

**LIQUID-PHASE CATALYTIC OXIDATION OF GLYCEROL
BY MOLECULAR OXYGEN IN PRESENCE OF
HETEROGENEOUS CATALYSTS**

**GLICERĪNA KATALĪTISKĀ OKSIDĒŠANA AR
MOLEKULĀRO SKĀBEKLI HETEROGĒNU
KATALIZATORU KLĀTBŪTNĒ ŠĶIDRAJĀ FĀZĒ**

Svetlana Čornaja, *Assoc. Professor, Dr. Chem.*
Riga Technical University
Azenes Str. 14/24, Riga, Latvia
Phone +371 26545699, E-mail: svetlana@ktf.rtu.lv

Svetlana Žižkuna, *assistant*
Riga Technical University
Azenes Str. 14/24, Riga, Latvia
Phone +371 29162480, E-mail: s_zhizhkun@ktf.rtu.lv

Valdis Kampars, *Dean of Faculty of Material Science and Applied Chemistry, Professor, Dr. Hab. Chem*
Riga Technical University
Azenes Str. 14/24, Riga, Latvia
Phone +3717089224, E-mail: kampars@ktf.rtu.lv

Konstantīns Dubencovs, *laboratory assistant*
Riga Technical University
Azenes Str. 14/24, Riga, Latvia
Phone +37125935820, E-mail: gmt@inbox.lv

Olga Muravjova, *laboratory assistant*
Riga Technical University
Azenes Str. 14/24, Riga, Latvia
Phone +37126104707, E-mail: olgaolga06@mail.ru

Atslēgas vārdi: glicerīns, oksidēšana, molekulārais skābeklis, heterogēna katalīze, sārmains ūdens šķīdums

Glicerīns ir galvenais biodīzeļdegvielas ražošanas procesa blakusprodukts. Oksidējot glicerīnu ar molekulāro skābekli heterogēnu katalizatoru klātbūtnē, var iegūt lielu daudzumu augstvērtīgu savienojumu, kurus izmanto kā izejvielas organiskajā sintēzē [1].

Katalītiskā oksidēšana ar molekulāro skābekli heterogēnu katalizatoru klātbūtnē ir ekoloģiski tīrs process, vienīgais procesa blakusprodukts ir ūdens.

Pēdējo divdesmit gadu laikā vairākas zinātniskās grupas pēta glicerīna oksidēšanas procesus ar molekulāro skābekli ūdens šķīdumos mono-, bi- vai polimetālisku heterogēnu katalizatoru klātbūtnē [2-24]. Kā katalizatorus izmanto Pt, Pd, Au un citus metālus, kas uznesti uz dažādām nesējvirsmām. 1.shēmā ir attēloti teorētiski iespējamie glicerīna oksidēšanas produkti, kurus apraksta iepriekš minētajos darbos. Variējot katalizatoru veidu un iegūšanas paņēmienus, kā arī oksidēšanas procesa parametrus (T , P_{O_2} , pH, $n(\text{glicerīna})/n(\text{metāla})$), tiek meklēti apstākļi, kuros var selektīvi iegūt vienu no produktiem. Līdz šim ir izdevies atrast optimālus parametrus glicerīnskābes selektīvai iegūšanai [14-16]. Pārējos darbos [2-13; 17-24] oksidēšanas produktus iegūst maisījumā.

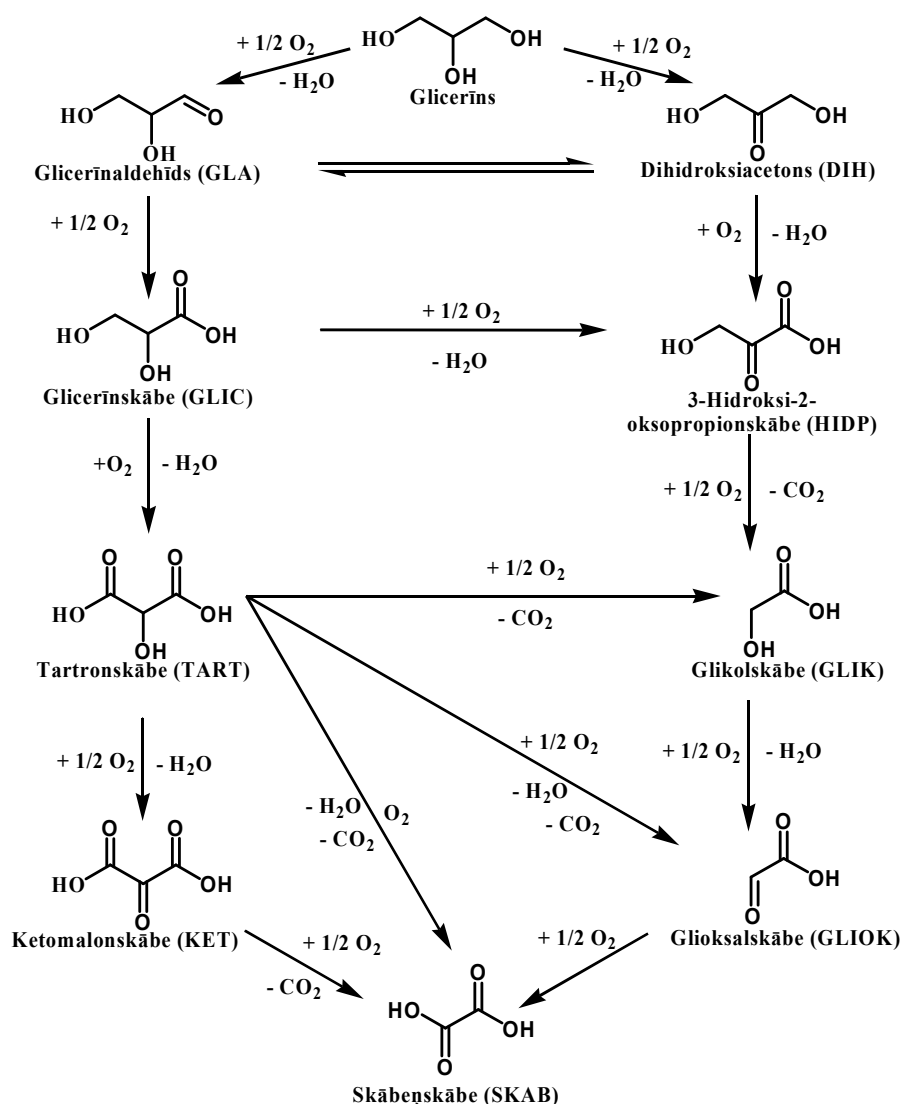
Šajā darbā ir apskatīta glicerīna oksidēšana ar molekulāro skābekli komerciālā 3% Pd/Al₂O₃ heterogēna katalizatora klātbūtnē.

Eksperimentālā daļa

Oksidēšanas metodika. Glicerīna oksidēšanas procesa pētīšanai izmantojām gazometrisku metodi hermētiski slēgtā iekārtā. Iekārta sastāv no termostatēta 50ml stikla reaktora, magnētiskā maisītāja un gāzes biretes (ar iedaļas vērtību 0,2 mL), kura piepildīta ar molekulāro skābekli. Reakcijas laikā skābekļa spiedienu (P_{O_2}) sistēmā uztur vienlīdzīgu atmosfēras spiedienam. Oksidēšanas eksperimentu veica sekojoši: reaktorā ievada nepieciešamo sausa katalizatora daudzumu, destilētā ūdens un 2,0 M glicerīna ūdens šķīduma noteiktu tilpumu. Ieslēdz termostatējošā šķīduma cirkulāciju. Iekārtas termostatēšanas laikā (10 min.) gāzes bireti un reaktoru piepilda ar molekulāro skābekli, reaktorā maisījumam pievieno 3,0 M NaOH šķīdumu. Pēc termostatēšanas ieslēdz maisītāju. Šķidrās fāzes kopējais tilpums visos gadījumos ir 3 mL. Oksidēšanas process sākas maisītāja ieslēgšanas brīdī. Maisītāja rotācijas ātrums - 2500 apgriezienu minūtē. Pēc noteiktiem laika intervāliem nolasa gāzes biretes līmeņa rādījumus un nosaka izreaģējušā skābekļa tilpumu. Absorbētā skābekļa tilpumu pārrēķina uz normāliem apstākļiem pēc vienādojuma

$$V_{O_2} = \frac{V_{O_2 \text{ eksp}} \cdot 273}{T_{\text{eksp}}}, \text{ mL} \quad (1)$$

Darbā izpētīta dažādu katalizatoru ietekme uz glicerīna oksidēšanās ātrumu. Ar aktīvāku katalizatoru veiktas eksperimentu sērijas, kurās mainīja temperatūru robežās 323-343 K, glicerīna koncentrāciju robežās 0,3-0,5 M, attiecību $n(\text{glicerīna})/n(\text{metāla})$ no 300 līdz 600 mol/mol, nātrija hidroksīda koncentrāciju no 0,7 līdz 1,5 M.



Reakcijas produktu analīze. Glicerīna oksidēšanas produktus noteica ar augstefektīvu šķidrums hromatogrāfu WATERS 2487 ar jonapmaiņas kolonnu IC-PAC Jon-Exclusion 50 A, 7 μm (300·7,8 mm), ar UV detektoru (210 nm). Kā eluentu izmantoja 2,5 mM H_2SO_4 . Iespējamos oksidēšanas reakcijas produktus identificēja, salīdzinot iegūtās hromatogrammas ar standartvielu hromatogrammām. Analīzes procedūra ir sekojoša: analizējamo oksidāta paraugu (1mL) paskābina ar 9 M H_2SO_4 līdz pH=3 un atšķaida ar eluentu 50 reizes. Inžektorā ievadāmais atšķaidītā parauga tilpums ir 20 μL . Analīzes laiks 15 min, kolonnas temperatūra 50 °C, eluenta plūsmas ātrums 0,6 mL·min⁻¹.

Rezultāti un to izvērtējums

Dažādu rūpniecisko katalizatoru ietekme uz glicerīna oksidēšanas ātrumu ir parādīta 1.tabulā. No 1.tabulas datiem izriet, ka 3% Pd/ Al_2O_3 ir efektīvākais no izpētītajiem katalizatoriem sārmainos ūdens šķīdumos.

1. tabula

Dažādu katalizatoru ietekme uz glicerīna oksidēšanas produktu iznākumu (mol%).

$c_0(\text{glicerīna}) = 0,3 \text{ M}$; $c_0(\text{NaOH}) = 1,5 \text{ M}$; $T = 333 \text{ K}$; $n(\text{glicerīna})/n(\text{metāla}) = 300$

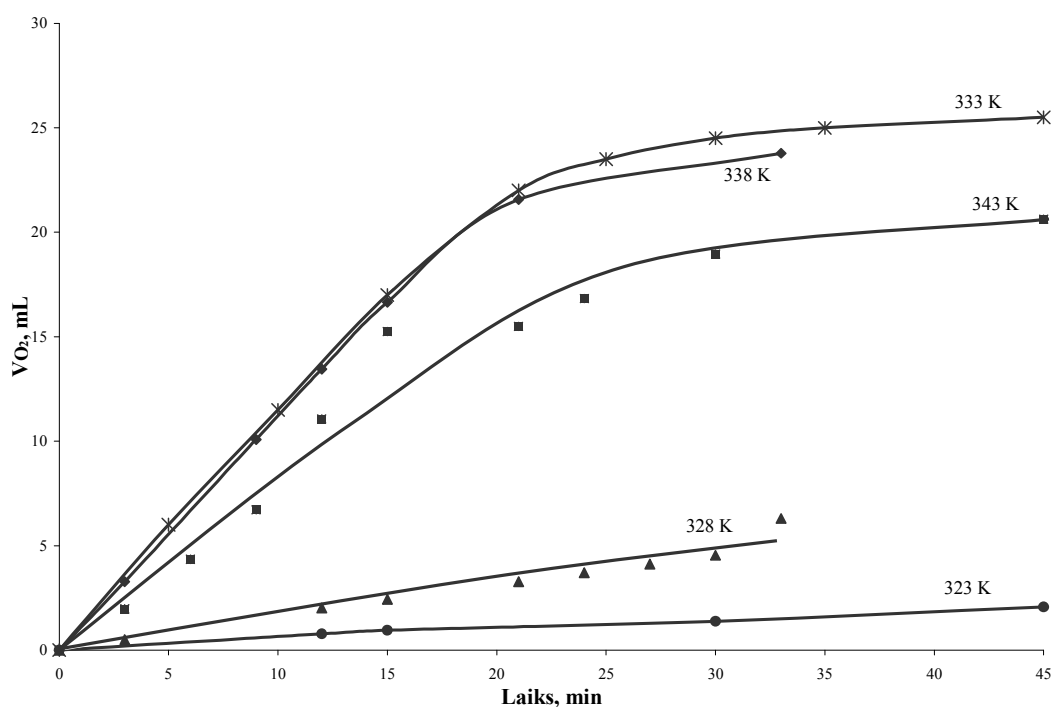
Katalizators	τ min	V_{O_2} ml	GLIC	TART	GLIK	SKAB	$(C_3+C_2)^*$
5%Ru/C+ 50%H ₂ O	60	0,5	0	0	0	0	0
5%Ru/C+ 50%H ₂ O	150	2,1	0	0	0	0	0
4%Pd/1%Rh/C+ 50%H ₂ O	60	1,3	1,7	0	0	0	1,7
4%Pd/1%Rh/C+ 50%H ₂ O	180	4,0	2,4	0,1	0	0	2,5
5%Pd/Al ₂ O ₃	60	2,1	6,4	0,3	0,2	0,2	7,1
5%Pd/C+ 50%H ₂ O	120	1,8	1,6	0,1	0	0	1,7
3%Pd/Al ₂ O ₃	40	25,8	12,9	27,3	2,2	7,4	49,8

* $(C_3 + C_2)$ – glicerīnskābes, tartronskābes, glikolskābes un skābeņskābes summārais iznākums

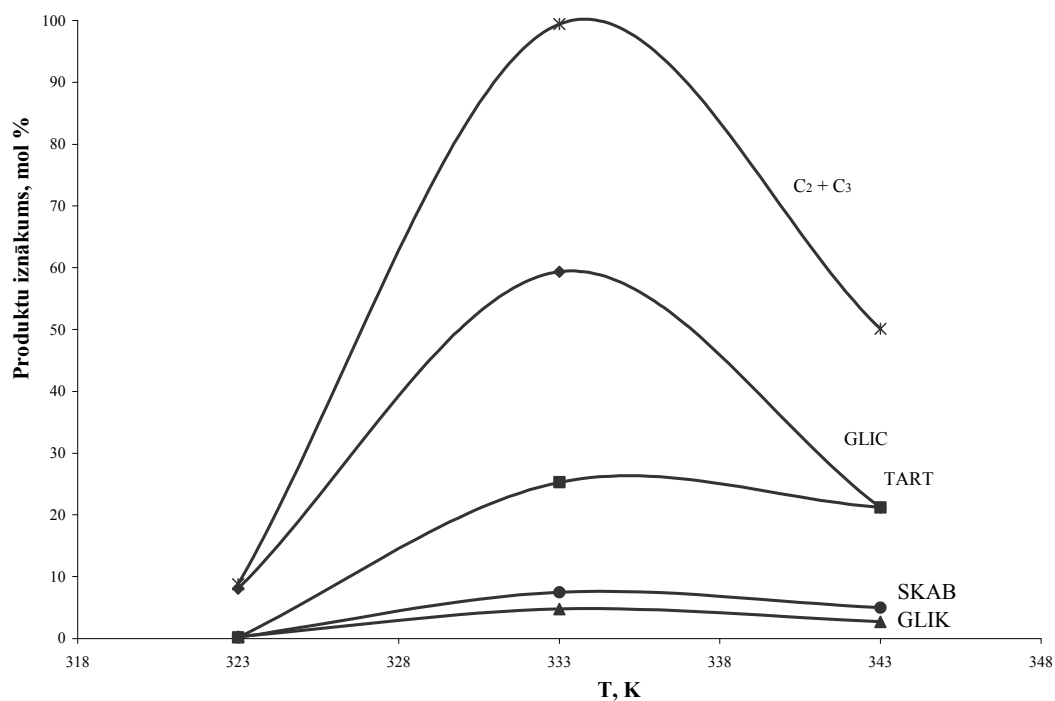
3% Pd/Al₂O₃ katalizatora klātbūtnē izpētīta temperatūras, glicerīna, nātrija hidroksīda koncentrācijas un $n(\text{glicerīna})/n(\text{Pd})$ lieluma ietekme uz glicerīna oksidēšanas ātrumu un produktu iznākumu.

Pētījumos noteikts, ka temperatūrā līdz 323 K oksidēšanas process praktiski nenotiek. No 1. un 2. attēlu datiem var secināt, ka katalizatora aktivitāte (pēc absorbētā skābekļa tilpuma) un produktu iznākums (mol%) palielinās, palielinot temperatūru intervālā no 323 līdz 333 K. Pie augstākas temperatūras katalizatora aktivitāte un oksidēšanas ātrums, kā arī produktu iznākums samazinās. 2. attēla dati rāda, ka optimālā oksidēšanas temperatūra ir 333 K, pie kuras tika iegūts maksimālais reakcijas iznākums pēc glicerīnskābes (59,4 mol%) un tartronskābes (25,3%). C_3 un C_2 produktu summa arī ir maksimāla. Tāda temperatūras ietekme var tikt izskaidrota ar skābekļa šķīdības samazināšanos, paaugstinot temperatūru. Skābekļa adsorbcijas lielums uz heterogēna katalizatora virsmas arī samazinās, temperatūrai palielinoties. Tālākie pētījumi tika veikti pie 333 K.

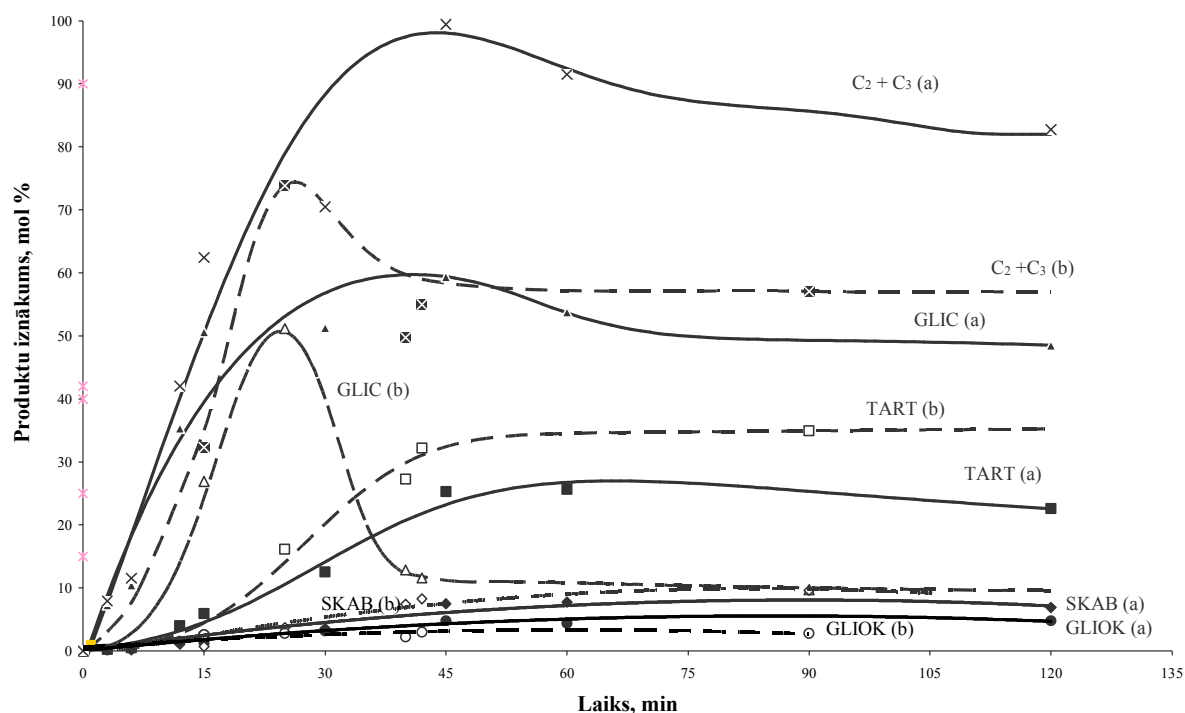
No 3. attēla (a līknes) datiem redzams, ka sistēmā: 333 K, $c_0(\text{glicerīna}) = 0,3 \text{ M}$, $c_0(\text{NaOH}) = 0,7 \text{ M}$ un $n(\text{glicerīna})/n(\text{Pd}) = 300$, optimālais oksidēšanas laiks (τ) ir 45 min, kad glicerīnskābes un tartronskābes iznākums ir maksimālais (59,4 un 25,3 mol% attiecīgi). Oksidēšanas laika palielināšana līdz 120 min samazina C_3 un C_2 produktu summāro



1.attēls. Temperatūras ietekme uz glicerīna oksidēšanas ātrumu.
 $c_0(\text{glicerīna}) = 0,3\text{M}$; $c_0(\text{NaOH}) = 0,7\text{ M}$; $n(\text{glicerīna})/n(\text{Pd}) = 300$.



2.attēls. Temperatūras ietekme uz produktu iznākumu un selektivitāti.
 $c_0(\text{glicerīna}) = 0,3\text{M}$; $c_0(\text{NaOH}) = 0,7\text{ M}$; $n(\text{glicerīna})/n(\text{Pd}) = 300$; $\tau = 45\text{ min}$;
 C_3 un C_2 produktu summa – glicerīnskābes, tartronskābes, skābeņskābes un glikolskābes summārais iznākums.



3.attēls. Glicerīna oksidēšanas kinētika. $c_0(\text{glicerīna}) = 0,3\text{M}$; $T = 333\text{K}$; $n(\text{glicerīna})/n(\text{Pd}) = 300$; $c_0(\text{NaOH}) = 0,7(a)$; $1,5(b)$ M.

iznākumu no 99,5 mol% līdz 82,7 mol%, pie tam glicerīnskābes un tartronskābes iznākums samazinās, bet skābeņskābes un glikolskābes iznākumi praktiski nemainās. Var pieņemt, ka pēc 45 minūtēm sākas C_3 un C_2 oksidēšanas produktu sadalīšanās līdz CO_2 . Nātrija hidroksīda klātbūtnē oksidātā izveidojas nātrija karbonāts (paskābinot oksidātu ar 9,0 M H_2SO_4 , novēroja gāzes izdalīšanos). Produktu hromatogrāfiskā analīze rāda, ka dažos eksperimentos veidojas arī niecīgi 3-hidroksi-2-oksopropionskābes (līdz 0,4 mol%) un glikolskābes (līdz 2,2 mol%) daudzumi.

4. attēlā un 2. tabulā ir attēloti pētījumu rezultāti par glicerīna sākumkoncentrācijas ietekmi uz oksidēšanas ātrumu un produktu iznākumu. No 4. attēla datiem var secināt, ka katalizatora aktivitāte un oksidēšanas ātrums nedaudz mainās, palielinot $c_0(\text{glicerīna})$ no 0,3 līdz 0,5 M,

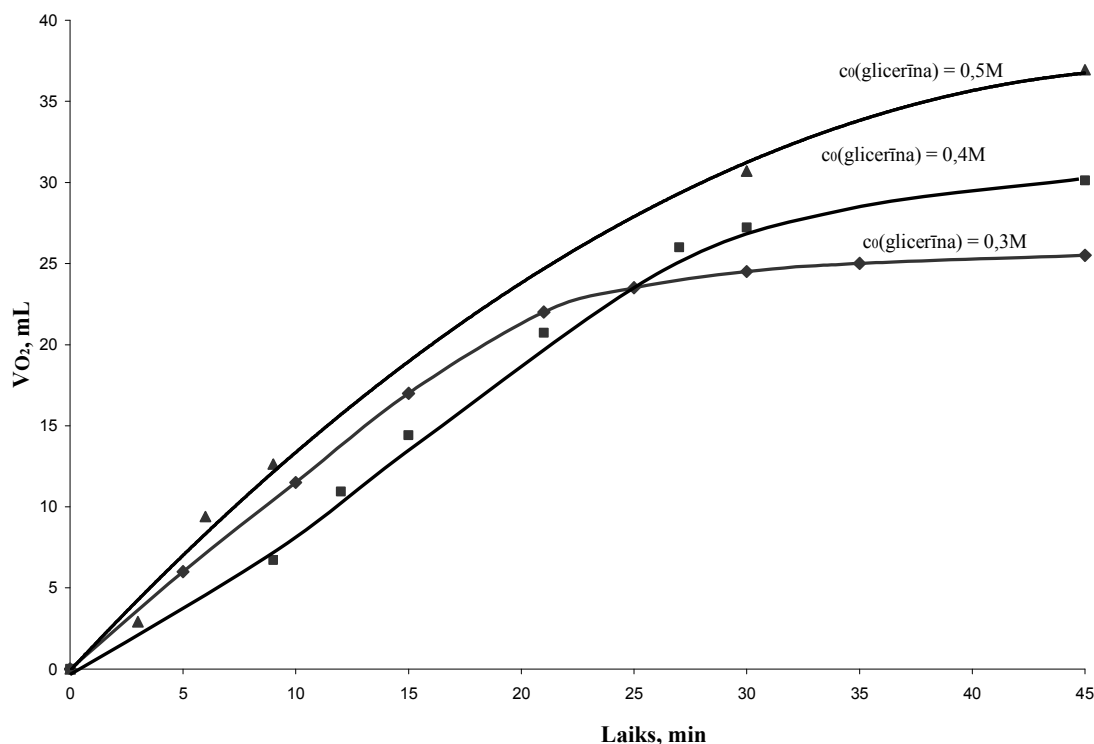
2. tabula

Glicerīna sākumkoncentrācijas ietekme uz produktu iznākumu (mol%).

$c_0(\text{NaOH}) = 0,7\text{ M}$; $T = 333\text{ K}$;
 $n(\text{glicerīna})/n(\text{Pd}) = 300$; $\tau = 45\text{ min}$

$c_0(\text{glicerīna})$ mol/L	GLIC	HIDR	TART	GLIK	GLIOK	SKAB	$(\text{C}_3 + \text{C}_2)$
0,3	59,4	0,4	25,3	4,8	2,2	7,5	99,6
0,4	65,6	0,1	16,1	4,8	0	4,5	91,1
0,5	72,1	0	16,9	4,6	0	5,4	99,0

pie tam glicerīnskābes iznākums palielinās no 59,3 līdz 72,1 mol%, bet tartronskābes iznākums ievērojami samazinās no 25,3 līdz 16,9 mol% (4. tab.). Ir zināms, ka tartronskābi izmanto kā izejvielu vērtīgu polimērmateriālu ražošanai [19-24]. Būtu vēlams atrast optimālos apstākļus tartronskābes selektīvai iegūšanai. Tādēļ tālākie pētījumi tika veikti pie $c_0(\text{glicerīna})$ 0,3 M un $T = 333$ K, kad iegūts maksimālais tartronskābes iznākums.



4.attēls. Glicerīna sākumkoncentrācijas ietekme uz oksidēšanas ātrumu.
 $T = 333$ K; $n(\text{glicerīna})/n(\text{Pd}) = 300$; $c_0(\text{NaOH}) = 0,7$ M.

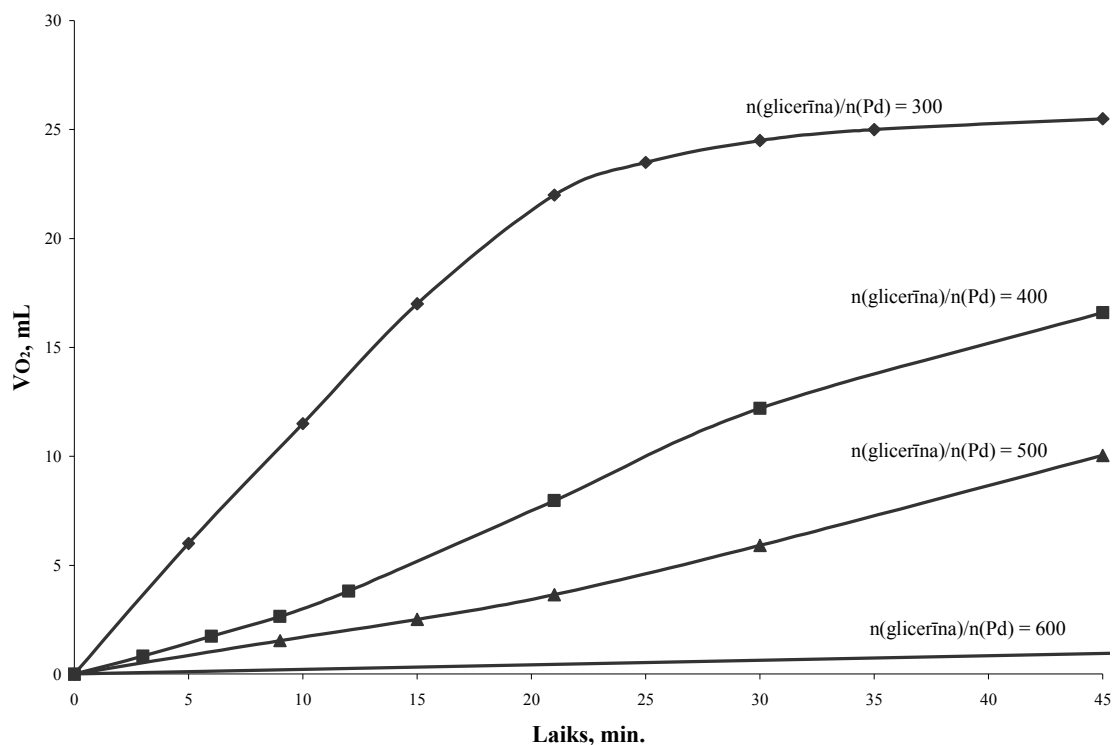
Pētījumu rezultāti rāda arī, ka katalizatora masas palielināšana ($n(\text{glicerīna})/n(\text{Pd})$ samazinās no 600 līdz 300) ievērojami paātrina glicerīna oksidēšanu (5. att.). No 3. tabulas datiem redzams, ka tartronskābes, ka arī C_3 un C_2 produktu summārais iznākums ir maksimālie pie $n(\text{glicerīna})/n(\text{Pd}) = 300$ (25,3 un 99,5 mol% attiecīgi). Maksimālā selektivitāte pēc glicerīnskābes (64,6 mol%) ir iegūta, ja $n(\text{glicerīna})/n(\text{Pd}) = 400$. Tādos apstākļos

3. tabula

$n(\text{glicerīna})/n(\text{Pd})$ lieluma ietekme uz produktu iznākumu (mol%).
 $c_0(\text{glicerīna}) = 0,3$ M; $c_0(\text{NaOH}) = 0,7$; $T = 333$ K;
 $\tau = 45$ min(a), $\tau = 180$ min(b)

$n(\text{glicerīna})/n(\text{Pd})$	GLIC	HIDR	TART	GLIK	GLIOK	SKAB	$(C_3 + C_2)$
300 ^a	59,4	0,4	25,3	4,8	2,2	7,5	99,6
400 ^a	64,6	0	5,8	3,3	0	1,7	75,4
500 ^a	46,8	0	3,3	2,6	0	1,1	53,8
600 ^b	6,5	0	0,3	0,4	0	0,2	7,4

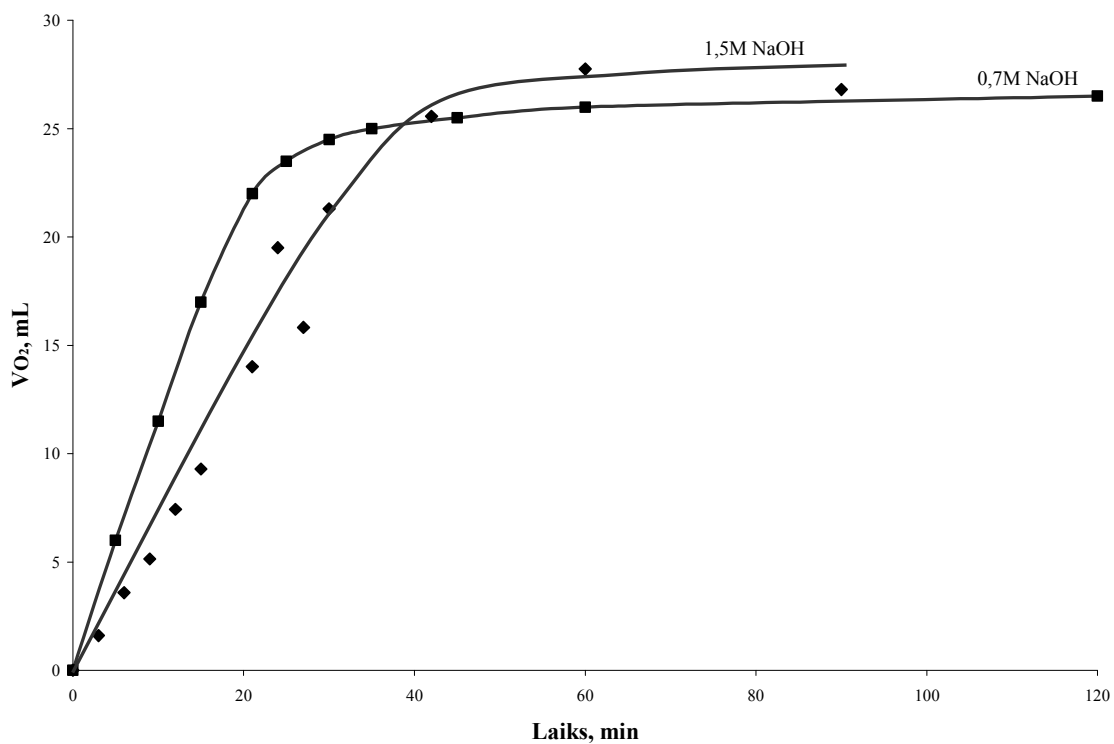
blakusproduktu (tartronskābes, glikolskābes un skābeņskābes) summārais iznākums ir 10,8 mol% (3. tabula).



5.attēls. Katalizatora koncentrācijas ietekme uz glicerīna oksidēšanas ātrumu.
 $c_0(\text{glicerīna}) = 0,3 \text{ M}$; $T = 333 \text{ K}$; $c_0(\text{NaOH}) = 0,7 \text{ M}$.

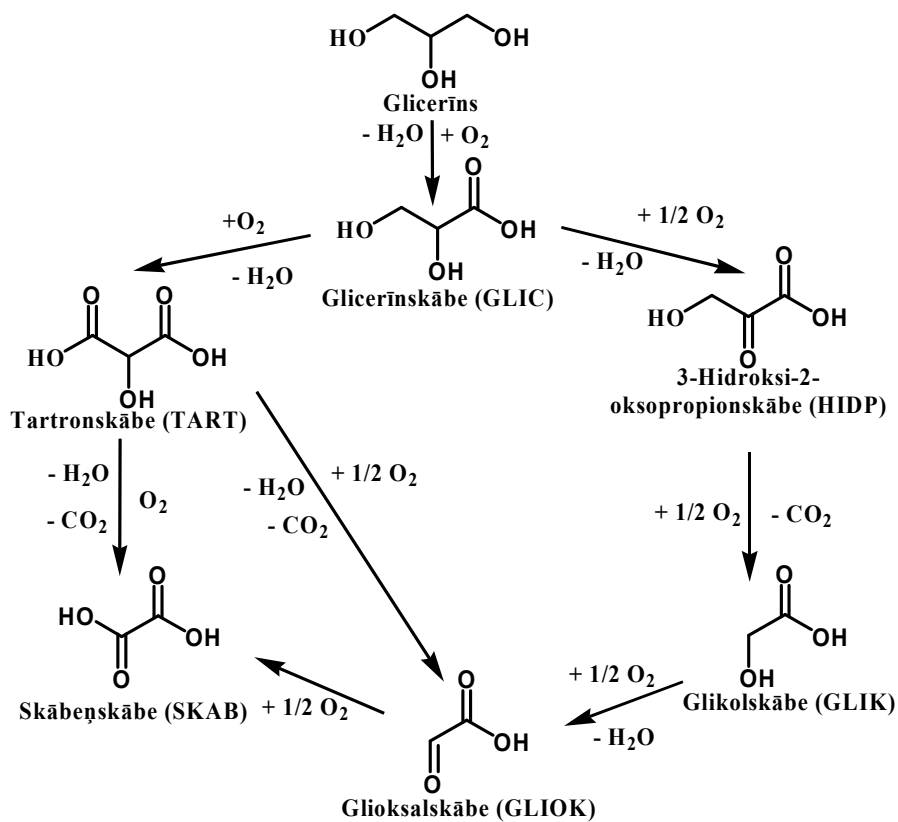
Eksperimentāli noteikts, ka nātrija hidroksīda koncentrācijas palielināšana no 0,7 līdz 1,5 M nedaudz palēnina oksidēšanu (6. att). Oksidēšanas procesa mehānisms un dažādu produktu selektivitāte ievērojami mainās, palielinot NaOH koncentrāciju no 0,7 M līdz 1,5 M rezultātā (3.att.). Ja NaOH koncentrācija ir 0,7 M, glicerīnskābes iznākums 40 min laikā pieaug līdz 60 mol%, pēc tam laika intervālā no 40. līdz 75. min. samazinās līdz 50 mol% un turpmākajā oksidēšanas gaitā vairs nemainās. Tartronskābes iznākums 45 min laikā pakāpeniski pieaug līdz 25% un tālākās oksidēšanas laikā praktiski nemainās (3.att. a līknes). 1,5 M NaOH vidē (3. att. b līknes) glicerīnskābes iznākums strauji pieaug līdz maksimumam (51,2 mol%, ja $\tau = 25 \text{ min}$) un pēc tam tik pat strauji samazinās (līdz 11,6 mol%, ja $\tau = 42 \text{ min}$). Tartronskābes kinētiskai līknei ir S-veida forma, indukcijas periods ~15 min. Tas nozīmē, ka, variējot nātrija hidroksīda koncentrāciju, glicerīna oksidēšanas procesu var realizēt ar augstu selektivitāti vai nu pēc glicerīnskābes (starpprodukts) pie noteikta oksidēšanas laika, vai pēc tartronskābes pie ilgstošās oksidēšanas Tartronskābes maksimālais iznākums (35,0 mol%) iegūts, ja $\tau = 90 \text{ min}$. No iegūtiem datiem var secināt, ka, ja $c_0(\text{glicerīna}) = 0,3 \text{ M}$, $c_0(\text{NaOH}) = 1,5 \text{ M}$, $T = 333 \text{ K}$, $n(\text{glicerīna})/n(\text{Pd}) = 300$, $\tau = 90 \text{ min}$ oksidēšanas pamatprodukts ir tartronskābe. Blakusproduktu (glicerīnskābes, glikolskābes un skābeņskābes) summārais iznākums ir 22,1 mol%. Pētījumos noteikts arī, ka katalizatora masas palielināšana ($n(\text{glicerīna})/n(\text{Pd}) = 150$) nemaina tartronskābes iznākumu, bet samazina blakusproduktu summo iznākumu līdz 18,3 mol%.

Darba rezultāti rāda, ka izpētītos apstākļos glicerīns oksidējas pēc 2. shēmas.



6.attēls. Nātrija hidroksīda koncentrācijas ietekme uz glicerīna oksidēšanas ātrumu.
 $c_o(\text{glicerīna}) = 0,3 \text{ M}$; $T = 333 \text{ K}$; $n(\text{glicerīna})/n(\text{Pd}) = 300$.

2.shēma



Secinājumi

1. Izpētīta dažādu rūpniecisko heterogēno katalizatoru ietekme uz glicerīna oksidēšanas ar molekulāro skābekli ātrumu sārmainos ūdens šķīdumos. Noskaidrots, ka 3% Pd/Al₂O₃ ir visaktīvākais.
2. Izpētīta glicerīna katalītiskās oksidēšanas kinētika komerciālā heterogēnā katalizatora 3% Pd/Al₂O₃ klātbūtnē sārmainos ūdens šķīdumos.
3. Noteikts, ka temperatūras un glicerīna koncentrācijas palielināšana, kā arī attiecības $n(\text{glicerīna})/n(\text{Pd})$ lieluma samazināšana paātrina oksidēšanas procesu. Nātrija hidroksīda koncentrācija maz ietekmē reakcijas ātrumu, bet ievērojami maina oksidēšanas reakcijas mehānismu un selektivitāti.
4. Konstatēts, ka temperatūras, nātrija hidroksīda koncentrācijas un katalizatora masas palielināšana ($n(\text{glicerīna})/n(\text{Pd})$ samazināšana), kā arī glicerīna sākumkoncentrācijas samazināšana palielina tartronskābes iznākumu. Noteikti optimālie parametri tartronskābes iegūšanai: $T = 333 \text{ K}$, $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$, $c_0(\text{glicerīna}) = 0,3 \text{ M}$, $c_0(\text{NaOH}) = 1,5 \text{ M}$, $n(\text{glicerīna})/n(\text{Pd}) = 300$. Tartronskābes iznākums ir 35,0 mol%, ja oksidēšanas laiks ir 90 min. Blakusproduktu (glicerīnskābes, glikolskābes un skābeņskābes) summārais iznākums ir 22,1 mol%.
5. Noteikti glicerīnskābes iegūšanas optimālie parametri: $T = 333 \text{ K}$, $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$, $c_0(\text{glicerīna}) = 0,3 \text{ M}$, $c_0(\text{NaOH}) = 0,7 \text{ M}$, $n(\text{glicerīna})/n(\text{Pd}) = 400$. Glicerīnskābes iznākums ir 64,6 mol%, ja oksidēšanas laiks ir 45 min. Blakusproduktu (tartronskābes, glikolskābes un skābeņskābes) summārais iznākums ir 10,8 mol%.

Literatūra

1. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, electronic release, Wiley – VCH, **2002**
2. R.Garcia, M.Besson, P.Gallezot. Chemoselective catalytic oxidation of glycerol with air on platinum metals. *Appl. Catal. A*, **1995**, 127, 165–176.
3. P.Fordham, R.Garcia, M.Besson, P.Gallezot. Selective catalytic oxidation of glyceric acid to tartronic and hydroxypyruvic acids. *Appl. Catal. A: General*, **1995**, 133(2), 179–184.
4. M.Besson, P.Gallezot. Selective oxidation of alcohols and aldehydes on metal catalysts. *Catal. Today*, **2000**, 57(1-2), 127–141.
5. F.Porta, L.Prati, M.Rossi, G.Scari. New Au(0) Sols as Precursors for Heterogeneous Liquid-Phase Oxidation Catalysts. *J. Catal.*, **2002**, 211, 464–469.
6. F.Porta, L.Prati. Selective oxidation of glycerol to sodium glycerate with gold-on-carbon catalyst: an insight into reaction selectivity. *J. Catal.*, **2004**, 224(2), 397–403.
7. C.L.Bianchi, P.Canton, N.Dimitratos, F.Porta, L.Prati. Selective oxidation of glycerol with oxygen using mono and bimetallic catalysts based on Au, Pd and Pt metals. *Catal. Today*, **2005**, 102-103, 203–212.
8. N.Dimitratos, F.Porta, L.Prati. Au, Pd (mono and bimetallic) catalysts supported on graphite using the immobilisation method. Synthesis and catalytic testing for liquid phase oxidation of glycerol. *Appl. Catal. A*, **2005**, 291(1-2), 210–214.
9. N.Dimitratos, J.A.Lopez-Sanchez, D.Lennon, F.Porta, L.Prati, A.Villa. Effect of particle size on monometallic and bimetallic (Au,Pd)/C on the liquid phase oxidation of glycerol. *Catalysis Letters*, **2006**, 108(3-4), 147–153.

10. N.Dimitratos, C.Messi, F.Porta, L.Prati, A.Villa. Investigation on the behaviour of Pt(0)/carbon and Pt(0),Au(0)/carbon catalysts employed in the oxidation of glycerol with molecular oxygen in water. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**, 256(1-2), 21–28.
11. A.Villa, C.Campione, L.Prati. Bimetallic gold/palladium catalysts for the selective liquid phase oxidation of glycerol. *Catalysis Letters*, **2007**, 115(3-4), 133–136.
12. L.Prati, A.Villa, F.Porta, D.Wang, D.Su. Single-phase gold/palladium catalyst: The nature of synergistic effect. *Catal. Today*, **2007**, 122, 386–390.
13. L.Prati, A.Villa, C.Campione, P.Spontoni. Effect of gold addition on Pt and Pd catalysts in liquid phase oxidations. *Top. Catal.*, **2007**, 44(1-2), 319–324.
14. S.Carrettin, P.McMorn, P.Johnston, K.Griffin, C.J.Kiely, G.J.Hutchings. Selective oxidation of glycerol to glyceric acid using a gold catalyst in aqueous sodium hydroxide. *Chem. Commun.*, **2002**, 7, 696–697.
15. S.Carrettin, P.McMorn, P.Johnston, K.Griffin, C.J.Kiely, G.J.Hutchings. Oxidation of glycerol using supported Pt, Pd and Au catalysts. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, 5, 1329–1336.
16. S.Carrettin, P.McMorn, P.Johnston, K.Griffin, C.J.Kiely, G.A.Attard, G.J.Hutchings. Oxidation of glycerol using supported gold catalysts. *Top. Catal.*, **2004**, 27(1-4), 131–136.
17. S.Demirel, M.Lucas, P.Claus. Liquid phase oxidation of glycerol over carbon supported gold catalysts. *Catal. Today*, **2005**, 102-103, 166–172.
18. S.Demirel, P.Kern, M.Lucas, P.Claus. Oxidation of mono- and polyalcohols with gold: Comparison of carbon and ceria supported catalysts. *Catal. Today*, **2007**, 122, 292–300.
19. H.Kimura. Selective oxidation of glycerol on a platinum-bismuth catalyst by using a fixed bed reactor. *Appl. Catal. A: General*, **1993**, 10(2), 147–158.
20. H.Kimura. Selective oxidation of glycerol on a platinum-bismuth catalyst by using a fixed bed reactor. *Appl. Catal. A*, **1993**, 105, 147–158.
21. H.Kimura. Polyketomalonate by Catalytic Oxidation of Glycerol Over a CeBiPt Catalyst. II. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **1996**, 34(17), 3607–3614.
22. H.Kimura. Polyketomalonates by Catalytic Oxidation of Glycerol in Acidic Media. III. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **1996**, 34(17), 3615–3620.
23. H.Kimura. Poly (ketomalonate) by Catalytic Oxidation of Glycerol(4)Anionic Polymerization. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **1998**, 36, 195–205.
24. H.Kimura. Oxidation assisted new reaction of glycerol. *Polymers For Advanced Technologies*, **2001**, 12(11-12), 697–710.

S. Čornaja, S. Žižkuna, V. Kampars, K. Dubencovs, O. Muravjova. Glicerīna katalītiskā oksidēšana ar molekulāro skābekli heterogēnu katalizatoru klātbūtnē šķidrā fāzē.

Izpētīta glicerīna katalītiskā oksidēšana ar molekulāro skābekli dažādu heterogēnu katalizatoru klātbūtnē sārmainos ūdens šķīdumos. Noteikts, ka 3% Pd/Al₂O₃ ir aktīvs glicerīna oksidēšanas procesa katalizators. Oksidēšanas optimizēšanai veiktas vairākas eksperimentu sērijas, kurās mainīja temperatūru robežās 323-343 K, glicerīna koncentrāciju robežās 0,3-0,5 M; katalizatora koncentrāciju: n(glicerīna)/n(Pd) no 300 līdz 600; nātrija hidroksīda koncentrāciju no 0,7 līdz 1,5 M. Skābekļa parciālais spiediens bija nemainīgs un vienāds ar kopējo spiedienu $P_{O_2} = P_{kop.} = 1 \text{ atm}$. Tika noteikts, ka temperatūras paaugstināšana, glicerīna un katalizatora koncentrācijas palielināšana paātrina oksidēšanas procesu. Nātrija hidroksīda koncentrācija maz ietekmē oksidēšanas ātrumu, bet ievērojami maina reakcijas mehānismu un selektivitāti. Tika noteikti glicerīnskābes un tartronskābes iegūšanas optimālie parametri.

Čornaja S., Žižkuna S., Kampars V., Dubencovs K., Muravjova O. Liquid-phase catalytic oxidation of glycerol by molecular oxygen in presence of heterogeneous catalysts.

Catalytic oxidation of glycerol with molecular oxygen in presence of different heterogeneous catalysts in basic

water solutions has been investigated. It has been determined that 3% Pd/Al₂O₃ is an active catalyst of glycerol oxidation process. A number of experiment series were carried out for oxidation optimization; temperature was varied between 323K and 343 K, glycerol concentration was in the borders of 0,3 – 0,5 M, n(glycerol)/n(Pd) was being changed from 300 to 600, sodium hydroxide concentration was being changed from 0,7 to 1,5 M. Catalytic oxidation of glycerol has been performed under atmospheric pressure, $P_{O_2} = 1 \text{ atm}$. It has been determined that increase of temperature, glycerol concentration, and catalyst (3% Pd/Al₂O₃) concentration speed up the process of glycerol oxidation. Sodium hydroxide concentration weakly influences rate of oxidation, but noticeably changes mechanism and selectivity of the reaction. Optimal parameters of glyceric acid and tartronic acid selective production have been determined.

Чёрная С., Жижжун С., Кампарс В., Дубенцов К., Муравьёва О. Жидкофазное каталитическое окисление глицерина молекулярным кислородом в присутствии гетерогенных катализаторов.

Изучено каталитическое окисление глицерина молекулярным кислородом в присутствии различных гетерогенных катализаторов в щелочных водных растворах. Найдено, что 3% Pd/Al₂O₃ является активным катализатором процесса окисления глицерина. Для оптимизации окисления было проделано несколько серий экспериментов, в которых варьировали температуру в пределах 323 – 343 К, концентрацию глицерина в пределах 0,3 – 0,5 М, n(глицерина)/ n(Pd) меняли от 300 до 600 моль/моль, концентрацию гидроксида натрия от 0,7 до 1,5 М. Парциальное давление кислорода во всех опытах было постоянным, равным общему давлению, $P_{O_2} = P_{\text{общ.}} = 1 \text{ атм}$. Определено, что повышение температуры, увеличение концентрации глицерина и катализатора ускоряют процесс окисления глицерина. Увеличение концентрации гидроксида натрия мало изменяет скорость окисления, но существенно меняет механизм и селективность процесса. Определены оптимальные параметры получения глицериновой и тартроновой кислоты.