskābes iznākums, %
			Glicerīnskābe	Tartronskābe	Pienskābe	Glikolskābe	Skābenkābe	Skudrskābe	
4,8wt%Pt/Fe ₃ O ₄	0,75	25	50	2	2	42	1	2	11
	1,5	55	50	5	2	37	3	3	20
	4	95	45	13	3	31	7	2	29
5,8wt%Pt/Fe	0,75	15	30	-	1	55	1	14	8
	1,5	25	29	-	1	53	1	16	13
	4	63	23	-	1	54	1	20	34

3.6.4.1. Attiecības $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt})$ ietekme uz 5,8wt%Pt/Fe katalizatora aktivitāti un selektivitāti

Glicerīns/Pt molārās attiecības ietekme uz platīnu un dzelzi saturošā katalizatora rezultātiem glicerīna oksidēšanā bāziskā šķīdumā pie skābekļa spiediena 6 atm tika pētīta, mainot $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt})$ no 300 līdz 10 000 mol/mol (3.29. tabula). Kā redzams no 3.29. tabulas, palielinot attiecību $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt})$ jeb samazinot oksidēšanas reakcijā izmantotā 5,8wt%Pt/Fe katalizatora daudzumu, katalizatora aktivitāte, ja to novērtē pēc TOF vērtībām, palielinās. Mainot $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt})$ no 300 līdz 10 000 mol/mol, TOF vērtības palielinās no 62 līdz 638 h⁻¹, kas nozīmē to, ka pie lielākās glicerīns/Pt molārās attiecības uz vienas platīna daudzuma vienības tiek konvertēts desmit reizes vairāk glicerīna nekā pie mazākās glicerīns/Pt molārās attiecības. Tomēr, tā kā pie $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 300 \text{ mol/mol}$ reakcijas šķīdumā ir vairāk aktīvo platīna daļiņu, tad kopumā vienādā oksidēšanas laikā pie mazākās

attiecības tiek sasniegta augstākā glicerīna konversija un iegūtā glicerīna konversija samazinās līdz ar glicerīns/Pt attiecības pieaugumu, kas uzskatāmi parādīts 3.35. a att.

3.29. tabula

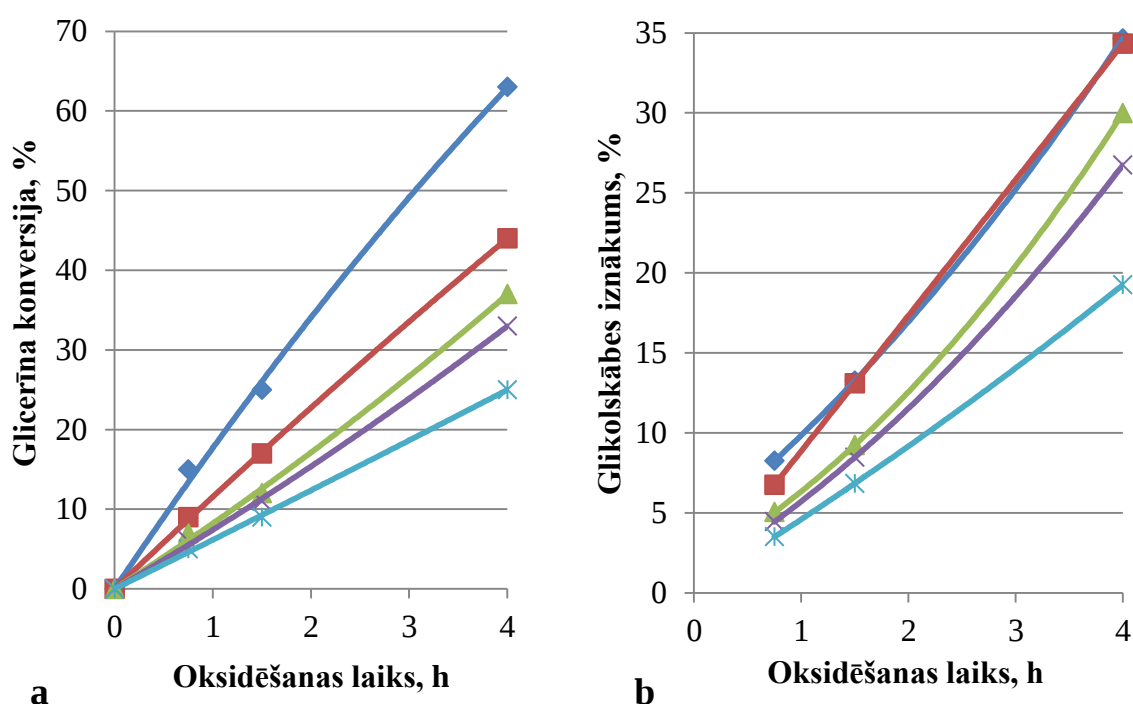
Attiecības $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt})$ ietekme uz 5,8wt%Pt/Fe katalizatora aktivitāti un selektivitāti (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$; $c_0(\text{NaOH}) = 1,5 \text{ mol/l}$; $P(\text{O}_2) = 6 \text{ atm}$; 60°C)

$n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt})$, mol/mol	Oksidēšanas laiks, h	TOF, h^{-1}	Glicerīna konversija, %	Selektivitāte, %					
				Glicerīnskābe	Tartronskābe	Pienskābe	Glikolskābe	Skābenskābe	Skudrskābe
300	0,75	62	15	30	1	0	55	1	13
	1,5		25	29	1	0	53	1	16
	4		63	23	1	0	55	1	20
1000	0,75	115	9	23	1	0	75	1	0
	1,5		17	21	1	0	77	1	0
	4		44	19	1	0	78	1	1
2000	0,75	192	7	19	1	6	72	2	0
	1,5		12	18	1	3	77	1	0
	4		37	15	1	1	81	0	2
3000	0,75	226	6	21	0	3	74	2	0
	1,5		11	19	1	2	77	1	0
	4		33	15	1	1	81	1	1
10 000	0,75	638	5	24	2	3	70	1	0
	1,5		9	21	1	1	76	1	0
	4		25	18	1	1	77	0	3

No 3.29. tabulā dotajiem datiem redzams, ka, palielinot $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt})$ attiecību no 300 līdz 1000 mol/mol, pie līdzīgas glicerīna konversijas 5,8wt%Pt/Fe katalizatora klātienē tiek sasniegta ievērojami augstāka selektivitāte pēc glikolskābes. Piemēram, pie glicerīna konversijas 15 – 17 % glikolskābes selektivitāte pieaug no 55 līdz 77 %. Turpmāka attiecības $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt})$ palielināšana no 1000 līdz 10 000 mol/mol selektivitāti pēc glikolskābes vairs neuzlabo un pie glicerīna konversijas 25 – 44 % tā ir robežās no 77 – 81 %.

3.35. b attēlā ir parādīta glikolskābes iznākuma atkarība no $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt})$ (skat. 25. pielikumu); var redzēt, ka augstākie glikolskābes iznākumi tiek sasniegti pie 300 un 1000 mol/mol attiecībām. Augstākais glikolskābes iznākums sasniedz 34 %. Tā kā 5,8wt%Pt/Fe katalizators, salīdzinot TOF vērtības (skat. 3.29. tab.), pie attiecības $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 10\,000$ mol/mol darbojas aktīvāk nekā pie 300 mol/mol un ir arī selektīvāks pēc glikolskābes pie līdzīgas glicerīna konversijas, tad tālākie pētījumi tika veikti, oksidējot glicerīnu pie glicerīns/Pt attiecības 10 000 mol/mol.

◆ 300 mol/mol ■ 1000 mol/mol ▲ 2000 mol/mol ✕ 3000 mol/mol ✕ 10000 mol/mol

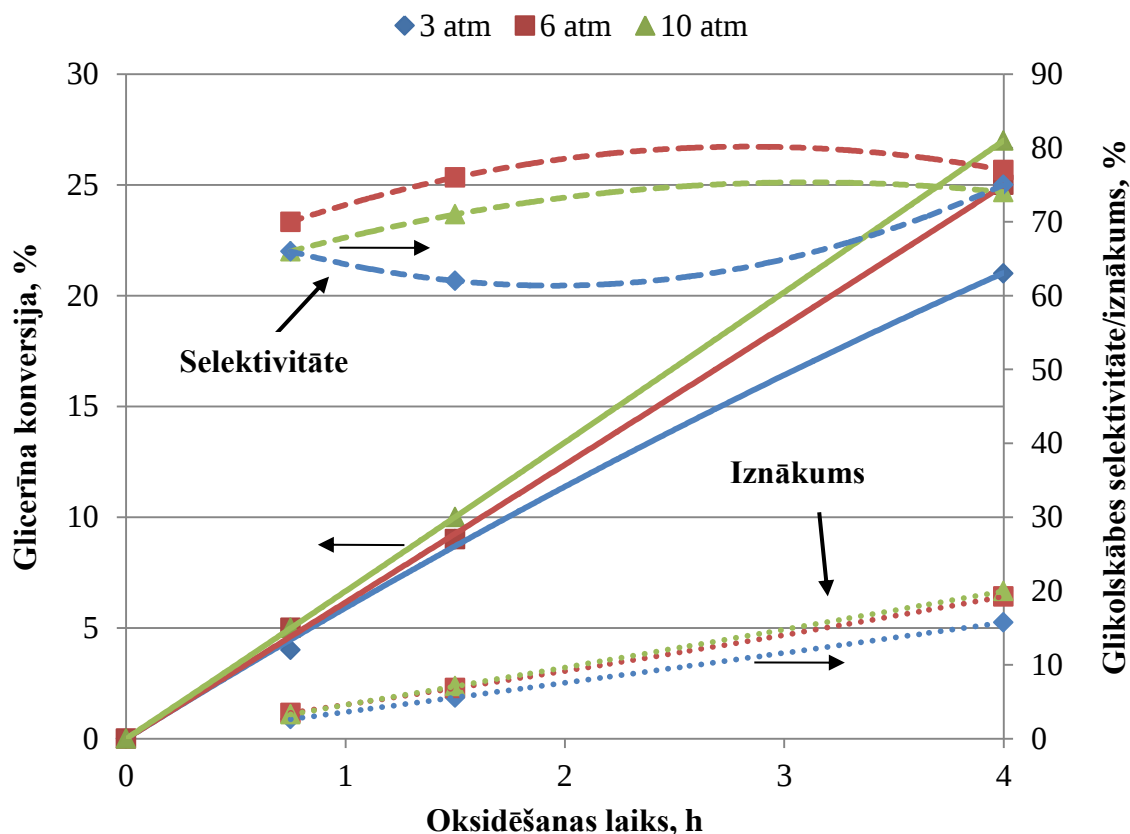


3.35. att. Attiecības $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt})$ ietekme uz iegūto glicerīna konversiju (a) un glikolskābes iznākumu (b), oksidējot glicerīnu 5,8wt%Pt/Fe katalizatora klātienē (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3$ mol/l; $c_0(\text{NaOH}) = 1,5$ mol/l; $P(\text{O}_2) = 6$ atm; $60\text{ }^\circ\text{C}$; blakusprodukti: glicerīnskābe, tartronskābe, pienskābe, skābeņskābe un skudrskābe)

3.6.4.2. $P(\text{O}_2)$ ietekme uz Pt un Fe saturošo katalizatoru aktivitāti un selektivitāti

Saskaņā ar 3.27. un 3.28. tabulu datiem, salīdzinot glicerīna oksidēšanas rezultātus pie $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 300$ mol/mol, tika secināts, ka pēc glikolskābes selektīvākais no visiem Pt un dzelzi saturošajiem katalizatoriem ir 5,8wt%Pt/Fe katalizators un augstāka glicerīna konversija tā klātienē tiek iegūta paaugstinātā – 6 atm – skābekļa spiedienā. Savukārt no tikko

apskatītās 3.6.4.1. nodaļas varēja novērot, ka pie $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 10\,000 \text{ mol/mol}$ 5,8wt%Pt/Fe katalizators darbojas visaktīvāk un tiek sasniegta augstākā TOF vērtība (638 h^{-1}). Līdz ar to tika nolemts izpētīt sīkāk $P(\text{O}_2)$ ietekmi uz glicerīna oksidēšanas rezultātiem, izmantojot glicerīns/Pt molāro attiecību $10\,000 \text{ mol/mol}$. Iegūtie rezultāti attēloti 3.36. att. un 26. pielikumā.



3.36. att. $P(\text{O}_2)$ ietekme uz glicerīna konversiju un glikolskābes selektivitāti/iznākumu, oksidējot glicerīnu bāziskos ūdens šķīdumos 4,8wt%Pt/Fe katalizatora klātienē pie $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 10\,000 \text{ mol/mol}$ (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$; $c_0(\text{NaOH}) = 1,5 \text{ mol/l}$; $60\,^\circ\text{C}$; blakusprodukti: glicerīnskābe, tartronskābe, pienskābe, skābeņskābe un skudrskābe)

No 3.36. att. un 26. pielikuma datiem redzams, ka palielinot skābekļa spiedienu no 3 līdz 10 atm, glicerīna konversija nedaudz pieaug un pēc 4 stundu oksidēšanas visaugstākā glicerīna konversija tiek sasniegta pie $P(\text{O}_2) = 10 \text{ atm}$ (27 %). Visaugstākā selektivitāte pēc glikolskābes pie līdzīgas glicerīna konversijas tiek sasniegta pie 6 atm skābekļa spiediena. Piemēram, salīdzinot glikolskābes selektivitāti pie 9 – 10 % glicerīna konversijas, no 3.36. att.

var redzēt, ka pie 3 atm skābekļa spiediena glikolskābes selektivitāte ir 62 %, pie 6 atm – 76 %, bet pie 10 atm – 71 %. Ņemot vērā to, ka glicerīna konversija līdz ar spiediena maiņu no 6 līdz 10 atm mainās maz (par 2 %), bet glikolskābes selektivitāte par 6 % samazinās, tad 6 atm skābekļa spiediens atzīts par efektīvāko selektīvai glicerīna oksidēšanai līdz glikolskābei 5,8wt%Pt/Fe katalizatora klātienē.

3.6.4.3. NaOH sākuma koncentrācijas ietekme uz Pt un Fe saturošo katalizatoru aktivitāti un selektivitāti

Visbeidzot optimizējot glikolskābes iegūšanas apstākļus 5,8wt%Pt/Fe katalizatora klātienē, tika pētīta arī nātrija hidroksīda sākuma koncentrācijas ietekme (3.30. tab.). Sārma ietekme sākumā tika novērtēta pie skābekļa spiediena 1 atm un $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 300$ mol/mol, tad arī pie 6 atm skābekļa spiediena un pie $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 10\,000$ mol/mol. No 3.30. tabulas redzams, ka, oksidējot glicerīnu atmosfēras spiedienā un samazinot sārma sākotnējo koncentrāciju no 1,5 līdz 0,7 mol/l, glicerīna konversija pēc 7 stundu oksidēšanas ievērojami samazinās (no 48 līdz 20 %). Līdzīgi glicerīna konversija (vairāk kā uz pusi) samazinās, kad glicerīna oksidēšana tiek veikta 6 atm skābekļa spiedienā – pēc 4 stundu oksidēšanas konversija samazinās no 25 līdz 10 %. Tajā pašā laikā līdzīga selektivitāte pēc glikolskābes 1,5 mol/l NaOH šķīdumā tiek sasniegta pie augstākas glicerīna konversijas nekā 0,6 vai 0,7 mol/l NaOH šķīdumā. Piemēram, glikolskābe ar selektivitāti 57 – 60 %, oksidējot glicerīnu 1 atm skābekļa spiedienā pie $c_0(\text{NaOH}) = 1,5$ mol/l, tiek iegūta pie 48 % glicerīna konversijas, kamēr 0,7 mol/l sārma šķīdumā tikai pie 20 % glicerīna konversijas. Savukārt glikolskābe ar selektivitāti 77 – 78 %, oksidējot glicerīnu paaugstinātā 6 atm skābekļa spiedienā pie $c_0(\text{NaOH}) = 1,5$ mol/l, tiek iegūta pie 25 % glicerīna konversijas, kamēr 0,7 mol/l sārma šķīdumā tikai pie 10 % glicerīna konversijas. Var secināt, ka optimālā sārma sākuma koncentrācija glicerīna oksidēšanai līdz glikolskābei 5,8wt%Pt/Fe katalizatora klātienē ir 1,5 mol/l.

3.30. tabula

$c_0(\text{NaOH})$ ietekme uz 5,8wt%Pt/Fe katalizatora aktivitāti un selektivitāti pēc glikolskābes (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$, $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 300 \text{ mol/mol}$ ($^{a}10\,000 \text{ mol/mol}$), $60\text{ }^{\circ}\text{C}$)

$c_0(\text{NaOH})$, mol/l	$P(\text{O}_2)$, atm	Oksidēšanas laiks, h	Glicerīna konversija, %	Selektivitāte, %			Glikolskābes iznākums, %
				Glicerīnskābe	Pienskābe	Glikolskābe	
1,5	1	7	48	30	4	60	29
0,7	1	7	20	33	3	57	11
1,5 ^a	6	0,75	5	24	3	70	4
		1,5	9	21	1	76	7
		4	25	18	1	77	19
0,6 ^a	6	0,75	2	32	12	53	1
		1,5	4	26	5	68	3
		4	10	22	0	78	8

Blakusproduktu tartronskābes, skābeņskābes un skudrskābes summārā selektivitāte nepārsniedz 7 %

Apkopojot visus 3.6.4. nodaļā iegūtos rezultātus var piedāvāt optimālos apstākļus selektīvai glikolskābes iegūšanai, oksidējot glicerīnu 5,8wt%Pt/Fe katalizatora klātienē: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$, $c_0(\text{NaOH}) = 1,5 \text{ mol/l}$, $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 300 \text{ mol/mol}$, $P(\text{O}_2) = 6 \text{ atm}$, $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, oksidēšanas laiks 4 h. Oksidējot glicerīnu dotajos apstākļos, iespējams iegūt glikolskābi ar 34 % iznākumu pie 63 % glicerīna konversijas. Līdz šim literatūrā minētais augstākais iznākums pēc glikolskābes ir tikai 19 % [180]. Promocijas darba gaitā optimizētie glikolskābes iegūšanas rezultāti ir publicēti darbā [282].

SECINĀJUMI

1. Izmantojot jaunu heterogēno katalizatoru sintēzes metodi – ekstrakcijas-pirolītisko, var iegūt uznestos Pt saturošos katalizatorus ar nanoizmēra Pt daļiņām, kas ir aktīvi glicerīna oksidēšanas procesos ar molekulāro skābekli ūdens šķīdumos.
2. Jaunie monometāliskie platīnu saturošie katalizatori ar α -Al₂O₃(np), α -Al₂O₃(gran), γ -Al₂O₃, γ -AlO(OH), C, CeO₂, Ceol, Fe₂O₃, Fe₃O₄, Lu₂O₃, SG, SiO₂, TiO₂(np), TiO₂(nš), Y₂O₃ un ZrO₂-Y₂O₃ kā nesējiem ir aktīvi glicerīna oksidēšanas procesos sārmainos ūdens šķīdumos.
3. Jaunie monometāliskie platīnu saturošie katalizatori ar α -Al₂O₃(np), γ -Al₂O₃, γ -AlO(OH), C, SiO₂ un ZrO₂-Y₂O₃ kā nesējiem ir aktīvi arī ūdens šķīdumos bez sārma pievienošanas.
4. Bimetāliskie Pt-Pd/ α -Al₂O₃(np) un ar NiO promotētie Pt/CeO₂ katalizatori ir aktīvi tikai sārmainos ūdens šķīdumos.
5. Sārmainā vidē SiO₂ un SG nesēji šķīst, platīns darbojas koloidālā vidē. Katalizatori ar minētajiem nesējiem un Al₂O₃(gran) kā nesēju oksidēšanas procesā tiek sagrauti, tos nav iespējams reģenerēt.
6. Atkarībā no nesēja dabas, katalizatora sintēzes un glicerīna oksidēšanas apstākļiem var iegūt dažādus glicerīna oksidēšanas pamatproduktus: glicerīnskābi, pienskābi, glikolskābi vai glicerīnaldehīdu.
7. Vairums jauno sintezēto katalizatoru ir selektīvi pēc glicerīnskābes, tomēr, oksidējot glicerīnu ūdens šķīdumos bez bāzes pievienošanas, var iegūt glicerīnaldehīdu kā pamatproduktu, savukārt, izmantojot Pt un Fe saturošus katalizatorus sārmainā vidē, var iegūt glikolskābi kā pamatproduktu.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA

- [1] E. Skrzyńska, S. Zaid, J.-S. Girardon, M. Capron, and F. Dumeignil, "Catalytic behaviour of four different supported noble metals in the crude glycerol oxidation," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 499, pp. 89–100, 2015.
- [2] Y. Li and F. Zaera, "Sensitivity of the glycerol oxidation reaction to the size and shape of the platinum nanoparticles in Pt/SiO₂ catalysts," *J. Catal.*, vol. 326, pp. 116–126, 2015.
- [3] M. Checa, A. Marinas, J. M. Marinas, and F. J. Urbano, "Deactivation study of supported Pt catalyst on glycerol hydrogenolysis," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 507, pp. 34–43, 2015.
- [4] E. G. Rodrigues, S. a C. Carabineiro, X. Chen, J. J. Delgado, J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, and J. J. M. Órfão, "Selective oxidation of glycerol catalyzed by Rh/activated carbon: Importance of support surface chemistry," *Catal. Letters*, vol. 141, pp. 420–431, 2011.
- [5] A. Díaz-Álvarez and V. Cadierno, "Glycerol: A promising Green Solvent and Reducing Agent for Metal-Catalyzed Transfer Hydrogenation Reactions and Nanoparticles Formation," *Appl. Sci.*, vol. 3, no. 1, pp. 55–69, 2013.
- [6] E. Skrzyńska, A. Wondolowska-Grabowska, M. Capron, and F. Dumeignil, "Crude glycerol as a raw material for the liquid phase oxidation reaction," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 482, pp. 245–257, 2014.
- [7] H. W. Tan, A. R. Abdul Aziz, and M. K. Aroua, "Glycerol production and its applications as a raw material: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 27, pp. 118–127, 2013.
- [8] C. A. G. Quispe, C. J. R. Coronado, and J. A. Carvalho, "Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 27, pp. 475–493, 2013.
- [9] O. Valerio, T. Horvath, C. Pond, M. Misra, and A. Mohanty, "Improved utilization of crude glycerol from biodiesel industries: Synthesis and characterization of sustainable biobased polyesters," *Ind. Crops Prod.*, vol. 78, pp. 141–147, 2015.

- [10] M. Zhang, J. Shi, Y. Sun, W. Ning, and Z. Hou, "Selective oxidation of glycerol over nitrogen-doped carbon nanotubes supported platinum catalyst in base-free solution," *Catal. Commun.*, vol. 70, pp. 72–76, 2015.
- [11] M. Zhang, D. Liang, R. Nie, X. Lu, P. Chen, and Z. Hou, "Oxidation of biodiesel glycerol over Pt supported on different sized carbon supports in base-free solution," *Chinese J. Catal.*, vol. 33, no. 8, pp. 1340–1346, 2012.
- [12] A. Talebian-Kiakalaieh, N. A. S. Amin, and Z. Y. Zakaria, "Gas phase selective conversion of glycerol to acrolein over supported silicotungstic acid catalyst," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 34, pp. 300–312, 2016.
- [13] S. Bagheri, N. M. Julkapli, and W. A. Yehye, "Catalytic conversion of biodiesel derived raw glycerol to value added products," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 41, pp. 113–127, 2015.
- [14] J. Ftouni, N. Villandier, F. Auneau, M. Besson, L. Djakovitch, and C. Pinel, "From glycerol to lactic acid under inert conditions in the presence of platinum-based catalysts: The influence of support," *Catal. Today*, vol. 257, pp. 267–273, 2015.
- [15] P. S. Fernández, M. E. Martins, and G. a. Camara, "New insights about the electro-oxidation of glycerol on platinum nanoparticles supported on multi-walled carbon nanotubes," *Electrochim. Acta*, vol. 66, pp. 180–187, 2012.
- [16] S. Danov, A. Esipovich, A. Belousov, and A. Rogozhin, "Gas-phase dehydration of glycerol over commercial Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts," *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 23, pp. 1138–1146, 2015.
- [17] E. Skrzyńska, J. Ftouni, A.-S. Mamede, A. Addad, M. Trentesaux, J.-S. Girardon, M. Capron, and F. Dumeignil, "Glycerol oxidation over gold supported catalysts – 'Two faces' of sulphur based anchoring agent," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 382, pp. 71–78, 2014.
- [18] C. L. Bianchi, P. Canton, N. Dimitratos, F. Porta, and L. Prati, "Selective oxidation of glycerol with oxygen using mono and bimetallic catalysts based on Au, Pd and Pt metals," *Catal. Today*, vol. 102–103, pp. 203–212, 2005.
- [19] G.-Y. Yang, S. Shao, Y.-H. Ke, C.-L. Liu, H.-F. Ren, and W.-S. Dong, "PtAu alloy nanoparticles supported on thermally expanded graphene oxide as a catalyst for the selective oxidation of glycerol," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 47, pp. 37112–37118, 2015.

- [20] M. Zhang, R. Nie, L. Wang, J. Shi, W. Du, and Z. Hou, "Selective oxidation of glycerol over carbon nanofibers supported Pt catalysts in a base-free aqueous solution," *Catal. Commun.*, vol. 59, pp. 5–9, 2015.
- [21] S. Demirel-Gülen, M. Lucas, and P. Claus, "Liquid phase oxidation of glycerol over carbon supported gold catalysts," *Catal. Today*, vol. 102–103, pp. 166–172, 2005.
- [22] F. Auneau, L. S. Arani, M. Besson, L. Djakovitch, C. Michel, F. Delbecq, P. Sautet, and C. Pinel, "Heterogeneous Transformation of Glycerol to Lactic Acid," *Top. Catal.*, vol. 55, no. 7–10, pp. 474–479, 2012.
- [23] H. Choudhary, S. Nishimura, and K. Ebitani, "Synthesis of high-value organic acids from sugars promoted by hydrothermally loaded Cu oxide species on magnesia," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 162, pp. 1–10, 2015.
- [24] A. Villa, S. Campisi, C. E. Chan-Thaw, D. Motta, D. Wang, and L. Prati, "Bismuth modified Au-Pt bimetallic catalysts for dihydroxyacetone production," *Catal. Today*, vol. 249, pp. 103–108, 2015.
- [25] J. Luo, H. Li, N. Zhao, F. Wang, and F. Xiao, "Selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone over layer double hydroxide intercalated with sulfonato-salen metal complexes," *J. Fuel Chem. Technol.*, vol. 43, no. 6, pp. 677–683, 2015.
- [26] D. Datta and S. Kumar, "Modeling and Optimization of Recovery Process of Glycolic Acid using Reactive Extraction," *Int. J. Chem. Eng. Appl.*, vol. 3, no. 2, pp. 141–146, 2012.
- [27] M. Sankar, N. Dimitratos, D. W. Knight, A. F. Carley, R. Tiruvalam, C. J. Kiely, D. Thomas, and G. J. Hutchings, "Oxidation of glycerol to glycolate by using supported gold and palladium nanoparticles," *ChemSusChem*, vol. 2, no. 12, pp. 1145–1151, 2009.
- [28] G. B. Shul'Pin, Y. N. Kozlov, L. S. Shul'Pina, T. V. Strelkova, and D. Mandelli, "Oxidation of reactive alcohols with hydrogen peroxide catalyzed by manganese complexes," *Catal. Letters*, vol. 138, no. 3–4, pp. 193–204, 2010.
- [29] A. Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinski, and F. Lindner, "Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol," *Green Chem.*, vol. 10, no. 1, pp. 13–30, 2008.
- [30] M. Pagliaro and M. Rossi, *The Future of Glycerol. 2nd Edition*, Chapter 8, Selective oxidation, RSC Publishing, pp 115 - 134, 2010.

- [31] C. Xu, Y. Du, C. Li, J. Yang, and G. Yang, "Insight into effect of acid/base nature of supports on selectivity of glycerol oxidation over supported Au-Pt bimetallic catalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 164, pp. 334–343, 2015.
- [32] Dimitratos, A. Villa, D. Wang, F. Porta, D. Su, and L. Prati, "Pd and Pt catalysts modified by alloying with Au in the selective oxidation of alcohols," *J. Catal.*, vol. 244, no. 1, pp. 113–121, 2006.
- [33] S. Gil, M. Marchena, L. Sánchez-Silva, A. Romero, P. Sánchez, and J. L. Valverde, "Effect of the operation conditions on the selective oxidation of glycerol with catalysts based on Au supported on carbonaceous materials," *Chem. Eng. J.*, vol. 178, pp. 423–435, 2011.
- [34] S. Carrettin, P. McMorn, P. Johnston, and K. Griffin, "Oxidation of glycerol using supported gold catalysts," *Top. Catal.*, vol. 27, no. February, pp. 131–136, 2004.
- [35] F. F. Wang, S. Shao, C. L. Liu, C. L. Xu, R. Yang, and W. S. Dong, "Selective oxidation of glycerol over Pt supported on mesoporous carbon nitride in base-free aqueous solution," *Chem. Eng. J.*, vol. 264, pp. 336–343, 2015.
- [36] A. Villa, G. M. Veith, and L. Prati, "Selective oxidation of glycerol under acidic conditions using gold catalysts," *Angew. Chem.*, vol. 122, pp. 4601–4604, 2010.
- [37] J. Gao, D. Liang, P. Chen, Z. Hou, and X. Zheng, "Oxidation of glycerol with oxygen in a base-free aqueous solution over Pt/AC and Pt/MWNTs catalysts," *Catal. Letters*, vol. 130, pp. 185–191, 2009.
- [38] M. S. Gross, B. S. Sánchez, and C. A. Querini, "Glycerol oxidation in liquid phase: Highly stable Pt catalysts supported on ion exchange resins," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 501, pp. 1–9, 2015.
- [39] R. Ciriminna, C. Della Pina, M. Rossi, and M. Pagliaro, "Understanding the glycerol market," *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, vol. 116, no. 10, pp. 1432–1439, 2014.
- [40] Z. Ma, X. Shentu, Y. Bian, and X. Yu, "Production of 1,3-propanediol by *Klebsiella pneumoniae* using raw glycerol from *Zygosacharomyces rouxii*," *African J. Biotechnol.*, vol. 11, no. 5, pp. 1245–1249, 2012.
- [41] C. H. (Clayton) Zhou, J. N. Beltramini, Y. X. Fan, and G. Q. (Max) Lu, "Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 37, no. 3, pp. 527–549, 2008.
- [42] Z. Wang, J. Zhuge, H. Fang, and B. A. Prior, "Glycerol production by microbial fermentation: A review," *Biotechnol. Adv.*, vol. 19, no. 3, pp. 201–223, 2001.

- [43] J. O. Metzger, "Fats and oils as renewable feedstock for chemistry," *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, vol. 111, no. 9, pp. 865–876, 2009.
- [44] A. Ülgen, "Conversion of glycerol to the valuable intermediates acrolein and allyl alcohol in the presence of heterogeneous catalysts," 2009.
- [45] R. Christoph, B. Schmidt, U. Steinberner, W. Dilla, and R. Karinen, *Glycerol. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2006.
- [46] M. Ayoub and A. Z. Abdullah, "Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 5, pp. 2671–2686, 2012.
- [47] O. D. Bozkurt, F. M. Tunc, N. Baglar, S. Celebi, I. D. Gunbas, and A. Uzun, "Alternative fuel additives from glycerol by etherification with isobutene: Structure-performance relationships in solid catalysts," *Fuel Process. Technol.*, vol. 138, pp. 780–804, 2015.
- [48] "<http://zz.diena.lv/biznesa-zinas/uznemejdarbiba/viens-no-vadosajiem-biodegvielas-razotajiem-mezrozite-pern-cietis-zaudejumus-sogad-razosana-vel-neno-160407>."
- [49] "<http://www.la.lv/zalas-energijas-oaze-ventspili/hidehead/> (12.06.16)." .
- [50] "<http://www.vktranzits.lv/lv/bioventa/about/history/> (12.06.16)." .
- [51] "<http://www.latraps.lv/lv/pakalpojumi/degviela/biodegviela-1> (12.06.16)." .
- [52] A. Talebian-Kiakalaieh, N. A. S. Amin, and H. Hezaveh, "Glycerol for renewable acrolein production by catalytic dehydration," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 40, pp. 28–59, 2014.
- [53] P. Spanu and F. Ulgheri, "Method for the selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone, Pat. WO2014102840 A1 (2014.07.03)."
- [54] Z. Y. Zakaria, N. A. S. Amin, and J. Linnekoski, "A perspective on catalytic conversion of glycerol to olefins," *Biomass and Bioenergy*, vol. 55, pp. 370–385, 2013.
- [55] X. Luo, X. Ge, S. Cui, and Y. Li, "Value-added processing of crude glycerol into chemicals and polymers," *Bioresour. Technol.*, pp. 1–11, 2016.
- [56] P. U. Okoye and B. H. Hameed, "Review on recent progress in catalytic carboxylation and acetylation of glycerol as a byproduct of biodiesel production," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 53, pp. 558–574, 2016.

- [57] A. Corma, G. W. Huber, L. Sauvanaud, and P. O'Connor, "Biomass to chemicals: Catalytic conversion of glycerol/water mixtures into acrolein, reaction network," *J. Catal.*, vol. 257, no. 1, pp. 163–171, 2008.
- [58] C. S. Carriço, F. T. Cruz, M. B. Dos Santos, D. S. Oliveira, H. O. Pastore, H. M. C. Andrade, and A. J. S. Mascarenhas, "MWW-type catalysts for gas phase glycerol dehydration to acrolein," *J. Catal.*, vol. 334, pp. 34–41, 2016.
- [59] J. A. Cecilia, C. García-Sancho, J. M. Mérida-Robles, J. Santamaría González, R. Moreno-Tost, and P. Maireles-Torres, "WO₃ supported on Zr doped mesoporous SBA-15 silica for glycerol dehydration to acrolein," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 516, pp. 30–40, 2016.
- [60] S. H. Chai, H. P. Wang, Y. Liang, and B. Q. Xu, "Sustainable production of acrolein: Gas-phase dehydration of glycerol over Nb₂O₅ catalyst," *J. Catal.*, vol. 250, no. 2, pp. 342–349, 2007.
- [61] Y. T. Kim, K. D. Jung, and E. D. Park, "Gas-phase dehydration of glycerol over silica-alumina catalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 107, no. 1–2, pp. 177–187, 2011.
- [62] E. Bozga, V. Plesu, and G. Bozga, "Conversion of Glycerol to Propanediol and Acrolein by Heterogeneous Catalysis," *Revistadechimie.Ro*, no. 6, pp. 646–654, 2011.
- [63] J. a. Posada, L. E. Rincón, and C. a. Cardona, "Design and analysis of biorefineries based on raw glycerol: Addressing the glycerol problem," *Bioresour. Technol.*, vol. 111, pp. 282–293, 2012.
- [64] J. Sun, X. Tong, L. Yu, and J. Wan, "An efficient and sustainable production of triacetin from the acetylation of glycerol using magnetic solid acid catalysts under mild conditions," *Catal. Today*, vol. 264, pp. 115–122, 2015.
- [65] N. Rahmat, A. Z. Abdullah, and A. R. Mohamed, "Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: A critical review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 14, no. 3, pp. 987–1000, 2010.
- [66] M. A. Betiha, H. M. A. Hassan, E. A. El-Sharkawy, A. M. Al-Sabagh, M. F. Menoufy, and H. E. M. Abdelmoniem, "A new approach to polymer-supported phosphotungstic acid: Application for glycerol acetylation using robust sustainable acidic heterogeneous-homogenous catalyst," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 182, pp. 15–25, 2016.

- [67] M. J. Da Silva, N. A. Liberto, L. C. De Andrade Leles, and U. A. Pereira, "Fe₄(SiW₁₂O₄₀)₃-catalyzed glycerol acetylation: Synthesis of bioadditives by using highly active Lewis acid catalyst," *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2016.
- [68] M. A. Jaworski, S. Rodríguez Vega, G. J. Siri, M. L. Casella, A. Romero Salvador, and A. Santos López, "Glycerol etherification with benzyl alcohol over sulfated zirconia catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 505, pp. 36–43, 2015.
- [69] J. Liu, P. Daoutidis, and B. Yang, "Process design and optimization for etherification of glycerol with isobutene," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 144, pp. 326–335, 2016.
- [70] N. Simone, W. A. Carvalho, D. Mandelli, and R. Ryoo, "Nanostructured MFI-type zeolites as catalysts in glycerol etherification with tert-butyl alcohol," *J. Mol. Catal. A Chem.*, pp. 12–14, 2016.
- [71] M. Goncalves, C. S. Castro, L. C. A. Oliveira, and W. A. Carvalho, "Green acid catalyst obtained from industrial wastes for glycerol etherification," *Fuel Process. Technol.*, vol. 138, pp. 695–703, 2015.
- [72] P. A. Celdeira, M. Gonçalves, F. C. A. Figueiredo, S. M. D. Bosco, D. Mandelli, and W. A. Carvalho, "Sulfonated niobia and pillared clay as catalysts in etherification reaction of glycerol," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 478, pp. 98–105, 2014.
- [73] C. A. Schwengber, H. J. Alves, R. A. Schaffner, F. A. da Silva, R. Sequinel, V. R. Bach, and R. J. Ferracin, "Overview of glycerol reforming for hydrogen production," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 58, no. July 2014, pp. 259–266, 2016.
- [74] J. Remón, C. Jarauta-Córdoba, L. García, and J. Arauzo, "Analysis and optimisation of H₂ production from crude glycerol by steam reforming using a novel two step process," *Fuel Process. Technol.*, vol. 145, pp. 130–147, 2016.
- [75] R. R. Soares, D. F. Martins, D. E. S. Pereira, M. B. Almeida, and Y. L. Lam, "On the gas-phase reforming of glycerol by Pt on carbon black: Effects of metal particle size and pH value of the glycerol stream," *J. Mol. Catal. A Chem.*, pp. 8–13, 2016.
- [76] A. Seretis and P. Tsiakaras, "Aqueous phase reforming (APR) of glycerol over platinum supported on Al₂O₃ catalyst," *Renew. Energy*, vol. 85, pp. 1116–1126, 2016.
- [77] A. C. D. Freitas and R. Guirardello, "Comparison of several glycerol reforming methods for hydrogen and syngas production using Gibbs energy minimization," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 31, pp. 17969–17984, 2014.

- [78] T. Sarchami, E. Johnson, and L. Rehmann, "Optimization of fermentation condition favoring butanol production from glycerol by *Clostridium pasteurianum* DSM 525," *Bioresour. Technol.*, vol. 208, pp. 73–80, 2016.
- [79] C. Raynaud, P. Sarçabal, I. Meynial-Salles, C. Croux, and P. Soucaille, "Molecular characterization of the 1,3-propanediol (1,3-PD) operon of *Clostridium butyricum*," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 100, no. 9, pp. 5010–5015, 2003.
- [80] M. Pagliaro, R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi, and C. Della Pina, "From Glycerol to Value-Added Products," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 46, no. 24, pp. 4434–4440, 2007.
- [81] T. Ø. Jensen, T. Kvist, M. J. Mikkelsen, and P. Westermann, "Production of 1,3-PDO and butanol by a mutant strain of *Clostridium pasteurianum* with increased tolerance towards crude glycerol," *AMB Express*, vol. 2, no. 1, p. 44, 2012.
- [82] E. E. Johnson and L. Rehmann, "The role of 1, 3-propanediol production in fermentation of glycerol by *Clostridium pasteurianum*," *Bioresour. Technol.*, vol. 209, pp. 1–7, 2016.
- [83] M. Kapkowski, P. Bartczak, M. Korzec, R. Sitko, J. Szade, K. Balin, J. Lelatko, and J. Polanski, "SiO₂-, Cu-, and Ni-supported Au nanoparticles for selective glycerol oxidation in the liquid phase," *J. Catal.*, vol. 319, pp. 110–118, 2014.
- [84] S. E. Davis, M. S. Ide, and R. J. Davis, "Selective oxidation of alcohols and aldehydes over supported metal nanoparticles," *Green Chem.*, vol. 15, no. 1, pp. 17–45, 2013.
- [85] Y. Shen, S. Zhang, H. Li, Y. Ren, and H. Liu, "Efficient synthesis of lactic acid by aerobic oxidation of glycerol on Au-Pt/TiO₂ catalysts," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 16, no. 25, pp. 7368–7371, 2010.
- [86] P. Lakshmanan, P. P. Upare, N. T. Le, Y. K. Hwang, D. W. Hwang, U. H. Lee, H. R. Kim, and J. S. Chang, "Facile synthesis of CeO₂-supported gold nanoparticle catalysts for selective oxidation of glycerol into lactic acid," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 468, pp. 260–268, 2013.
- [87] R. K. P. Purushothaman, J. van Haveren, D. S. van Es, I. Melián-Cabrera, J. D. Meeldijk, and H. J. Heeres, "An efficient one pot conversion of glycerol to lactic acid using bimetallic gold-platinum catalysts on a nanocrystalline CeO₂ support," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 147, pp. 92–100, 2014.
- [88] Y. Li, S. Chen, J. Xu, H. Zhang, Y. Zhao, Y. Wang, and Z. Liu, "Ni Promoted Pt and Pd Catalysts for Glycerol Oxidation to Lactic Acid," *Clean - Soil, Air, Water*, vol. 42, no. 8, pp. 1140–1144, 2014.

- [89] T. Ntho, J. Aluha, P. Gqogqa, M. Raphulu, and G. Pattrick, "Au/??-Al₂O₃ catalysts for glycerol oxidation: The effect of support acidity and gold particle size," *React. Kinet. Mech. Catal.*, vol. 109, no. 1, pp. 133–148, 2013.
- [90] W. C. Ketchie, M. Murayama, and R. J. Davis, "Promotional effect of hydroxyl on the aqueous phase oxidation of carbon monoxide and glycerol over supported Au catalysts," *Top. Catal.*, vol. 44, pp. 307–317, 2007.
- [91] M. Simões, S. Baranton, and C. Coutanceau, "Electro-oxidation of glycerol at Pd based nano-catalysts for an application in alkaline fuel cells for chemicals and energy cogeneration," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 93, no. 3–4, pp. 354–362, 2010.
- [92] W. Hu, B. Lowry, and A. Varma, "Kinetic study of glycerol oxidation network over Pt–Bi/C catalyst," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 106, no. 1–2, pp. 123–132, 2011.
- [93] L. E. Chinchilla, C. M. Olmos, A. Villa, A. Carlsson, L. Prati, X. Chen, G. Blanco, J. J. Calvino, and A. B. Hungría, "Ru-modified Au catalysts supported on ceria–zirconia for the selective oxidation of glycerol," *Catal. Today*, vol. 253, pp. 178–189, 2015.
- [94] J. Langer, "Chemical Properties and Derivatives of Glycerine," in *Annals of Physics*, .
- [95] M. Pagliaro and M. Rossi, *The Future of Glycerol: New Uses of a Versatile Raw Material, Chapter 8, Selective Oxidation, RCS Green Chemistry Book Series*. 2008.
- [96] R. Ciriminna and M. Pagliaro, "One-Pot Homogeneous and Heterogeneous Oxidation of Glycerol to Ketomalonic Acid Mediated by TEMPO," *Adv. Synth. Catal.*, vol. 345, no. 3, pp. 383–388, 2003.
- [97] C. A. Nunes and M. C. Guerreiro, "Chemometric approaches on glycerol oxidation with H₂O₂ over supported gold nanoparticles," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 370, pp. 145–151, 2013.
- [98] X. Wang, G. Wu, F. Wang, K. Ding, F. Zhang, X. Liu, and Y. Xue, "Base-free selective oxidation of glycerol with 3% H₂O₂ catalyzed by sulphonato-salen-chromium(III) intercalated LDH," *Catal. Commun.*, vol. 28, pp. 73–76, 2012.
- [99] P. McMorn, G. Roberts, and G. Hutchings, "Oxidation of glycerol with hydrogen peroxide using silicalite and aluminophosphate catalysts," *Catal. Letters*, vol. 63, pp. 193–197–197, 1999.
- [100] C. Crotti and E. Farnetti, "Selective oxidation of glycerol catalyzed by iron complexes," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 396, pp. 353–359, 2015.

- [101] Z. Zhang, L. Xin, and W. Li, "Electrocatalytic oxidation of glycerol on Pt/C in anion-exchange membrane fuel cell: Cogeneration of electricity and valuable chemicals," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 119–120, pp. 40–48, 2012.
- [102] J. F. Gomes, F. B. C. De Paula, L. H. S. Gasparotto, and G. Tremiliosi-Filho, "The influence of the Pt crystalline surface orientation on the glycerol electro-oxidation in acidic media," *Electrochim. Acta*, vol. 76, pp. 88–93, 2012.
- [103] A. Xie, X. Zhou, W. Zhou, K. Cai, W. Li, S. Luo, and C. Yao, "Fabrication of Pt/porous PANI using attapulgite as template for electro-oxidation of glycerol," *Electrochim. Acta*, vol. 189, pp. 215–223, 2016.
- [104] J. Zhang, T. Zhu, Y. Liang, C. Zhang, S. Shi, and C. Xu, "CeO₂ promoted Au / C catalyst for glycerol electro-oxidation in alkaline medium," *J. Energy Inst.*, pp. 3–7, 2015.
- [105] C. A. Martins, M. J. Giz, and G. A. Camara, "Generation of carbon dioxide from glycerol: Evidences of massive production on polycrystalline platinum," *Electrochim. Acta*, vol. 56, no. 12, pp. 4549–4553, 2011.
- [106] J. F. Gomes, A. C. Garcia, L. H. S. Gasparotto, N. E. De Souza, E. B. Ferreira, C. Pires, and G. Tremiliosi-Filho, "Influence of silver on the glycerol electro-oxidation over AuAg/C catalysts in alkaline medium: A cyclic voltammetry and in situ FTIR spectroscopy study," *Electrochim. Acta*, vol. 144, pp. 361–368, 2014.
- [107] A. Zalineeva, S. Baranton, and C. Coutanceau, "Electrochimica Acta How do Bi-modified palladium nanoparticles work towards glycerol electrooxidation ? An in situ FTIR study," *Electrochim. Acta*, vol. 176, pp. 705–717, 2015.
- [108] J. F. Gomes and G. Tremiliosi-Filho, "Spectroscopic Studies of the Glycerol Electro-Oxidation on Polycrystalline Au and Pt Surfaces in Acidic and Alkaline Media," *Electrocatalysis*, vol. 2, no. 2, pp. 96–105, 2011.
- [109] P. S. Fernández, M. E. Martins, C. A. Martins, and G. A. Camara, "The electro-oxidation of isotopically labeled glycerol on platinum: New information on C–C bond cleavage and CO₂ production," *Electrochem. commun.*, vol. 15, no. 1, pp. 14–17, 2012.
- [110] R. Ciriminna, G. Palmisano, C. Della Pina, M. Rossi, and M. Pagliaro, "One-pot electrocatalytic oxidation of glycerol to DHA," *Tetrahedron Lett.*, vol. 47, no. 39, pp. 6993–6995, 2006.

- [111] J. Wang, M. Zhang, Z. Zheng, F. Yu, and J. Ji, "The indirect conversion of glycerol into 1,3-dihydroxyacetone over magnetic polystyrene nanosphere immobilized TEMPO catalyst," *Chem. Eng. J.*, vol. 229, pp. 234–238, 2013.
- [112] M. V. Kirillova, A. M. Kirillov, D. Mandelli, W. A. Carvalho, A. J. L. Pombeiro, and G. B. Shul'Pin, "Mild homogeneous oxidation of alkanes and alcohols including glycerol with tert-butyl hydroperoxide catalyzed by a tetracopper(II) complex," *J. Catal.*, vol. 272, no. 1, pp. 9–17, 2010.
- [113] A. Savanur, S. Nandibewoor, and S. Chimatadar, "Manganese(II) catalysed oxidation of glycerol by cerium(IV) in aqueous sulphuric acid medium: a kinetic and mechanistic study," *Transit. Met. Chem.*, vol. 34, no. 7, pp. 711–718, 2009.
- [114] G. B. Shul'pin, Y. N. Kozlov, L. S. Shul'pina, T. V. Strelkova, and D. Mandelli, "Oxidation of Reactive Alcohols with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Manganese Complexes," *Catal. Letters*, vol. 138, no. 3–4, pp. 193–204, 2010.
- [115] G. Wu, X. Wang, Y. Huang, X. Liu, F. Zhang, K. Ding, and X. Yang, "Selective oxidation of glycerol with O₂ catalyzed by low-cost CuNiAl hydrotalcites," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 379, pp. 185–191, 2013.
- [116] J. Xu, Y. Zhao, H. Xu, H. Zhang, B. Yu, L. Hao, and Z. Liu, "Selective oxidation of glycerol to formic acid catalyzed by Ru(OH)₄/r-GO in the presence of FeCl₃," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 154–155, pp. 267–273, 2014.
- [117] C. H. Zhou, J. N. Beltramini, C. X. Lin, Z. P. Xu, G. Q. (Max) Lu, and A. Tanksale, "Selective oxidation of biorenewable glycerol with molecular oxygen over Cu-containing layered double hydroxide-based catalysts," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 1, no. 1, pp. 111–122, 2011.
- [118] А.Стромберг and Д.Семченко, *Физическая химия. Москва: Высшая школа, 1988, 456–457.стр. .*
- [119] R. Garcia, M. Besson, and P. Gallezot, "Chemoselective catalytic oxidation of glycerol with air on platinum metals," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 127, pp. 165–176, 1995.
- [120] P. Fordham, R. Garcia, M. Besson, and P. Gallezot, "Selective catalytic oxidation with air of glycerol and oxygenated derivatives on platinum metals," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 101, pp. 161 – 170, 1996.
- [121] B. N. Zope, D. D. Hibbitts, M. Neurock, and R. J. Davis, "Reactivity of the Gold/Water Interface During Selective Oxidation Catalysis," *Science (80-.)*, vol. 330, no. 6000, pp. 74–78, 2010.

- [122] M. S. Ide, D. D. Falcone, and R. J. Davis, "On the deactivation of supported platinum catalysts for selective oxidation of alcohols," *J. Catal.*, vol. 311, pp. 295–305, 2014.
- [123] E. G. Rodrigues, M. F. R. Pereira, X. Chen, J. J. Delgado, and J. J. M. Órfão, "Influence of activated carbon surface chemistry on the activity of Au/AC catalysts in glycerol oxidation," *J. Catal.*, vol. 281, no. 1, pp. 119–127, 2011.
- [124] N. Dimitratos, F. Porta, and L. Prati, "Au, Pd (mono and bimetallic) catalysts supported on graphite using the immobilisation method," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 291, no. 1–2, pp. 210–214, 2005.
- [125] S. S. Liu, K. Q. Sun, and B. Q. Xu, "Specific Selectivity of Au-Catalyzed Oxidation of Glycerol and Other C-3-Polyols in Water without the Presence of a Base," *ACS Catal.*, vol. 4, pp. 2226–2230, 2014.
- [126] C. Keresszegi, "On the mechanism of the aerobic oxidation and dehydrogenation of alcohols on Palladium and Platinum," 2005.
- [127] H. N. Mounzer, J. Wood, and E. H. Stitt, "Heterogeneous oxidation of 2-octanol on 5wt%Pt–1wt%Bi/Carbon catalyst," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 65, no. 1, pp. 179–185, 2010.
- [128] V. R. Gangwal, "Platinum catalysed alcohol oxidation: Kinetics, reaction engineering, and process design," 2005.
- [129] A. P. Markusse, B. F. M. Kuster, and J. C. Schouten, "Platinum catalysed aqueous alcohol oxidation: experimental studies and reaction model discrimination," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 158, no. 1, pp. 215–222, 2000.
- [130] T. Mallat and A. Baiker, "Oxidation of alcohols with molecular oxygen on platinum metal catalysts in aqueous solutions," *Catal. Today*, vol. 19, no. 1, pp. 247–283, 1994.
- [131] J. H. J. Kluytmans, A. P. Markusse, B. F. M. Kuster, G. B. Marin, and J. C. Schouten, "Engineering aspects of the aqueous noble metal catalysed alcohol oxidation," *Catal. Today*, vol. 57, no. 1–2, pp. 143–155, 2000.
- [132] Y. Schuurman, B. F. M. Kuster, K. Van Der Wiele, and G. B. Marin, "Selective oxidation of methyl alpha-D-glucoside on carbon supported platinum III . Catalyst deactivation," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 89, pp. 47–68, 1992.
- [133] J. H. Vleeming, *Deactivation of carbon-supported platinum catalysts during carbohydrate oxidation*. 1997.
- [134] C. Zhang, T. Wang, X. Liu, and Y. Ding, "Selective oxidation of glycerol to lactic acid over activated carbon supported Pt catalyst in alkaline solution," *Chinese J. Catal.*, vol. 37, no. 4, pp. 502–509, 2016.

- [135] A. A. Gewirth and M. S. Thorum, "Electroreduction of Dioxygen for Fuel-Cell Applications: Materials and Challenges," *Inorg. Chem.*, vol. 49, pp. 3557–3566, 2010.
- [136] D. Liang, J. Gao, J. Wang, P. Chen, Y. Wei, and Z. Hou, "Bimetallic Pt-Cu catalysts for glycerol oxidation with oxygen in a base-free aqueous solution," *Catal. Commun.*, vol. 12, no. 12, pp. 1059–1062, 2011.
- [137] "<http://www.apmex.com/spotprices/platinum-price> (12.06.16)." .
- [138] M. L. Zientek and P. J. Loferski, "Platinum-Group Elements — So Many Excellent Properties," 2014.
- [139] "<http://www.explainthatstuff.com/platinum.html> (12.05.16)." .
- [140] T. Zheng, J. He, Y. Zhao, W. Xia, and J. He, "Precious metal-support interaction in automotive exhaust catalysts," *J. Rare Earths*, vol. 32, no. 2, pp. 97–107, 2014.
- [141] D. Bosteels and R. A. Searles, "Exhaust emission catalyst technology," *Platin. Met. Rev.*, vol. 46, no. 1, pp. 27–36, 2002.
- [142] C. Colombo, A. J. Monhemius, and J. A. Plant, "Platinum, palladium and rhodium release from vehicle exhaust catalysts and road dust exposed to simulated lung fluids," *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 71, no. 3, pp. 722–730, 2008.
- [143] Y. Wang and X. Li, "Health risk of platinum group elements from automobile catalysts," *Procedia Eng.*, vol. 45, pp. 1004–1009, 2012.
- [144] D. Cicchella, B. De Vivo, and A. Lima, "Palladium and platinum concentration in soils from the Napoli metropolitan area, Italy: Possible effects of catalytic exhausts," *Sci. Total Environ.*, vol. 308, no. 1–3, pp. 121–131, 2003.
- [145] F. Zereini, H. Alsenz, C. L. S. Wiseman, W. Püttmann, E. Reimer, R. Schleyer, E. Bieber, and M. Wallasch, "Platinum group elements (Pt, Pd, Rh) in airborne particulate matter in rural vs. urban areas of Germany: Concentrations and spatial patterns of distribution," *Sci. Total Environ.*, vol. 416, pp. 261–268, 2012.
- [146] C. Colombo, A. J. Monhemius, and J. A. Plant, "The estimation of the bioavailabilities of platinum, palladium and rhodium in vehicle exhaust catalysts and road dusts using a physiologically based extraction test.," *Sci. Total Environ.*, vol. 389, no. 1, pp. 46–51, Jan. 2008.
- [147] M. Guisnet, J. Barrault, C. Bouchoule, D. Duprez, C. Montassier, and G. Pérot, "Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 41, pp. 1–417, 1988.

- [148] Z. Mohamed, V. D. B. C. Dasireddy, S. Singh, and H. B. Friedrich, "The preferential oxidation of CO in hydrogen rich streams over platinum doped nickel oxide catalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 180, pp. 687–697, 2016.
- [149] I. Reile, S. Kalle, F. Werner, I. Järving, M. Kudrjashova, A. Paju, and M. Lopp, "Heterogeneous platinum catalytic aerobic oxidation of cyclopentane-1,2- diols to cyclopentane-1,2-diones," *Tetrahedron*, vol. 70, no. 22, pp. 3608–3613, 2014.
- [150] P. Topka, R. Delaigle, L. Kaluza, and E. M. Gaigneaux, "Performance of platinum and gold catalysts supported on ceria-zirconia mixed oxide in the oxidation of chlorobenzene," *Catal. Today*, vol. 253, pp. 172–177, 2014.
- [151] T. Bürgi and A. Baiker, "Heterogeneous enantioselective hydrogenation over cinchona alkaloid modified platinum: Mechanistic insights into a complex reaction," *Acc. Chem. Res.*, vol. 37, no. 11, pp. 909–917, 2004.
- [152] H. U. Blaser, C. Malan, B. Pugin, F. Spindler, H. Steiner, and M. Studer, "Selective Hydrogenation for Fine Chemicals: Recent Trends and New Developments," *Adv. Synth. Catal.*, vol. 345, no. 1+2, pp. 103–151, 2003.
- [153] C. Chen, G. Chen, F. Yang, H. Wang, J. Han, Q. Ge, and X. Zhu, "Vapor phase hydrodeoxygenation and hydrogenation of m-cresol on silica supported Ni, Pd and Pt catalysts," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 135, pp. 145–154, 2015.
- [154] R. January, "Direct electrochemical hydrogenation of toluene at Pt electrodes in a microemulsion electrolyte solution," *Electrochem. commun.*, vol. 64, pp. 1–4, 2013.
- [155] Y. Yu, O. Y. Gutiérrez, G. L. Haller, R. Colby, B. Kabius, J. A. R. van Veen, A. Jentys, J. a. Lercher, J. a. Rob Van Veen, A. Jentys, and J. a. Lercher, "Tailoring silica-alumina-supported Pt–Pd as poison-tolerant catalyst for aromatics hydrogenation," *J. Catal.*, vol. 304, pp. 135–148, 2013.
- [156] R. A. W. Johnstone, J. Y. Liu, L. Lu, and D. Whittaker, "Hydrogenation of alkenes over palladium and platinum metals supported on a variety of metal(IV) phosphates," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 191, no. 2, pp. 289–294, 2003.
- [157] D. R. Kennedy, G. Webb, S. D. Jackson, and D. Lennon, "Propyne hydrogenation over alumina-supported palladium and platinum catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 259, no. 1, pp. 109–120, 2004.
- [158] I. V. Deliy, I. L. Simakova, N. Ravasio, and R. Psaro, "Catalytic behaviour of carbon supported platinum group metals in the hydrogenation and isomerization of methyl oleate," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 357, no. 2, pp. 170–177, 2009.

- [159] A. R. Rautio, P. Maki-Arvela, A. Aho, K. Eranen, and K. Kordas, "Chemoselective hydrogenation of citral by Pt and Pt-Sn catalysts supported on TiO₂ nanoparticles and nanowires," *Catal. Today*, vol. 241, no. PB, pp. 170–178, 2015.
- [160] P. V. Samant, M. F. R. Pereira, and J. L. Figueiredo, "Mesoporous carbon supported Pt and Pt-Sn catalysts for hydrogenation of cinnamaldehyde," *Catal. Today*, vol. 102–103, pp. 183–188, 2005.
- [161] M. Bidaoui, C. Especel, S. Sabour, L. Benatallah, N. Saib-Bouchenafa, S. Royer, and O. Mohammedi, "Toward the improvement in unsaturated alcohol selectivity during a, b-unsaturated aldehyde selective hydrogenation, using Zn as promoter of Pt," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 399, pp. 97–105, 2015.
- [162] M. Zhou, H. Zhang, H. Ma, and W. Ying, "The catalytic properties of K modified PtSn/Al₂O₃ catalyst for acetic acid hydrogenation to ethanol," *Fuel Process. Technol.*, vol. 144, pp. 115–123, 2016.
- [163] S. Tourani, A. A. Safekordi, M. Rashidzadeh, A. M. Rashidi, and F. Khorasheh, "Hydrogenation of crude terephthalic acid by supported Pd and Pd-Sn catalysts on functionalized multiwall carbon nanotubes," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 109, pp. 41–52, 2016.
- [164] A. Olivas, D. I. Jerdev, and B. E. Koel, "Hydrogenation of cyclohexanone on Pt-Sn surface alloys," *J. Catal.*, vol. 222, no. 2, pp. 285–292, 2004.
- [165] M. Arx, T. Mallat, and A. Baiker, "Asymmetric Hydrogenation of Activated Ketones on Platinum: Relevant and Spectator Species," *Top. Catal.*, 2009, 52, 288 – 296., vol. 19, no. 1, pp. 75–87, 2002.
- [166] I. M. J. Vilella, S. R. De Miguel, and O. A. Scelza, "Study of the performance of Pt catalysts supported on activated carbon felt and granular carbon for nitrobenzene hydrogenation," *Chem. Eng. J.*, vol. 114, no. 1–3, pp. 33–38, 2005.
- [167] P. Serna, M. Lopez Haro, J. J. Calvino, and A. Corma, "Selective hydrogenation of nitrocyclohexane to cyclohexanone oxime with H₂ on decorated Pt nanoparticles," *J. Catal.*, vol. 263, no. 2, pp. 328–334, 2009.
- [168] F. Cárdenas-Lizana, C. Berguerand, I. Yuranov, and L. Kiwi-Minsker, "Chemoselective hydrogenation of nitroarenes: Boosting nanoparticle efficiency by confinement within highly porous polymeric framework," *J. Catal.*, vol. 301, pp. 103–111, 2013.

- [169] X. F. Guo, Y. S. Kim, and G. J. Kim, "Hydrogenation of chiral nitrile on highly ordered mesoporous carbon-supported Pd catalysts," *Catal. Today*, vol. 150, no. 1–2, pp. 22–27, 2010.
- [170] M. C. Carrion, B. R. Manzano, F. A. Jalon, I. Fuentes Perujo, P. Maireles Torres, E. Rodriguez-Castellon, and A. Jimenez-Lopez, "Gas-phase hydrogenation of acetonitrile over Pt and Pt-Pd supported on mesoporous solids: Influence of the metallic precursor," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 288, no. 1–2, pp. 34–42, 2005.
- [171] A. E. D. L. Monteros, G. Lafaye, A. Cervantes, G. Del Angel, J. Barbier, and G. Torres, "Catalytic wet air oxidation of phenol over metal catalyst (Ru,Pt) supported on TiO₂-CeO₂ oxides," *Catal. Today*, vol. 258, pp. 564–569, 2015.
- [172] K. Kakaei, A. Rahimi, S. Husseindoost, M. Hamidi, H. Javan, and A. Balavandi, "Fabrication of Pt–CeO₂ nanoparticles supported sulfonated reduced graphene oxide as an efficient electrocatalyst for ethanol oxidation," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 6, pp. 3861–3869, 2016.
- [173] D. R. M. Godoi, H. M. Villullas, F. Zhu, Y. Jiang, S. Sun, J. Guo, L. Sun, and R. Chen, "A comparative investigation of metal-support interactions on the catalytic activity of Pt nanoparticles for ethanol oxidation in alkaline medium," *J. Power Sources*, vol. 311, pp. 81–90, 2016.
- [174] J. Wang, N. Cheng, M. N. Banis, B. Xiao, A. Riese, and X. Sun, "Comparative study to understand the intrinsic properties of Pt and Pd catalysts for methanol and ethanol oxidation in alkaline media," *Electrochim. Acta*, vol. 185, pp. 267–275, 2015.
- [175] W. H. Chen and C. T. Shen, "Partial oxidation of methanol over a Pt/Al₂O₃ catalyst enhanced by sprays," *Energy*, vol. 106, pp. 1–12, 2016.
- [176] Q. Xue and Z. Y. Yang, "Remarkable enhancement of the specific activities of Pt catalysts to methanol oxidation through tuning the surface properties of supporting materials by fast microwave treatments," *Int. J. Hydrogen Energy*, pp. 1–6, 2016.
- [177] X. Ning, Y. Li, H. Yu, F. Peng, H. Wang, and Y. Yang, "Promoting role of bismuth and antimony on Pt catalysts for the selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone," *J. Catal.*, vol. 335, pp. 95–104, 2016.
- [178] X. Ning, H. Yu, F. Peng, and H. Wang, "Pt nanoparticles interacting with graphitic nitrogen of N-doped carbon nanotubes: Effect of electronic properties on activity for aerobic oxidation of glycerol and electro-oxidation of CO," *J. Catal.*, vol. 325, pp. 136–144, 2015.

- [179] A. Villa, G. M. Veith, and L. Prati, "Selective Oxidation of Glycerol under Acidic Conditions Using Gold Catalysts," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 49, no. 26, pp. 4499–4502, 2010.
- [180] L. Prati, A. Villa, C. Campione, and P. Spontoni, "Effect of gold addition on Pt and Pd catalysts in liquid phase oxidations," *Top. Catal.*, vol. 44, pp. 319 – 324, 2007.
- [181] L. Prati, P. Spontoni, and A. Gaiassi, "From Renewable to Fine Chemicals Through Selective Oxidation: The Case of Glycerol," *Top. Catal.*, 2009, 52, 288 – 296., vol. 52, pp. 288 – 296, 2009.
- [182] N. Dimitratos, C. Messi, F. Porta, L. Prati, and A. Villa, "Investigation on the behaviour of Pt(0)/carbon and Pt(0),Au(0)/carbon catalysts employed in the oxidation of glycerol with molecular oxygen in water," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 256, no. 1–2, pp. 21–28, 2006.
- [183] G. L. Brett, Q. He, C. Hammond, P. J. Miedziak, N. Dimitratos, M. Sankar, A. a. Herzing, M. Conte, J. A. Lopez-Sanchez, C. J. Kiely, D. W. Knight, S. H. Taylor, and G. J. Hutchings, "Selective oxidation of glycerol by highly active bimetallic catalysts at ambient temperature under base-free conditions," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 50, no. 43, pp. 10136–10139, 2011.
- [184] J. Dou, B. Zhang, H. Liu, J. Hong, S. Yin, Y. Huang, and R. Xu, "Carbon supported Pt9Sn1 nanoparticles as an efficient nanocatalyst for glycerol oxidation," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 180, pp. 78–85, 2016.
- [185] G. L. Brett, Q. He, C. Hammond, P. Miedziak, M. Sankar, A. a Herzing, M. Conte, C. J. Kiely, D. W. Knight, S. H. Taylor, and J. Graham, "Supported AuPd and AuPt Alloys for Low Temperature Base Free Glycerol Oxidation," 2013.
- [186] A. Brandner, K. Lehnert, A. Bienholz, M. Lucas, and P. Claus, "Production of Biomass-Derived Chemicals and Energy: Chemocatalytic Conversions of Glycerol," *Top. Catal.*, vol. 52, pp. 278 – 287., 2009.
- [187] S. Demirel, K. Lehnert, M. Lucas, and P. Claus, "Use of renewables for the production of chemicals: Glycerol oxidation over carbon supported gold catalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 70, no. 1–4, pp. 637–643, Jan. 2007.
- [188] D. Liang, J. Gao, J. Wang, P. Chen, Z. Hou, and X. Zheng, "Selective oxidation of glycerol in a base-free aqueous solution over different sized Pt catalysts," *Catal. Commun.*, vol. 10, no. 12, pp. 1586 – 1590, 2009.

- [189] D. Liang, J. Gao, H. Sun, P. Chen, Z. Hou, and X. Zheng, "Selective oxidation of glycerol with oxygen in a base free aqueous solution over MWNTs supported Pt catalysts," *Appl. Catal. B*, vol. 106, pp. 423 – 432, 2011.
- [190] R. Nie, D. Liang, L. Shen, J. Gao, P. Chen, and Z. Hou, "Selective oxidation of glycerol with oxygen in a base-free aqueous solution over MWNTs supported PtSb alloy nanoparticles," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 127, pp. 212–220, 2012.
- [191] W. Hu and A. Varma, "Catalytic Oxidation of Glycerol to High-Value Chemical Dihydroxyacetone," *Significance*, vol. 1563, pp. 47907–47907, 2002.
- [192] J. Lei, X. Duan, G. Qian, X. Zhou, and D. Chen, "Size Effects of Pt Nanoparticles Supported on Carbon Nanotubes for Selective Oxidation of Glycerol in a Base-Free Condition," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, pp. 16309–16315, 2014.
- [193] S. Carrettin, P. McMorn, P. Johnston, K. Griffin, C. J. Kiely, and G. J. Hutchings, "Oxidation of glycerol using supported Pt, Pd and Au catalysts," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 5, pp. 1329 – 1336, 2003.
- [194] A. Tsuji, K. T. V. Rao, S. Nishimura, A. Takagaki, and K. Ebitani, "Selective Oxidation of Glycerol by Using a Hydrotalcite-Supported Platinum Catalyst under Atmospheric Oxygen Pressure in Water," *ChemSusChem*, vol. 4, no. 4, pp. 542–548, 2011.
- [195] M. Royker, J. Case, and E. Van Steen, "Platinum promotion of Au/Al₂O₃ catalysts for glycerol oxidation : activity , selectivity and deactivation," *J. South. African Inst. Min. Metal.*, vol. 7A, pp. 577 – 581, 2012.
- [196] Y. Li and F. Zaera, "Factors affecting activity and selectivity in the oxidation of glycerol promoted by platinum catalysts," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 5, no. 7, pp. 3773–3781, 2015.
- [197] F. Porta and L. Prati, "Selective oxidation of glycerol to sodium glycerate with gold-on-carbon catalyst: an insight into reaction selectivity," *J. Catal.*, vol. 224, no. 2, pp. 397–403, 2004.
- [198] S. Hirasawa, Y. Nakagawa, and K. Tomishige, "Selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone over a Pd–Ag catalyst," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 2, no. 6, p. 1150, 2012.

- [199] F. H. Richter, Y. Meng, T. Klasen, L. Sahraoui, and F. Schüth, "Structural mimicking of inorganic catalyst supports with polydivinylbenzene to improve performance in the selective aerobic oxidation of ethanol and glycerol in water," *J. Catal.*, vol. 308, pp. 341–351, 2013.
- [200] S. Gil, L. Muñoz, L. Sánchez-Silva, A. Romero, and J. L. Valverde, "Synthesis and characterization of Au supported on carbonaceous material-based catalysts for the selective oxidation of glycerol," *Chem. Eng. J.*, vol. 172, no. 1, pp. 418–429, 2011.
- [201] D. Liang, S. Cui, J. Gao, J. Wang, P. Chen, and Z. Hou, "Glycerol oxidation with oxygen over bimetallic Pt-Bi catalysts under atmospheric pressure," *Chinese J. Catal.*, vol. 32, no. 12, pp. 1831–1837, 2011.
- [202] W. Ketchie, M. Murayama, and R. Davis, "Selective oxidation of glycerol over carbon-supported AuPd catalysts," *J. Catal.*, vol. 250, no. 2, pp. 264–273, 2007.
- [203] D. Tongsakul, S. Nishimura, and K. Ebitani, "Platinum/Gold Alloy Nanoparticles-Supported Hydrotalcite Catalyst for Selective Aerobic Oxidation of Polyols in Base-Free Aqueous Solution at Room Temperature," *ACS Catal.*, vol. 3, no. 10, pp. 2199–2207, 2013.
- [204] A. T. Gremminger, H. W. Pereira de Carvalho, R. Popescu, J.-D. Grunwaldt, and O. Deutschmann, "Influence of gas composition on activity and durability of bimetallic Pd-Pt/Al₂O₃ catalysts for total oxidation of methane," *Catal. Today*, vol. 258, pp. 470–480, 2015.
- [205] T. R. Johns, R. S. Goeke, V. Ashbacher, P. C. Thüne, J. W. Niemantsverdriet, B. Kiefer, C. H. Kim, M. P. Balogh, and A. K. Datye, "Relating Adatom Emission to Improved Durability of Pt-Pd Diesel Oxidation Catalysts," *J. Catal.*, vol. 328, pp. 151–164, 2015.
- [206] X. Auvray and L. Olsson, "Stability and activity of Pd-, Pt- and Pd-Pt catalysts supported on alumina for NO oxidation," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 168–169, pp. 342–352, 2015.
- [207] M. Rana, P. K. Patil, M. Chhetri, K. Dileep, R. Datta, and U. K. Gautam, "Pd–Pt alloys nanowires as support-less electrocatalyst with high synergistic enhancement in efficiency for methanol oxidation in acidic medium," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 463, pp. 99–106, 2016.

- [208] G. Yang, Y. Zhou, H.-B. Pan, C. Zhu, S. Fu, C. M. Wai, D. Du, J.-J. Zhu, and Y. Lin, "Ultrasonic-assisted synthesis of Pd–Pt/carbon nanotubes nanocomposites for enhanced electro-oxidation of ethanol and methanol in alkaline medium," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 28, pp. 192–198, 2016.
- [209] Y. Yu, B. Fonf , A. Jentys, G. L. Haller, J. A. Rob van Veen, O. Y. Guti rrez, and J. A. Lercher, "Bimetallic Pt–Pd/silica–alumina hydrotreating catalysts. Part II: Structure–activity correlations in the hydrogenation of tetralin in the presence of dibenzothiophene and quinoline," *J. Catal.*, vol. 292, pp. 13–25, 2012.
- [210] I. R. Galindo and J. A. de los Reyes, "Effect of alumina–titania supports on the activity of Pd, Pt and bimetallic Pd–Pt catalysts for hydrotreating applications," *Fuel Process. Technol.*, vol. 88, no. 9, pp. 859–863, 2007.
- [211] Y. Yu, B. Fonf , A. Jentys, G. L. Haller, J. A. R. van Veen, O. Y. Guti rrez, and J. A. Lercher, "Bimetallic Pt–Pd/silica–alumina hydrotreating catalysts – Part I: Physicochemical characterization," *J. Catal.*, vol. 292, pp. 1–12, 2012.
- [212] P. Castellazzi, G. Groppi, and P. Forzatti, "Effect of Pt/Pd ratio on catalytic activity and redox behavior of bimetallic Pt–Pd/Al₂O₃ catalysts for CH₄ combustion," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 95, no. 3–4, pp. 303–311, 2010.
- [213] G. Guisbiers, G. Abudukelimu, and D. Hourlier, "Size-dependent catalytic and melting properties of platinum–palladium nanoparticles.," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 6, no. 1, p. 396, 2011.
- [214] Y. Shen, Y. Li, and H. Liu, "Base-free aerobic oxidation of glycerol on TiO₂-supported bimetallic Au–Pt catalysts," *J. Energy Chem.*, vol. 24, no. 5, pp. 669–673, 2015.
- [215] S. A. Kondrat, P. J. Miedziak, M. Douthwaite, G. L. Brett, T. E. Davies, D. J. Morgan, J. K. Edwards, D. W. Knight, C. J. Kiely, S. H. Taylor, and G. J. Hutchings, "Base-free oxidation of glycerol using titania-supported trimetallic Au–Pd–Pt nanoparticles.," *ChemSusChem*, vol. 7, pp. 1326–1334, 2014.
- [216] T. Mallat and A. Baiker, "Oxidation of alcohols with molecular oxygen on solid catalysts," *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 6, pp. 3037–3058, 2004.
- [217] C. Ker szegi, T. Mallat, J. D. Grunwaldt, and A. Baiker, "A simple discrimination of the promoter effect in alcohol oxidation and dehydrogenation over platinum and palladium," *J. Catal.*, vol. 225, no. 1, pp. 138–146, 2004.

- [218] S. Hirasawa, H. Watanabe, T. Kizuka, Y. Nakagawa, and K. Tomishige, "Performance, structure and mechanism of Pd-Ag alloy catalyst for selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone," *J. Catal.*, vol. 300, pp. 205–216, 2013.
- [219] H. Kimura, "Oxidation assisted new reaction of glycerol," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 12, no. 11–12, pp. 697–710, 2001.
- [220] H. Kimura, K. Tsuto, T. Wakisaka, Y. Kazumi, and Y. Inaya, "Selective oxidation of glycerol on a platinum-bismuth catalyst," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 96, pp. 217–228, 1993.
- [221] R. M. Painter, D. M. Pearson, and R. M. Waymouth, "Selective catalytic oxidation of glycerol to dihydroxyacetone," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 49, no. 49, pp. 9456–9459, 2010.
- [222] T. Mallat and A. Baiker, "Selectivity enhancement in heterogeneous catalysis induced by reaction modifiers," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 200, no. 1–2, pp. 3–22, 2000.
- [223] P. Fordham, M. Besson, and P. Gallezot, "Catalytic oxidation with air of tartronic acid to mesoxalic acid on bismuth-promoted platinum," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 46, p. 195, 1997.
- [224] M. Besson and P. Gallezot, "Selective oxidation of alcohols and aldehydes on metal catalysts," *Catal. Today*, vol. 57, pp. 127 – 141, 2000.
- [225] Y. S. Kim, H. S. Jang, and W. B. Kim, "An efficient composite hybrid catalyst fashioned from Pt nanoparticles and Sb-doped SnO₂ nanowires for alcohol electro-oxidation," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 36, p. 7859, 2010.
- [226] N. Worz, A. Brandner, and P. Claus, "Platinum–Bismuth-Catalyzed Oxidation of Glycerol: Kinetics and the Origin of Selective Deactivation," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, pp. 1164–1172, 2010.
- [227] Q. Fu, W. X. Li, Y. Yao, H. Liu, H. Y. Su, D. Ma, X. K. Gu, L. Chen, Z. Wang, H. Zhang, B. Wang, and Xinhe Bao, "Interface-Confined Ferrous Centers," *Science (80-.)*, vol. 875, pp. 26–29, 2010.
- [228] H. Liu and D. He, "Properties of Ni/Y₂O₃ and its catalytic performance in methane conversion to syngas," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 22, pp. 14447–14454, 2011.
- [229] E. Kraveva, M.-M. Pohl, A. Jürgensen, and H. Ehrich, "Hydrogen production by bioethanol partial oxidation over Ni based catalysts," *Applied Catal. B, Environ.*, vol. 179, pp. 509–520, 2015.

- [230] M. Peymani, S. M. Alavi, and M. Rezaei, "Preparation of highly active and stable nanostructured Ni/CeO₂ catalysts for syngas production by partial oxidation of methane," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 15, pp. 6316–6325, 2016.
- [231] G. Pantaleo Parola, V.L., Deganello, F., Singha, R.K., Bal, R., Venezia, A.M., "Ni/CeO₂ catalysts for methane partial oxidation: Synthesis driven structural and catalytic effects," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 189, pp. 233–241, 2016.
- [232] S. C. Zignani, V. Baglio, D. Sebastián, S. Siracusano, and A. S. Aricò, "Enhancing ethanol oxidation rate at PtRu electro-catalysts using metal-oxide additives," *Electrochim. Acta*, vol. 191, pp. 183–191, 2016.
- [233] C. P. Rodrigues, E. Kraveva, H. Ehrich, and F. B. Noronha, "Structured Reactors as an Alternative to Fixed-bed Reactors: Influence of catalyst preparation methodology on the partial oxidation of ethanol," *Catal. Today*, vol. 273, pp. 12–24, 2016.
- [234] M. Xiao, Y. Miao, W. Li, Y. Yang, and X. Liang, "Onsite Deposition of Self-Repairing Biomimetic Nanostructured Ni Catalysts with Improved Electrocatalysis toward Glycerol Oxidation for H₂ Production," *Electrochim. Acta*, vol. 178, pp. 209–216, 2015.
- [235] Y. Z. Su, Q. Z. Xu, Q. S. Zhong, C. J. Zhang, S. T. Shi, and C. W. Xu, "Oxide (Co₃O₄, NiO, Mn₃O₄, MgO) promoted Au/C catalyst for glycerol electrooxidation in alkaline medium," *Mater. Res. Bull.*, vol. 64, pp. 301–305, 2015.
- [236] S. Gil, M. Marchena, C. M. Fernández, L. Sánchez-Silva, A. Romero, and J. L. Valverde, "Catalytic oxidation of crude glycerol using catalysts based on Au supported on carbonaceous materials," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 450, pp. 189–203, 2013.
- [237] B. Katryniok, H. Kimura, E. Skrzyńska, J.-S. Girardon, P. Fongarland, M. Capron, R. Ducoulombier, N. Mimura, S. Paul, and F. Dumeignil, "Selective catalytic oxidation of glycerol: perspectives for high value chemicals," *Green Chem.*, vol. 13, no. 8, p. 1960, 2011.
- [238] G. A. Tritsarlis, J. Greeley, J. Rossmeisl, and J. K. Nørskov, "Atomic- Scale Modeling of Particle Size Effects for the Oxygen Reduction Reaction on Pt," *Catal. Lett.*, vol. 141, p. 909, 2011.
- [239] K. J. J. Mayrhofer, B. B. Blizanac, M. Arenz, V. R. Stamenkovic, P. N. Ross, and N. M. Markovic, "The impact of geometric and surface electronic properties of Pt-catalysts on the particle size effect in electrocatalysis," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 30, pp. 14433–14440, 2005.

- [240] M. H. Shao, A. Peles, and K. Shoemaker, "Electrocatalysis on Platinum Nanoparticles: Particle Size Effect on Oxygen Reduction Reaction Activity.," *Nano. Lett.*, vol. 11, p. 3714., 2011.
- [241] A. Villa, M. Schiavoni, and L. Prati, "Material science for the support design: a powerful challenge for catalysis," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 2, no. 4, p. 673, 2012.
- [242] J. A. Díaz, E. Skrzyńska, J.-S. Girardon, J. Ftouni, M. Capron, F. Dumeignil, and P. Fongarland, "Kinetic modeling of the quasi-homogeneous oxidation of glycerol over unsupported gold particles in the liquid phase," *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, vol. 118, no. 1, pp. 72–79, 2016.
- [243] L. S. Sharninghausen, J. Campos, M. G. Manas, and R. H. Crabtree, "Efficient selective and atom economic catalytic conversion of glycerol to lactic acid.," *Nat. Commun.*, vol. 5, p. 5084, 2014.
- [244] K. E. Gubbins and R. D. J. Walker Jr., "The Solubility and Diffusivity of Oxygen in Electrolytic Solutions," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 112, pp. 469–471, 1965.
- [245] P. Sipos, G. Hefter, and P. May, "Viscosities and Densities of Highly Concentrated Aqueous MOH Solutions (M =Na, K, Li, Cs, (CH₃)₄N) at 25.0 oC," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 45, pp. 613 – 617, 2000.
- [246] H. Kimura, K. Tsuto, T. Wakisaka, Y. Kazumi, and Y. Inaya, "Selective oxidation of glycerol on a platinum-bismuth catalyst," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 96, pp. 217–228, 1993.
- [247] A. Villa, A. Gaiassi, I. Rossetti, C. L. Bianchi, K. Van Benthem, G. M. Veith, and L. Prati, "Au on MgAl₂O₄ spinels: The effect of support surface properties in glycerol oxidation," *J. Catal.*, vol. 275, no. 1, pp. 108–116, 2010.
- [248] H. Kimura, "Selective oxidation of glycerol on a platinum-bismuth catalyst by using a fixed bed reactor," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 105, no. 2, pp. 147–158, 1993.
- [249] W. C. F. L. Lourenco, R. Macret, and J. E. Cielo, "Process for the purification of crude glycerol," 2011.
- [250] M. Pagliaro, *Glycerol The Platform Biochemical of the Chemical Industry*. 2013.
- [251] S. Cornaja, L. Kulikova, V. Serga, V. Kampars, K. Dubencovs, S. Zizkuna, and O. Muravjova, "The method for selective production of glyceric acid. Pat. EP 2332899 B1 (20.03.2013)."
- [252] R. Jiang, H. Shan, Q. Zhang, C. Li, and C. Yang, "The influence of surface area of De-SO_x catalyst on its performance," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 95, pp. 144–148, 2012.

- [253] T. Lin, L. Yu, M. Sun, G. Cheng, B. Lan, and Z. Fu, "Mesoporous α -MnO₂ microspheres with high specific surface area: controlled synthesis and catalytic activities," *Chem. Eng. J.*, vol. 286, pp. 114–121, 2015.
- [254] M. Boroujerdnia and A. Obeydavi, "Synthesis and characterization of NiO/MgAl₂O₄ nanocrystals with high surface area by modified sol-gel method," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 228, pp. 289–296, 2016.
- [255] N. Singhanian, E. a Anumol, N. Ravishankar, and G. Madras, "Influence of CeO₂ morphology on the catalytic activity of CeO₂-Pt hybrids for CO oxidation.," *Dalton Trans.*, vol. 42, no. 43, pp. 15343–54, 2013.
- [256] C. Gregor, M. Hermanek, D. Jancik, J. Pechousek, J. Filip, J. Hrbac, and R. Zboril, "The effect of surface area and crystal structure on the catalytic efficiency of Iron(III) oxide nanoparticles in hydrogen peroxide decomposition," *Eur. J. Inorg. Chem.*, no. 16, pp. 2343–2351, 2010.
- [257] B. . Hvolbæk, T. V. W. . Janssens, B. S. . Clausen, H. . Falsig, C. H. . Christensen, and J. K. . Nørskov, "Catalytic activity of Au nanoparticles," *Nano Today*, vol. 2, no. 4, pp. 14–18, 2007.
- [258] V. H. Rane, S. T. Chaudhari, and V. R. Choudhary, "Influence of alkali metal doping on surface properties and catalytic activity/selectivity of CaO catalysts in oxidative coupling of methane," *J. Nat. Gas Chem.*, vol. 17, no. 4, pp. 313–320, 2008.
- [259] V. V. Kumar, G. Naresh, M. Sudhakar, J. Tardio, S. K. Bhargava, and A. Venugopal, "Role of Brønsted and Lewis acid sites on Ni/TiO₂ catalyst for vapour phase hydrogenation of levulinic acid: Kinetic and mechanistic study," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 505, pp. 217–223, 2015.
- [260] S. Chornaja, K. Dubencov, V. Kampars, O. Stepanova, S. Zhizhkun, V. Serga, and L. Kulikova, "Oxidation of glycerol with oxygen in alkaline aqueous solutions in the presence of supported palladium catalysts prepared by the extractive-pyrolytic method," *React. Kinet. Mech. Catal.*, vol. 108, no. 2, pp. 341–357, 2013.
- [261] I. Sobczak, K. Jagodzinska, and M. Ziolk, "Glycerol oxidation on gold catalysts supported on group five metal oxides—A comparative study with other metal oxides and carbon based catalysts," *Catal. Today*, vol. 158, no. 1–2, pp. 121–129, 2010.
- [262] A. A. Rodriguez, C. T. Williams, and J. R. Monnier, "Selective liquid-phase oxidation of glycerol over Au-Pd/C bimetallic catalysts prepared by electroless deposition," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 475, pp. 161–168, 2014.

- [263] C. M. Olmos, L. E. Chinchilla, E. G. Rodrigues, J. J. Delgado, A. B. Hungría, G. Blanco, M. F. R. Pereira, J. J. M. Órfão, J. J. Calvino, and X. Chen, "Synergistic effect of bimetallic Au-Pd supported on ceria-zirconia mixed oxide catalysts for selective oxidation of glycerol," *Appl. Catal. B Environ.*, pp. 1–14, 2016.
- [264] J. L. Contreras and G. A. Fuentes, "Sintering of Supported Metal Catalysts," in *Sintering - Methods and Products*, Dr. Volodymyr Shatokha (Ed.), InTech, 2012, pp. 91 – 127.
- [265] K. Hayashi, T. Horiuchi, K. Suzuki, and T. Mori, "Sintering Behavior of Pt Metal Particles Supported on Silica-Coated Alumina Surface," *Catal. Letters*, vol. 78, no. 1, pp. 43–47, 2002.
- [266] P. T. Z. Adibi, "In situ Studies of Platinum Catalyst Sintering," 2016.
- [267] J. A. Sullivan and S. Burnham, "The selective oxidation of glycerol over model Au/TiO₂ catalysts — The influence of glycerol purity on conversion and product selectivity," *Catal. Commun.*, vol. 56, pp. 72–75, 2014.
- [268] N. Dimitratos, A. Villa, and L. Prati, "Liquid phase oxidation of glycerol using a single phase (Au-Pd) alloy supported on activated carbon: Effect of reaction conditions," *Catal. Letters*, vol. 133, no. 3–4, pp. 334–340, 2009.
- [269] E. G. Rodrigues, M. F. R. Pereira, J. J. Delgado, X. Chen, and J. J. M. Órfão, "Enhancement of the selectivity to dihydroxyacetone in glycerol oxidation using gold nanoparticles supported on carbon nanotubes," *Catal. Commun.*, vol. 16, no. 1, pp. 64–69, 2011.
- [270] S. Demirel, M. Lucas, J. Wärnå, T. Salmi, D. Murzin, and P. Claus, "Reaction kinetics and modelling of the gold catalysed glycerol oxidation," *Top. Catal.*, vol. 44, no. 1–2, pp. 299–305, 2007.
- [271] "Poikāne G., Kinētiskie parametri glicerīnskābes iegūšanas reakcijai no glicerīna, 2014, maģistra darbs, lpp. 62. – 68."
- [272] G. De Giudici, L. Fanfani, and P. Lattanzi, "Interaction between galena surface and dissolved organic ligands: a chemical kinetic study," in *G. De Giudici, L. Fanfani, P. Lattanzi. Interaction between galena surface and dissolved organic ligands: a chemical kinetic study. Proceedings of the Eleventh International Symposium on Water – Rock Interaction, 27 June – 2 July 2004, New York, USA, 2004*, pp. 745–748.
- [273] B. N. Zope and R. J. Davis, "Influence of Reactor Configuration on the Selective Oxidation of Glycerol over Au/TiO₂," *Top. Catal.*, vol. 52, no. 3, pp. 269–277, 2009.

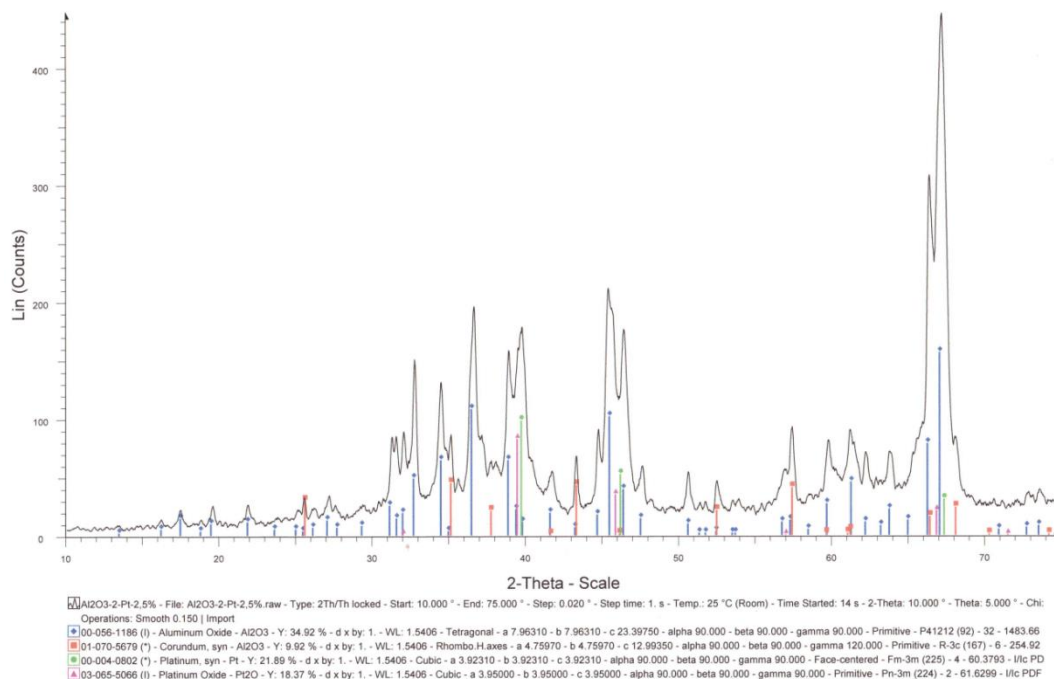
- [274] S. Čornaja, K. Dubencovs, L. Kulikova, V. Serga, V. Kampars, S. Žižkuna, O. Stepanova, E. Sproģe, and A. Cvetkovs, "Selektīvi katalizatori pienskābes iegūšanai no glicerīna, Pat. LV 14490 (2012.20.05)."
- [275] S. Cornaja, K. Dubencovs, L. Kulikova, V. Serga, V. Kampars, S. Zizkuna, O. Stepanova, E. Sproge, and A. Cvetkovs, "Process for the preparation of lactic acid from glycerol, Pat. EP2606968B1 (2016.20.01)."
- [276] S. Čornaja, E. Sproģe, K. Dubencovs, L. Kuļikova, V. Serga, V. Kampars, and A. Cvetkovs, "Selektīva glicerīnaldehīda iegūšanas metode no glicerīna un katalizatori tās realizācijai, Pat. LV 14740 (2014.01.20)."
- [277] S. Chornaja, S. Zhizhkun, K. Dubencovs, O. Stepanova, E. Sproge, V. Kampars, L. Kulikova, V. Serga, A. Cvetkovs, and E. Palcevskis, "New Method of Glyceric and Lactic Acid Production By Catalytic Oxidation of Glycerol. New Method of Catalyst Synthesis With Enhanced Activity and Selectivity," *Chemija*, vol. 26, pp. 113–119, 2015.
- [278] S. Chornaja, E. Sproge, K. Dubencovs, L. Kulikova, V. Serga, A. Cvetkovs, and V. Kampars, "Selective Oxidation of Glycerol to Glyceraldehyde over Novel Monometallic Platinum Catalysts," *Key Eng. Mater.*, vol. 604, pp. 138–141, 2014.
- [279] K. Dubencovs, S. Chornaja, E. Sproge, V. Kampars, D. Markova, L. Kulikova, V. Serga, and A. Cvetkovs, "Novel fine-disperse bimetallic Pt-Pd/Al₂O₃ catalysts for glycerol oxidation with molecular oxygen," *Mater. Sci. Eng.*, vol. 49, pp. 1–4, 2013.
- [280] E. Palcevskis, L. Kulikova, V. Serga, A. Cvetkovs, S. Chornaja, E. Sproge, and K. Dubencovs, "Catalyst materials based on plasma-processed alumina nanopowder," *J. Serbian Chem. Soc.*, vol. 77, no. 12, pp. 1799–1806, 2012.
- [281] V. Serga, L. Kulikova, A. Cvetkov, A. Krumina, M. Kodols, S. Chornaja, K. Dubencovs, and E. Sproge, "Production of mono- and bimetallic nanoparticles of noble metals by pyrolysis of organic extracts on silicon dioxide," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 49, p. 012015, 2013.
- [282] E. Sproge, S. Chornaja, K. Dubencovs, V. Kampars, L. Kulikova, V. Serga, and D. Karashanova, "Production of glycolic acid from glycerol using novel fine-disperse platinum catalysts," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 77, no. 1, p. 012026, 2015.
- [283] E. Sproge, S. Chornaja, K. Dubencovs, S. Zhizhkun, V. Kampars, V. Serga, L. Kulikova, and E. Palcevskis, "Selective liquid phase oxidation of glycerol to glyceric acid over novel supported Pt catalysts," *J. Serbian Chem. Soc.*, vol. 78, no. 9, pp. 1359–1372, 2013.

- [284] S. Chornaja, E. Sile, K. Dubencovs, H. Bariss, S. Zhizhkuna, V. Serga, and V. Kampars, "NiO and CoO x Promoted Pt Catalysts for Glycerol Oxidation," *Key Eng. Mater.*, vol. 721, pp. 76–81, 2017.
- [285] S. Chornaja, E. Sile, R. Drunka, J. Grabis, D. Jankovica, J. Kunakovs, K. Dubencovs, S. Zhizhkuna, and V. Serga, "Pt supported TiO₂-nanofibers and TiO₂-nanopowder as catalysts for glycerol oxidation," *React. Kinet. Mech. Catal.*, pp. 1–16, 2016.
- [286] E. P. Serjeant and B. Dempsey, *Ionisation constants of organic acids in aqueous solution*. 1979.

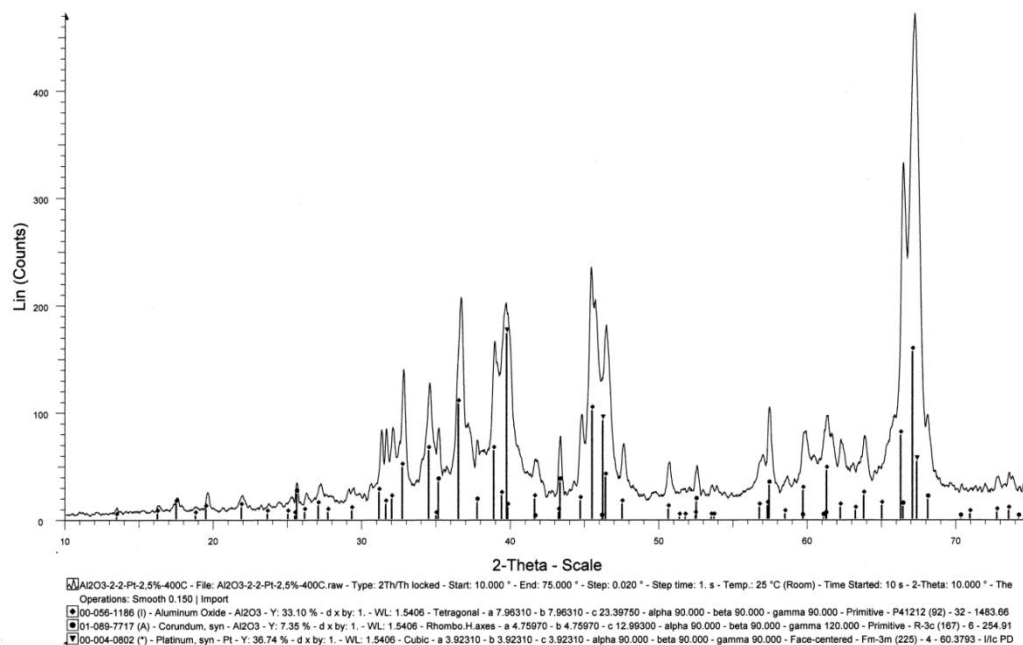
PIELIKUMI

1. pielikums

Katalizatoru XRD analīzes rentgendifraktogrammas

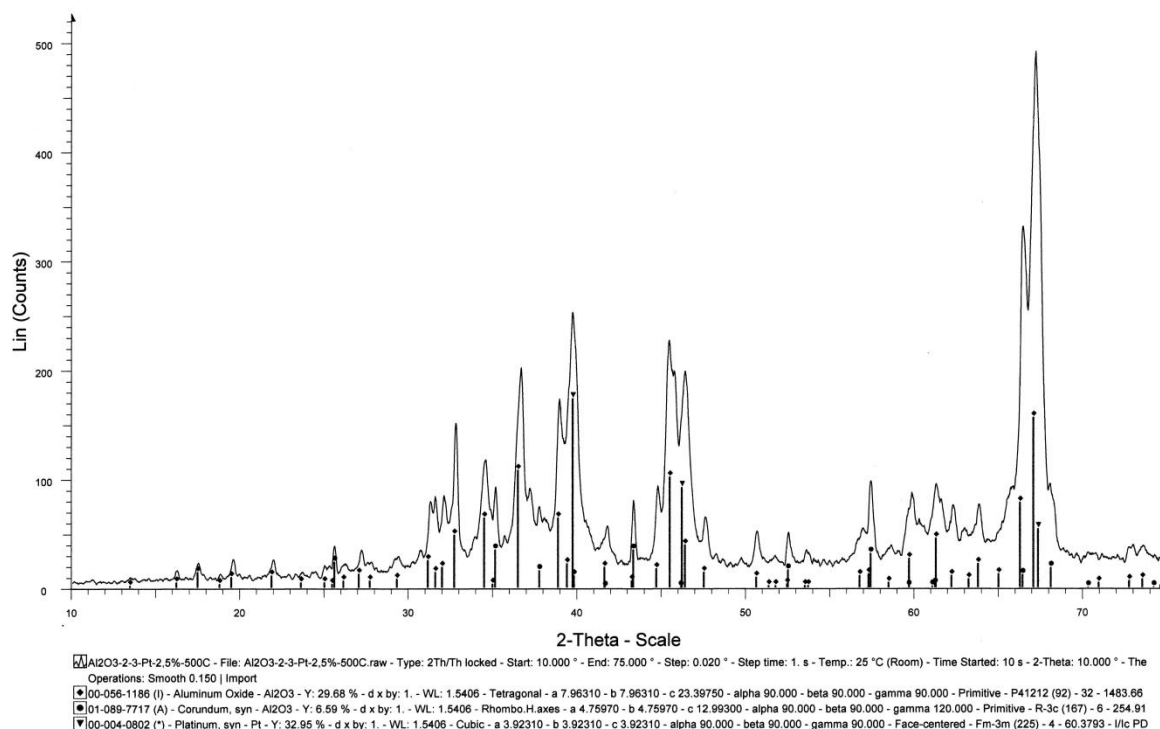


2,4wt%Pt/ α -Al₂O₃(np) katalizatora (pirolīzes temperatūra 300 °C, pirolīzes laiks 5 min) rentgendifraktogramma

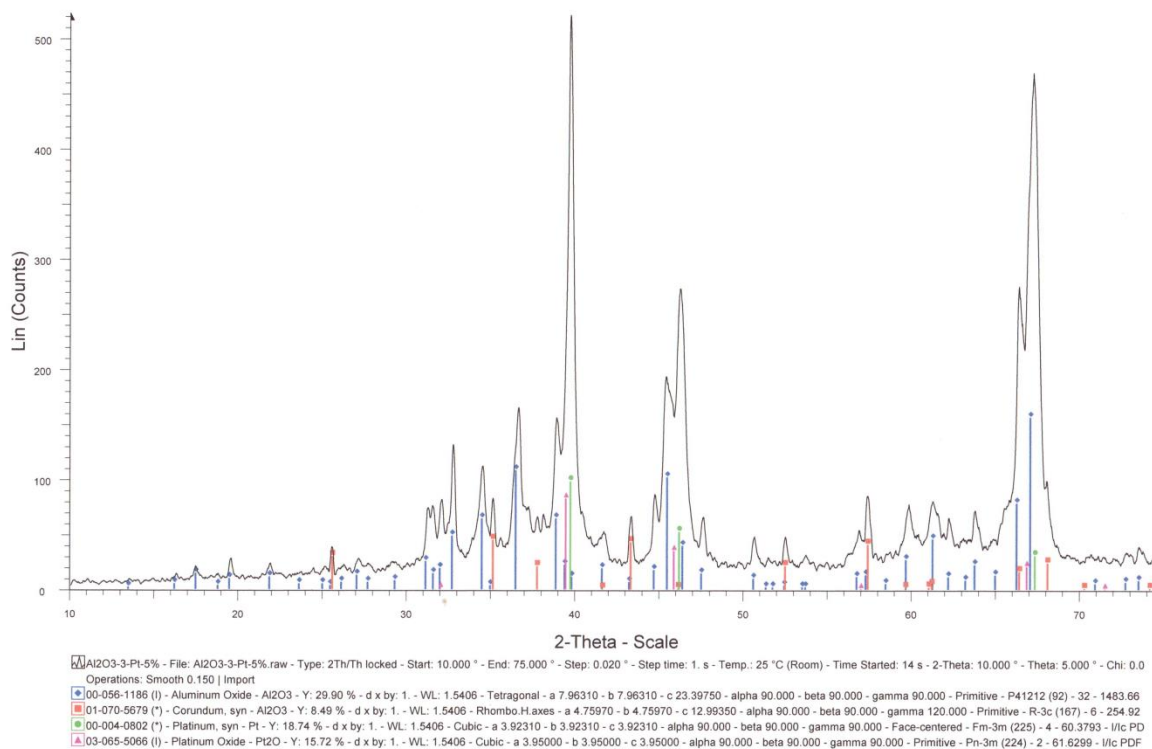


4,8wt%Pt/ α -Al₂O₃(np) katalizatora (pirolīzes temperatūra 400 °C, pirolīzes laiks 5 min) rentgendifraktogramma

1. pielikuma turpinājums

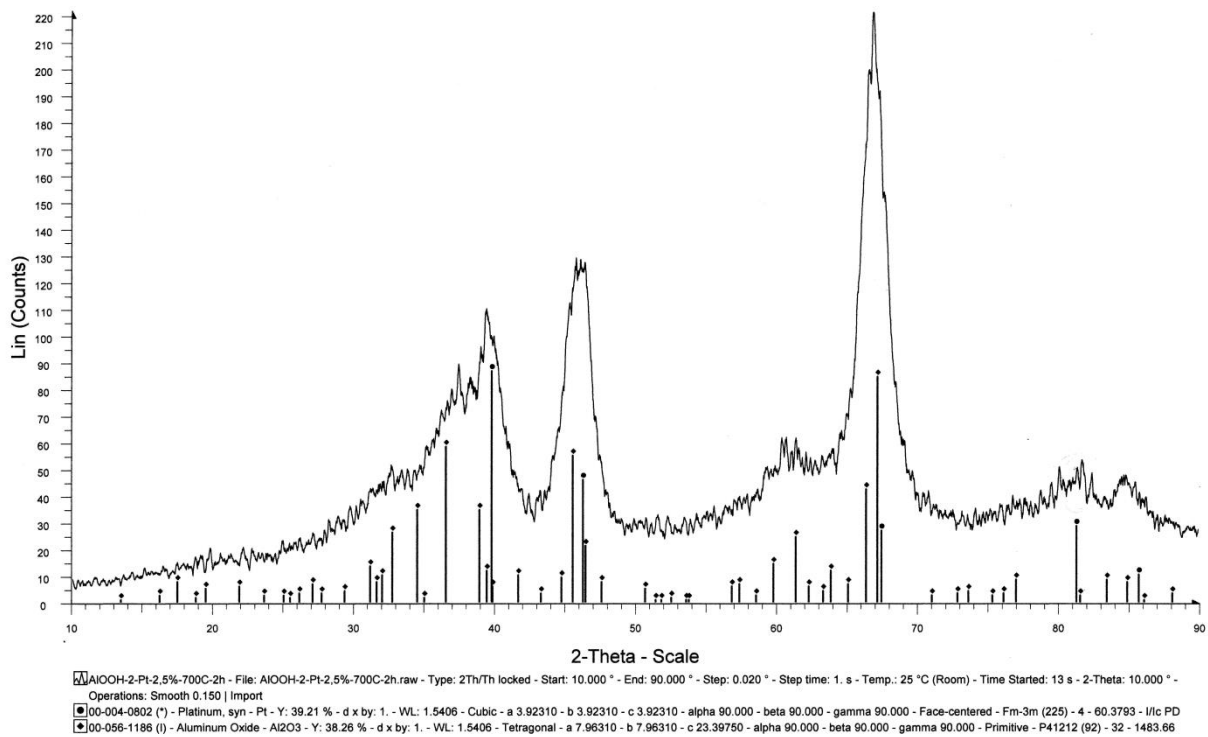


4,8wt%Pt/ α -Al₂O₃(np) katalizatora (pirolīzes temperatūra 500 °C, pirolīzes laiks 5 min)
rentgendifraktogramma

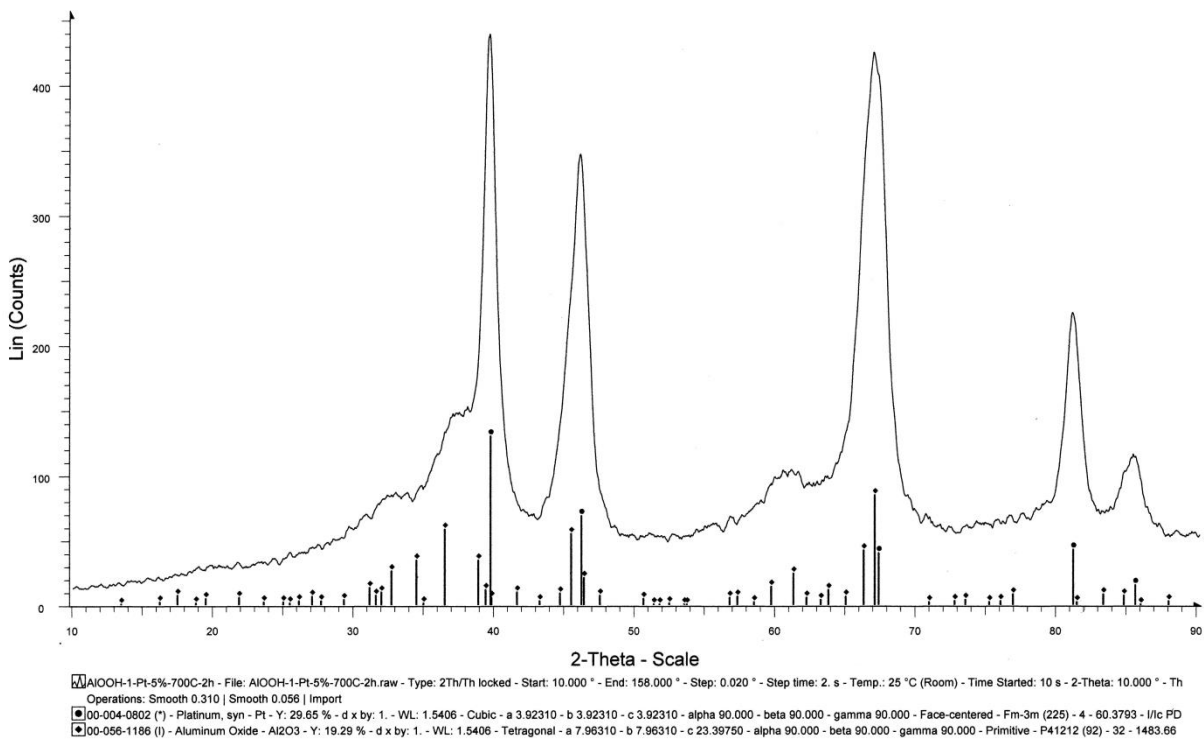


4,8wt%Pt/ α -Al₂O₃(np) katalizatora (pirolīzes temperatūra 300 °C, pirolīzes laiks 5 min)
rentgendifraktogramma

1. pielikuma turpinājums

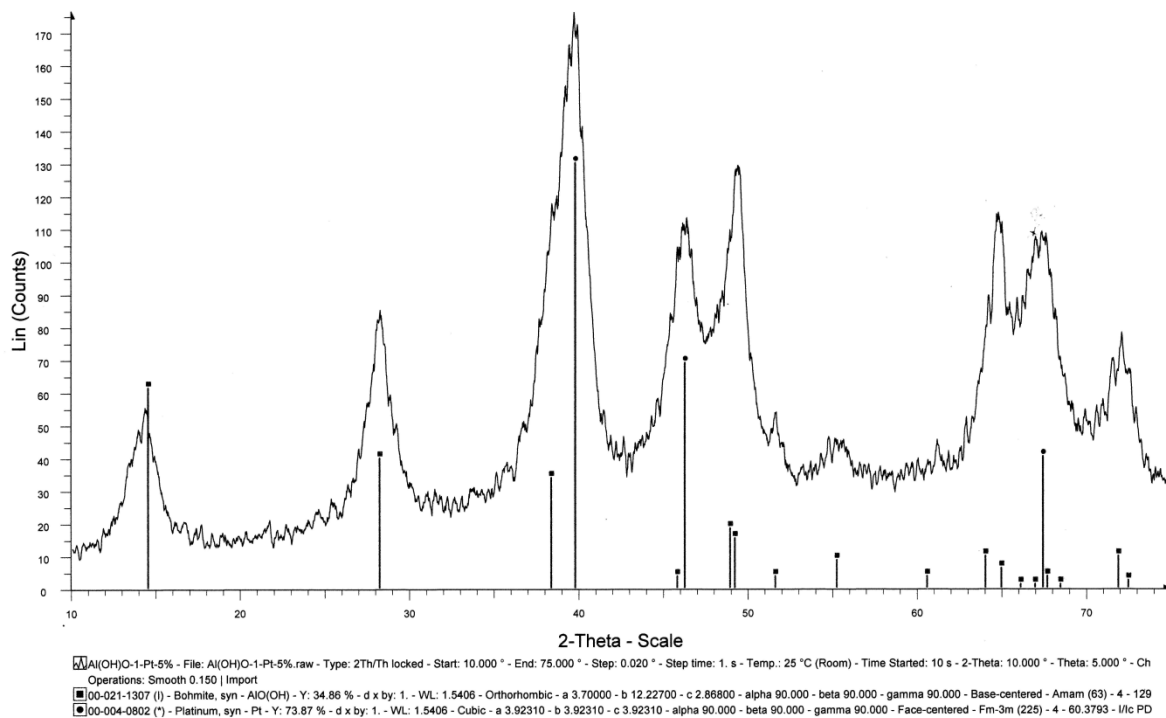


2,4wt%Pt/γ-Al₂O₃ katalizatora rentgendifraktoграмма

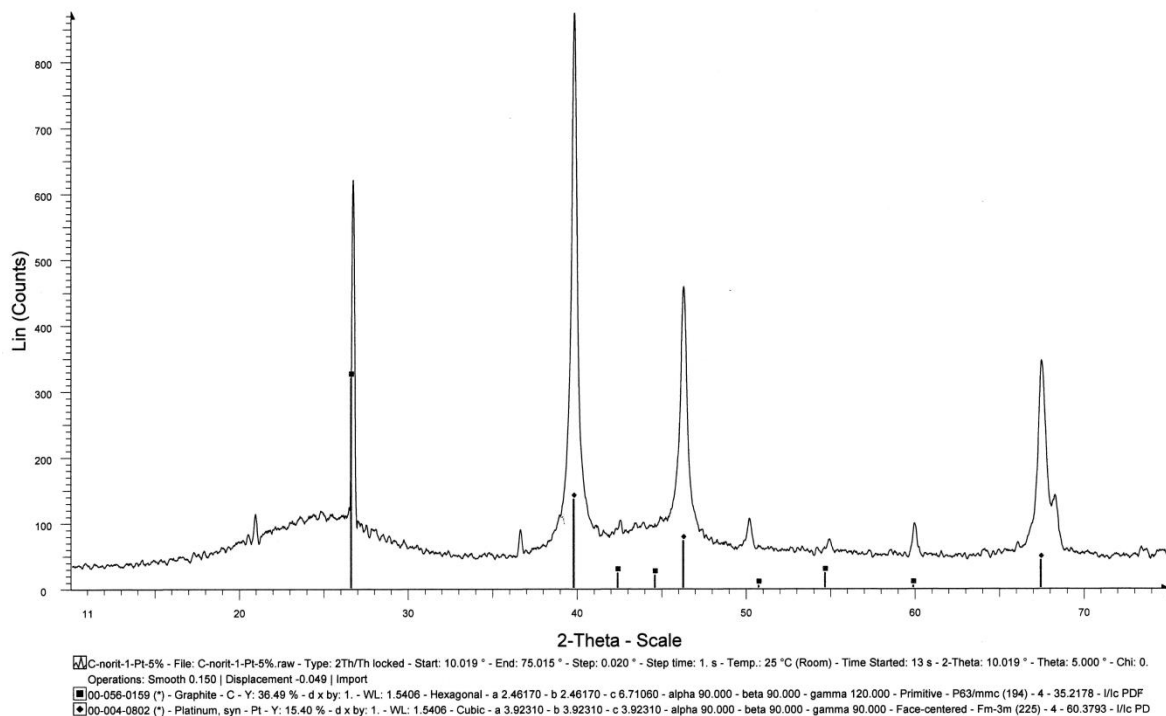


4,8wt%Pt/γ-Al₂O₃ katalizatora rentgendifraktoграмма

1. pielikuma turpinājums

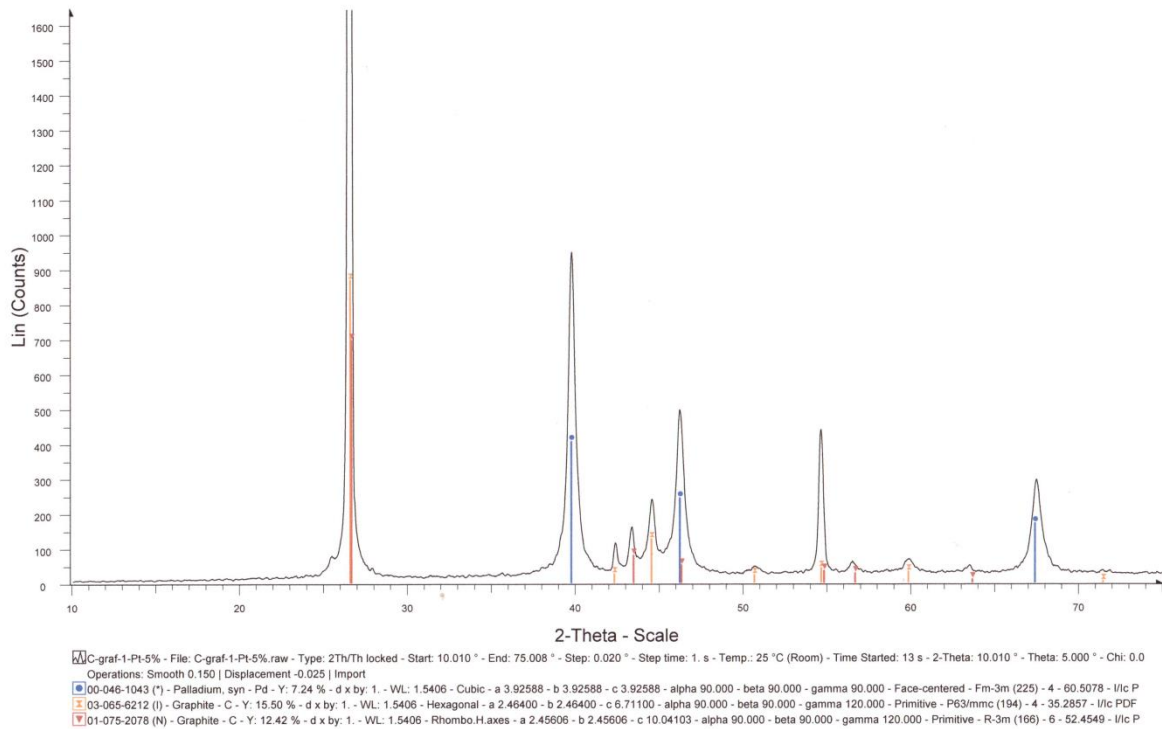


4,8wt%Pt/γ-AlO(OH) katalizatora rentgendifraktogramma

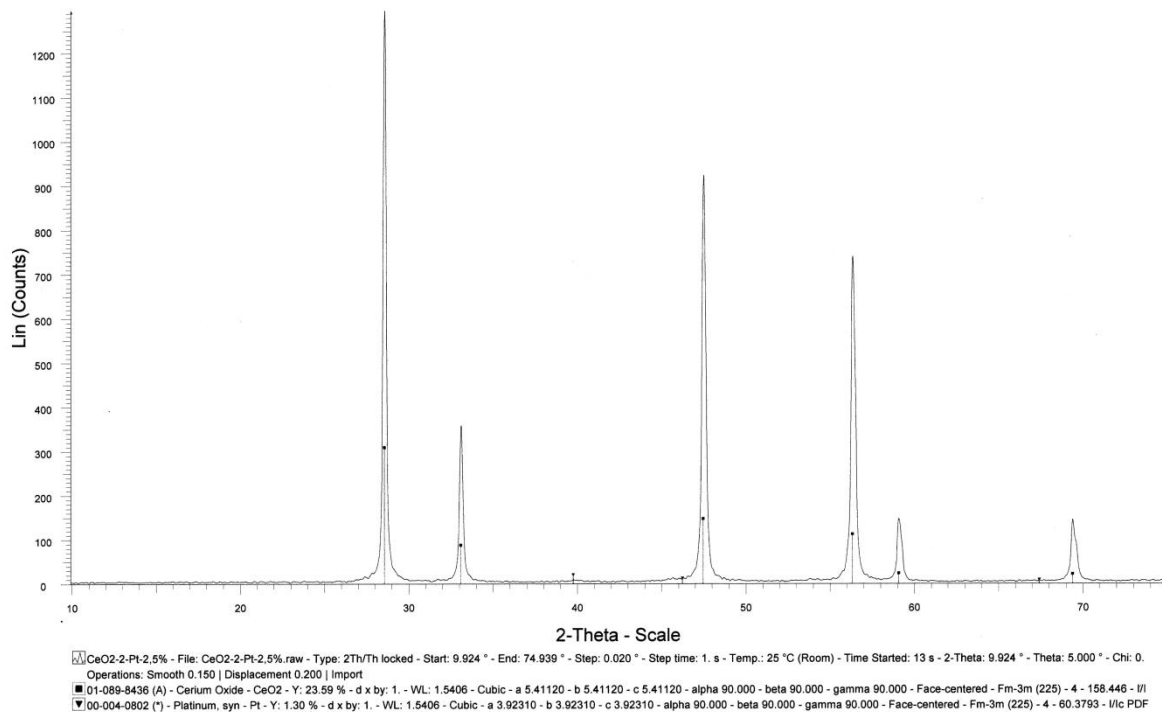


4,8wt%Pt/C katalizatora (pirolīzes temperatūra 300 °C, pirolīzes laiks 5 min) rentgendifraktogramma

1. pielikuma turpinājums

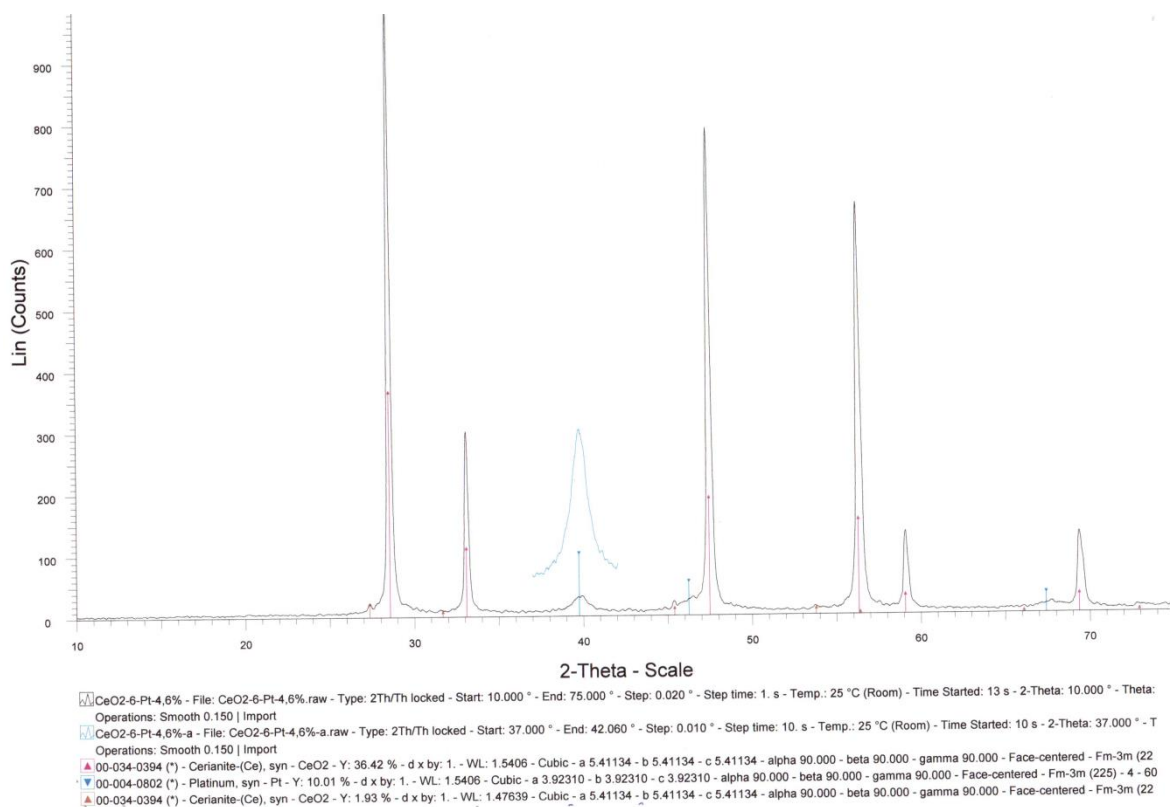


4,8wt%Pt/Grafit katalizatora rentgendifraktogramma

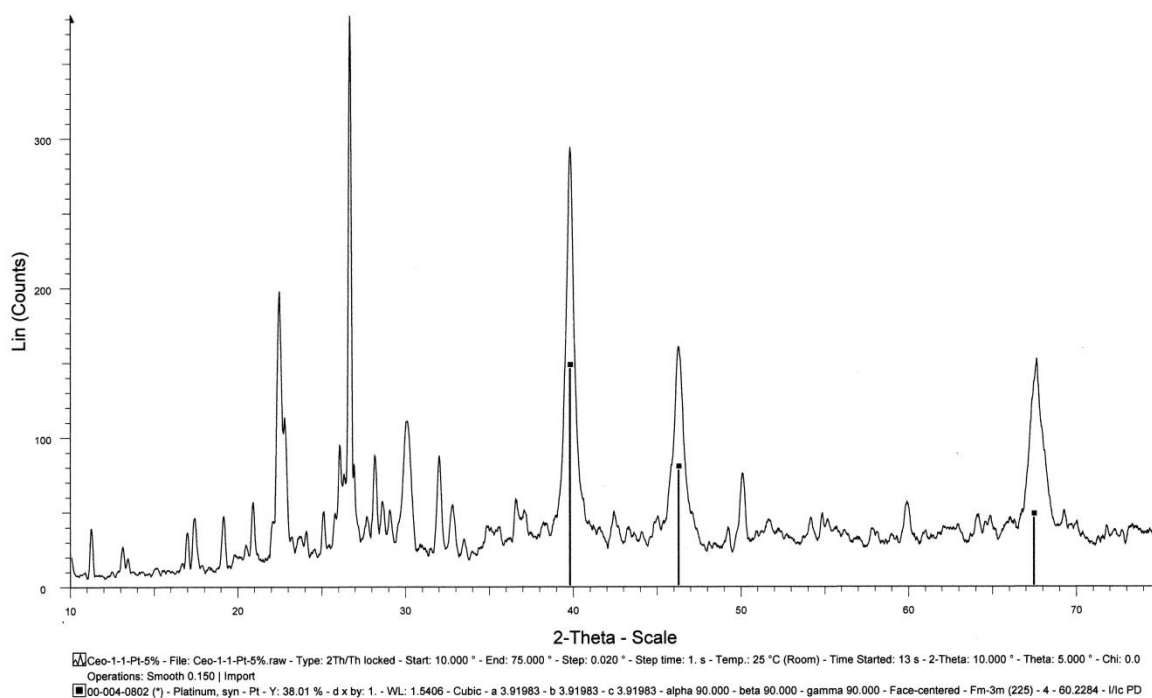


2,4wt%Pt/CeO₂ katalizatora rentgendifraktogramma

1. pielikuma turpinājums

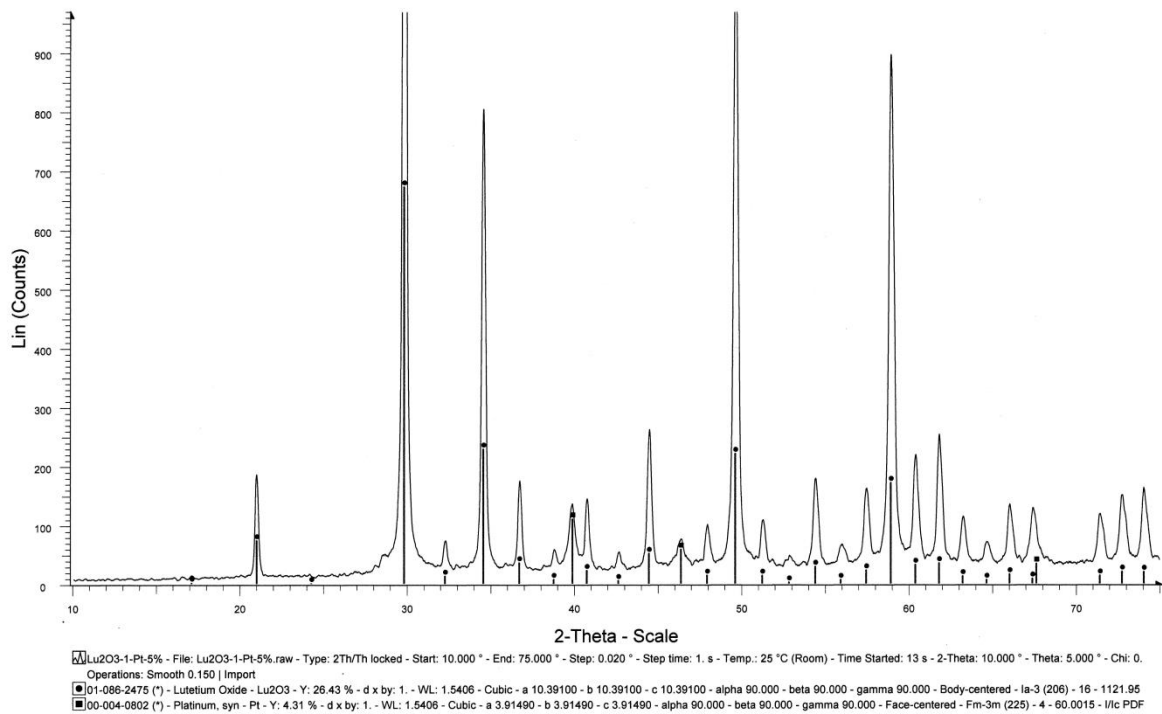


4,8wt%Pt/CeO₂ katalizatora rentgendifraktogramma

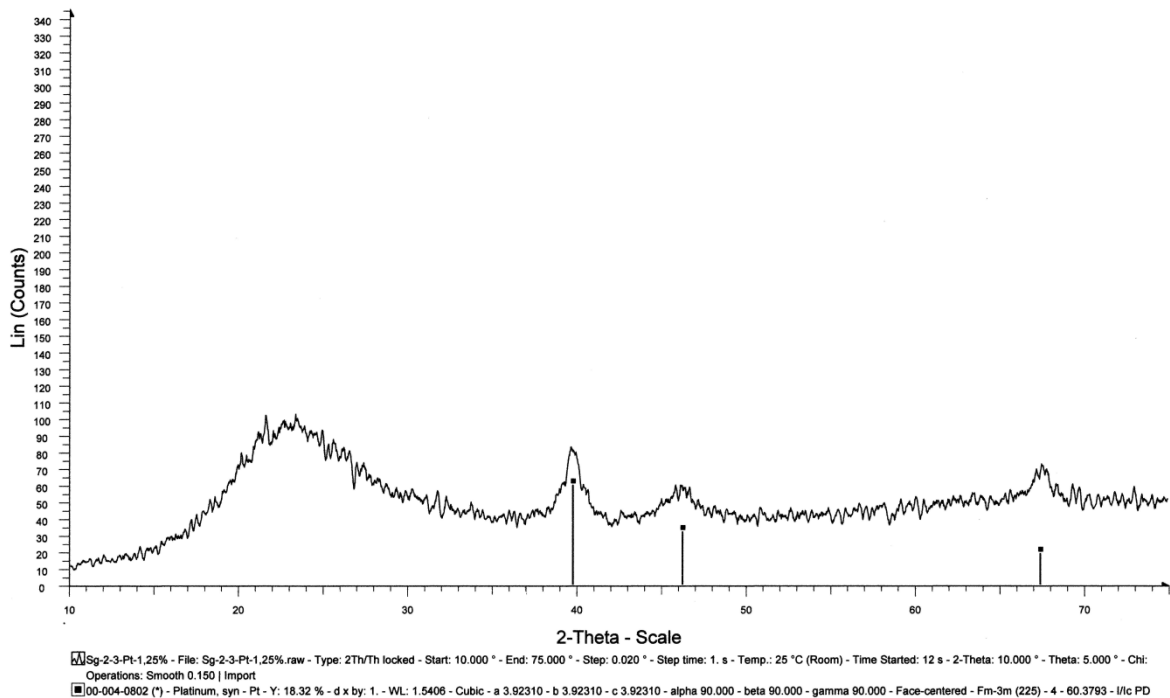


4,8wt%Pt/CeO₁ katalizatora rentgendifraktogramma

1. pielikuma turpinājums

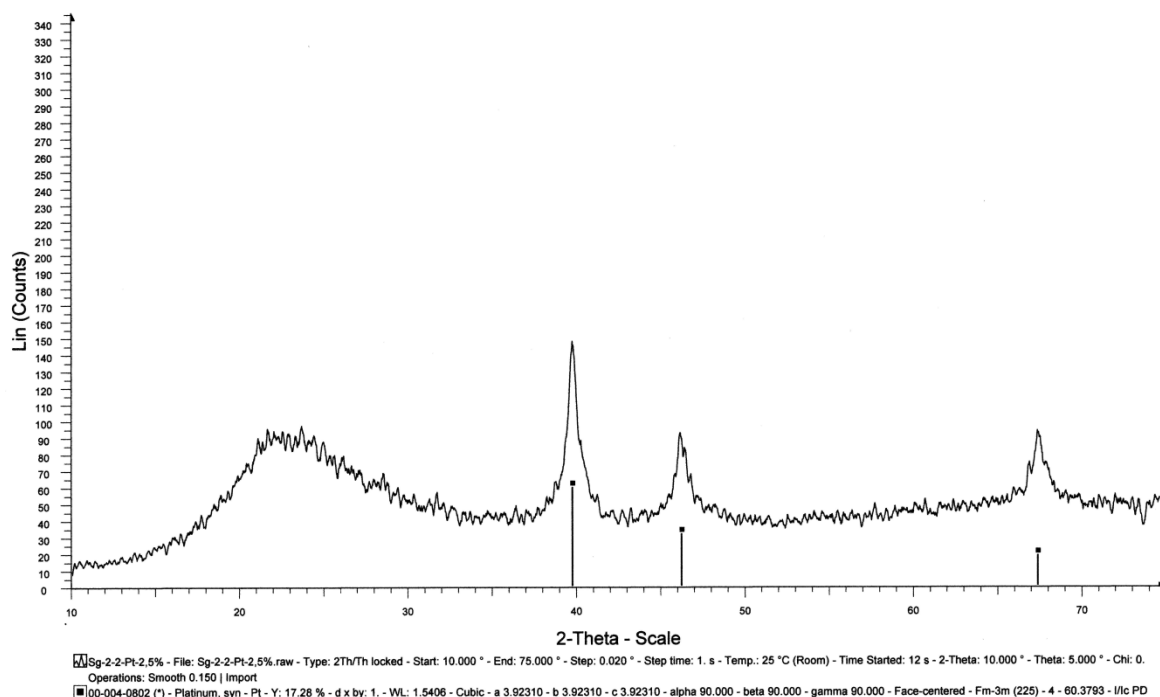


4,8wt%Pt/Lu₂O₃ katalizatora rentgendifraktogramma

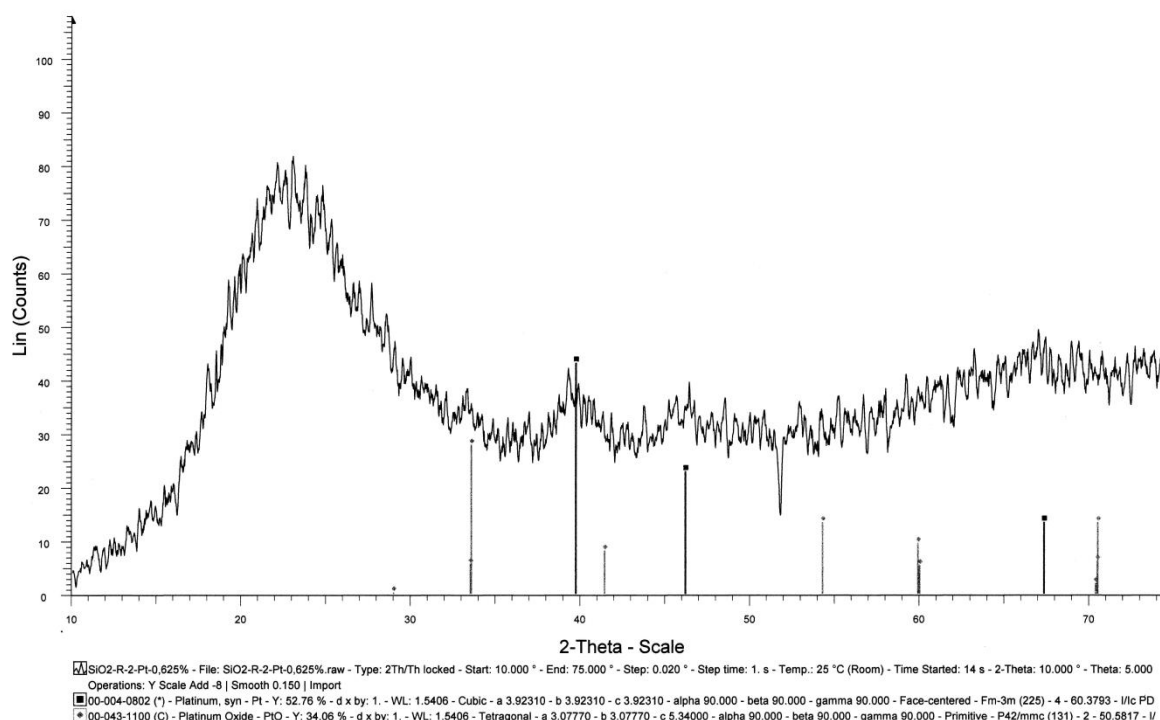


1,2wt%Pt/SG katalizatora rentgendifraktogramma

1. pielikuma turpinājums

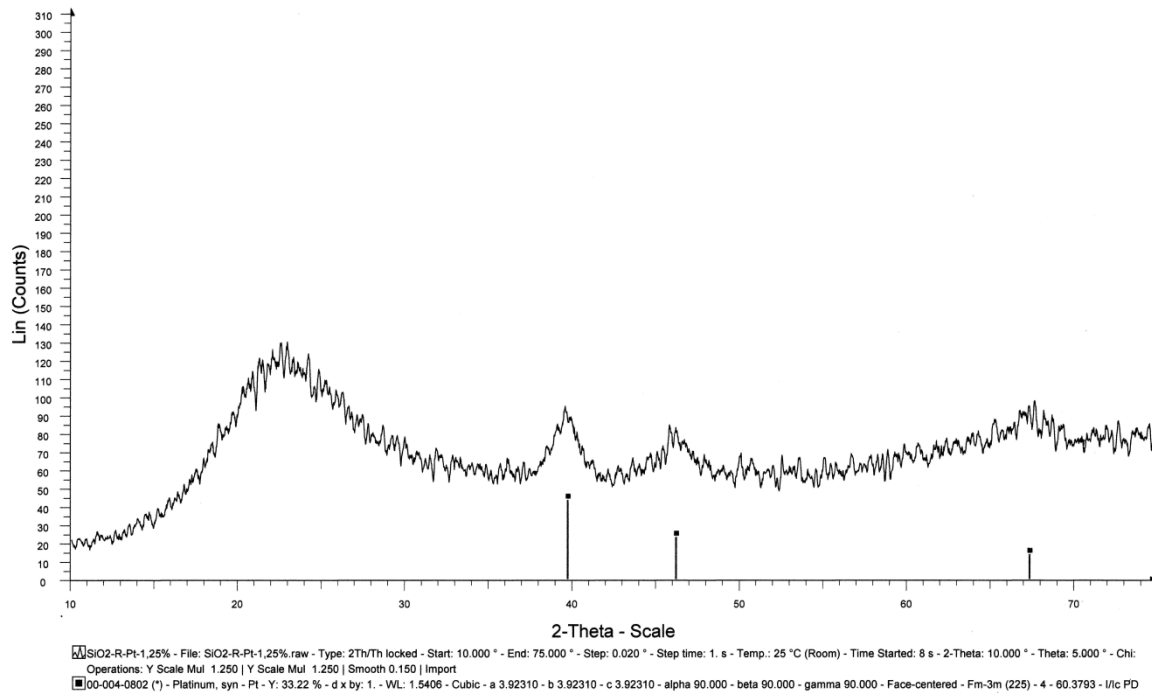


2,4wt%Pt/SG katalizatora rentgendifraktogramma

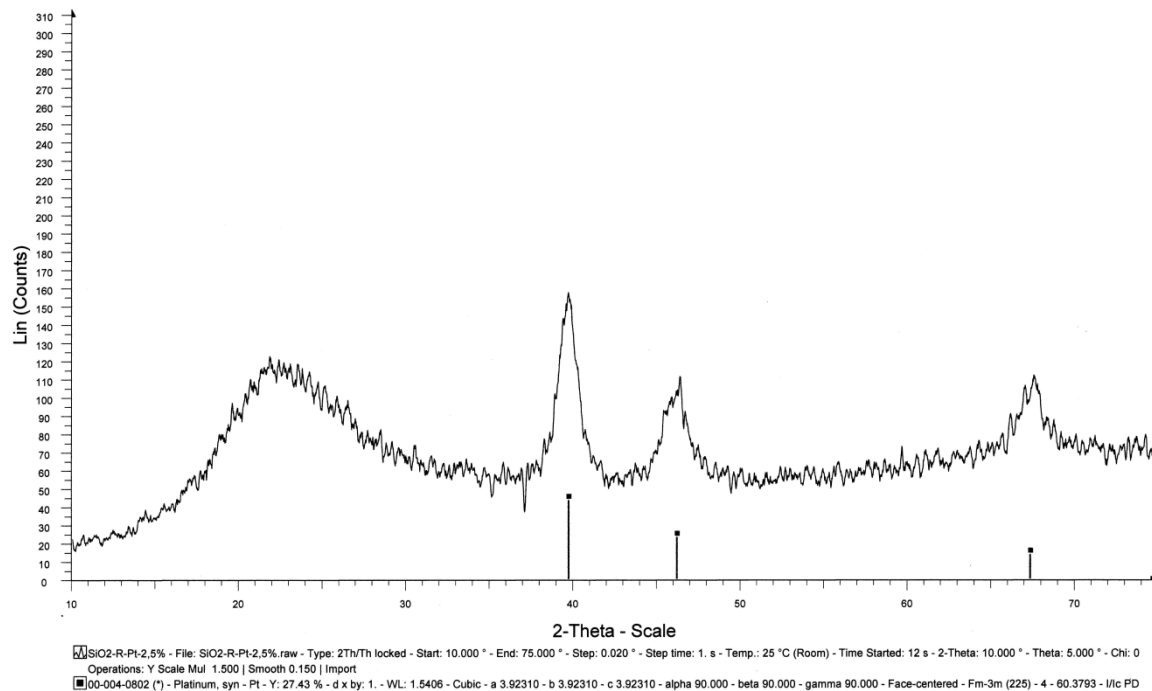


0,6wt%Pt/SiO₂ katalizatora rentgendifraktogramma

1. pielikuma turpinājums

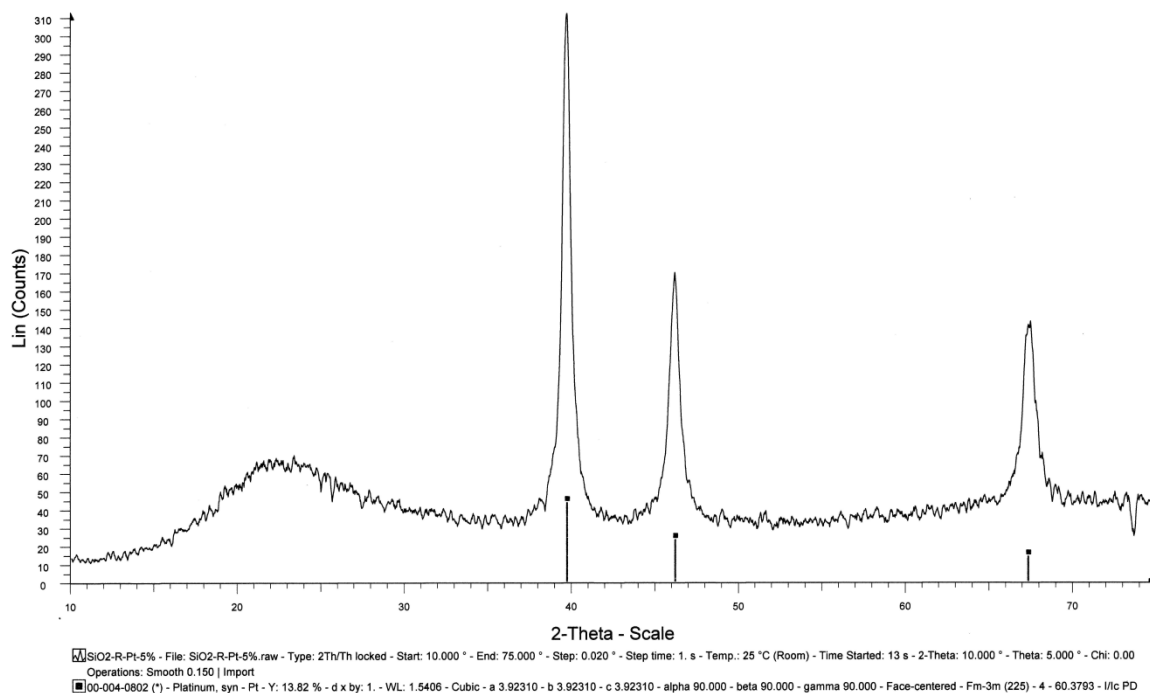


1,2wt%Pt/SiO₂ katalizatora rentgendifraktogramma

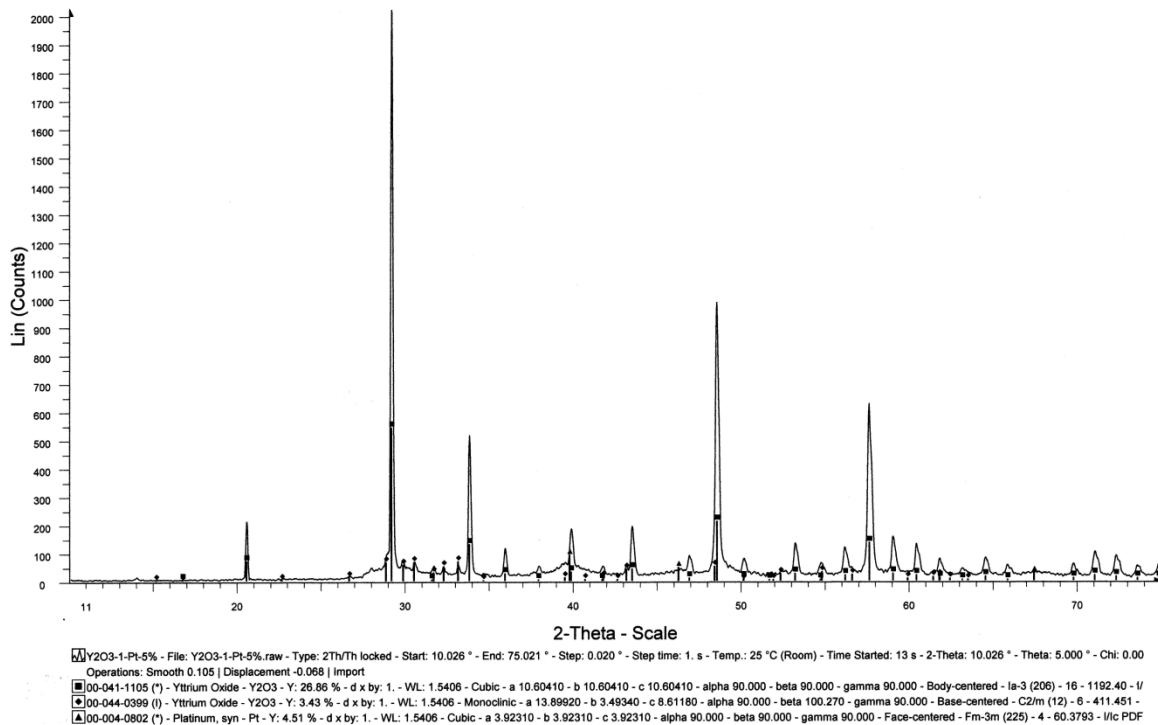


2,4wt%Pt/SiO₂ katalizatora rentgendifraktogramma

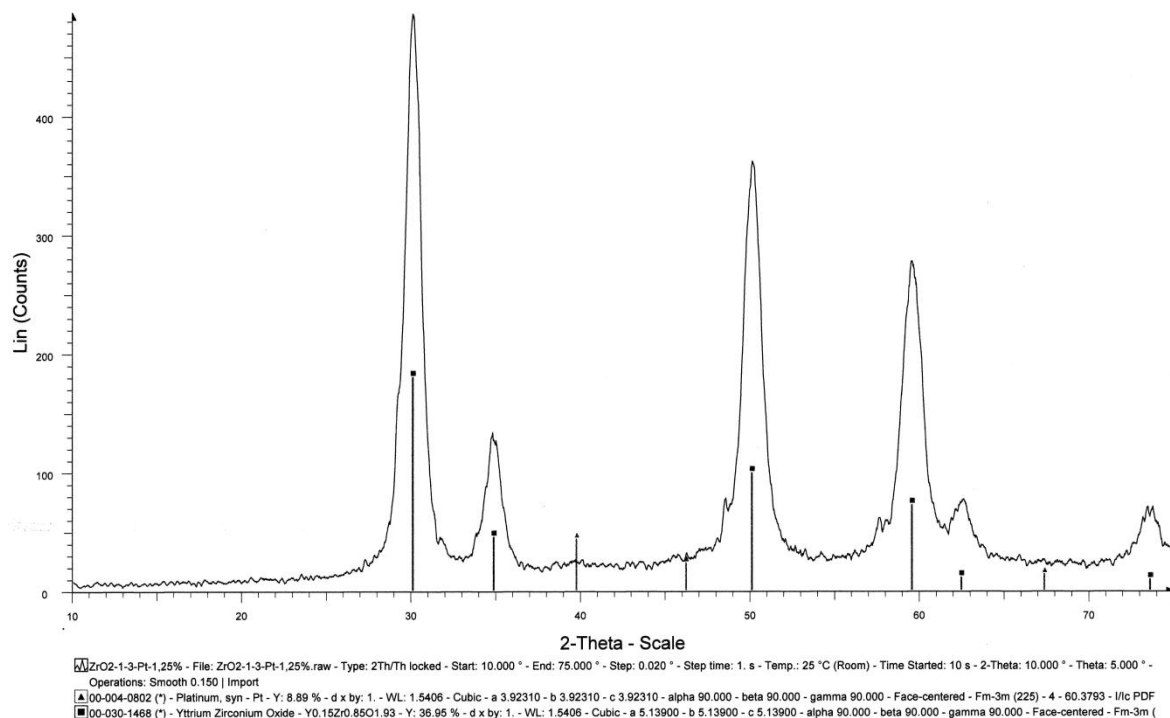
1. pielikuma turpinājums



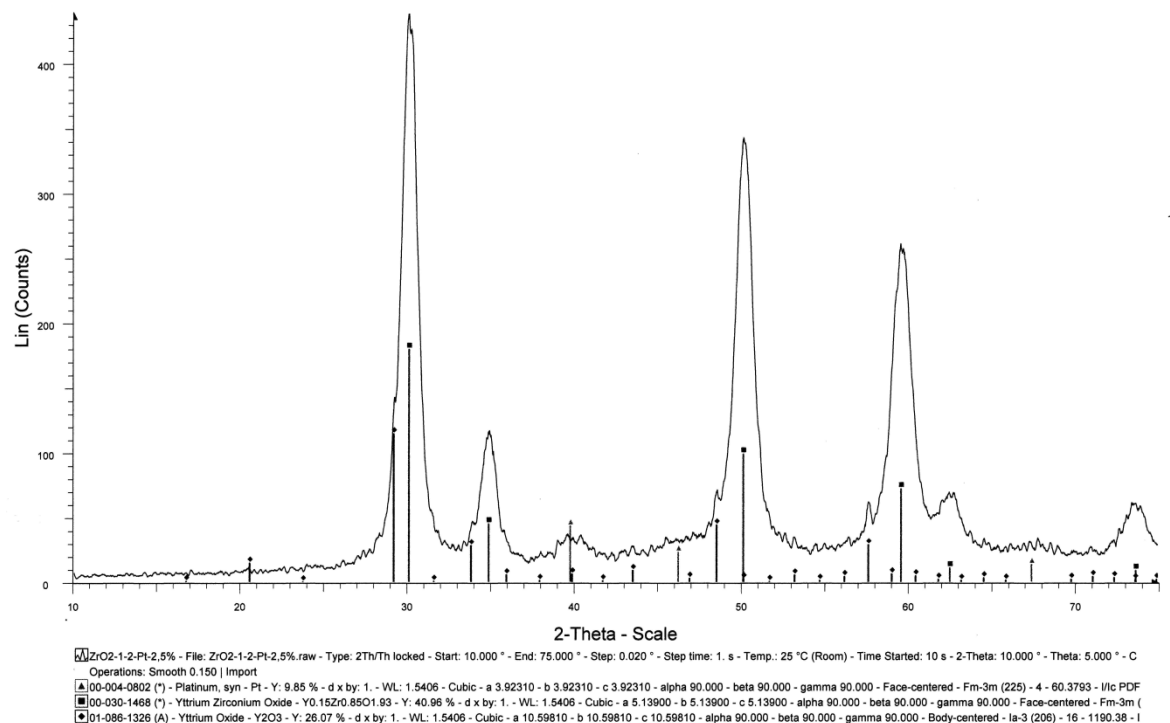
4,8wt%Pt/SiO₂ katalizatora rentgendifraktogramma



4,8wt%Pt/Y₂O₃ katalizatora (pirolīzes temperatūra 300 °C, pirolīzes laiks 5 min) rentgendifraktogramma

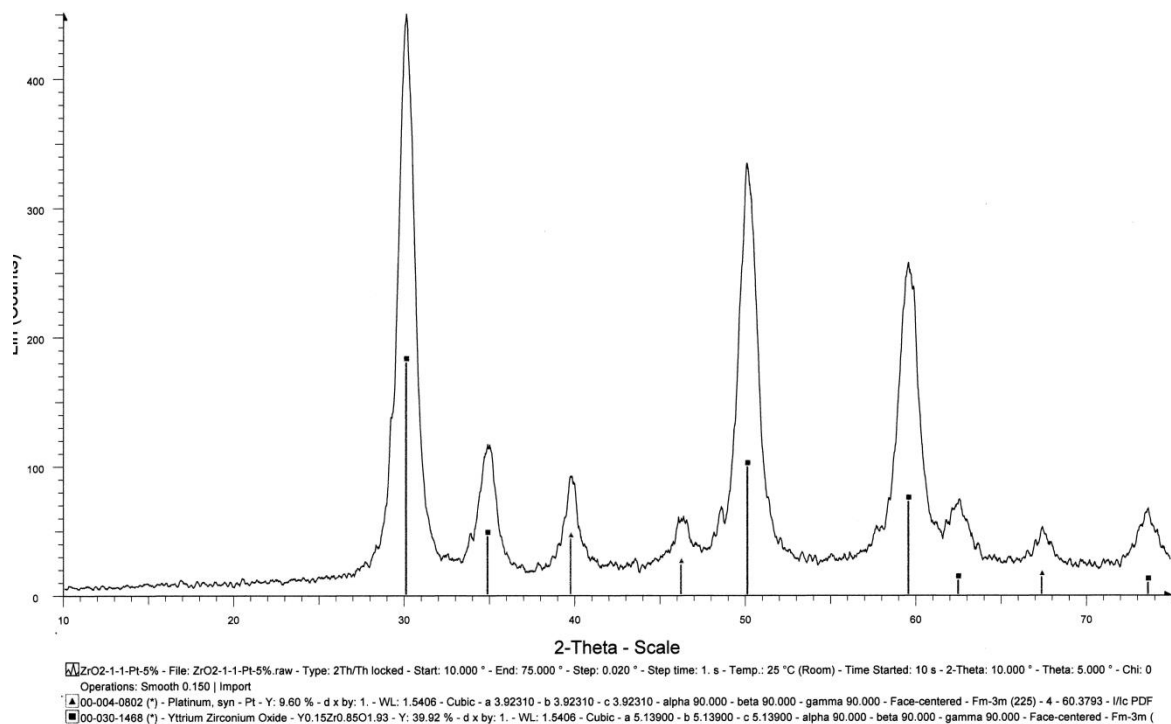


1,2wt%Pt/ZrO₂-Y₂O₃ katalizatora rentgendifraktogramma

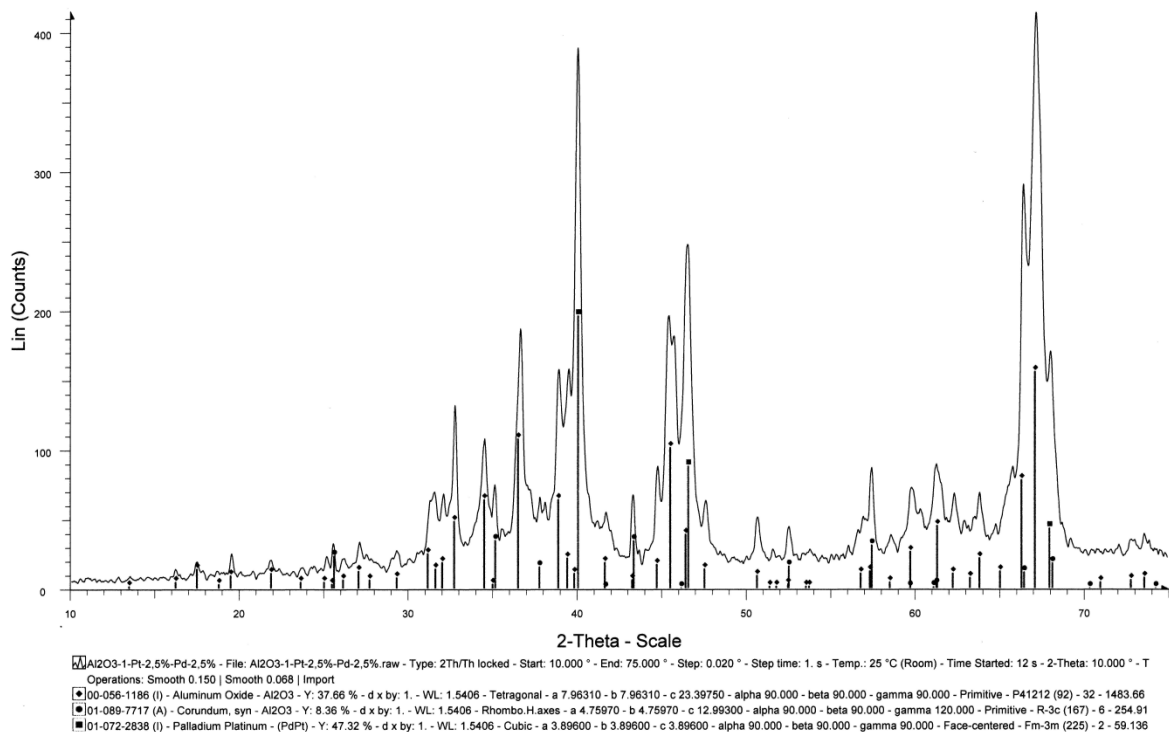


2,4wt%Pt/ZrO₂-Y₂O₃ katalizatora rentgendifraktogramma

1. pielikuma turpinājums

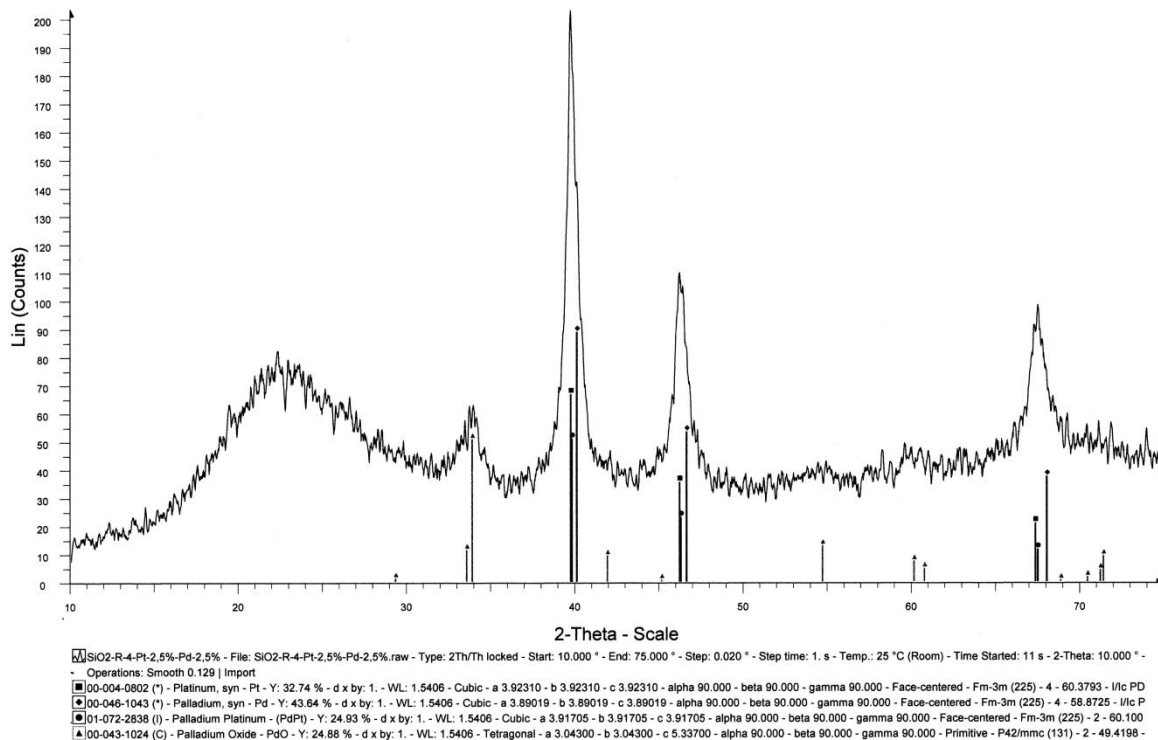


4,8wt%Pt/ZrO₂-Y₂O₃ katalizatora rentgendifraktogramma

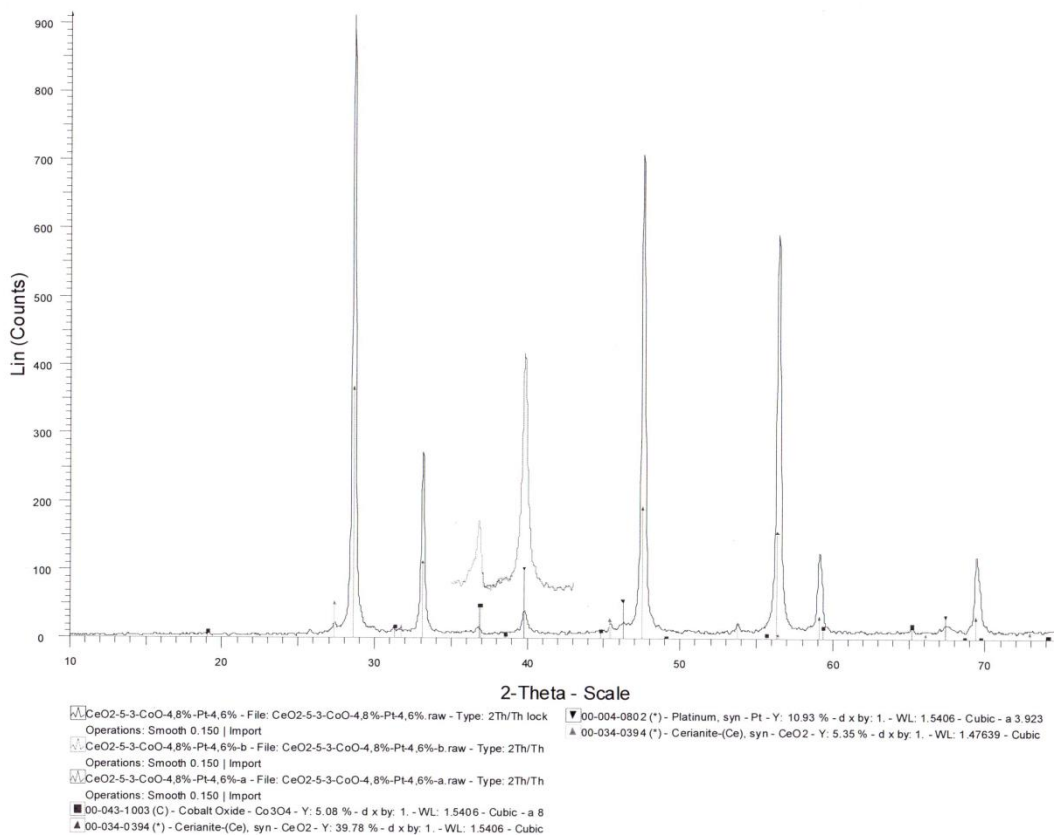


2,4wt%Pt-2,4wt%Pd/α-Al₂O₃(np) katalizatora rentgendifraktogramma

1. pielikuma turpinājums

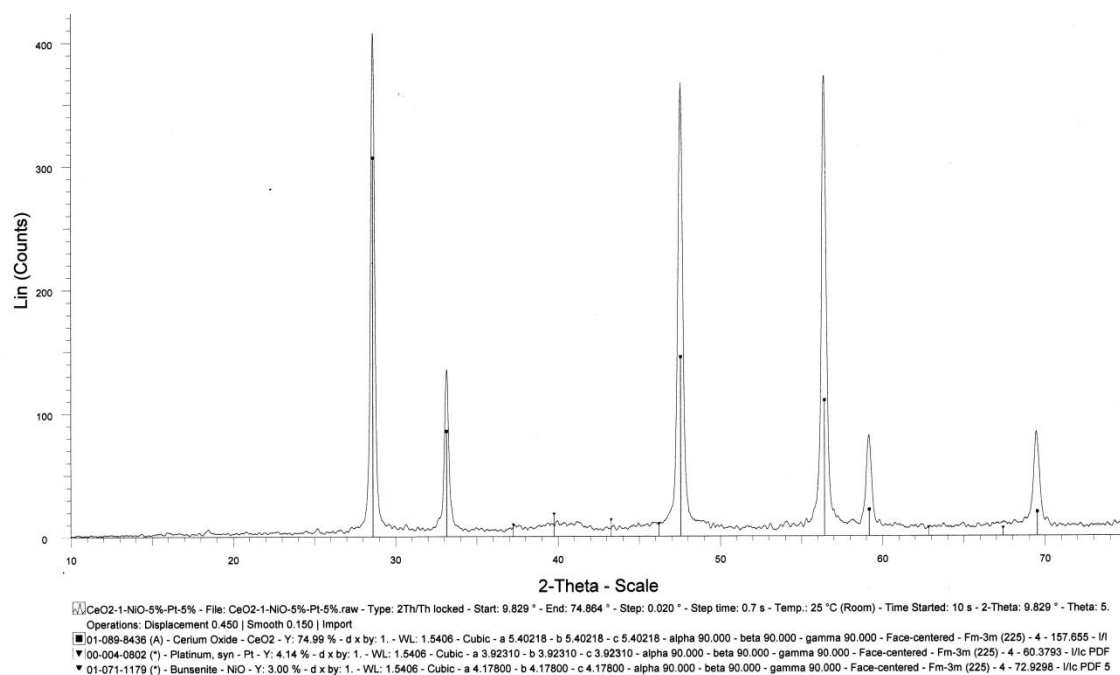


2,4wt%Pt-2,4wt%Pd/SiO₂ katalizatora rentgendifraktogramma



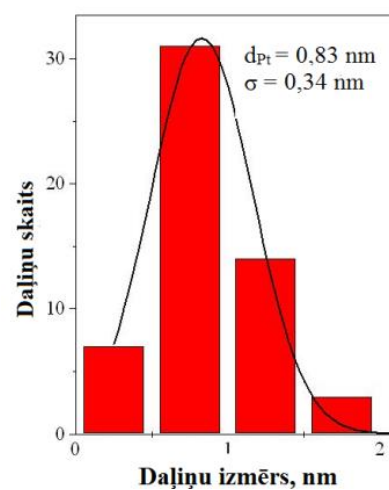
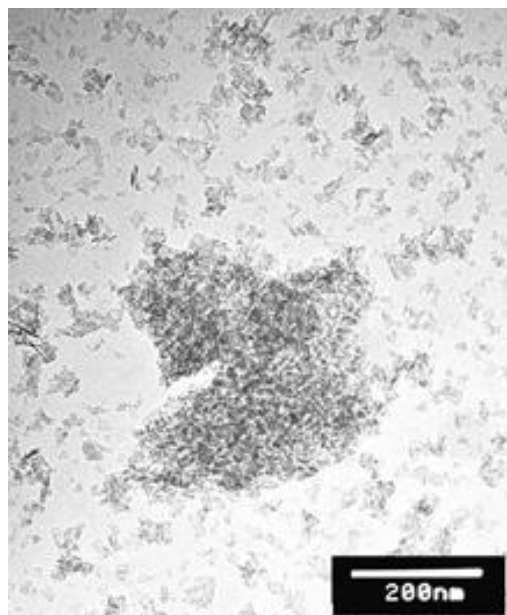
4,6wt%Pt-4,8wt%CoO_x/CeO₂(300) katalizatora rentgendifraktogramma

1. pielikuma turpinājums

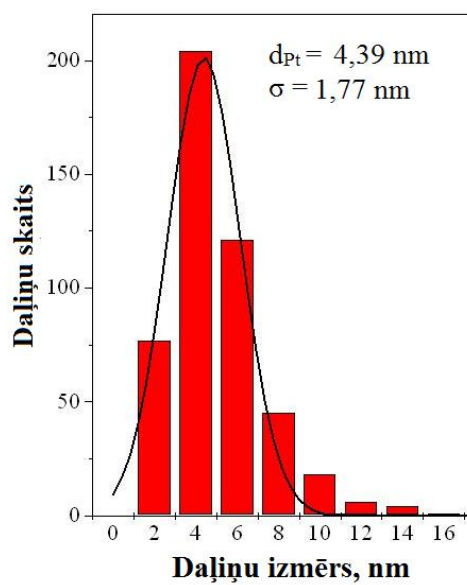
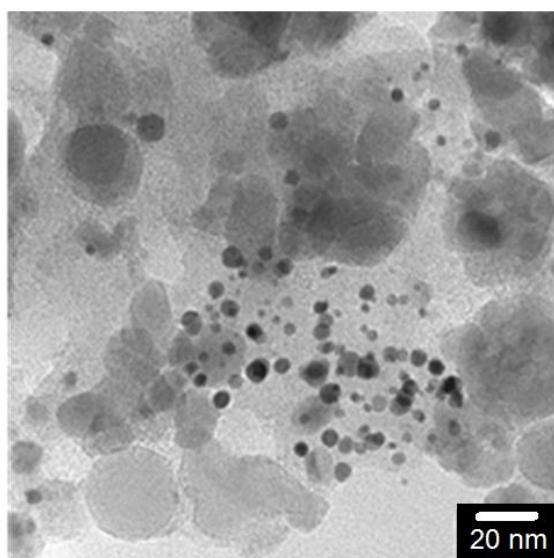


4,6wt%Pt-5,0wt%NiO/CeO₂(300) katalizatora rentgendifraktogramma

Katalizatoru TEM attēli un attiecīgās histogrammas

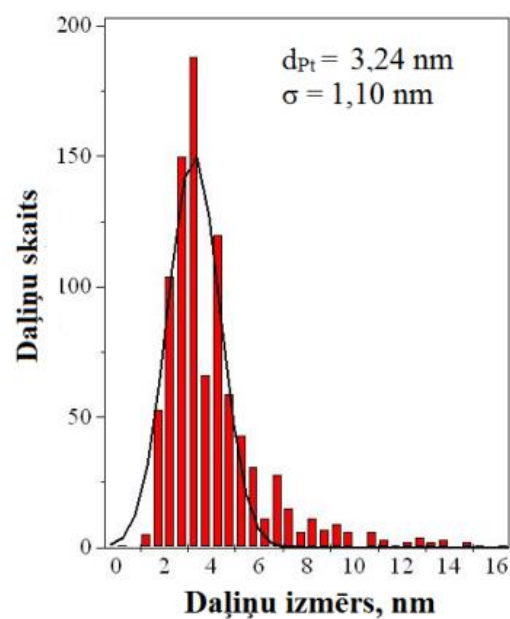
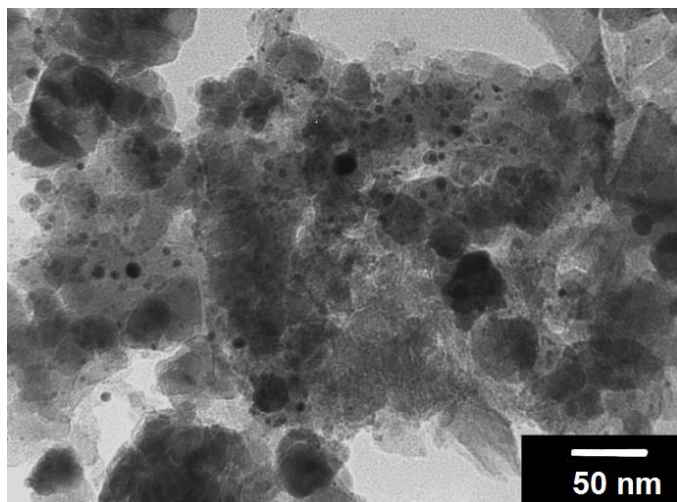


1,2wt%Pt/γ-Al₂O₃ katalizatora TEM attēls un attiecīgā histogramma

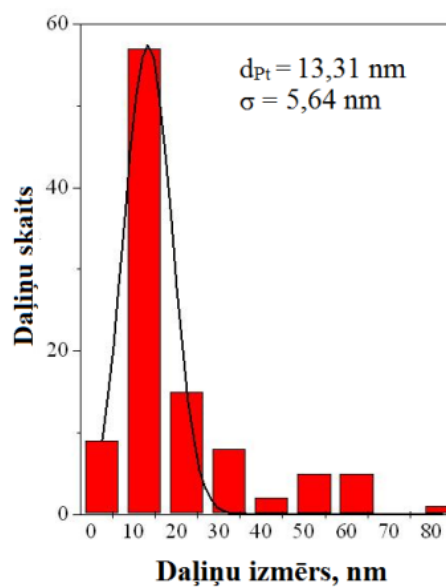
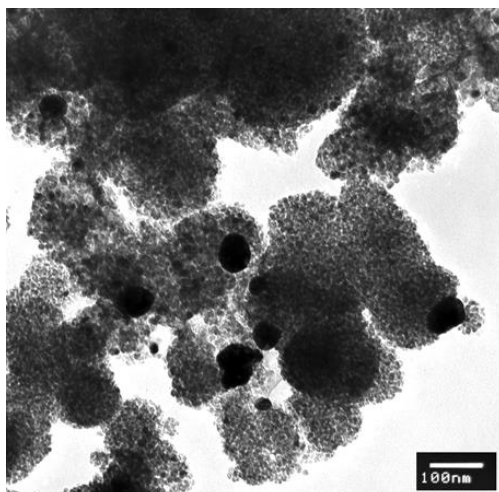


2,4wt%Pt/Fe₃O₄ katalizatora TEM attēls un attiecīgā histogramma

2. pielikuma turpinājums

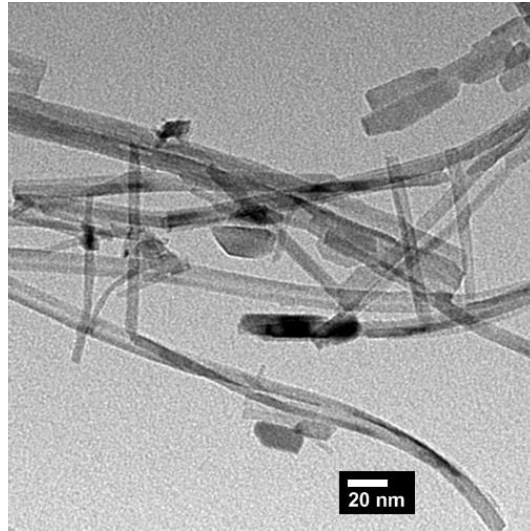


4,8wt%Pt/Fe₃O₄ katalizatora TEM attēls un attiecīgā histogramma

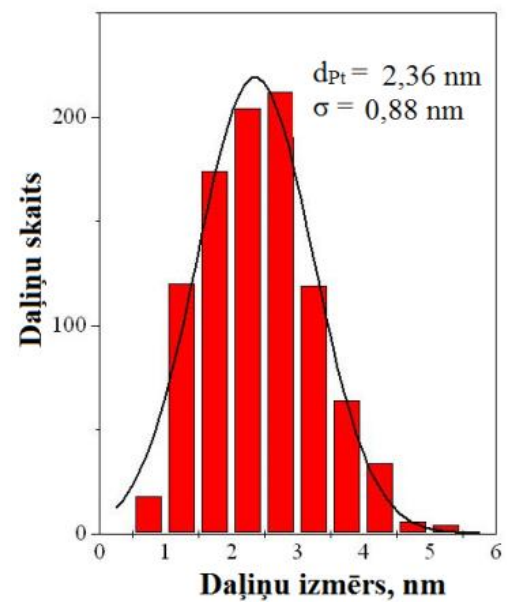
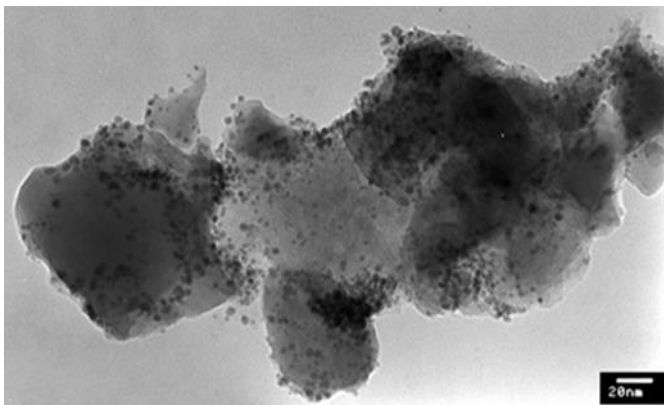


4,8wt%Pt/TiO₂(np) katalizatora TEM attēls un attiecīgā histogramma

2. pielikuma turpinājums

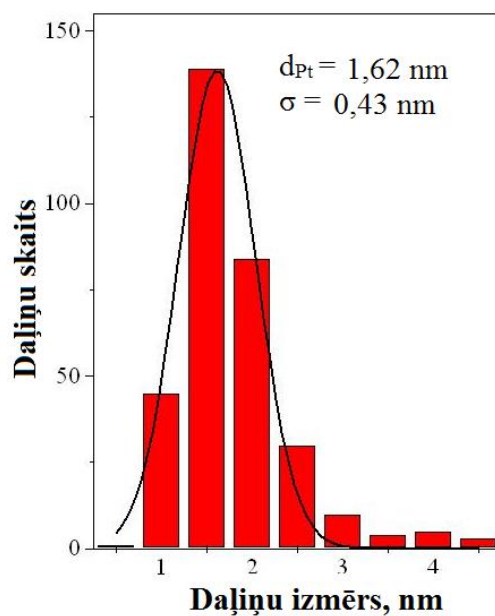
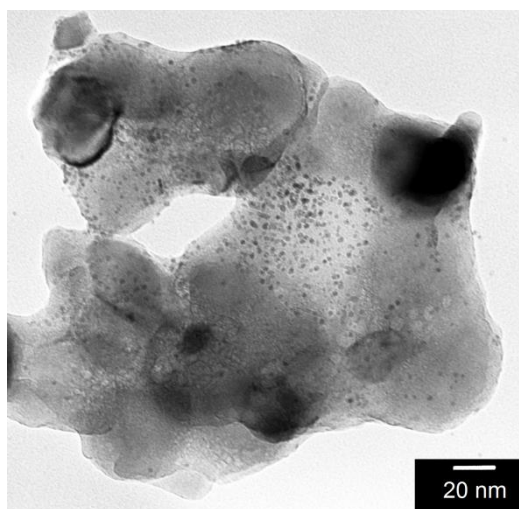


4,8wt%Pt/TiO₂(nš) katalizatora TEM attēls

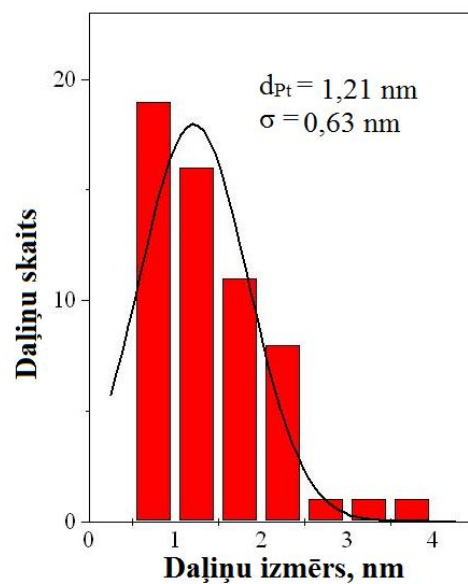
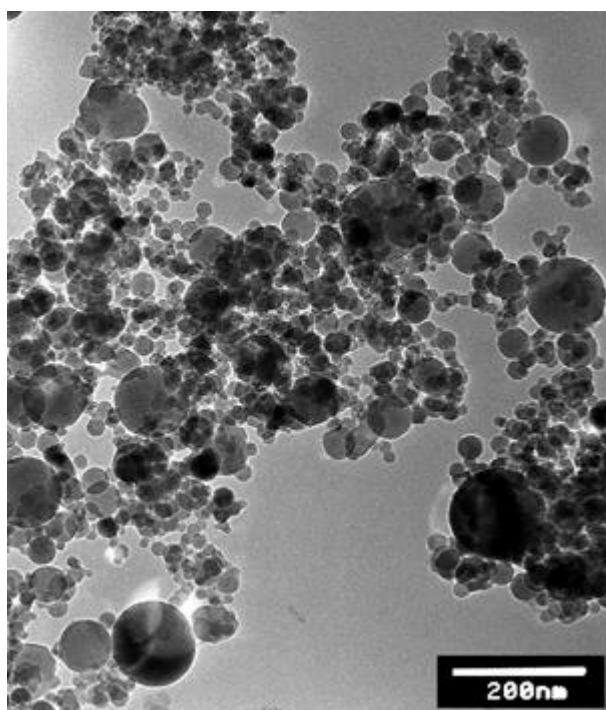


1,2wt%Pt/Y₂O₃ katalizatora (pirolīzes temperatūra 300 °C, pirolīzes laiks 5 min) TEM attēls
un attiecīgā histrogramma

2. pielikuma turpinājums



2,4wt%Pt/Y₂O₃ katalizatora (pirolīzes temperatūra 300 °C, pirolīzes laiks 5 min) TEM attēls un attiecīgā histogramma



1,2wt%Pt-1,2wt%Pd/α-Al₂O₃(np) katalizatora TEM attēls un attiecīgā histogramma

3. pielikums

Glicerīna oksidēšana **Pt/ α -Al₂O₃(np)** katalizatoru klātienē atkarībā no Pt satura katalizatorā (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$;

$c_0(\text{NaOH}) = 1,5 \text{ mol/l}$; $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 300 \text{ mol/mol}$; $P(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$; $60 \text{ }^\circ\text{C}$)

Pt, wt%	Oksidēšanas laiks, h	Glicerīna konversija, %	Produktu iznākumi (P, %) un selektivitātes (S, %)											
			Glicerīnskābe		Tartronskābe		Pienskābe		Glikolskābe		Skābeņskābe		Skudrskābe	
			P	S	P	S	P	S	P	S	P	S	P	S
4,8	2	27	18	68	1	3	5	20	2	7	0	1	0	1
	3	45	29	64	1	3	9	20	4	10	1	1	1	2
	4	57	36	63	2	4	11	20	6	10	1	1	1	2
	5	62	39	62	3	6	13	20	6	9	1	2	1	1
	7	73	39	53	10	14	14	19	7	10	2	3	2	1
2,4	2	30	17	56	1	3	7	23	5	16	0	1	0	1
	3	41	23	56	2	5	9	22	6	15	1	1	0	1
	4	44	24	54	2	4	11	25	6	14	1	1	1	2
	5	47	25	54	4	9	11	23	5	10	1	2	1	2
	7	69	34	49	6	9	17	24	9	14	1	2	2	2
1,2	2	26	18	70	1	2	4	14	3	11	0	1	1	2
	3	38	26	68	2	4	5	14	5	12	0	0	1	2
	4	57	38	66	3	5	7	13	8	14	0	1	1	1
	5	55	33	60	4	6	9	18	8	14	1	1	1	1
	7	69	35	51	12	18	11	16	8	12	1	1	1	2

4. pielikums

Glicerīna oksidēšana **Pt/Lu₂O₃** katalizatoru klātienē atkarībā no Pt satura katalizatorā (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$; $c_0(\text{NaOH}) = 1,5 \text{ mol/l}$; $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 300 \text{ mol/mol}$; $P(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$; $60 \text{ }^\circ\text{C}$)

Pt, wt%	Oksidēšanas laiks, h	Glicerīna konversija, %	Produktu iznākumi (P, %) un selektivitātes (S, %)											
			Glicerīnskābe		Tartronskābe		Pienskābe		Glikolskābe		Skābeņskābe		Skudrskābe	
			P	S	P	S	P	S	P	S	P	S	P	S
4,8	2	31	18	59	1	3	7	22	4	14	0	0	1	3
	3	48	29	60	2	3	12	24	5	11	1	1	1	2
	4	62	36	59	3	5	14	23	5	10	1	2	1	2
	7	66	39	59	6	9	12	18	7	11	1	1	1	2
2,4	2	34	17	51	1	3	10	31	5	14	1	1	1	1
	3	48	24	50	2	3	14	29	7	14	1	2	1	2
	4	59	29	50	3	6	17	29	8	13	1	1	1	1
	7	84	37	44	11	12	24	28	10	12	2	3	1	1

5. pielikums

Glicerīna konversijas un glicerīnskābes selektivitātes maiņa laikā atkarībā no Pt-Pd satura $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{np})$ katalizatorā (oksidēšanas apstākļi:

$$c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}; c_0(\text{NaOH}) = 1,5 \text{ mol/l}; n(\text{glicerīns})/n(\text{Pd-Pt}) = 300 \text{ mol/mol}; P(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}; 60 \text{ }^\circ\text{C})$$

Pt, wt%	Oksidēšana s laiks, h	Glicerīna konversija, %	Produktu iznākumi (P, %) un selektivitātes (S, %)											
			Glicerīnskābe		Tartronskābe		Pienskābe		Glikolskābe		Skābeņskābe		Skudrskābe	
			P	S	P	S	P	S	P	S	P	S	P	S
2,4	2	37	23	61	2	4	10	28	2	5	1	1	1	1
	3	53	33	62	3	6	14	26	2	4	1	2	1	1
	4	74	43	58	9	11	18	24	3	4	2	2	1	1
	5	89	47	52	20	22	14	15	5	5	5	5	0	0
	7	91	37	41	23	26	21	23	5	6	5	5	0	0
1,2	2	50	34	68	3	5	10	20	2	4	1	2	0	1
	3	66	43	65	5	8	13	20	3	4	2	3	0	0
	4	82	51	62	7	9	18	21	5	5	2	3	0	0
	5	90	51	57	12	14	18	20	5	5	3	4	0	0
	7	100	42	42	26	26	20	20	5	5	6	6	0	0
0,6	2	50	35	70	2	4	8	16	2	4	2	4	1	2
	3	69	47	68	5	8	11	16	4	5	2	2	0	1
	4	82	50	61	8	10	17	21	4	5	2	2	1	1
	5	90	49	54	13	14	21	23	5	5	3	3	1	1
	7	97	32	33	36	37	15	15	5	5	9	9	1	1

6. pielikums

Katalizatoru pirolīzes temperatūras ietekme uz glicerīna konversiju un oksidēšanas procesa selektivitāti **Pt/ α -Al₂O₃(np)** katalizatoru klātienē

(oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$; $c_0(\text{NaOH}) = 1,5 \text{ mol/l}$; $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 300 \text{ mol/mol}$; $P(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$; $60 \text{ }^\circ\text{C}$)

Pt, wt%	Pirolīzes temperatūra, °C	Oksidēšanas laiks, h	$d_{kr}(\text{Pt})$, nm	Glicerīna konversija, %	Produktu iznākumi (P, %) un selektivitātes (S, %)											
					Glicerīnskābe		Tartronskābe		Pienskābe		Glikolskābe		Skābeņskābe		Skudrskābe	
					P	S	P	S	P	S	P	S	P	S	P	S
1,2	300	4	-	57	38	66	3	5	7	13	8	14	1	1	1	1
		7		69	35	51	12	18	11	16	8	12	1	2	1	1
	400	4	-	54	14	26	4	8	32	60	0	0	1	2	2	4
		7		54	4	7	14	26	31	57	0	0	3	6	2	4
	500	4	-	53	17	32	4	8	28	52	0	0	1	2	3	6
		7		61	11	18	14	23	30	49	0	0	2	4	4	6
2,4	300	4	15	44	24	54	2	4	11	25	6	14	0	1	1	2
		7		69	34	49	6	9	17	24	10	14	1	2	1	2
	400	4	17	49	12	25	3	7	30	61	0	0	2	3	2	4
		7		56	3	6	15	26	32	57	0	0	3	6	3	5
	500	4	20	48	13	28	3	6	29	60	0	0	1	2	2	4
		7		54	11	20	8	14	31	58	0	0	1	2	3	6

7. pielikums

Katalizatoru pirolīzes temperatūras ietekme uz glicerīna konversiju un oksidēšanas procesa selektivitāti **Pt/Y₂O₃** katalizatoru klātienē

(oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$; $c_0(\text{NaOH}) = 1,5 \text{ mol/l}$; $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 300 \text{ mol/mol}$; $P(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$; $60 \text{ }^\circ\text{C}$)

Pt, wt%	Pirolīzes temperatūra, °C	Oksidēšanas laiks, h	Glicerīna konversija, %	Produktu iznākumi (P, %) un selektivitātes (S, %)											
				Glicerīnskābe		Tartronskābe		Pienskābe		Glikolskābe		Skābeņskābe		Skudrskābe	
				P	S	P	S	P	S	P	S	P	S	P	S
1,2	300	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		7	88	33	38	10	11	37	42	5	6	2	2	1	1
	400	4	86	15	18	9	10	53	62	6	7	2	2	1	1
		7	87	7	8	16	18	54	62	5	6	4	5	1	1
	500	4	86	16	19	8	9	54	63	6	7	2	2	0	0
		7	85	9	10	14	16	53	62	5	6	4	5	1	1
2,4	300	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		7	66	36	54	6	9	18	27	4	6	2	3	1	1
	400	4	55	19	34	4	7	29	52	0	0	1	2	3	5
		7	59	7	12	17	29	29	49	0	0	4	6	2	4
	500	4	66	23	35	3	5	33	50	5	8	1	1	1	1
		7	87	22	25	13	15	42	48	7	8	3	3	1	1

8. pielikums

Glicerīna oksidēšana **4,8wt%Pt/ α -Al₂O₃(np)** katalizatoru, kas iegūti pie katalizatoru pirolīzes temperatūras 300 °C, bet pie atšķirīga katalizatoru pirolīzes laika, klātienē (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$; $c_0(\text{NaOH}) = 1,5 \text{ mol/l}$; $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 300 \text{ mol/mol}$; $P(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$; 60 °C)

Pirolīzes laiks, min	Oksidēšanas laiks, h	Glicerīna konversija, %	Produktu iznākumi (P, %) un selektivitātes (S, %)											
			Glicerīnskābe		Tartronskābe		Pienskābe		Glikolskābe		Skābeņskābe		Skudrskābe	
			P	S	P	S	P	S	P	S	P	S	P	S
5	2	27	18	68	1	3	5	20	2	6	0	1	0	2
	3	45	29	64	1	3	9	20	4	9	1	1	1	2
	4	57	36	63	2	4	11	20	6	10	1	1	1	2
	5	62	39	62	3	6	13	20	6	9	1	2	1	2
	7	73	39	53	10	14	14	19	7	9	2	3	2	2
120	2	24	17	71	1	2	4	18	2	6	0	1	1	2
	3	45	28	63	2	4	10	23	3	7	0	1	1	3
	4	57	36	63	2	5	11	19	5	9	1	1	2	4
	5	72	42	58	5	6	18	25	5	7	1	1	2	3
	7	82	47	57	8	10	17	21	6	8	1	1	3	3

9. pielikums

Glicerīna oksidēšana **4,8wt%Pt/ α -Al₂O₃(np)** katalizatora klātienē atkarībā no attiecības n(glicerīns)/n(Pt) (oksidēšanas apstākļi: c₀(glicerīns) = 0,3 mol/l; c₀(NaOH) = 1,5 mol/l; P(O₂) = 1 atm; 60 °C)

n(glicerīns)/ n(Pt), mol/mol	Oksidēšanas laiks, h	Glicerīna konversija, %	Produktu iznākumi (P, %) un selektivitātes (S, %)											
			Glicerīnskābe		Tartronskābe		Pienskābe		Glikolskābe		Skābeņskābe		Skudrskābe	
			P	S	P	S	P	S	P	S	P	S	P	S
300	2	34	24	71	2	6	5	16	2	5	0	1	1	1
	3	45	28	63	2	4	10	22	4	8	0	1	1	2
	4	61	38	63	4	6	14	23	4	6	1	1	1	1
	5	72	42	58	4	6	18	25	5	7	1	1	2	3
	7	82	48	58	8	10	17	21	6	7	1	1	2	3
500	2	20	13	66	1	3	4	20	2	9	1	1	1	1
	3	28	18	66	1	2	5	19	3	10	0	0	1	3
	4	39	25	65	1	3	7	19	4	11	0	0	1	2
	5	43	28	64	2	5	8	18	4	10	0	0	1	3
	7	57	36	63	3	5	10	18	6	10	1	1	2	3

10. pielikums

Glicerīna oksidēšana **4,8wt%Pt/ α -Al₂O₃(np)** katalizatora klātienē atkarībā no attiecības n(glicerīns)/n(Pt) (oksidēšanas apstākļi: c₀(glicerīns) = 0,3 mol/l; c₀(NaOH) = 0,7 mol/l; P(O₂) = 1 atm; 60 °C)

n(glicerīns)/ n(Pt), mol/mol	Oksidēšanas laiks, h	Glicerīna konversija, %	Produktu iznākumi (P, %) un selektivitātes (S, %)											
			Glicerīnskābe		Tartronskābe		Pienskābe		Glikolskābe		Skābeņskābe		Skudrskābe	
			P	S	P	S	P	S	P	S	P	S	P	S
300	2	55	32	58	5	9	9	17	7	12	1	2	1	2
	4	83	48	58	10	12	13	16	8	10	1	2	2	2
	5	88	51	58	11	12	13	15	11	12	1	2	1	1
	7	91	52	57	11	12	15	17	9	10	1	1	2	3
400	2	50	32	63	2	3	10	19	6	12	1	1	1	2
	4	80	48	60	6	8	14	17	9	11	2	3	1	1
	5	88	50	57	8	9	16	18	11	12	2	3	1	1
	7	89	40	45	17	19	16	18	10	11	5	6	1	1
500	2	41	24	59	1	2	10	24	5	12	0	1	1	2
	4	70	41	58	4	6	14	20	9	13	1	1	2	2
	5	82	47	57	6	7	17	21	10	12	2	2	1	1
	7	92	48	52	11	11	19	21	11	12	3	3	1	1

11. pielikums

$n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt})$ ietekme uz glicerīna konversiju un glicerīnskābes selektivitāti **4,8wt%Pt/TiO₂(np)** katalizatora klātienē (oksidēšanas apstākļi:

$c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$; $c_0(\text{NaOH}) = 1,5 \text{ mol/l}$; $P(\text{O}_2) = 6 \text{ atm}$; $60 \text{ }^\circ\text{C}$)

n(glicerīns)/ n(Pt), mol/mol	Oksidēšanas laiks, h	TOF, h ⁻¹	Glicerīna konversija, %	Produktu iznākumi (P, %) un selektivitātes (S, %)													
				Glicerīnskābe		Tartronskābe		Pienskābe		Glikolskābe		Skābeņskābe		Etiķskābe		Skudrskābe	
				P	S	P	S	P	S	P	S	P	S	P	S	P	S
300	0,75	71	46	35	77	3	6	3	6	3	7	1	2	0	0	1	2
	1,5		67	50	74	4	6	6	9	5	7	1	2	0	0	1	2
	3		85	60	70	5	6	10	12	6	7	3	3	0	0	2	2
	4		95	65	68	5	5	14	15	6	6	3	3	1	1	2	2
1000	0,75	256	19	15	80	1	5	1	4	1	6	0	1	0	1	1	3
	1,5		31	25	81	1	4	2	5	2	6	0	1	0	0	1	3
	3		47	38	81	2	5	3	7	3	6	0	0	0	0	0	1
	4		52	41	79	2	4	4	8	3	5	1	1	0	0	2	3
5000	0,75	532	8	7	84	0	3	0	3	0	5	0	1	0	0	0	4
	1,5		12	10	81	0	4	0	3	1	5	0	1	0	1	1	5
	3		20	16	82	1	3	1	4	1	5	0	1	0	1	1	4
	4		25	20	81	1	4	1	4	2	7	0	1	0	0	1	3

11. pielikuma turpinājums

n(glicerīns)/ n(Pt), mol/mol	Oksidēšanas laiks, h	TOF, h ⁻¹	Glicerīna konversija, %	Produktu iznākumi (P, %) un selektivitātes (S, %)													
				Glicerīnskābe		Tartronskābe		Pienskābe		Glikolskābe		Skābeņskābe		Etiķskābe		Skudrskābe	
				P	S	P	S	P	S	P	S	P	S	P	S	P	S
6000	0,75	801	10	8	75	1	7	0	3	1	10	0	1	0	0	0	4
	1,5		15	11	76	1	7	0	3	1	9	0	1	0	0	1	4
	3		25	20	78	2	8	1	4	2	9	0	0	0	0	0	1
	4		27	21	79	1	4	1	5	2	8	0	1	0	0	1	3
7000	0,75	491	5	4	77	0	5	0	3	0	9	0	0	0	1	0	5
	1,5		9	7	79	0	5	0	3	1	8	0	0	0	1	0	4
	3		17	13	81	0	3	1	4	1	9	0	2	0	0	0	1
	4		20	16	81	1	4	1	3	2	8	0	0	0	0	1	4
10 000	0,75	253	2	1	58	0	13	0	1	0	24	0	2	0	0	0	2
	1,5		4	3	64	0	8	0	3	1	19	0	1	0	0	0	5
	3		5	3	68	1	10	0	2	1	18	0	1	0	0	0	1
	4		6	4	68	0	6	0	3	1	19	0	1	0	0	0	3

12. pielikums

$n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt})$ ietekme uz glicerīna konversiju un glicerīnskābes selektivitāti **4,8wt%Pt/TiO₂(nš)** katalizatora klātienē (oksidēšanas apstākļi:

$c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$; $c_0(\text{NaOH}) = 1,5 \text{ mol/l}$; $P(\text{O}_2) = 6 \text{ atm}$; $60 \text{ }^\circ\text{C}$)

$n(\text{glicerīns})/$ $n(\text{Pt})$, mol/mol	Oksidēšanas laiks, h	TOF, h^{-1}	Glicerīna konversija, %	Produktu iznākumi (P, %) un selektivitātes (S, %)													
				Glicerīnskābe		Tartronskābe		Pienskābe		Glikolskābe		Skābeņskābe		Etiķskābe		Skudrskābe	
				P	S	P	S	P	S	P	S	P	S	P	S	P	S
300	0,75	151	60	43	72	5	8	5	8	4	7	1	2	0	0	2	3
	1,5		76	53	70	6	8	8	11	5	7	2	2	0	0	2	2
	4		100	62	62	7	7	19	19	7	7	3	3	0	0	2	2
1000	0,75	404	30	23	77	2	5	2	5	2	8	0	1	0	1	1	3
	1,5		48	36	76	3	6	3	6	3	7	0	1	0	1	1	3
	4		67	50	74	3	5	7	10	5	7	1	1	0	0	2	3
5000	0,75	1519	23	18	79	1	4	1	3	2	10	0	0	0	0	1	4
	1,5		37	29	79	1	4	2	5	3	8	0	0	0	0	1	4
	4		55	43	78	2	4	4	7	4	7	0	0	0	0	2	4
6000	0,75	1181	15	12	80	1	4	0	3	1	9	0	0	0	0	1	4
	1,5		28	22	79	1	4	1	4	3	9	0	0	0	0	1	4
	4		50	38	76	3	5	3	6	4	8	1	1	0	0	2	4

12. pielikuma turpinājums

n(glicerīns)/ n(Pt), mol/mol	Oksidēšanas laiks, h	TOF, h ⁻¹	Glicerīna konversija, %	Produktu iznākumi (P, %) un selektivitātes (S, %)													
				Glicerīnskābe		Tartronskābe		Pienskābe		Glikolskābe		Skābeņskābe		Etiķskābe		Skudrskābe	
				P	S	P	S	P	S	P	S	P	S	P	S	P	S
7000	0,75	676	7	5	74	0	5	0	2	1	12	0	0	0	2	0	5
	1,5		15	11	77	1	4	0	3	2	10	0	1	0	1	1	4
	4		44	35	80	2	4	2	5	3	7	0	0	0	0	2	4
10 000	0,75	75	1	1	63	0	13	0	2	0	15	0	2	0	0	0	5
	1,5		2	1	65	0	11	0	2	0	19	0	1	0	0	0	2
	4		5	3	69	0	6	0	2	1	18	0	1	0	0	0	4

13. pielikums

Glicerīna oksidēšanas kinētika **1,2wt%Pt-1,2wt%Pd/ α -Al₂O₃(np)** katalizatora klātienē atkarībā no n(glicerīns)/n(Pt-Pd) (oksidēšanas apstākļi:

$$c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}; c_0(\text{NaOH}) = 0,7 \text{ mol/l}; P(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}, 60 \text{ }^\circ\text{C})$$

n(glicerīns) /n(Pt-Pd), mol/mol	Oksidēšanas laiks, h	Glicerīna konversija, %	Produktu iznākumi (P, %) un selektivitātes (S, %)											
			Glicerīnskābe		Tartronskābe		Pienskābe		Glikolskābe		Skābeņskābe		Skudrskābe	
			P	S	P	S	P	S	P	S	P	S	P	S
300	2	69	50	72	3	4	10	15	5	7	1	1	1	1
	4	96	62	65	11	11	13	14	6	6	4	4	0	0
	5	96	58	60	15	16	12	13	6	6	5	5	0	0
	7	97	46	47	24	25	13	13	6	6	9	9	0	0
400	2	10	8	76	0	3	1	11	0	0	0	0	1	10
	4	20	15	76	1	3	2	12	0	2	0	0	1	7
	5	24	18	75	1	3	2	10	0	2	0	2	2	8
	7	31	23	75	1	2	3	10	1	2	1	2	3	9
500	2	25	20	79	1	4	3	12	0	1	1	2	1	2
	4	54	42	77	2	4	6	11	2	3	1	1	2	4
	5	69	50	72	4	6	7	10	3	4	1	2	4	6
	7	91	62	68	8	9	9	10	4	4	2	2	6	7

14. pielikums

n(glicerīns)/n(Pt) ietekme uz **4,8wt%Pt-5,0wt%NiO/CeO₂(300)** katalizatora TOF vērtībām, glicerīna konversiju un selektivitāti (oksidēšanas apstākļi: c₀(glicerīns) = 0,3 mol/l; c₀(NaOH) = 1,5 mol/l; P(O₂) = 6 atm; 60 °C)

n(glicerīns)/ n(Pt), mol/mol	Oksidēšanas laiks, h	TOF, h ⁻¹	Glicerīna konversija, %	Produktu iznākumi (P, %) un selektivitātes (S, %)											
				Glicerīnskābe		Tartronskābe		Pienskābe		Glikolskābe		Skābeņskābe		Skudrskābe	
				P	S	P	S	P	S	P	S	P	S	P	S
300	0,75	237	59	45	77	4	6	2	4	5	8	1	2	2	3
	1,5		90	64	71	11	12	4	4	6	7	4	4	2	2
	3		100	62	62	21	21	3	3	5	5	7	7	2	2
	4		100	52	52	26	26	4	4	7	7	10	10	1	1
1000	0,75	251	19	15	78	1	4	1	4	2	10	0	1	1	3
	1,5		35	27	77	2	5	1	4	3	9	1	2	1	3
	3		65	49	75	5	7	3	4	5	8	2	3	2	3
	4		80	59	74	8	10	2	2	5	6	3	4	3	4
3000	0,75	230	6	4	74	0	3	0	5	1	14	0	1	0	3
	1,5		12	9	74	0	3	1	5	1	11	0	3	0	4
	3		26	20	76	1	4	1	4	2	9	1	3	1	4
	4		32	25	78	2	5	1	3	3	8	1	3	1	3
5000	0,75	238	3	2	69	0	3	0	4	0	14	0	4	0	6
	1,5		7	5	72	0	2	0	6	1	12	0	3	0	5
	3		14	11	77	0	3	1	4	1	9	0	2	1	5
	4		19	15	78	1	4	1	3	2	9	0	2	1	4

15. pielikums

$n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt})$ ietekme uz **4,8wt%Pt-5,0wt%NiO/CeO₂(700)** katalizatora TOF vērtībām, glicerīna konversiju un selektivitāti (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$; $c_0(\text{NaOH}) = 1,5 \text{ mol/l}$; $P(\text{O}_2) = 6 \text{ atm}$; $60 \text{ }^\circ\text{C}$)

$n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt})$, mol/mol	Oksidēšanas laiks, h	TOF, h^{-1}	Glicerīna konversija, %	Produktu iznākumi (P, %) un selektivitātes (S, %)											
				Glicerīnskābe		Tartronskābe		Pienskābe		Glikolskābe		Skābeņskābe		Skudrskābe	
				P	S	P	S	P	S	P	S	P	S	P	S
300	0,75	190	47	35	75	3	6	2	4	4	8	1	3	2	4
	1,5		69	52	76	7	10	1	2	3	5	3	4	2	3
	3		100	58	58	22	22	3	3	7	7	9	9	1	1
	4		100	50	50	27	27	3	3	7	7	12	12	1	1
1000	0,75	224	17	13	76	1	4	1	5	2	10	0	2	1	3
	1,5		30	23	76	2	5	2	5	2	8	1	3	1	3
	3		54	41	75	4	7	2	4	4	8	2	3	2	3
	4		65	49	75	6	9	3	4	5	7	1	2	2	3
3000	0,75	177	4	3	65	0	3	0	7	1	14	0	4	0	7
	1,5		7	5	72	0	3	0	4	1	11	0	2	0	4
	3		13	10	74	1	4	1	4	1	10	0	3	1	5
	4		16	12	75	1	4	1	4	2	10	0	2	1	5
5000	0,75		3	2	58	0	2	0	6	1	21	0	1	0	6
	1,5	222	6	4	66	0	2	0	5	1	18	0	2	0	7
	3		12	9	72	0	3	1	5	2	14	0	1	1	5
	4		16	12	74	0	3	0	3	2	13	0	2	1	5

16. pielikums

NaOH sākuma koncentrācijas ietekme uz glicerīna konversiju un glicerīnskābes selektivitāti, oksidējot glicerīnu

4,8wt%Pt/ α -Al₂O₃(np), 2,4wt%Pt/Lu₂O₃ un 1,2wt%Pt-1,2wt%Pd/ α -Al₂O₃(np) katalizatoru klātienē (oksidēšanas apstākļi:

$c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$; $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 300 \text{ mol/mol}$; $P(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$; $60 \text{ }^\circ\text{C}$)

Katalizators	$c_0(\text{NaOH})$, mol/l	Oksidēšanas laiks, h	Glicerīna konversija, %	Produktu iznākumi (P, %) un selektivitātes (S, %)											
				Glicerīnskābe		Tartronskābe		Pienskābe		Glikolskābe		Skābeņskābe		Skudrskābe	
				P	S	P	S	P	S	P	S	P	S	P	S
4,8wt%Pt/ α -Al ₂ O ₃ (np)	1,5	2	24	14	58	1	4	5	21	3	13	0	1	1	3
		3	55	37	57	2	4	11	20	7	13	2	4	2	3
		4	64	31	58	3	5	13	20	7	11	2	3	2	3
		5	72	43	58	5	6	17	24	5	7	1	1	2	3
		7	82	50	59	8	10	17	21	6	7	1	1	2	2
	0,7	2	32	25	58	1	4	6	19	5	16	1	3	0	1
		3	72	43	58	4	5	15	21	9	13	1	1	1	2
		4	83	50	58	10	13	14	16	8	10	1	1	1	1
		5	86	46	58	11	12	16	19	8	9	1	1	1	1
		7	92	54	57	11	12	16	18	9	10	2	2	2	2

16. pielikuma turpinājums

Katalizators	$c_0(\text{NaOH})$, mol/l	Oksidēšanas laiks, h	Glicerīna konversija, %	Produktu iznākumi (P, %) un selektivitātes (S, %)											
				Glicerīnskābe		Tartronskābe		Pienskābe		Glikolskābe		Skābeņskābe		Skudrskābe	
				P	S	P	S	P	S	P	S	P	S	P	S
2,4wt%Pt/ Lu_2O_3	1,5	2	34	18	51	1	3	10	31	4	13	0	2	0	1
		4	59	30	50	3	5	18	30	6	10	2	3	1	1
		7	84	37	44	11	13	24	28	9	11	2	2	2	2
	0,7	2	56	32	56	2	3	12	22	10	17	1	1	0	0
		4	80	43	54	6	8	17	21	12	15	2	3	0	0
		7	86	36	42	15	18	18	20	13	15	5	6	0	0
1,2wt%Pt- 1,2wt%Pd/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{np})$	1,5	2	50	34	68	3	5	10	20	2	4	1	2	0	2
		4	82	51	62	7	9	18	21	5	5	2	3	0	4
		5	85	49	57	12	14	17	20	5	5	3	4	0	5
		7	100	42	42	26	26	20	20	5	5	6	6	0	7
	0,7	2	69	50	72	4	5	10	15	4	6	2	2	1	2
		4	96	62	65	11	11	13	14	6	6	4	4	0	4
		5	97	58	60	15	16	13	13	6	6	5	5	0	5
		7	97	46	47	24	25	13	13	6	6	9	9	1	7

17. pielikums

Skābekļa spiediena ietekme uz glicerīna oksidēšanas kinētiku **4,8wt%Pt/ α -Al₂O₃(np)** katalizatora klātienē (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$; $c_0(\text{NaOH}) = 0,7 \text{ mol/l}$; $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 500 \text{ mol/mol}$; $60 \text{ }^\circ\text{C}$)

P(O ₂), atm	Oksidēšanas laiks, h	Glicerīna konversija, %	Produktu iznākumi (P, %) un selektivitātes (S, %)													
			Glicerīnskābe		Tartronskābe		Pienskābe		Glikolskābe		Skābeņskābe		Skudrskābe		Glioksālskābe	
			P	S	P	S	P	S	P	S	P	S	P	S	P	S
0,2	1	6	4	61	0	0	2	35	0	4	0	0	0	0	0	0
	2	15	9	60	0	0	5	34	1	6	0	0	0	0	0	0
	4	23	13	58	0	0	8	33	2	9	0	0	0	0	0	0
	7	44	24	55	0	0	13	29	4	10	0	0	0	0	3	6
1	1	25	16	62	0	1	6	23	3	11	0	1	1	2	0	0
	2	41	24	59	1	2	10	24	5	12	0	1	1	2	0	0
	4	82	47	57	5	7	18	21	10	12	2	2	1	1	0	0
	7	92	48	52	11	12	19	21	11	12	3	3	1	1	0	0
3	1	56	38	67	4	8	7	12	7	13	0	1	0	0	0	0
	2	79	51	64	10	12	8	10	8	10	3	3	0	0	0	0
	4	84	51	60	14	16	9	11	8	10	3	3	0	0	0	0
	7	85	43	50	20	23	8	10	7	9	6	7	0	0	1	2

18. pielikums

Skābekļa spiediena ietekme uz glicerīna oksidēšanas kinētiku **4,8wt%Pt/TiO₂(np)** un **4,8wt%Pt/TiO₂(nš)** katalizatora klātienē, ja

$n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 300 \text{ mol/mol}$ (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$; $c_0(\text{NaOH}) = 0,7 \text{ mol/l}$; $60 \text{ }^\circ\text{C}$)

Katalizators	P(O ₂), atm	Oksidēšanas laiks, min	TOF, h ⁻¹	Glicerīna konv., mol%	Produktu iznākumi (P, mol%) un selektivitātes (S, mol%)											
					Glicerīnskābe		Tartronskābe		Pienskābe		Glikolskābe		Skābeņskābe		Skudrskābe	
					P	S	P	S	P	S	P	S	P	S	P	S
4,8wt%Pt/ TiO ₂ (np)	1	1		25	15	60	1	5	6	24	2	8	0	1	1	2
		2		36	22	60	2	6	8	23	3	9	0	1	0	1
		4		64	38	59	4	6	15	24	5	8	1	1	1	2
		7		94	55	59	10	11	18	19	8	9	1	1	1	1
	6	0,75	71	46	35	77	3	6	3	6	3	7	1	2	1	2
		1,5		67	50	74	5	8	4	6	5	7	2	3	1	2
		4		95	65	68	14	15	5	5	7	7	3	3	2	2
4,8wt%Pt/ TiO ₂ (nš)	1	1		20	10	49	0	2	8	39	1	7	0	1	0	2
		2		35	18	52	1	3	12	35	2	7	0	1	1	2
		4		64	34	53	4	6	19	30	5	8	1	1	1	2
		5		85	43	51	8	9	24	28	7	8	2	2	2	2
		7		95	43	45	14	15	27	28	8	8	2	2	2	2
	6	0,75	151	60	43	72	5	8	5	8	4	7	1	2	2	3
		1,5		76	53	70	8	11	6	8	5	7	2	2	2	2
		4		100	62	62	19	19	7	7	7	7	3	3	2	2

19. pielikums

Skābekļa spiediena ietekme uz glicerīna oksidēšanas kinētiku **4,8wt%Pt/TiO₂(np)** katalizatora klātienē, ja $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 6000 \text{ mol/mol}$

(oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$; $c_0(\text{NaOH}) = 0,7 \text{ mol/l}$; $60 \text{ }^\circ\text{C}$)

P(O ₂), atm	Oksidēšanas laiks, h	TOF, h ⁻¹	Glicerīna konversija, %	Produktu iznākumi (P, %) un selektivitātes (S, %)													
				Glicerīnskābe		Tartronskābe		Pienskābe		Glikolskābe		Skābeņskābe		Etiķskābe		Skudrskābe	
				P	S	P	S	P	S	P	S	P	S	P	S	P	S
3	0,75	784	10	8	75	0	2	1	5	1	8	0	1	0	3	1	6
	1,5		15	11	74	0	3	1	7	1	9	0	1	0	2	1	4
	3		23	17	75	1	3	2	7	2	9	0	1	0	1	1	4
	4		31	23	74	1	4	2	7	3	9	0	1	0	1	1	4
6	0,75	801	10	8	75	0	3	1	7	1	10	0	1	0	0	0	4
	1,5		15	11	76	0	3	1	7	1	9	0	1	0	0	1	4
	3		23	18	77	1	4	1	6	2	9	0	1	0	0	1	3
	4		27	21	79	1	5	1	4	2	8	0	1	0	0	1	3
9	0,75	712	9	7	74	0	2	0	3	1	9	0	0	1	6	1	6
	1,5		13	10	80	0	3	1	4	1	8	0	1	0	0	1	4
	3		23	19	82	1	3	1	3	2	8	0	1	0	0	1	3
	4		25	20	80	1	4	1	3	2	7	0	1	0	1	1	4

20. pielikums

Skābekļa spiediena ietekme uz glicerīna oksidēšanas kinētiku **4,8wt%Pt/TiO₂(nš)** katalizatora klātienē, ja $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 6000 \text{ mol/mol}$

(oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$; $c_0(\text{NaOH}) = 0,7 \text{ mol/l}$; $60 \text{ }^\circ\text{C}$)

P(O ₂), atm	Oksidēšanas laiks, h	TOF, h ⁻¹	Glicerīna konversija, %	Produktu iznākumi (P, %) un selektivitātes (S, %)													
				Glicerīnskābe		Tartronskābe		Pienskābe		Glikolskābe		Skābeņskābe		Etiķskābe		Skudrskābe	
				P	S	P	S	P	S	P	S	P	S	P	S	P	S
3	0,75	250	2	1	48	0	0	1	37	0	10	0	0	0	5	0	0
	1,5		4	2	47	0	0	1	31	0	9	0	0	0	6	0	7
	3		10	6	57	0	2	2	24	1	11	0	0	0	1	1	5
	4		17	10	57	0	2	4	21	2	11	0	1	1	3	1	5
6	0,75	1181	15	12	80	0	3	1	4	1	9	0	0	0	0	1	4
	1,5		28	22	79	1	4	1	4	3	9	0	0	0	0	1	4
	3		45	35	78	2	5	2	5	4	8	0	0	0	0	2	4
	4		50	38	76	3	6	3	5	4	8	1	1	0	0	2	4
9	0,75	1319	16	13	81	0	3	0	3	1	8	0	0	0	1	1	4
	1,5		26	21	79	1	4	1	5	2	8	0	0	0	0	1	4
	3		35	28	79	2	5	1	3	2	7	0	1	0	1	1	4
	4		40	32	81	2	5	1	3	2	6	0	1	0	0	2	4

21. pielikums

Skābekļa spiediena ietekme uz glicerīna oksidēšanas kinētiku **2,4wt%Pt-2,4wt%Pd/ α -Al₂O₃(np)** katalizatora klātienē (oksidēšanas apstākļi:

$c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$; $c_0(\text{NaOH}) = 1,5 \text{ mol/l}$; $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 300 \text{ mol/mol}$; $60 \text{ }^\circ\text{C}$)

P(O ₂), atm	Oksidēšanas laiks, h	Glicerīna konversija, %	Produktu iznākumi (P, %) un selektivitātes (S, %)											
			Glicerīnskābe		Tartronskābe		Pienskābe		Glikolskābe		Skābeņskābe		Skudrskābe	
			P	S	P	S	P	S	P	S	P	S	P	S
1	2	37	23	61	2	5	10	28	1	2	1	2	1	2
	3	53	32	62	4	7	14	27	1	2	1	2	0	1
	5	89	46	52	20	22	14	15	5	6	4	5	0	0
	7	91	37	41	23	26	21	23	5	6	5	5	0	0
0,2	2	10	6	55	0	2	4	37	1	6	0	0	0	
	3	13	7	54	0	1	5	36	1	7	0	1	0	1
	5	22	12	56	0	1	8	37	1	6	0	0	0	0
	7	35	18	53	1	3	12	35	2	6	1	3	0	0

22. pielikums

Glicerīna konversijas un selektivitātes maiņa **4,8wt%Pt/ α -Al₂O₃(np)** katalizatora klātienē atkarībā no temperatūras (oksidēšanas apstākļi:

$$c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}; c_0(\text{NaOH}) = 0,7 \text{ mol/l}; n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 300 \text{ mol/mol}; P(\text{O}_2) = 1 \text{ atm})$$

Oksidēšanas temperatūra, °C	Oksidēšanas laiks, h	Glicerīna konversija, %	Produktu iznākumi (P, %) un selektivitātes (S, %)											
			Glicerīnskābe		Tartronskābe		Pienskābe		Glikolskābe		Skābeņskābe		Skudrskābe	
			P	S	P	S	P	S	P	S	P	S	P	S
40	1	24	16	67	0	2	2	8	5	21	0	1	0	1
	2	46	30	65	1	3	4	8	10	21	1	2	1	2
	3	63	40	64	3	4	5	8	13	21	1	2	1	1
60	1	33	19	58	1	2	7	23	5	16	0	1	0	1
	2	56	32	58	2	4	12	21	8	14	1	2	0	1
	3	72	42	58	3	5	15	21	9	13	1	1	1	2
	4	83	48	58	10	12	14	16	8	10	1	1	2	2
	5	86	45	52	10	12	17	20	10	12	2	3	1	2
	7	92	52	57	11	12	16	18	9	10	2	2	2	3
	8	91	49	55	13	14	16	18	9	10	2	2	2	3
65	1	34	20	60	1	2	9	26	4	12	0	0	0	0
	2	56	29	52	2	3	16	29	8	15	0	1	0	0
	3	90	40	45	17	19	20	23	11	12	1	1	0	0
	4	95	36	38	21	22	24	25	11	12	3	3	0	0
	5	100	32	32	27	27	24	24	12	12	5	5	0	0
	7	100	15	15	31	31	27	27	12	12	15	15	0	0
	8	100	12	12	33	33	27	27	12	12	17	17	0	0

23. pielikums

Temperatūras ietekme uz glicerīnskābes iznākumu, oksidējot glicerīnu **4,8wt%Pt/5,0wt%NiO/CeO₂(300)** katalizatora klātienē (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$; $c_0(\text{NaOH}) = 1,5 \text{ mol/l}$; $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 1000 \text{ mol/mol}$; $P(\text{O}_2) = 6 \text{ atm}$)

Oksidēšanas temperatūra, °C	Oksidēšanas laiks, h	TOF, h ⁻¹	Glicerīna konversija, %	Produktu iznākumi (P, %) un selektivitātes (S, %)											
				Glicerīnskābe		Tartronskābe		Pienskābe		Glikolskābe		Skābeņskābe		Skudrskābe	
				P	S	P	S	P	S	P	S	P	S	P	S
60	0,75	251	19	15	78	1	4	1	4	2	10	0	2	1	3
	1,5		35	27	77	2	5	1	4	3	10	1	2	1	3
	3		62	47	75	4	7	3	5	5	8	1	2	2	3
	4		80	60	74	8	10	2	3	5	6	3	3	2	3
65	0,75	345	26	21	81	1	4	1	3	2	7	0	1	1	4
	1,5		44	35	79	3	6	1	3	3	6	1	2	2	4
	3		69	52	76	6	9	2	3	4	6	2	3	2	3
	4		80	60	75	9	11	2	3	4	5	2	3	2	3
70	0,75	595	45	35	78	2	5	2	4	4	8	1	2	1	3
	1,5		78	57	73	8	10	3	4	5	7	2	3	2	3
	3		98	67	68	15	15	4	4	7	7	4	4	2	2
	4		100	60	60	20	20	5	5	7	7	6	6	2	2

Glicerīna oksidēšanas kinētika **4,8wt%Pt/ α -Al₂O₃(np)** katalizatora klātienē ūdens šķīdumos bez bāzes pievienošanas (oksidēšanas apstākļi:

$$c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}; n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 300 \text{ mol/mol}; P(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}; 60 \text{ }^\circ\text{C};)$$

Oksidēšanas laiks, h	Glicerīna konversija, %	Produktu iznākumi (P, %) un selektivitātes (S, %)											
		Glicerīnskābe		Tartronskābe		Glikolskābe		Skābeņskābe		Glicerīnaldehīds		Dihidroksiacetons	
		P	S	P	S	P	S	P	S	P	S	P	S
4	38	14	37	0	1	2	5	1	2	17	46	4	9
7	46	21	46	0	1	3	7	1	2	16	35	4	9
8	49	23	47	1	2	4	8	1	2	16	33	4	9
10	50	23	47	1	2	3	5	1	1	19	38	4	7

$n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt})$ ietekme uz iegūto glicerīna konversiju un glikolskābes iznākumu, oksidējot glicerīnu **5,8wt%Pt/Fe** katalizatora klātienē
(oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$; $c_0(\text{NaOH}) = 1,5 \text{ mol/l}$; $P(\text{O}_2) = 6 \text{ atm}$; $60 \text{ }^\circ\text{C}$)

n(glicerīns)/ n(Pt), mol/mol	Oksidēšanas laiks, h	Glicerīna konversija, %	Produktu iznākumi (P, %) un selektivitātes (S, %)											
			Glicerīnskābe		Tartronskābe		Pienskābe		Glikolskābe		Skābeņskābe		Skudrskābe	
			P	S	P	S	P	S	P	S	P	S	P	S
300	0,75	15	5	30	0	1	0	0	8	55	0	1	2	13
	1,5	25	7	29	0	1	0	0	13	53	0	1	4	16
	4	63	14	23	1	1	0	0	35	55	1	1	13	20
1000	0,75	9	2	23	0	1	0	0	7	75	0	1	0	0
	1,5	17	4	21	0	1	0	0	13	77	0	1	0	0
	4	44	8	19	0	1	0	0	34	78	0	1	0	1
2000	0,75	7	1	19	0	1	0	6	5	72	0	2	0	0
	1,5	12	2	18	0	1	0	3	9	77	0	1	0	0
	4	37	6	15	0	1	0	1	30	81	0	0	1	2
3000	0,75	6	1	21	0	0	0	3	4	74	0	2	0	0
	1,5	11	2	19	0	1	0	2	8	77	0	1	0	0
	4	33	5	15	0	1	0	1	27	81	0	1	0	1
10 000	0,75	5	1	24	0	2	0	3	4	70	0	1	0	0
	1,5	9	2	21	0	1	0	1	7	76	0	1	0	0
	4	25	5	18	0	1	0	1	19	77	0	0	1	3

26. pielikums

$P(O_2)$ ietekme uz glicerīna oksidēšanas rezultātiem bāziskos ūdens šķīdumos **4,8wt%Pt/Fe** katalizatora klātienē pie $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 10\,000$
 mol/mol (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$; $c_0(\text{NaOH}) = 1,5 \text{ mol/l}$; $60\text{ }^\circ\text{C}$)

$P(O_2)$, atm	Oksidēšanas laiks, h	Glicerīna konversija, %	Produktu iznākumi (P, %) un selektivitātes (S, %)											
			Glicerīnskābe		Tartronskābe		Pienskābe		Glikolskābe		Skābeņskābe		Skudrskābe	
			P	S	P	S	P	S	P	S	P	S	P	S
3	0,75	4	1	24	0	1	0	8	3	66	0	1	0	0
	1,5	9	3	29	0	3	0	5	6	62	0	1	0	0
	4	21	4	19	0	1	1	3	16	75	0	0	0	2
6	0,75	5	1	24	0	2	0	3	4	70	0	1	0	0
	1,5	9	2	21	0	1	0	1	7	76	0	1	0	0
	4	25	5	18	0	1	0	1	19	77	0	0	1	3
9	0,75	5	1	25	0	1	0	4	3	66	0	1	0	3
	1,5	10	2	23	0	1	0	3	7	71	0	0	0	2
	4	27	5	20	0	1	1	2	20	74	0	0	1	3