

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE

Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte

Lietišķās ķīmijas institūts

RIGA TECHNICAL UNIVERSITY

Faculty of Materials Science and Applied Chemistry

Institute of Applied Chemistry

Elīna SĪLE

Doktora studiju programmas „Ķīmija” doktorante

Student of Doctoral Study Programme “Chemistry”

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

Promocijas darba kopsavilkums

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

Summary of the Doctoral Thesis

Zinātniskā vadītāja (Supervisor)

profesore *Dr. chem.*

S. ČORNAJA

RTU Izdevniecība / RTU Press

Rīga 2016

Sīle E. Glicerīna oksidēšana ar molekulāro skābekli uznesto platīna katalizatoru klātienē. Promocijas darba kopsavilkums. / Glycerol Oxidation by Molecular Oxygen in the Presence of Supported Platinum Catalysts. Summary of Doctoral Thesis. – R.: RTU Izdevniecība, 2016. – 52 lpp.

Iespiests saskaņā ar RTU promocijas padomes „RTU P-01” 2016. gada 10. novembra lēmumu, protokols Nr. 1. / Printed in accordance with the resolution confirmed by the RTU Promotion Council “RTU P-01” in November 10, 2016 , Protocol No. 1

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

Profesore *Dr. chem.* Māra Jure
Rīgas Tehniskā universitāte

Profesors *Dr. chem.* 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.

SATURS

LIETOTIE SAĪSINĀJUMI.....	5
VISPĀRĪGS DARBA RAKSTUROJUMS	6
Tēmas aktualitāte	6
Pētījuma mērķis un uzdevumi.....	7
Pētījuma zinātniskā novitāte un praktiskā nozīme	8
Darba struktūra un apjoms	9
Promocijas darba aprobācija un publikācijas.....	9
PROMOCIJAS DARBA GALVENIE REZULTĀTI.....	14
Uznesto platīna katalizatoru parametru ietekme uz katalizatoru aktivitāti un selektivitāti glicerīna oksidēšanas procesā	14
Katalizatoru sintēzes parametru ietekme uz katalizatoru aktivitāti un selektivitāti glicerīna oksidēšanas procesā	15
Glicerīna oksidēšanas apstākļu ietekme uz katalizatoru aktivitāti un selektivitāti glicerīna oksidēšanas procesā	15
Glicerīna un Pt molārās attiecības $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt})$ ietekme	15
NaOH sākuma koncentrācijas ietekme	17
Skābekļa spiediena ietekme	18
Oksidēšanas temperatūras ietekme	20
Glicerīna oksidēšanas reakcijas kinētisko raksturlielumu aprēķināšana.....	21
Glicerīna oksidēšanas produktu selektīva iegūšana	22
SECINĀJUMI.....	24
IZMANTOTĀ LITERATŪRA.....	48

LIETOTIE SAĪSINĀJUMI

C	aktivētā ogle
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{np})$	alumīnija oksīda nanopulveris, kas iegūts plazmā
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{gr})$	granulēts alumīnija oksīda nanopulveris
$c_0(\text{glicerīns})$	glicerīna sākuma koncentrācija
$c_0(\text{NaOH})$	nātrija hidroksīda sākuma koncentrācija
$n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt})$	glicerīna/platīna molārā attiecība
TEMPO	2,2,6,6-tetrametilpiperidīn-1-oksil radikālis
$P(\text{O}_2)$	skābekļa spiediens
SG	porainais stikls
$\text{TiO}_2(\text{np})$	titāna dioksīda nanopulveris
$\text{TiO}_2(\text{nš})$	titāna dioksīda nanošķiedras
TOF	katalizatora apgriezienu skaits
wt %	masas %

VISPĀRĪGS DARBA RAKSTUROJUMS

Tēmas 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 sekmējuši arī lielu glicerīna pārprodukciju [4, 10, 11]. Tiek lēsts, ka saražotais glicerīna apjoms pasaulē nu jau sasniedzis 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 ķīmijā [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 kā glicerīna utilizēšanas metodei, bet arī kā šo produktu iegūšanas metodei, 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 klātienē, 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. Uzņemto katalizatoru aktivitāte un selektivitāte ir atkarīga no daudziem faktoriem (katalizatorā izmantotā nesēja dabas, aktīvo metālu daļiņu izmēriem, citu metālu piedevām, 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, uzņemto 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 saturošu 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 uzņemto 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

Heterogēno 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.

Darba struktūra un apjoms

Promocijas darbs ir uzrakstīts latviešu valodā, tajā ir trīs nodaļas – literatūras apskats, eksperimentālā daļa un rezultātu izvērtējums. Promocijas darba literatūras apskatā apkopota informācija par glicerīna iegūšanu un tā pārstrādes metodēm, par glicerīna katalītiskās oksidēšanas paņēmieniem, par uznestajiem platīna katalizatoriem, to sintēzi un izmantošanu glicerīna oksidēšanas pētījumos, kā arī par katalizatoru parametru, katalizatoru sintēzes parametru un glicerīna oksidēšanas apstākļu ietekmi uz glicerīna oksidēšanas rezultātiem, oksidējot glicerīnu platīnu saturošu katalizatoru klātienē ar molekulāro skābekli. Promocijas darba eksperimentālajā daļā detalizēti aprakstīti: pētījumā izmantotie materiāli, glicerīna oksidēšanas metodika jauno uznesto platīna katalizatoru klātienē, iegūto glicerīna oksidēšanas produktu analīze, katalizatoru aktivitātes novērtēšana, katalizatoru sintēze pēc ekstrakcijas-pirolītiskās metodes un katalizatoru parametru noteikšanas metodes. Rezultātu izvērtējuma daļā analizēta eksperimentāli pārbaudīto, jauno uznesto Pt katalizatoru parametru, šo katalizatoru sintēzes parametru un glicerīna oksidēšanas apstākļu ietekme uz glicerīna oksidēšanas rezultātiem, salīdzināta jauno sintezēto Pt katalizatoru aktivitāte ar līdzīgiem komerciāliem katalizatoriem, optimizēta konkrētu glicerīna oksidēšanas produktu iegūšana no glicerīna.

Promocijas darba aprobācija un publikācijas

Promocijas darba rezultāti aprobēti deviņos zinātniskajos rakstos un 12 starptautiskās un vietējās zinātniskajās konferencēs. Uz darba pamata iegūti trīs patenti (divi – Latvijas Republikas un viens Eiropas patents).

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., **Sproge 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., **Sproge E.**, Cvetkovs A. Process for the preparation of lactic acid from glycerol. *Pat. EP 2606968B1* (20.01.2016).

Pilna teksta publikācijas žurnālos un rakstu krājumos:

1. Palcevskis E., Kulikova L., Serga V., Cvetkovs A., Chornaja S., **Sproge 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. **Sproge 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., **Sproge 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. *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:10.1088/1757-8981/77/1/012026.
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. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* **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.

Konferenču tēzes:

1. Čornaja S., Dubencovs K., Serga V., Kuļikova L., Kampars V., **Sproģe E.**, Stepanova O., Cvetkovs A., Žizhkuna 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*, Rīga, 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. Čornaja S., Stepanova O., Žizhkuna 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*. Rīga, Latvia, October 11–12, 2012, p. 81.
4. **Sproģe E.**, Čornaja 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”*, Rīga, Latvia, October 18–19, 2012, p. 78.

5. Dubencovs K., Cornaja S., **Sproge 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., **Sproge E.**, Čornaja S. Glicerīna oksidēšana bimetālisko pallādiu 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., **Sproge 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., **Sproge 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.

PROMOCIJAS DARBA GALVENIE REZULTĀTI

Uznesto platīna katalizatoru parametru ietekme uz katalizatoru aktivitāti un selektivitāti glicerīna oksidēšanas procesā

Tika pētīti trīs katalizatoru parametri – uznesto Pt katalizatoru nesēja daba, Pt saturs katalizatorā un citu metālu piedevas (Pd, NiO, CoO_x). Pētot glicerīna oksidēšanu monometālisko platīna katalizatoru klātienē, tika eksperimentāli pārbaudīti šādi katalizatori:

Pt/ α - Al_2O_3 (np)	Pt/ $\text{AlO}(\text{OH})$	Pt/ α - Al_2O_3 (gran)
Pt/ γ - Al_2O_3	Pt/C	Pt/SG
Pt/ CeO_2	Pt/Ceol	Pt/ SiO_2
Pt/ Lu_2O_3	Pt/ Fe_3O_4	
Pt/ TiO_2 (np)	Pt/Grafit	
Pt/ TiO_2 (nš)	Pt/ ZrO_2 - Y_2O_3	
Pt/ Y_2O_3		

Tika noteikts, ka visi katalizatori ir aktīvi glicerīna oksidēšanas procesos bāziskos šķīdumos. Vairāku katalizatoru klātienē pat tika sasniegta 85–100 % glicerīna konversija. Tomēr kā labākie Pt saturošie katalizatori, ņemot vērā to selektivitāti un aktivitāti, tika atzīti tie, kur kā nesēji lietoti Al_2O_3 , CeO_2 , Lu_2O_3 , TiO_2 un Y_2O_3 . Pt katalizatori ar Al_2O_3 (gran), SG un SiO_2 kā nesējiem bija ļoti aktīvi, bet tie nevar tikt izmantoti sārmainos šķīdumos, jo šādos šķīdumos nesējs šķīst.

Variējot Pt saturu katalizatorā, tika konstatēts, ka, palielinot Pt saturu no 0,6–1,2 wt %, glicerīna konversija pieaug (par 5–13 %) neatkarīgi no Pt katalizatorā izmantotā nesēja dabas, tomēr ar tālāku Pt satura palielināšanos tā ietekme uz glicerīna konversiju ir atšķirīga un atkarīga no nesēja dabas. Katram katalizatoram atkarībā no nesēja dabas eksistē tam raksturīgs Pt saturs, pie kura glicerīns tiek konvertēts vislabāk – α - Al_2O_3 (np), C un Fe_3O_4 nesējiem tie ir 4,8 wt % Pt; γ - Al_2O_3 , Lu_2O_3 , ZrO_2 - Y_2O_3 – 2,4 wt % Pt; CeO_2 , Ceol, SG, SiO_2 un Y_2O_3 – 1,2 wt %Pt.

Pallādijs un NiO piedevu pievienošana Pt saturošajiem katalizatoriem sekmēja gan katalizatoru aktivitātes palielināšanos, gan selektivitātes pieaugumu pēc glicerīnskābes. Līdz ar to gan Pd, gan NiO piedevas promotē uznesto Pt katalizatoru darbību glicerīna oksidēšanā līdz glicerīnskābei. Diemžēl CoO_x piedevu pievienošana promotējošu efektu nesniedza.

Katalizatoru sintēzes parametru ietekme uz katalizatoru aktivitāti un selektivitāti glicerīna oksidēšanas procesā

Katalizatoru sintēzes procesā tika mainīti šādi parametri: katalizatoru pirolīzes temperatūra un pirolīzes laiks. Variējot monometālisko Pt saturošo katalizatoru pagatavošanas laikā izmantoto pirolīzes temperatūru no 300 °C līdz 500 °C, tika secināts, ka katalizatori, kas sintezēti zemākā pirolīzes temperatūrā (300 °C), ir selektīvāki pēc glicerīnskābes, bet tie katalizatori, kas pirolizēti augstākā pirolīzes temperatūrā (400 °C un 500 °C), ir selektīvāki pēc pienskābes. Savukārt, variējot uznesto monometālisko Pt katalizatoru pirolīzes laiku no 5 min līdz 120 min, tika noskaidrots, ka pirolīzes laika palielināšana paaugstina katalizatoru aktivitāti.

Pagatavojot ar NiO un CoO_x modificētus Pt saturošos katalizatorus, pagatavošanas laikā atšķirīgās temperatūrās tika pirolizēti NiO(CoO_x)/CeO₂ kompozīti (300 °C, 500 °C vai 700 °C); pēc tam uz šiem kompozītiem nostiprināts Pt tika pirolizēts 300 °C. Pt-NiO/CeO₂ gadījumā katalizatora aktivitāte pieauga līdz ar kompozīta pirolīzes temperatūras palielināšanos no 300 °C līdz 700 °C, turklāt iegūto glicerīna produktu sadalījums saglabājas nemainīgs. Turpretī Pt-CoO_x/CeO₂ katalizatora gadījumā CoO_x/CeO₂ kompozīta pirolīzes temperatūras palielināšana no 300 °C līdz 500 °C samazināja konkrētā katalizatora klātienē iegūto glicerīna konversiju un mainīja arī produktu sadalījumu, padarot katalizatoru neselektīvu.

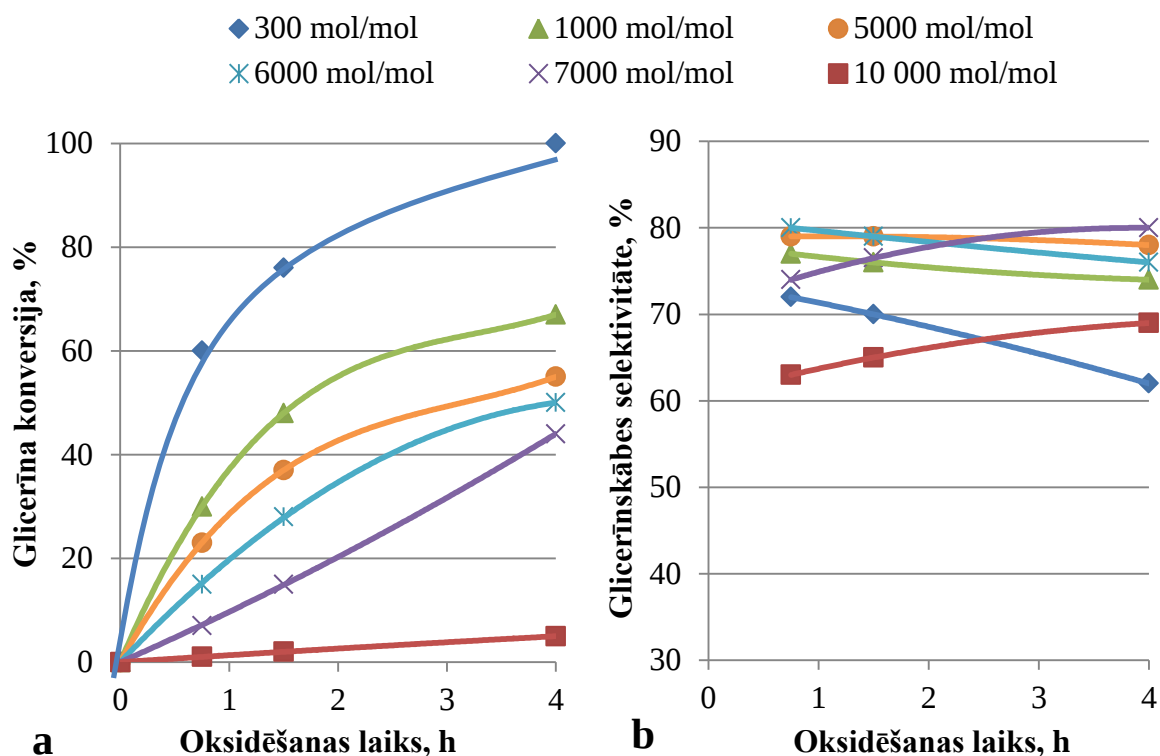
Glicerīna oksidēšanas apstākļu ietekme uz katalizatoru aktivitāti un selektivitāti glicerīna oksidēšanas procesā

Atlasot aktīvākos un selektīvākos katalizatorus, tika tālāk pētīta glicerīna oksidēšanas apstākļu ietekme uz glicerīna oksidēšanas rezultātiem. Oksidējot glicerīnu, tika variēta glicerīna un Pt molārā attiecība, NaOH sākuma koncentrācija, skābekļa spiediens un oksidēšanas temperatūra.

Glicerīna un Pt molārās attiecības $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt})$ ietekme

Glicerīna un Pt molārās attiecības $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt})$ ietekme tika pētīta vairāku monometālisko katalizatoru klātienē, kā arī bimetāliskā Pt-Pd un ar NiO promotētā Pt saturošā katalizatora klātienē. Kopumā attiecība glicerīns/Pt tika variēta no 300 mol/mol līdz pat 10 000 mol/mol. Palielinoties molārajai attiecībai, pieliktā katalizatora daudzums reakcijas

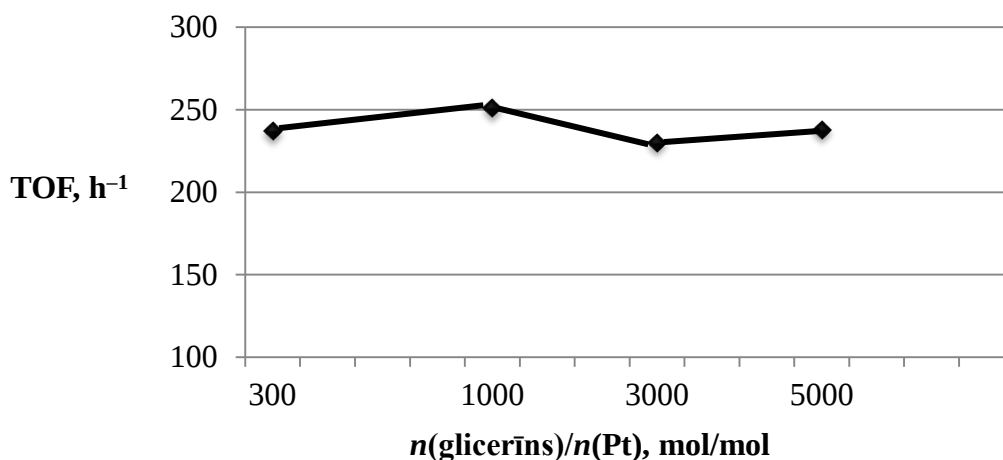
maisījumā samazinās, līdz ar to, kā jau bija sagaidāms, visos gadījumos līdz ar attiecības pieaugumu glicerīna konversija samazinājās. Kā piemērs 1. attēlā ir dota glicerīna oksidēšanas kinētika uz TiO_2 nanošķiedrām uznesta Pt katalizatora klātienē atkarībā no attiecības glicerīns/Pt. Molārās attiecības maiņas ietekme uz katalizatoru selektivitāti pēc glicerīnskābes nebija tik nozīmīga, tāpēc labāki glicerīnskābes iznākumi tika iegūti pie mazākās attiecības jeb 300 mol/mol.



1. att. Attiecības $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt})$ ietekme uz glicerīna konversiju (a) un glicerīnskābes selektivitāti (b) 4,8wt%Pt/ TiO_2 (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°C ; blakusprodukti: pienskābe, tartronskābe, glikolskābe, skābeņskābe, skudrskābe).

Ar NiO promotētā Pt katalizatora aktivitāte, mainot glicerīns/Pt molāro attiecību, tika novērtēta arī pēc *TOF* vērtībām. *TOF* raksturo glicerīna daudzumu, kas pārvēršas par produktiem uz vienas platīna daudzuma vienības laika vienībā, tātad – tas raksturo heterogēnā katalizatora aktivitāti. Jo lielāka *TOF* vērtība, jo aktīvāks ir katalizators. 2. attēlā var redzēt, ka ar NiO promotētā Pt katalizatora gadījumā glicerīns/Pt molārās attiecības pieaugums no 300 mol/mol līdz 5000 mol/mol maz ietekmē dotā katalizatora aktivitāti, *TOF* vērtības ir līdzīgas neatkarīgi no glicerīna/Pt molārās attiecības un ir robežās no 230 h^{-1} līdz 251 h^{-1} . Tik nenoīmīgas *TOF* lielumu izmaiņas norāda, ka pētītais process pie 6 atm skābekļa spiediena un glicerīna/Pt molārās attiecības no 300 mol/mol līdz 5000 mol/mol noris kinētiskajā

diapazonā, līdz ar to ir iespējams veikt kinētiskos aprēķinus, lai atrastu šā oksidēšanas procesa aktivācijas enerģiju. Glicerīna oksidēšanas kinētika tiks apskatīta tālāk nākamajā nodaļā



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

NaOH sākuma koncentrācijas ietekme

Pētot NaOH sākuma koncentrācijas ietekmi, tika noskaidrots, ka tā ietekme uz katalizatoru aktivitāti atkarīga no nesēja dabas (skat. 1. tab.).

1. tabula

Optimālā NaOH sākuma koncentrācija reakcijas šķīdumā atkarībā no uznestā Pt katalizatora sastāva

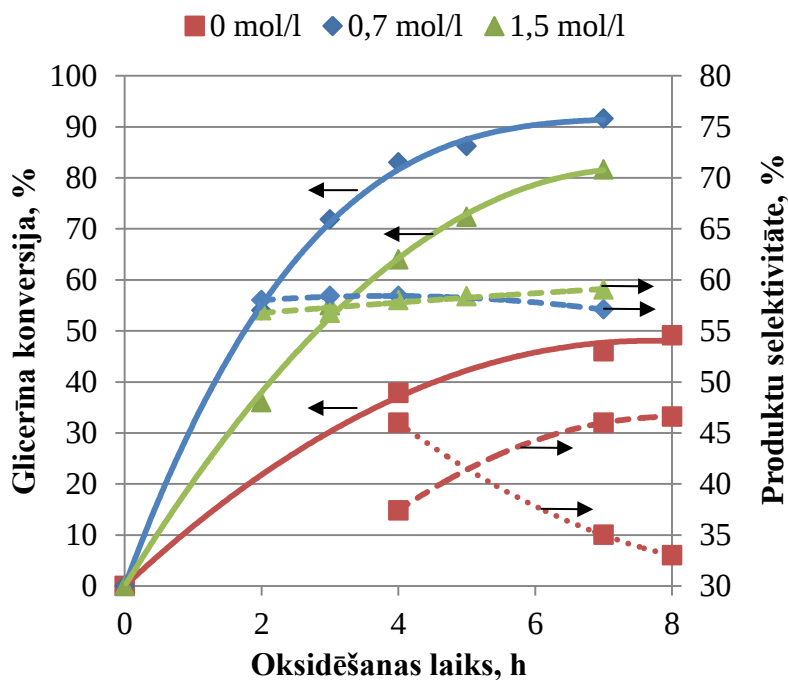
NaOH sākuma koncentrācija	Katalizatora sastāvs
>0,6 mol/l	Pt-NiO/CeO ₂
0,7 mol/l	Pt/ α -Al ₂ O ₃ (np), Pt-Pd/ α -Al ₂ O ₃ (np), Pt/Lu ₂ O ₃
1,5 mol/l	Pt/TiO ₂ (np), Pt/TiO ₂ (nš)
Bez NaOH*	α -Al ₂ O ₃ (np), γ -Al ₂ O ₃ , γ -AlO(OH), C, SiO ₂ un ZrO ₂ -Y ₂ O ₃

* Glicerīnaldehīds kā pamatprodukts.

Pt saturošie katalizatori, kuros nesējs pēc dabas ir bāzisks vai amfotērs (Lu₂O₃, Al₂O₃), augstāku aktivitāti sniedza mazāk koncentrētos NaOH šķīdumos, bet tādu katalizatoru klātienē, kuros izmantots pēc dabas skābs nesējs (TiO₂), lielāka glicerīna konversija tika sasniegta sārmainākos ūdens šķīdumos. Tajā pašā laikā oksidēšanas produktu sadalījums

netika ietekmēts. Interesanti, ka ar NiO promotētā Pt katalizatora klātienē, kas uznešs uz pēc dabas skāba CeO_2 nesēja, augsta konversija tika sasniegta jau pie 0,6 mol/l NaOH koncentrācijas un vairs nemainījās ar tālāku NaOH koncentrācijas palielināšanu, līdz ar to šeit var spriest par specifisku NiO piedevas ietekmi uz uzņemto Pt katalizatoru.

3. attēlā ir parādīta glicerīna oksidēšanas reakcijas kinētika 4,8wt%Pt/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (np) katalizatora klātienē atkarībā no NaOH sākuma koncentrācijas. 3. attēlā var redzēt, ka reakcijas ātrums ir lielāks, ja NaOH sākuma koncentrācija ir 0,7 mol/l. Oksidēšana ūdens šķīdumos bez NaOH pievienošanas rezultējās ar zemu glicerīna konversiju, bet kā pamatprodukts tika iegūts glicerīnaldehīds, ko bāziskos šķīdumos iegūt neizdodas. Jāatzīmē, ka ne visi katalizatori bija aktīvi ūdens šķīdumos bez NaOH pievienošanas, visaugstāko aktivitāti uzrādīja uz Al_2O_3 uznešs Pt katalizators.

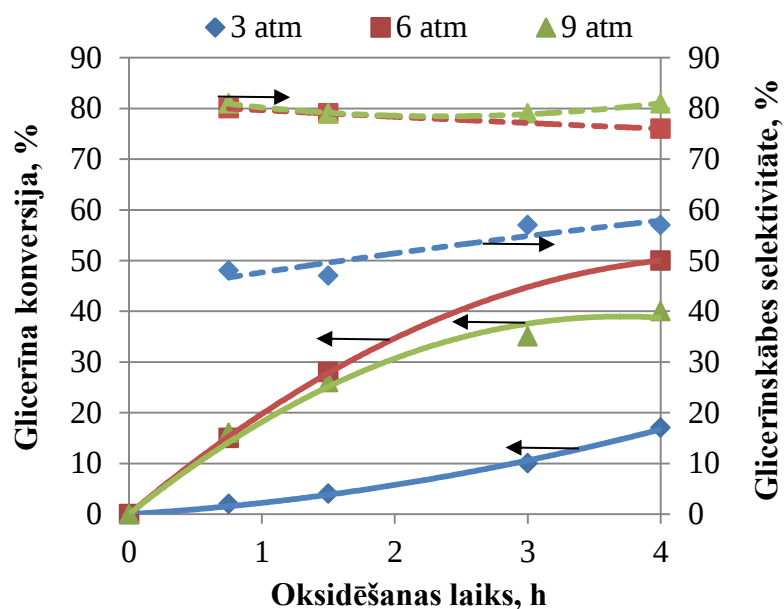


3. att. NaOH sākuma koncentrācijas ietekme uz glicerīna konversiju, glicerīnskābes selektivitāti (pārtraukta līnija) un glicerīnaldehīda selektivitāti (punktota līnija), oksidējot glicerīnu 4,8wt%Pt/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (np) katalizatora klātienē (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$; $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 300 \text{ mol/mol}$; $P(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$; 60°C ; blakusprodukti: tartronskābe, pienskābe, glikolskābe, skābeņskābe, skudrskābe).

Skābekļa spiediena ietekme

No literatūras zināms, ka paaugstinātā spiedienā visi procesi noris ātrāk, bet zināms arī tas, ka uzņemto monometālisko Pt katalizatoru būtisks trūkums glicerīna oksidēšanas procesos ir katalizatora virsmas saindēšanās ar molekulāro skābekli jeb katalizatora virsmas

pāroksidēšanās paaugstinātos spiedienos, līdz ar to oksidēšanas procesa gaitā katalizatoru aktivitāte samazinās. Tomēr skābekļa spiediena ietekmes pētījumi Pt saturošo katalizatoru gadījumā ir veikti maz, tāpēc promocijas darba laikā tika salīdzināti glicerīna oksidēšanas procesi dažādu uznesto Pt katalizatoru klātienē atšķirīgā skābekļa spiedienā [19, 35].



4. att. 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 °C; blakusprodukta: tartronskābe, pienskābe, glikolskābe, skābeņskābe un skudrskābe).

Veicot glicerīna oksidēšanu monometālisko, bimetālisko un ar NiO promotētā Pt katalizatora klātienē, varēja novērot, ka, paaugstinot spiedienu, glicerīna konversija palielinās. Sasniedzot kādu konkrētu skābekļa spiedienu, varēja novērot arī Pt katalizatoru deaktivāciju laikā (skat. 4. att.). Šis skābekļa spiediena limits, līdz kuram glicerīna konversija pieaug līdz ar spiediena paaugstināšanu, ir atšķirīgs dažādiem katalizatoriem un atkarīgs no nesēja dabas. Piemēram, uz Al₂O₃ uznesta Pt katalizatora gadījumā šis limits bija 1 atm, TiO₂ gadījumā 6 atm, ar NiO promotētā Pt katalizatora gadījumā, kas uzņests uz CeO₂, glicerīna konversija pieauga līdz ar spiediena paaugstināšanu līdz pat 9 atm, bet dzelzi saturoša katalizatora klātienē līdz 10 atm. Visos gadījumos līdz ar spiediena paaugstināšanu līdz 6 atm pieauga arī selektivitāte pēc pamatprodukta – glicerīnskābes vai glikolskābes.

Oksidēšanas temperatūras ietekme

Temperatūras ietekme uz glicerīna oksidēšanas kinētiku tika pētīta divu katalizatoru klātienē – monometāliskā Pt katalizatora klātienē, kas uzests uz Al_2O_3 nanopulvera, un ar NiO promotētā Pt/CeO₂ katalizatora klātienē (skat. 2. tab.).

Abos gadījumos, paaugstinot temperatūru, glicerīna konversija palielinājās, sasniedzot pat pilnu glicerīna konversiju produktos. Tomēr augstākā temperatūrā varēja novērot glicerīnskābes selektivitātes samazināšanos, jo īpaši uz Al_2O_3 uznesta katalizatora gadījumā. To var vienkārši izskaidrot ar tālāku glicerīnskābes oksidēšanos līdz tartronskābei. Sasniedzot augstu glicerīna konversiju, glicerīnskābes veidošanās īpatsvars samazinās, un intensīvāk notiek tālāka tās un citu produktu oksidēšanās. Piemēram, 2. tabulā ir redzams, ka, sasniedzot 92 % glicerīna konversiju, ievērojami ir pieaugusi tartronskābes selektivitāte, savukārt glicerīnskābes selektivitāte uz tā rēķina samazinājusies.

2. tabula

Oksidēšanas temperatūras ietekme uz glicerīna konversiju un selektivitāti 4,8wt%Pt/ α - Al_2O_3 (np) katalizatora klātienē (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$; $c_0(\text{NaOH}) = 0,7 \text{ mol/l}$; $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 300 \text{ mol/mol}$; $P(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$) un 4,8wt%Pt-5,0wt%NiO/CeO₂(300) katalizatora klātienē (oksidēšanas apstākļi: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$; $c_0(\text{NaOH}) = 1,5 \text{ mol/l}$; $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 1000 \text{ mol/mol}$; $P(\text{O}_2) = 6 \text{ atm}$)

Katalizators	Temperatūra, °C	Oksidēšanas laiks, h	TOF, h ⁻¹	Glicerīna konversija, %	Selektivitāte, %					
					Glicerīnskābe	Tartronskābe	Pienskābe	Glikolskābe	Skābeņskābe	Skudrskābe
Pt/ Al_2O_3	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	–
	60	4	251	70	74	10	2	8	3	3
Pt-NiO/CeO ₂	65	3	345	69	76	9	3	6	3	3
		4		80	75	11	3	5	3	3
	70	3	595	98	68	15	4	7	4	2
		4		100	60	20	5	7	6	2

2. tabulā publicētie dati liecina, ka ar NiO promotētā Pt katalizatora klātienē glicerīnskābes oksidēšanās tālāk līdz tartronskābei nav tik izteikta. Līdz ar to, tā kā augstākā

temperatūrā Pt-NiO/CeO₂ katalizators bija aktīvāks (par to liecina TOF vērtību pieaugums), kā arī tika sasniegta augstākā glicerīna konversija pie lielas glicerīnskābes selektivitātes, tad, oksidējot glicerīnu 70 °C temperatūrā ar NiO promotēta katalizatora klātienē, tika sasniegts promocijas darba laikā augstākais glicerīnskābes iznākums – 67 %.

Glicerīna oksidēšanas reakcijas kinētisko raksturlielumu aprēķināšana

Nemot 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. glicerīna/Pt molārās attiecības ietekmi), promocijas darbā tika noteikti glicerīna oksidēšanas reakcijas kinētiskie raksturlielumi: reakcijas parciālā pakāpe pēc glicerīna koncentrācijas, pēc glicerīna/Pt molārās attiecības, pēc skābekļa spiediena, pēc katalizatora masas, kā arī tika aprēķināta reakcijas aktivācijas enerģija. Izmantojot integrālo grafisko metodi, tika noteikts, ka reakcijas parciālā pakāpe pēc glicerīna koncentrācijas ir 1, savukārt, izmantojot diferenciālo jeb van't Hofa metodi, tika noteikts, ka reakcijas parciālā pakāpe pēc glicerīna/Pt molārās attiecības, skābekļa spiediena un katalizatora masas ir attiecīgi 1,0; 1,1; –1,0.

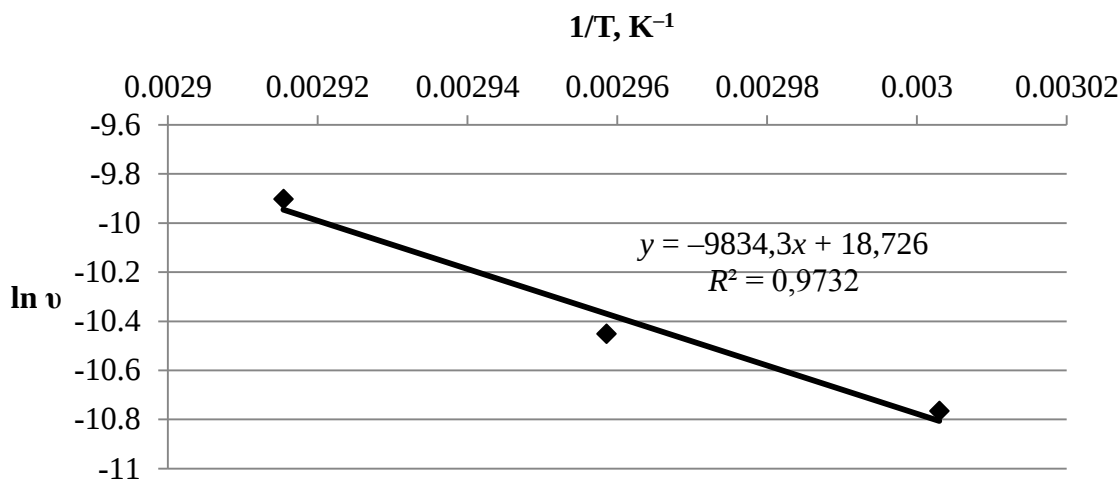
Apkopojot promocijas darba datus par iegūtajām glicerīna oksidēšanas reakcijas parciālajām pakāpēm, tika iegūti šādi eksperimentāli kinētiskie modeļi:

$$v = k \cdot c(\text{glicerīns}) \cdot \left(\frac{n(\text{glicerīns})}{n(\text{Pt})} \right)^{-1,0} \cdot P^{1,1}(\text{O}_2); \quad (1)$$

$$v = k \cdot c(\text{glicerīns}) \cdot m(\text{kat}) \cdot P^{1,1}(\text{O}_2). \quad (2)$$

Kinētiskie modeļi (1) un (2) ir spēkā pētītajā parametru diapazonā: $c_0(\text{glicerīns}) = 0,3 \text{ mol/l}$, $n(\text{glicerīns})/n(\text{Pt}) = 1000\text{--}5000 \text{ mol/mol}$, $P(\text{O}_2) = 1\text{--}6 \text{ atm}$, 60 °C.

Aktivācijas enerģija 4,8wt%Pt-5,0wt%NiO/CeO₂(300) katalizatora klātienē tika meklēta temperatūru intervālā 60–70 °C, un tās noteikšanai tika izmantota grafiskā metode, izmantojot reakcijas ātruma atkarību no temperatūras Arrēniusa koordinātēs (skat. 5. att.). Tika aprēķināts, ka procesa aktivācijas enerģija ir 81,7 kJ/mol.



5. att. Reakcijas ātruma atkarība no temperatūras.

Glicerīna oksidēšanas produktu selektīva iegūšana

Kopumā promocijas darba laikā kā pamatprodukts glicerīna oksidēšanas procesos ar molekulāro skābekli Pt saturošo katalizatoru klātienē tika iegūta glicerīnskābe, tomēr atsevišķos gadījumos varēja novērot pienskābes, glicerīnaldehīda un glikolskābes kā pamatproduktu veidošanos. Papildus sintezējot jaunus katalizatorus un variējot glicerīna oksidēšanas apstākļus, tika veikta šo produktu selektīvas iegūšanas metodes optimizācija. Labākie iznākumi pēc atsevišķiem produktiem un katalizatori, kuru klātienē tie iegūti, doti 3. tabulā.

Glicerīnskābe, kā jau tika minēts, ar vislielāko iznākumu tika iegūta ar NiO promotēta Pt/CeO₂ katalizatora klātienē 70 °C temperatūrā. Pienskābe ar 54 % iznākumu iegūta uz Y₂O₃ uznesta Pt katalizatora klātienē, kas sintēzes laikā pirolizēts 400 °C temperatūrā. Glicerīnaldehīds ar 19 % iznākumu iegūts kā pamatprodukts, oksidējot glicerīnu ūdens šķīdumā bez bāzes pievienošanas uz Al₂O₃ uznesta Pt katalizatora klātienē, savukārt veiksmīga glikolskābes iegūšana tika panākta sārmainā šķīdumā dzelzi un Pt saturošu katalizatoru klātienē un augstākais glikolskābes iznākums sasniedza 34 %. Jāatzīmē, ka iegūtie pienskābes un glikolskābes iznākumi ir augstākie līdz šim iegūtie iznākumi monometālisko Pt saturošo katalizatoru klātienē. Izmantojot pētījumu rezultātus, pienskābes un glicerīnaldehīda selektīvas iegūšanas metodes tika aprakstītas – pienskābes metode Latvijas Republikas un Eiropas patentā, glicerīnaldehīda iegūšanas metode no glicerīna Latvijas Republikas patentā. Glicerīnskābes un glikolskābes selektīvas iegūšanas metodes ir aprakstītas vairākos mūsu zinātniskajos rakstos [39–44].

3. tabula

Augstākie iznākumi pēc atsevišķiem glicerīna oksidēšanas produktiem

Produkts	Iznākums	Katalizators	Glicerīna konversija, %	Selektivitāte pēc produkta, %
Glicerīnskābe	67	Pt-NiO/CeO ₂	98	68
Pienskābe	54	Pt/Y ₂ O ₃	82	62
Glicerīnaldehīds	17	Pt/Al ₂ O ₃	38	46
Glikolskābe	34	Pt/Fe	63	54

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 sagraujas, 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.

PATEICĪBA

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* analīzēm 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.

DOCTORAL THESIS
PROPOSED TO RIGA TECHNICAL UNIVERSITY FOR THE
PROMOTION TO THE SCIENTIFIC DEGREE OF DOCTOR OF
CHEMISTRY

To be granted the scientific degree of Doctor of Chemistry, the present Doctoral Thesis will be defended at a public session on 22. december 2016 at the Faculty of Materials Science and Applied Chemistry of Riga Technical University, 3 Paula Valdena Street, Room 272.

OFFICIAL REVIEWERS

Professor, *Dr. chem.* Māra Jure
Riga Technical University

Professor, *Dr. chem.* Andris Actiņš
University of Latvia

Dr. phys. Sergejs Beļakovs
Latvian Institute of Organic Synthesis

DECLARATION OF ACADEMIC INTEGRITY

I hereby declare that the Doctoral Thesis submitted for the review to Riga Technical University for the promotion to the scientific degree of Doctor of Chemistry is my own and does not contain any unacknowledged material from any source. I confirm that this Thesis has not been submitted to any other university for the promotion to other scientific degree.

Elina Sile

Date:

TABLE OF CONTENTS

ABBREVIATIONS	28
GENERAL OVERVIEW OF THE THESIS	29
Introduction	29
Aims and Tasks	30
Scientific Novelty and Main Results	31
Structure and Volume of the Doctoral Thesis	32
Publications and Approbation of Research Results.....	32
MAIN RESULTS OF THE THESIS	37
Supported Platinum Catalyst Parameter Influence on the Catalyst Activity and Selectivity in the Glycerol Oxidation Process	37
Catalyst Synthesis Parameter Influence on the Catalyst Activity and Selectivity in the Glycerol Oxidation Process	38
Glycerol Oxidation Condition Influence on the Catalyst Activity and Selectivity in the Glycerol Oxidation Process	38
Influence of Glycerol/Pt Molar Ratio $n(\text{glycerol})/n(\text{Pt})$	38
Influence of NaOH Initial Concentration	40
Influence of Oxygen Pressure	41
Influence of Oxidation Temperature	42
Calculation of Glycerol Oxidation Reaction Kinetic Parameters.....	44
Selective Production of Glycerol Oxidation Products.....	45
CONCLUSIONS	46
REFERENCES	48

ABBREVIATIONS

C	activated carbon
α -Al ₂ O ₃ (NP)	nanopowder of alumina obtained in plasma
α -Al ₂ O ₃ (G)	granular nanopowder of alumina
c_0 (glycerol)	initial concentration of glycerol
c_0 (NaOH)	initial concentration of sodium hydroxide
n (glycerol)/ n (Pt)	glycerol/platinum molar ratio
TEMPO	2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl radical
P (O ₂)	oxygen pressure
SG	porous glass
TiO ₂ (NP)	nanopowder of titan dioxide
TiO ₂ (NF)	nanofibers of titan dioxide
TOF	turnover frequency of catalyst

GENERAL OVERVIEW OF THE THESIS

Introduction

Glycerol or 1,2,3-propanetriol is a multifunctional compound with a broad application in medical, cosmetic, food and organic chemistry industries [1], [2]. For commercial purposes, glycerol is produced from sugars, for example, via fermentation of glucose or as by-product in lignocellulose conversion in ethanol. However, much larger amounts of glycerol are obtained in biodiesel industry where it also forms as a by-product.

By a vegetable oil or triglyceride transesterification process with methanol, about 100 kg of glycerol is produced for every ton of biodiesel [3]–[5]. Such glycerol is called crude glycerol, where its content varies from 20 % to 80 %, while the rest part is made by impurities (alkali and soap components, salts, diols, water and glycerides) [1], [6]–[9]. As the policy of green thinking is very popular all over the world, in recent years the biodiesel production has grown extensively, which has led to a serious overproduction of glycerol. It is estimated that currently the amount of produced glycerol in the world have reached 2 million tons per year, while its price in the market in 15 years has decreased from 1.2 USD/kg in 2001 till 0.3 USD/kg in 2015 [6], [12]. Increasing availability of glycerol, its price drop, and the desire to make biodiesel production more favourable encourage one to look for new opportunities of glycerol application and more effective purification methods of crude glycerol. Currently, the most popular studies in the field of glycerol utilisation are devoted to its dehydration, reforming, esterification, as well as oxidation [9], [13]–[16].

Glycerol heterogeneous catalytic oxidation in water solutions is a perspective and very topical glycerol utilisation method, which is intensively studied all over the world. Oxidation is carried out with molecular oxygen. More often noble metals (Au, Pt, Pd) supported on different carriers serve as catalysts [4], [10], [17]. The range of products obtained in the glycerol oxidation is very broad, the most popular compounds are glyceric acid, lactic acid, glycolic acid, dihydroxyacetone and glyceraldehyde; all compounds are valuable raw materials with various application opportunities [18], [20]. For example, glyceric acid is used in medicine (in living organisms glyceric acid is an important metabolite of glycolysis) and in organic synthesis [2], [21]; lactic acid is used in detergent, antibacterial agent, food additive, cosmetic and biodegradable polymer production [23], [24]; dihydroxyacetone is the main active component in skin self-tanning creams, it is also added to other cosmetic products and even to food as an additive [2], [25], [26]; glycolic acid is used in cosmetology, textile industry, plastic production, and it is added to dyes, emulsions [27]–[29], while

glyceraldehyde has found its application in medicine, cosmetic and organic industries [12], [30], [31].

Nowadays, in the industry all the glycerol oxidation products mentioned above are produced via complicated, environmentally unfriendly or expensive processes (homogeneous oxidation by H_2O_2 , KMnO_4 , TEMPO or fermentation processes) with low selectivity and limited quantity [4], [25], [31]–[33]. Thus, heterogeneous glycerol oxidation by molecular oxygen could be not only an alternative glycerol utilisation method, but it could also be an alternative production method of valuable compounds. The glycerol oxidation method is environmentally friendly – it is carried out at low pressure and temperature; oxygen is used as an oxidising agent, but water is solvent. Frequently, to accelerate the reaction, alkali is added, but more often attention is drawn to the glycerol oxidation in base free solutions, which is a more favourable and also ecological process from an industrial point of view. Unfortunately, the method of catalytic glycerol oxidation has a significant disadvantage – as a result, the oxidation mixture of different products is obtained and it is hard to achieve high selectivity to one of products [34], [35]. Research in this field continues to develop. Supported catalyst activity and selectivity depend on many factors (for example, support nature, size of active metal particles, other metal additives, catalyst preparation method, glycerol oxidation temperature, pressure, pH, etc.). Thereby the main task of studies is to find optimal conditions and catalysts for the selective production of certain product [36]–[38].

Aims and Tasks

Despite the broad range of publications about the glycerol heterogeneous catalytic oxidation by molecular oxygen, in the case of supported Pt catalysts there are just a few systematic studies to clarify certain catalyst parameter and reaction condition influence on the catalyst activity and selectivity in the glycerol oxidation processes. Novel supported Pt catalyst synthesis methods have also been studied. Therefore, the aim of this Doctoral Thesis has been to investigate the novel supported Pt catalyst synthesised at RTU Institute of Inorganic Chemistry by an extractive-pyrolytic method, activity and selectivity in the glycerol oxidation processes by molecular oxygen, as well as determine the catalyst parameter, catalyst synthesis parameter and glycerol oxidation condition influence on the catalyst activity and reaction product distribution.

In order to achieve the aim, the following tasks have been set:

1. In the review of literature to summarise and analyse scientific publications about glycerol liquid phase oxidation in the presence of supported platinum catalysts.
2. To experimentally investigate supported platinum catalyst parameter influence on the glycerol conversion, product yield and selectivity in the process of catalytic glycerol oxidation.
3. To experimentally investigate supported platinum catalyst synthesis parameter influence on the glycerol conversion, product yield and selectivity in the process of catalytic glycerol oxidation.
4. To experimentally investigate glycerol oxidation condition influence on the glycerol conversion, product yield and selectivity in the process of catalytic glycerol oxidation.
5. To find the most active, selective catalysts and determine the optimal oxidation conditions for the selective production of one oxidation product.

Scientific Novelty and Main Results

In this Doctoral Thesis, for the first time heterogeneous catalysts have been synthesised by a novel catalyst synthesis method – extractive-pyrolytic method (EPM). The synthesised platinum catalysts have not been studied previously in the literature and are active in the glycerol oxidation processes. When glycerol oxidation is carried out in the presence of novel supported Pt catalysts under mild conditions (at low temperature, atmospheric pressure), glyceric acid, lactic acid and glycolic acid with high selectivity and yield are obtained, while glyceraldehyde is obtained as the main oxidation product. Lactic acid production method developed within this Doctoral Thesis has been patented in the Latvian Patent Office as well as in the European Patent Office. Lactic acid with the highest yield (54 %) as the main product forms in the presence of 1.2wt%Pt/Y₂O₃ catalyst. Glyceraldehyde production method from glycerol and catalysts for its realization developed in this Doctoral Thesis has been patented in the Latvian Patent Office. The highest yield (19 %) of glyceraldehyde is obtained in base-free water solutions over 4.8wt%Pt/ α -Al₂O₃(NP) catalyst. Methods of glycerol oxidation until glyceric acid and glycolic acid are also optimised. In the presence of 4.8wt%Pt-5.0wt%NiO/CeO₂ catalyst glyceric acids yield reaches 67 %, while oxidation of glycerol over 5.8wt%Pt/Fe catalyst leads to 35 % yield of glycolic acid. Given results are published in the scientific articles. Yields of lactic acid and glycolic acid obtained

in the Doctoral Thesis are the highest yields that are reached until now in the presence of supported Pt catalysts.

Using the selective glycerol oxidation product obtaining methods described in the Thesis, it is possible to convert glycerol into other valuable compounds, thus solving a problem of glycerol overproduction and making the biodiesel production more favourable. The research “Novel catalytic glycerol acid and lactic acid production methods oxidizing glycerol by air or molecular oxygen. Novel synthesis method of more active and selective catalysts”, on which is also based this Doctoral Thesis, was recognised as one of the 10 most important Latvian scientific achievements in 2012 by the Latvian Academy of Sciences after summarising the suggestions put forward by universities, scientific institutes and centres.

Structure and Volume of the Doctoral Thesis

The Doctoral Thesis has been written in Latvian and consists of three chapters – the review of literature, experimental part and result analysis. The review of literature summarises the scientific publications about the glycerol production, its utilisation methods, glycerol catalytic oxidation methods, supported platinum catalysts, its synthesis and application in the glycerol oxidation, as well as catalyst parameter, catalyst synthesis parameter and glycerol oxidation condition influence on the glycerol oxidation results if glycerol is oxidised by molecular oxygen in the presence of supported platinum catalysts. In the experimental part of the Doctoral Thesis, the following is described in detail: materials and reagents used in the research, glycerol oxidation method in the presence of novel supported platinum catalysts, analysis of reaction products, evaluation of catalyst activity, catalyst synthesis by an extractive-pyrolytic method and catalyst parameter determination methods. The result analysis part analyses experimentally tested novel supported platinum catalyst parameter, synthesis parameter and oxidation condition influence on glycerol oxidation results. In this part, novel supported Pt catalysts are also compared with similar commercial catalysts, and the selective production of certain products from glycerol is optimised.

Publications and Approbation of the Research Results

Results of the Doctoral Thesis are discussed in 9 full text publications (articles in journals and conference proceedings), 12 abstracts of international and local conferences, 3 patents (2 Latvian and 1 European patent).

Patents:

4. 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).
5. 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).
6. Cornaja S., Dubencovs K., Kulikova L., Serga V., Kampars V., Zizkuna S., Stepanova O., **Sproģe E.**, Cvetkovs A. Process for the preparation of lactic acid from glycerol. *Pat.* EP 2606968B1 (20.01.2016).

Full text publications in journals and conference proceedings:

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. Available at 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. Available at 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 molecular oxygen. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **2013**, 49, 012002. ISSN 1757-8981. Available at doi:10.1088/1757-899X/49/1/012002.
4. 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. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **2013**, 49, 012015. ISSN 1757-8981. Available at doi:10.1088/1757-899X/49/1/012015.
5. Chornaja S., **Sproģe 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. Available at 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. Available at 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. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* **2016**, 119, 569–584. ISSN 1878-5190. Available at 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 (in press). ISSN: 1662-9809.

All articles are indexed in *Web of Science* and *SCOPUS* databases.

Abstracts of conferences:

1. Čornaja S., Dubencovs K., Serga V., Kulikova L., Kampars V., **Sproge E.**, Stepanova O., Cvetkovs A., Žizhkuna 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, 17–20 April 2012, p. 272.
2. **Sproge 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*, Riga, Latvia, 18 April 2012, p. 212.
3. Čornaja S., Stepanova O., Žizhkuna S., Dubencovs K., Kampars V., Jankovica D., **Sproge E.** Glyceric, lactic and mesoxalic acids production by oxidation of glycerol in presence of supported gold catalysts // *In Book of Abstracts of the 53rd International Scientific Conference of Riga Technical University*. Riga, Latvia, 11–12 October 2012, p. 81.
4. **Sproge E.**, Čornaja S., Dubencovs K., Kulikova L., Serga V., Kampars V. Environmentally friendly lactic acid production by catalytic oxidation of glycerol // *In*

Book of Abstracts of the 17th International Scientific Conference “EcoBalt 2012”, Riga, Latvia, 18–19 October 2012, p. 78.

5. Dubencovs K., Čornaja 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, 21–24 April 2013, p. 149.*
6. Markova D., **Sproģe E.**, Čornaja S. Glicerīna oksidēšana bimetalisko pallādiu un platīnu saturošo katalizatoru klātienē // *RTU 54. Studentu zinātniskās un tehniskās konferences materiāli: Organisko savienojumu ķīmijas un tehnoloģijas sekcija. Riga, Latvia, April 2013, p. 145.*
7. Serga V., Kulikova L., Cvetkov A., Krumina A., Kodols M., Čornaja 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, 21–24 April 2013, p. 110.*
8. Čornaja 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 54th International Scientific Conference of Riga Technical University. Section: Material Science and Applied Chemistry, Riga, Latvia, 14–16 October 2013, p. 37.*
9. Čornaja S., Zhizhkun S., Dubencovs K., Stepanova O., **Sproģe 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, 25–27 October 2013, p. 46.*
10. Čornaja S., **Sproģe 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 of the 22nd International Baltic Conference of Engineering Materials & Tribology Baltmattrib 2013, Riga, Latvia, 14–15 November 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, 29 September – 2 October 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, 5–8 October 2015, p. 91.
13. Chornaja S., **Sile E.**, Dubencovs K., Bariss H., Zhizhkuna S., Serga V., Kampars V. NiO and CoO_x promoted Pt catalysts for glycerol oxidation // *In Book of Abstracts of the 25th International Baltic Conference of Engineering Materials & Tribology – Baltmattrib 2016*, Riga, Latvia, 3–4 November 2016, p. 79.

MAIN RESULTS OF THE THESIS

Supported Platinum Catalyst Parameter Influence on the Catalyst Activity and Selectivity in the Glycerol Oxidation Process

During the research, three catalyst parameters were studied – nature of support in the Pt containing catalysts, Pt content in the catalysts and other metal additives (Pd, NiO, CoO_x). Investigating the glycerol oxidation over monometallic Pt catalysts, the following catalysts were tested:

Pt/ α -Al ₂ O ₃ (NP)	Pt/AlO(OH)	Pt/ α -Al ₂ O ₃ (G)
Pt/ γ -Al ₂ O ₃	Pt/C	Pt/SG
Pt/CeO ₂	Pt/Ceol	Pt/SiO ₂
Pt/Lu ₂ O ₃	Pt/Fe ₃ O ₄	
Pt/TiO ₂ (NP)	Pt/Graphite	
Pt/TiO ₂ (NF)	Pt/ZrO ₂ - Y ₂ O ₃	
Pt/Y ₂ O ₃		

It was determined that all catalysts were active in the glycerol oxidation processes when oxidation was carried out in alkaline water solutions. In the presence of several catalysts even 85 % to 100 % glycerol conversion was achieved. However, taking into account the catalyst activity and selectivity, catalysts were recognised as the best ones where Al₂O₃, CeO₂, Lu₂O₃, TiO₂ and Y₂O₃ were used as Pt supports. The Pt containing catalysts with Al₂O₃(G), SG and SiO₂ as supports were very active, but they could not be used in alkaline solutions as a support material that dissolves in such solutions.

Varying Pt content in the catalyst, it was determined that glycerol conversion increased by 5 % to 13 % when Pt content rose from 0.6 wt% to 1.2 wt% regardless of catalyst support nature. However, with further Pt content increase, its influence on the glycerol conversion differed and depended on the support nature. Each catalyst depending on the support nature had a certain Pt content, at which glycerol was converted in the products the best – for α -Al₂O₃(NP), C and Fe₃O₄ supports it was 4.8 wt% Pt; γ -Al₂O₃, Lu₂O₃, ZrO₂-Y₂O₃ – 2.4 wt% Pt; CeO₂, Ceol, SG, SiO₂ and Y₂O₃ – 1.2 wt% Pt.

Addition of palladium and NiO additives to the Pt containing catalysts increased the catalyst activity as well as the selectivity to glyceric acid. Thereby Pd and NiO additives promoted the supported Pt catalyst action in the glycerol oxidation until glyceric acid. Unfortunately, CoO_x additives did not show a promotional effect on the Pt containing catalyst action.

Catalyst Synthesis Parameter Influence on the Catalyst Activity and Selectivity in the Glycerol Oxidation Process

During the catalyst synthesis procedure, the following parameters varied: catalyst pyrolysis temperature and pyrolysis time. It was found that monometallic Pt containing catalysts, pyrolysed at a lower temperature (300 °C), were selective to glyceric acid. Increasing catalyst pyrolysis temperature, the main product of the reaction changes and catalysts, pyrolysed at a higher temperature (400 °C and 500 °C), became more selective to lactic acid. Meanwhile, varying monometallic Pt containing catalyst pyrolysis time from 5 min to 120 min, it was determined that catalyst activity increased with the extended pyrolysis time.

When supported Pt catalysts, modified with NiO and CoO_x additives, were prepared, at different temperatures (300 °C, 500 °C or 700 °C) only NiO(CoO_x)/CeO₂ composites were pyrolysed, while Pt supported on these composites was pyrolysed at 300 °C. In the case of Pt-NiO/CeO₂ catalysts, the activity of catalysts increased with pyrolysis temperature elevation from 300 °C to 700 °C, besides distribution of the oxidation products remained unchanged. Whereas in the case of Pt-CoO_x/CeO₂ catalyst, CoO_x/CeO₂ composite pyrolysis temperature elevation from 300 °C to 500 °C resulted in lower glycerol conversion; also product distribution changed, which led to unselective catalyst.

Glycerol Oxidation Condition Influence on the Catalyst Activity and Selectivity in the Glycerol Oxidation Process

After the most active and selective catalysts were selected, further glycerol oxidation condition influence on the glycerol oxidation results was investigated. Oxidising glycerol glycerol/Pt molar ratio, NaOH initial concentration, oxygen pressure and oxidation temperature varied.

Influence of Glycerol/Pt Molar Ratio $n(\text{Glycerol})/n(\text{Pt})$

Influence of glycerol and Pt molar ratio $n(\text{glycerol})/n(\text{Pt})$ was investigated in the presence of several monometallic Pt containing catalysts, as well as in the presence of bimetallic Pt-Pd containing catalysts and NiO promoted supported Pt catalyst. Glycerol/Pt molar ratio was changed from 300 mol/mol to 10 000 mol/mol. When a molar ratio is increased, mass of catalyst added to the reaction mixture decreased. As it was expected, in all

cases glycerol conversion decreased with an increase in the glycerol/Pt molar ratio. As an example, Fig. 1 shows glycerol oxidation kinetics obtained in the presence of Pt catalyst supported on TiO₂ nanofibers depending on $n(\text{glycerol})/n(\text{Pt})$. Molar ratio influence on the catalyst selectivity to glyceric acid was not so significant; therefore, better yields of glyceric acid were reached with the smallest molar ratio or at 300 mol/mol.

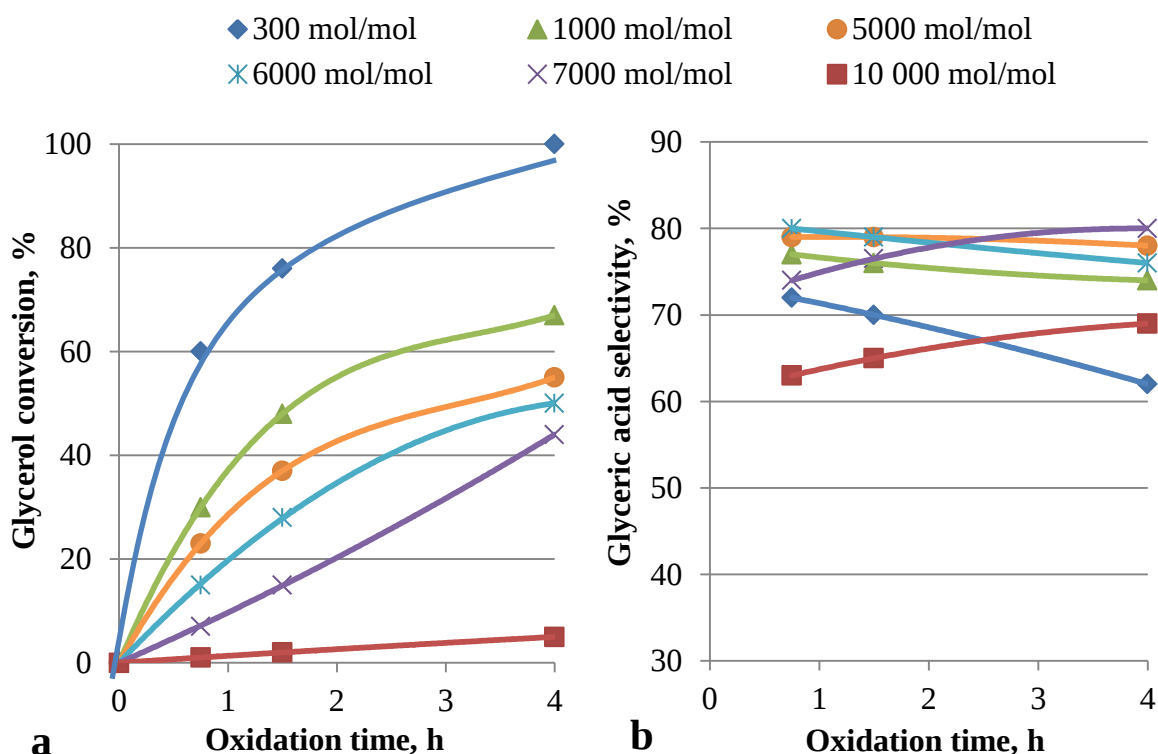


Figure 1. Influence of $n(\text{glycerol})/n(\text{Pt})$ on the glycerol conversion (a) and glyceric acid selectivity (b) in the presence of 4.8wt%Pt/TiO₂(NF) catalyst (oxidation conditions: $c_0(\text{glycerol}) = 0.3 \text{ mol/l}$; $c_0(\text{NaOH}) = 1.5 \text{ mol/l}$; $P(\text{O}_2) = 6 \text{ atm}$; 60°C ; by-products: lactic acid, tartronic acid, glycolic acid, oxalic acid, formic acid).

NiO promoted Pt catalyst activity, when glycerol/Pt ratio varied, was also evaluated by TOF values. TOF or turn over frequency showed glycerol amount that was converted into products on a single platinum unit per time unit. Thus, it characterised the activity of heterogeneous catalysts. The bigger TOF value is, the more active catalyst is. From Fig. 2 it can be seen that in the case of NiO promoted Pt catalyst, an increase of glycerol/Pt molar ratio from 300 mol/mol to 5000 mol/mol influences catalyst activity just a little. TOF values are similar regardless of $n(\text{glycerol})/n(\text{Pt})$ and they are in the range of 230 h^{-1} to 251 h^{-1} . Such small changes of TOF values indicate that the studied process at 6 atm oxygen pressure and glycerol/Pt molar ratio 300 mol/mol to 5000 mol/mol takes place in a kinetic regime. Thereby

kinetic calculations can be made to find activation energy of given oxidation process, which will be described further.

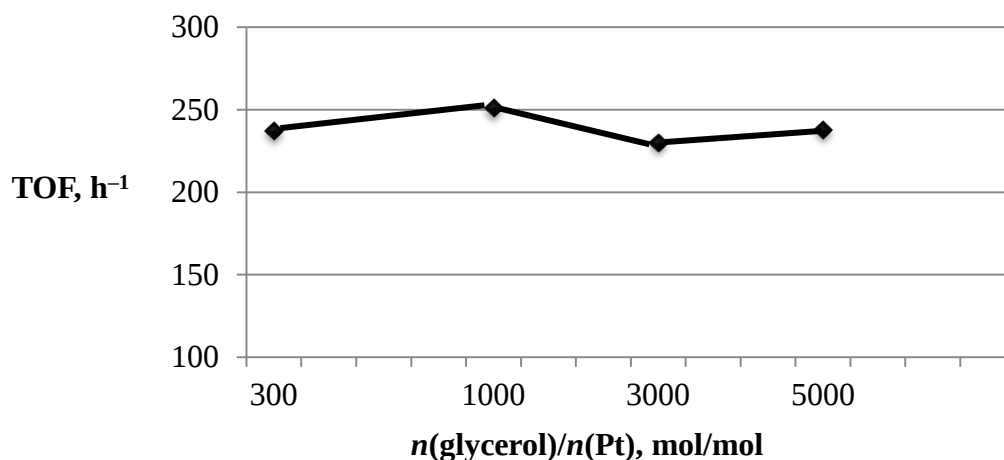


Figure 2. Influence of $n(\text{glycerol})/n(\text{Pt})$ on the 4.8wt%Pt-5.0wt%NiO/CeO₂(300) catalyst TOF values (oxidation conditions: $c_0(\text{glycerol}) = 0.3 \text{ mol/l}$; $c_0(\text{NaOH}) = 1.5 \text{ mol/l}$; $P(\text{O}_2) = 6 \text{ atm}$; $60 \text{ }^\circ\text{C}$).

Influence of NaOH Initial Concentration

Studying the influence of NaOH initial concentration, it was determined that its influence on the catalyst activity depended on the support nature (see Table 1).

Table 1. Optimal Initial Concentration of NaOH in the Reaction Mixture Depending on the Composition of Supported Pt Catalyst

NaOH initial concentration	Catalyst composition
>0.6 mol/l	Pt-NiO/CeO ₂
0.7 mol/l	Pt/ α -Al ₂ O ₃ (NP), Pt-Pd/ α -Al ₂ O ₃ (NP), Pt/Lu ₂ O ₃
1.5 mol/l	Pt/TiO ₂ (NP), Pt/TiO ₂ (NF)
Without NaOH*	α -Al ₂ O ₃ (np), γ -Al ₂ O ₃ , γ -AlO(OH), C, SiO ₂ and ZrO ₂ -Y ₂ O ₃

*Glyceraldehyde as the main oxidation product.

It was found that Pt containing catalysts, in which basic or amphoteric by nature oxide was used (Lu₂O₃, Al₂O₃), showed higher activity in less concentrated NaOH solutions, while in the presence of catalysts with acidic by nature oxide (TiO₂), greater glycerol conversion was achieved in more basic water solutions. At the same time, distribution of the oxidation products was not affected. It is interesting that in the presence of NiO promoted Pt catalyst,

supported on acidic by nature CeO_2 , high glycerol conversion was reached already at 0.6 mol/l NaOH concentration and did not change with a further increase in NaOH concentration. It could be explained by specific influence of NiO additive on the supported Pt catalyst.

Figure 3 shows glycerol oxidation kinetics depending on the NaOH initial concentration in the presence of 4.8wt%Pt/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{NP})$ catalyst. From Fig. 3 it is visible that a reaction rate is greater when NaOH initial concentration of 0.7 mol/l is used. Oxidation of glycerol in base-free solution results in low glycerol conversion; however, glyceraldehyde as the main product is obtained. In basic solutions, glyceraldehyde cannot be obtained. It should be noted that not all catalysts were active in base-free solutions, the highest activity was shown by Pt catalyst supported on Al_2O_3 .

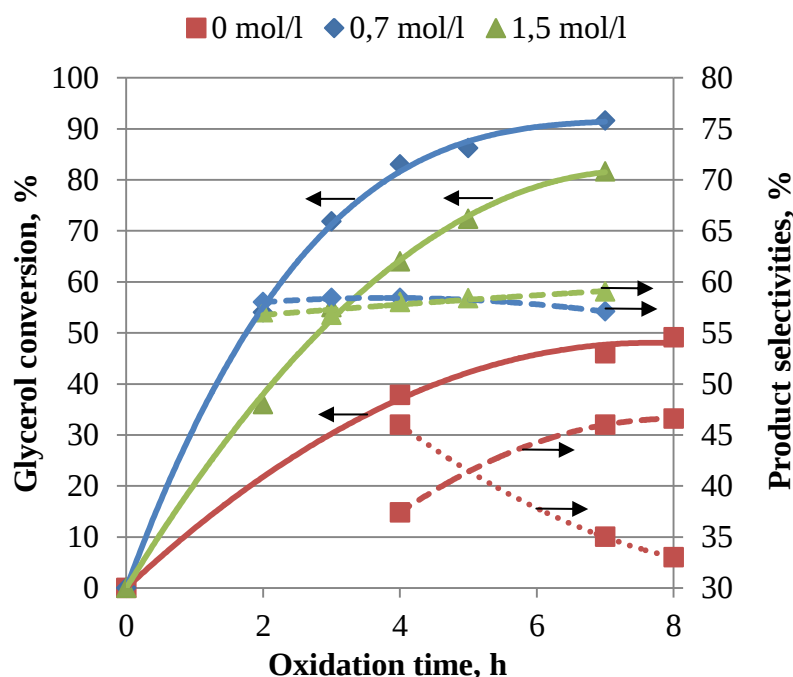


Figure 3. Influence of NaOH initial concentration on the glycerol conversion, glyceric acid (interrupted line) and glyceraldehyde (dotted line) selectivities, when glycerol is oxidized in the presence of 4.8wt%Pt/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{NP})$ catalyst (oxidation conditions: $c_0(\text{glycerol}) = 0.3 \text{ mol/l}$; $n(\text{glycerol})/n(\text{Pt}) = 300 \text{ mol/mol}$; $P(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$; 60°C ; by-products: tartronic acid, lactic acid, glycolic acid, oxalic acid, formic acid).

Influence of Oxygen Pressure

From literature it is known that at the elevated pressure all processes take place more rapidly. It is also known that in the glycerol oxidation processes a significant drawback of the supported monometallic Pt catalysts is poisoning of catalyst surface with molecular oxygen or

surface overoxidation at high oxygen pressure, which leads to a decrease in catalyst activity during the oxidation process [19], [35].

Oxidising glycerol in the presence of monometallic, bimetallic and NiO promoted supported Pt catalysts, it was found that glycerol conversion increased with increasing oxygen pressure. After certain oxygen pressure is reached, also Pt catalyst deactivation in time is observed (see Fig. 4 as an example). The limit of oxygen pressure until which glycerol conversion increased along with the pressure varied for different catalysts and depended on the support nature. For example, in the case of Pt catalyst supported on Al_2O_3 the oxygen limit was 1 atm, in the case of Pt/ TiO_2 – 6 atm, in the case of NiO promoted Pt catalyst supported on CeO_2 glycerol conversion increased along with an increase in the pressure even until 9 atm, while in the case of Fe and Pt containing catalyst – until 10 atm. In all cases, also selectivity to the main product – glyceric acid or glycolic acid – increased when oxygen pressure increased until 6 atm.

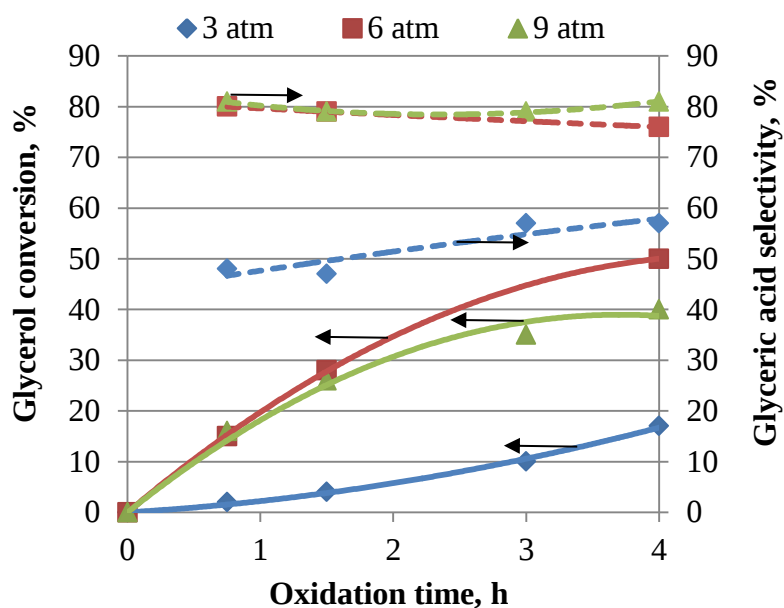


Figure 4. Influence of oxygen pressure on the glycerol oxidation kinetics in the presence of 4.8wt%Pt/ TiO_2 (NF) catalyst, if $n(\text{glycerol})/n(\text{Pt}) = 6000 \text{ mol/mol}$ (oxidation conditions: $c_0(\text{glycerol}) = 0.3 \text{ mol/l}$; $c_0(\text{NaOH}) = 0.7 \text{ mol/l}$; 60°C ; by-products: tartronic acid, lactic acid, glycolic acid, oxalic acid, formic acid).

Influence of Oxidation Temperature

Influence of oxidation temperature on the glycerol oxidation kinetics was studied in the presence of two catalysts – monometallic Pt catalyst supported on Al_2O_3 nanopowder and NiO promoted Pt/ CeO_2 catalyst (see Table 2). In both cases, when temperature was elevated,

glycerol conversion increased and reached even full glycerol conversion in products. However, at higher temperature a decrease in glyceric acid selectivity was observed especially in the case of Pt/ Al₂O catalyst. Decrease of glyceric acid can be simply explained with its further oxidation until tartronic acid. When high glycerol conversion is reached, glyceric acid production rate significantly decreases, meanwhile the production of tartronic acid and other oxidation products takes place more intensively. As an example, from Table 2 it can be seen that after 92 % glycerol conversion is reached, selectivity of tartronic acid significantly rises. As tartronic acid is glyceric acid oxidation product, glyceric acid selectivity reduces.

Table 2. Influence of Oxidation Temperature on the Glycerol Conversion and Product Distribution in the Presence of 4.8wt%Pt/ α -Al₂O₃(NP) Catalyst (Oxidation Conditions: c_0 (glycerol) = 0.3 mol/l; c_0 (NaOH) = 0.7 mol/l; n (glycerol)/ n (Pt) = 300 mol/mol; P (O₂) = 1 atm) and in the Presence of 4.8%Pt-5.0%NiO/CeO₂(300) Catalyst (Oxidation Conditions: c_0 (glycerol) = 0.3 mol/l; c_0 (NaOH) = 1.5 mol/l; n (glycerol)/ n (Pt) = 1000 mol/mol; P (O₂) = 6 atm)

Catalyst	Temperature, °C	Oxidation time, h	TOF, h ⁻¹	Glycerol conversion, %	Selectivity, %					
					Glyceric acid	Tartronic acid	Lactic acid	Glycolic acid	Oxalic acid	Formic acid
Pt/Al ₂ O ₃	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	–
Pt-NiO/CeO ₂	60	4	251	70	74	10	2	8	3	3
	65	3	345	69	76	9	3	6	3	3
		4		80	75	11	3	5	3	3
	70	3	595	98	68	15	4	7	4	2
		4		100	60	20	5	7	6	2

Data from Table 2 show that in the presence of NiO promoted Pt catalyst glyceric acid oxidation further until tartronic acid is not so noticeable as in the case of Pt/Al₂O₃. Thereby as at higher temperature Pt-NiO/CeO₂ catalyst shows better activity (greater TOF values in Table 2), as well as at higher temperature glycerol conversion is bigger. Oxidising glycerol at 70 °C in the presence of NiO promoted Pt catalyst the highest yield (67 %) of glyceric acid was achieved during the present research.

Calculation of Glycerol Oxidation Reaction Kinetic Parameters

Considering that oxidising glycerol in the presence of 4.8wt%Pt-5.0wt%NiO/CeO₂(300) catalyst at 6 atm oxygen pressure kinetic regime was observed (see chapter “Influence of Glycerol/Pt Molar Ratio”), it was decided to determine parameters of glycerol oxidation reaction – partial orders of several reactions (glycerol concentration, glycerol/Pt molar ratio, oxygen pressure and catalyst mass) and activation energy. By using the integral graphical method, it was found that reaction partial order by glycerol was 1. Using differential or Van’t Hoff method, it was determined that partial orders by glycerol/Pt molar ratio, oxygen pressure and catalyst mass were 1.0; 1.1; –1.0 respectively.

Summarising the research results about glycerol oxidation reaction partial orders, the following experimental equations were obtained:

$$v = k \cdot c(\text{glycerol}) \cdot \left(\frac{n(\text{glycerol})}{n(\text{Pt})} \right)^{-1,0} \cdot P^{1,1}(\text{O}_2); \quad (1)$$

$$v = k \cdot c(\text{glycerol}) \cdot m(\text{kat}) \cdot P^{1,1}(\text{O}_2). \quad (2)$$

The equations above are valid in the studied oxidation condition range: $c_0(\text{glycerol}) = 0.3 \text{ mol/l}$, $n(\text{glycerol})/n(\text{Pt}) = 1000 \text{ mol/mol}$ to 5000 mol/mol , $P(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$ to 6 atm , $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

Activation energy in the presence of 4.8wt%Pt-5.0wt%NiO/CeO₂(300) catalyst was calculated in the oxidation temperature range of $60 \text{ }^\circ\text{C}$ to $70 \text{ }^\circ\text{C}$. In the calculation of activation energy the graphical method was applied by using reaction rate dependence on the oxidation temperature in Arrhenius coordinates (Fig. 5). It was found that the activation energy of the given process was 81.7 kJ/mol .

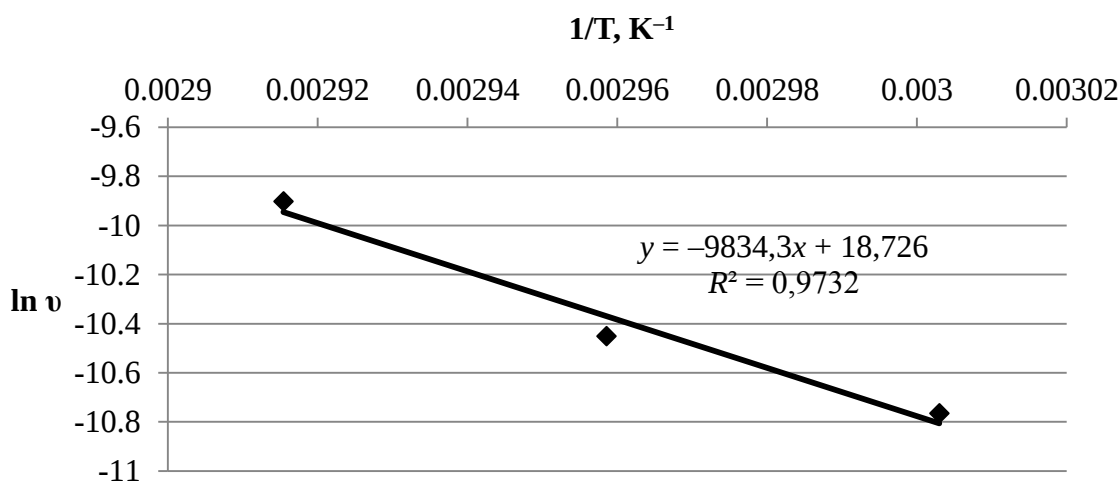


Figure 5. Reaction rate dependence on the oxidation temperature.

Selective Production of Glycerol Oxidation Products

In the Doctoral Thesis, glyceric acid as the main product was obtained, when glycerol was oxidised by molecular oxygen in the presence of Pt containing catalysts. However, in some cases the formation of lactic acids, glyceraldehydes or glycolic acids was observed as the main oxidation product. Additionally synthesising novel Pt containing catalysts and varying glycerol oxidation conditions, selective production of other products mentioned above was optimised. The best yields of separate products and catalysts for their production are given in Table 3.

As it was mentioned previously, glyceric acid with its highest yield of 67 % was obtained in the presence of NiO promoted Pt/CeO₂ catalyst at 70 °C. Lactic acid with 54 % yield was obtained in the presence of Pt/Y₂O₃ catalyst pyrolysed at 400 °C. Glyceraldehyde with 19 % yield was formed as the main oxidation product, when glycerol oxidation was carried out in base-free solution over Pt/Al₂O₃ catalyst. Successful production of glycolic acid occurred only in alkaline solutions in the presence of Fe and Pt containing catalysts, glycolic acid highest yield reached 34 %. It should be noted that the obtained lactic acid and glycolic acid yields are the highest yields achieved over monometallic Pt containing catalysts until now. By using results of the research, selective production methods of lactic acid and glyceraldehyde were patented – the lactic acid production method in the Latvian and European patents, the glyceraldehyde production method in the Latvian patent. Meanwhile the selective production methods of glyceric acids and glycolic acids are described in several scientific articles [39]–[44].

Table 3. The Highest Yields of Separate Glycerol Oxidation Products

Product	Yield	Catalyst	Glycerol conversion, %	Selectivity, %
Glyceric acid	67	Pt-NiO/CeO ₂	98	68
Lactic acid	54	Pt/Y ₂ O ₃	82	62
Glyceraldehyde	17	Pt/Al ₂ O ₃	38	46
Glycolic acid	34	Pt/Fe	63	54

CONCLUSIONS

1. Using novel heterogeneous catalyst synthesis method – extractive-pyrolytic – it is possible to obtain supported Pt catalysts with nanosized Pt particles, which are active in the glycerol oxidation processes by molecular oxygen in water solutions.
2. Novel monometallic Pt catalysts, supported on α -Al₂O₃(NP), α -Al₂O₃(G), γ -Al₂O₃, γ -AlO(OH), C, CeO₂, Ceol, Fe₂O₃, Fe₃O₄, Lu₂O₃, SG, SiO₂, TiO₂(NP), TiO₂(NF), Y₂O₃ and ZrO₂-Y₂O₃, are active in the glycerol oxidation processes in alkaline water solutions.
3. Novel monometallic Pt catalysts, supported on α -Al₂O₃(np), γ -Al₂O₃, γ -AlO(OH), C, SiO₂ and ZrO₂-Y₂O₃, are also active in base-free water solutions.
4. Bimetallic Pt-Pd/ α -Al₂O₃(NP) catalysts and NiO promoted Pt/CeO₂ catalysts are active only in alkaline water solutions.
5. In alkaline solutions SiO₂ and SG supports dissolve, Pt acts in colloidal media. Pt containing catalysts with the mentioned supports, as well as with Al₂O₃(G) as support, decay during the oxidation process and such catalysts cannot be regenerated.
6. Depending on the catalyst support nature, catalyst synthesis and glycerol oxidation conditions, it is possible to obtain several glycerol oxidation products: glyceric acid, lactic acid, glycolic acid or glyceraldehyde.
7. Most novel synthesised catalysts are selective to glyceric acid. However, oxidising glycerol in base-free water solutions, glyceraldehyde can be obtained as the main product, while using Pt and Fe containing catalysts in alkaline media, glycolic acid forms as the main product.

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my deepest and sincere gratitude to the supervisor of the Doctoral Thesis Professor, *Dr. chem.* Svetlana Čornaja for invaluable responsiveness, patience and support during the Doctoral studies and all the other additional time. Thanks to my colleagues Konstantin Dubencov, Daiga Markova, Janis Kunakovs, Harijs Bariss and Svetlana Zhizhkuna for valuable assistance, HPLC measurements and advice. I am also grateful to colleagues from RTU Institute of Inorganic Chemistry for novel supported Pt catalyst synthesis and characterisation. I would like to extend my sincere thanks to my closest people – family – for understanding, love and support during the time of elaborating the Doctoral Thesis.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA/REFERENCES

- [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 ed., RSC Green Chemistry Book Series, Cambridge, 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] 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.
- [40] 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.
- [41] 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.
- [42] 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.

- [43] 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. 569–584, 2016.
- [44] 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 (in press).