

ISSN 1407-7353      **MATERIAL SCIENCE AND APPLIED  
CHEMISTRY**      2009-7353  
**MATERIĀLZINĀTNE UN LIETIŠKĀ  
ĶĪMIJA**

**GLYCEROL OXIDATION BY MOLECULAR OXYGEN IN PRESENCE OF  
COMMERCIAL 3%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CATALYST IN BARBOTAGE REACTORS**

**GLICERĪNA OKSIDĒŠANA AR MOLEKULĀRO SKĀBEKLI KOMERCIĀLA 3%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
KATALIZATORA KLĀTBUTNĒ BARBOTĀŽAS TIPĀ REAKTOROS**

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

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

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

**Valdis Kampars**, Professor, Dr. Hab. Chem  
Riga Technical University  
Azenes Str. 14/24, Riga, Latvia  
Phone +3717089224, E-mail: kampars@ktf.rtu.lv

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

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

Glicerīna (GLIC) oksidēšanās procesā iegūst veselu virkni svarīgu un vērtīgu produktu, ko izmanto par izejvielām dažādos organiskās sintēzes procesos [1-9]. Patreiz šo ķīmisko vielu pārdošanas tirgus ir ierobežots lielo izmaksu dēļ, jo ražošana, pirmkārt, ir ļoti dārga, otrkārt, ir bīstama gan no tehniskā, gan no ekoloģiskā viedokļa. Piemēram, dihidroksiacetonu (DHA) un hidroksipiruvātskābi (HP) iegūst fermentatīvos procesos ar mazu produktu iznākumu, bet glicerīnskābi (GLC) iegūst GLIC oksidēšanas procesā ar minerālskābēm [10].

GLIC katalītiskās oksidēšanas procesa ar molekulāro skābekli izmantošana ar iespēju reģenerēt katalizatoru var būtiski palētināt oksidēšanas produktus. Lielākā daļa publicēto darbu par GLIC oksidēšanas procesu ar molekulāro skābekli veltīta aktīvu un vienlaicīgi selektīvu katalizatoru sintēzes metožu izstrādei [11-21]. Parasti sintezē uznestus Pt, Pd, un Au katalizatorus, izmantojot divu veidu nesējus: nesējus uz oglekļa [7, 11, 12, 22] un nesējus uz metālu oksīdu bāzes [12, 14, 22].

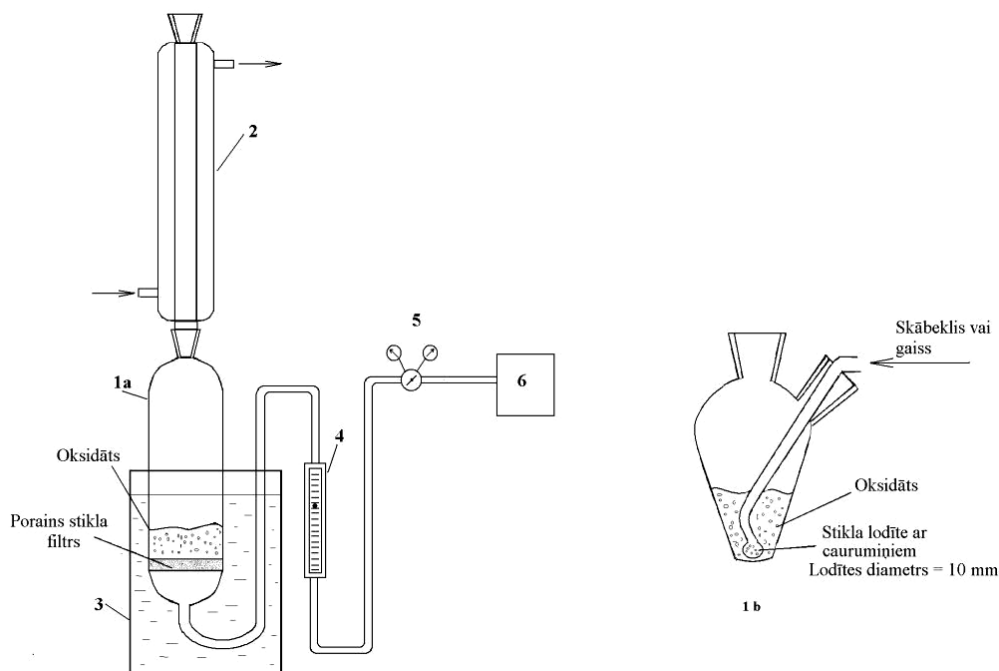
Veicot GLIC katalītisko oksidēšanu, izmanto dažāda tipa reaktorus: slēgtā tipa periodiskās darbības iekārtas [7, 11, 12, 22], nepārtrauktās darbības caurteces reaktorus [16, 18, 23-25] un barbotāžas reaktorus [11 -21]. Barbotāžas tipa reaktori ir konstruktīvi vienkāršāki un lēti. Tos plaši izmanto rūpniecībā dažādos procesos. Darbā [1] pētīta GLIC oksidēšana ar molekulāro skābekli pie atmosfēras spiediena sārmainos ūdens šķīdumos komerciālā 3%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora klātbūtnē slēgtā tipa periodiskās darbības iekārtā. Darbā tika noteikti GLC un tartronskābes (TART) selektīvas iegūšanas optimālie parametri ar iznākumu attiecīgi 64,6 un 35,0 %.

Šajā darbā ir pētīta GLIC oksidēšana ar molekulāro skābekli komerciālā 3%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora klātbūtnē barbotāžas tipa reaktorus.

## **Eksperimentālā daļa**

**Reāģenti.** Glicerīns ( $\geq 98$  %, *Fluka*), analītiski tīrs NaOH (*reagent grade, Sigma-Aldrich*), firmas AGA SIA tehniskais skābeklis (98 % O<sub>2</sub>, pārējais – slāpeklis un inertās gāzes), katalizators 3,19%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*W.C. Heraeus GmbH Bereich Katalysatoren*). Standartvielas glicerīna oksidēšanas produktu analīzei: DL – glicerīnaldehīds ( $\geq 95$  %, *Sigma-Aldrich*), DL – glicerīnskābes kalcija sāļa hidrāts ( $\geq 99$  %, *Fluka*), ketomalonskābes nātrija sāļa monohidrāts ( $\geq 98$  %, *Fluka*),  $\beta$ -hidroksipiruvātskābes hidrāts ( $\geq 97$  %, *Fluka*), 1,3-dihidroksiacetona dimērs (tīrs, *Fluka*), glikolskābe ( $\geq 99$  %, *Acros organics*), glioksālskābe ( $\geq 98$  %, *Acros organics*), tartronskābe ( $\geq 98$  %, *Alfa Aesar*), skābeņskābe (98 %, *Aldrich*). Eluenta pagatavošanai izmantota analītiski tīra sērskābe ( $95 - 98$  %, *reagent grade, Sigma-Aldrich*). Ūdens šķīdumu pagatavošanai izmantots attīrīts ūdens *Milli-Q*,  $R \approx 18$  M $\Omega$ /cm.

**Oksidēšanas metodika.** GLIC oksidēšanas procesa pētīšanai izmantoja barbotāžas iekārtu ar diviem pēc konstrukcijas atšķirīgiem reaktoriem. Iekārta (1.att.) sastāvēja no reaktora 1a vai 1b, atceses dzesinātāja 2, termostata 3, gāzes plūsmas mērītāja 4, reduktora 5, skābekļa balona vai kompresora 6.



**1.attēls.** Barbotāžas iekārtas shēma. 1 a – 1. reaktors,  $V_{sum} = 100$  mL ;

1 b – 2. reaktors,  $V_{sum} = 50$  mL

**Figure 1.** The scheme of barbotage plant. 1a – the 1<sup>st</sup> reactor,  $V_{sum} = 100$  mL ;

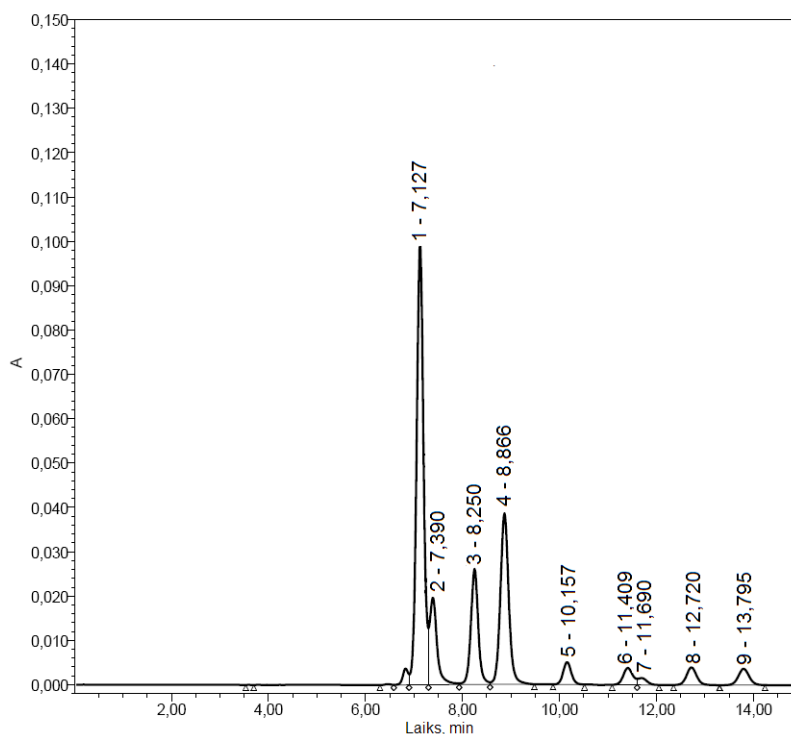
1b – the 2<sup>nd</sup> reactor,  $V_{sum} = 50$  mL

Oksidēšanas eksperimentu veica sekojoši: iekārtas termostātēšanas laikā (10 min) reaktorā ievadīja nepieciešamo sausa katalizatora daudzumu, destilētā ūdens, kā arī aprēķināto 2,0 M GLIC ūdens šķīduma tilpumu. Ieslēdza skābekļa vai gaisa padevi reaktorā un pievienoja nepieciešamo 3,0 M nātrija hidroksīda daudzumu. Šķidrās fāzes kopējais tilpums visos eksperimentos bija 15 mL. Oksidēšanas process sākas nātrija hidroksīda pievienošanas brīdī. Skābekļa vai gaisa plūsmas ātrums bija 300 mL/min. Gāzes plūsmas ātruma izvēli limitēja oksidāta aizplūšana no reaktora.

**Oksidēšanas reakcijas apstākļi.** GLIC sākumkoncentrāciju ( $c_0(\text{GLIC})$ ) uzturēja nemainīgu – 0,3 M. Šādu  $c_0(\text{GLIC})$  izmantoja arī vairumā publicēto pētījumu [22, 25, 26]. Darbā [1] tika noskaidrots, ka GLIC sākumkoncentrācija maz ietekmē oksidēšanas ātrumu. Eksperimentu sērijās mainīja skābekļa parciālo spiedienu:  $P_{O_2} = 0,21$  atm (oksidēšanā ar gaisu) vai  $P_{O_2} = 1,00$  atm (oksidēšanā ar tīru molekulāro skābekli); nātrija hidroksīda sākumkoncentrāciju no 0,7 līdz 1,5 M; GLIC un 3%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora metāla daudzumu attiecību,  $n(\text{GLIC})/n(\text{Pd})$  no 300 līdz 400 mol/mol; temperatūru no 323 līdz 333 K. Visos eksperimentos oksidēšanas laikā šķīdumu pH svārstījās robežās 12,2–12,4.

**Reakcijas produktu analīze.** Lai noteiktu reakcijas produktu kvalitatīvo un kvantitatīvo sastāvu, GLIC oksidēšanas procesu pārtrauca dažādās stadijās. Visos gadījumos oksidātu paraugus filtrēja, lai atdalītu nešķīstošos komponentus. Nofiltrēto paraugu (2 mL) paskābināja ar 9,0 M sērskābes šķīdumu līdz pH = 2–3 un analizēja ar augsti efektīvās šķīduma hromatogrāfijas (AEŠH) metodes palīdzību, izmantojot hromatogrāfu WATERS 2487. Analīzi veica sekojošos apstākļos: paskābināto oksidāta paraugu (2 mL, pH = 2–3) atšķaidīja 50 reizes ar 2,5 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; produktu sadalīšanai izmantoja jonu apmaiņas kolonnu IC-Pak Ion-Exclusion 50 A, 7 μm (300×7,8 mm) kā stacionāro fāzi un 2,5 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kā kustīgo fāzi vai eluentu. Detektēšanai izmantoja UV detektoru pie viļņa garuma 210 nm. Inžektorā ievadāmais atšķaidītais parauga tilpums bija 10 μL. Analīzes laiks - 15 minūtes, kolonnas temperatūra 323 K, eluenta plūsmas ātrums 0,6 mL/min. Standartvielu šķīdumus gatavoja sekojoši: 10 mg (ar precizitāti līdz 0,01 mg) standartvielas nosvēra 10 mL mērkolbā, izšķīdināja ~5 mililitros eluenta un atšķaidīja ar eluentu līdz atzīmei, labi sajaucot. Standartvielu šķīdumus izmantoja

kalibrēšanas šķīdumu pagatavošanai. Standartvielu maisījuma hromatogrammas piemērs parādīts 2. attēlā.



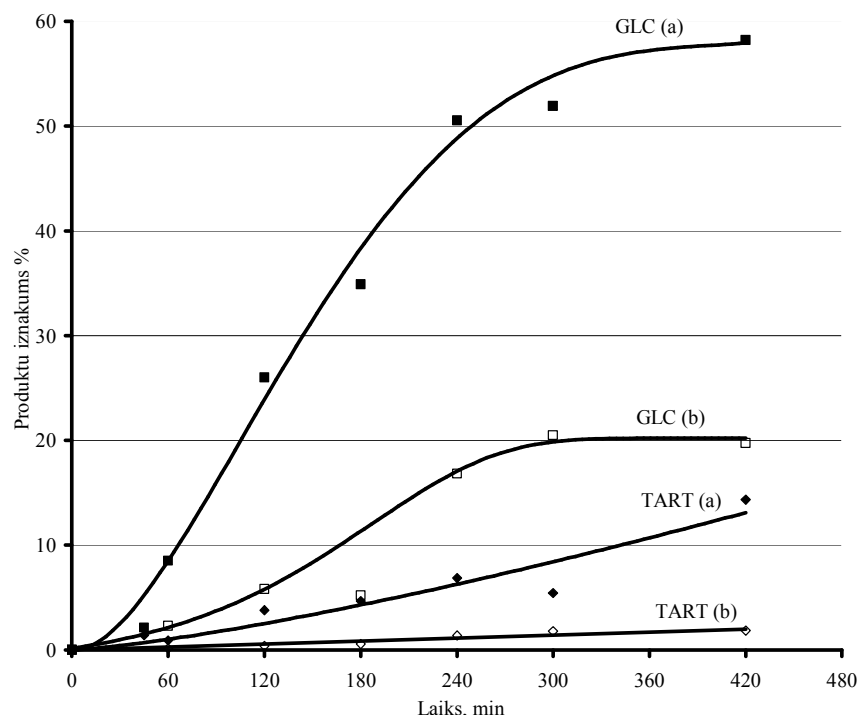
**2.attēls.** Standartvielu – GLIC oksidēšanas produktu – maisījuma hromatogramma: Skābeņskābe (SKAB) (1), ketomalonskābe (KM) (2), tartronskābe (TART) (3), hidroksipiruvātskābe (HP) (4), glioksālskābe (GLIOKS) (5), glicerīnskābe (GLC) (6), glicerīnaldehīds (GLA) (7), glikolskābe (GLIKOL) (8), dihidroksiacetons (DHA) (9)

**Figure 2.** Chromatogram of standard mixture (products of glycerol oxidation): oxalic acid (1), ketomalonic acid (2), tartronic acid (3), hydroxypyruvate acid (4), glyoxylic acid (5), glyceric acid (6), glyceraldehyde (7), glycolic acid (8), dihydroxyacetone (9)

Kā redzams parādītajā hromatogrammā (2.att.), augstāk aprakstītajos hromatografēšanas apstākļos visi standartvielu maksimumi ir skaidri atdalīti, kas liecina par iespēju veikt oksidāta analīzi. Oksidēšanas reakcijas produktus identificēja, salīdzinot iegūtās hromatogrammas ar standartvielu maisījumu hromatogrammām. Visus GLIC oksidēšanas produktu hromatogrāfiskās analīzes datus apstrādāja ar programmnodrošinājuma EmpowerPro palīdzību.

## Rezultāti un to izvērtējums

Skābekļa parciālā spiediena ietekme uz GLIC katalītiskās oksidēšanas 3%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora klātbūtnē ātrumu un produktu iznākumu parādīta 3. un 4. attēlos un 1. tabulā.

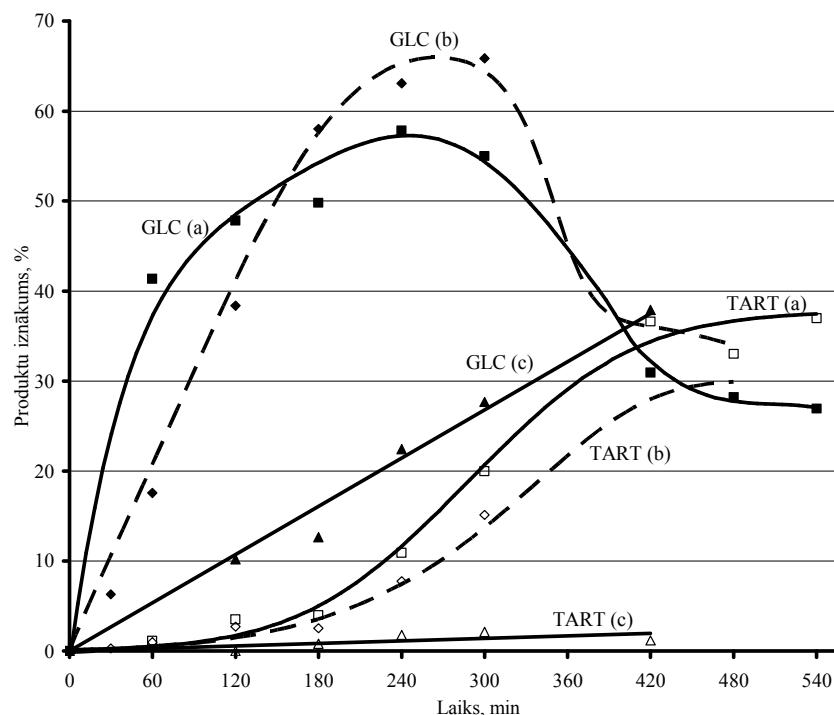


**3.attēls.** Glicerīna oksidēšanas kinētika. 1. reaktors;  $c_0(\text{GLIC}) = 0,3 \text{ M}$ ;  $T = 333 \text{ K}$ ;  $n(\text{GLIC})/n(\text{Pd}) = 300 \text{ mol/mol}$ ;  $c_0(\text{NaOH}) = 0,7 \text{ M}$ ;  $P_{\text{O}_2} = 1,00 \text{ (a)}; 0,21 \text{ (b) atm}$

**Figure 3.** Kinetics of glycerol oxidation. The 1<sup>st</sup> reactor;  $c_0(\text{GLIC}) = 0,3 \text{ M}$ ;  $T = 333 \text{ K}$ ;  $n(\text{GLIC})/n(\text{Pd}) = 300 \text{ mol/mol}$ ;  $c_0(\text{NaOH}) = 0,7 \text{ M}$ ;  $P_{\text{O}_2} = 1,00 \text{ (a)}; 0,21 \text{ (b) atm}$

Redzam, ka, oksidējot ar tīro skābekli ( $P_{\text{O}_2} = 1,00 \text{ atm}$ ), pamatprodukti ir GLC un TART, bet blakusprodukti - GLIKOL un SKAB. GLC maksimālais iznākums ir lielāks nekā TART maksimālais iznākums. Piemēram, ja  $c_0(\text{GLIC}) = 0,3 \text{ M}$ ;  $c_0(\text{NaOH}) = 0,7 \text{ M}$ ;  $n(\text{GLIC})/n(\text{Pd}) = 300 \text{ mol/mol}$ ;  $T = 333 \text{ K}$ , GLC maksimālais iznākums ir 57,8 %, bet TART – 37,0 % (4. att.). Blakusproduktu summārais maksimālais iznākums ir 24,1 % (1. tab., 2. reaktors). Oksidējot ar gaisu, pamatprodukts ir GLC (maksimālais iznākums 38,0 %), bet blakusproduktu – TART, GLIKOL un SKAB summārais iznākums nepārsniedz 7,1 %.

No 3. un 4. attēlu datiem ir redzams arī, ka GLC maksimālā iznākuma iegūšanas laiks oksidēšanā ar tīro skābekli ir atkarīgs no reaktora konstrukcijas. 2. reaktorā (4. att.) GLC ar iznākumu 57,8 % var iegūt pēc 4 stundām, bet 1. reaktorā (3. att.) analogisks iznākums tika iegūts tikai pēc 7 stundām. TART ar lielu iznākumu var iegūt tikai, izmantojot 2. reaktoru (4. att.). Tas nozīmē, ka 2. reaktorā pie vienāda skābekļa plūsmas ātruma šķīduma samaisīšanas pakāpe un GLIC oksidēšanas ātrums ir lielāki nekā 1. reaktorā. Tomēr iegūto rezultātu apstrāde rāda, ka GLC iegūšanas selektivitāte pie maksimālā iznākuma ir daudz lielāka oksidēšanas procesā 1. reaktorā un vienāda ar 73,8 %, ja iznākums ir 58,2 %. Bet 2. reaktora gadījumā selektivitāte ir 67,2 %, ja iznākums ir 57,8 %.



**4.attēls.** Glicerīna oksidēšanas kinētika. 2. reaktors;  $c_0(\text{GLIC}) = 0,3 \text{ M}$ ;  $T = 333 \text{ K}$ ;  
 $n(\text{GLIC})/n(\text{Pd}) = 300 \text{ mol/mol}$ ;  $c_0(\text{NaOH}) = 0,7 \text{ (a, b)}$ ;  $1,5 \text{ (c) M}$ ;  
 $P_{\text{O}_2} = 1,00 \text{ (a, c)}$ ;  $0,21 \text{ (b) atm}$

**Figure 4.** Kinetics of glycerol oxidation. The 2<sup>nd</sup> reactor;  $c_0(\text{GLIC}) = 0,3 \text{ M}$ ;  $T = 333 \text{ K}$ ;  
 $n(\text{GLIC})/n(\text{Pd}) = 300 \text{ mol/mol}$ ;  $c_0(\text{NaOH}) = 0,7 \text{ (a, b)}$ ;  $1,5 \text{ (c) M}$ ;  
 $P_{\text{O}_2} = 1,00 \text{ (a, c)}$ ;  $0,21 \text{ (b) atm}$

3. attēla un 2. un 3. tabulas dati rāda arī, ka katalizatora daudzuma samazināšana ( $n(\text{GLIC})/n(\text{Pd})$  palielināšana) reaģējošā maisījumā ievērojami palēnina GLIC oksidēšanu līdz GLC. Ja  $n(\text{GLIC})/n(\text{Pd})$  mainās no 300 līdz 400 mol/mol, GLC iznākums samazinās no 58,2 % līdz 11,0 % pie  $P_{\text{O}_2} = 1,00 \text{ atm}$  (3. att. un 2. tab.) un no 20,5 % līdz 6,9 % pie  $P_{\text{O}_2} = 0,21 \text{ atm}$ , TART neveidojas, bet GLIKOL un SKAB iznākumi ir ļoti mazi (3. att. un 3. tab.).

Mūsu iepriekšējā darbā [1], pētot GLIC oksidēšanu līdzīgos apstākļos slēgtā sistēmā, tika noskaidrots, ka attiecības  $n(\text{GLIC})/n(\text{Pd})$  palielināšana no 300 līdz 400 mol/mol palēnina oksidēšanas procesu, bet iznākums un selektivitāte pēc GLC palielinājās līdz maksimāli iegūtiem (64,6 % un 85 % attiecīgi), pie tam TART iznākums samazinājās no 25,3 līdz 5,8 %.

Šajā darbā eksperimentāli noteikts, ka nātrija hidroksīda koncentrācijas palielināšana no 0,7 līdz 1,5 M ievērojami palielina maksimālo iznākumu un selektivitāti pēc GLC (4. att. līknes (a) un (b)). Iznākums palielinājās no 57,8 % līdz 65,9 % un selektivitāte attiecīgi no 68,2 līdz 77,6 %. Bet vienlaicīgi ar NaOH koncentrācijas palielināšanu TART iznākums samazinājās no 37,0 (selektivitāte 42 %) līdz 30,8 % (selektivitāte 38,4 %). Tas nozīmē, ka, iegūstot GLC kā pamatproduktu, vēlams oksidēt GLIC sārmainākā vidē, bet, ja procesa mērķis ir TART iegūšana, jāsamazina nātrija hidroksīda sākumkoncentrācija. Iegūtie eksperimentālie rezultāti liecina, ka pamatproduktu – GLC un TART maksimālie iznākumi, izmantojot barbotāžas tipa iekārtu GLIC oksidēšanai, praktiski ir vienādi ar rezultātiem, kas iegūti mūsu iepriekšējā darbā [1], kad bija izmantota pēc konstrukcijas sarežģītāka hermētiski slēgtā iekārta.

1. tabula

Glicerīna katalītiskās oksidēšanas blakusproduktu iznākums (%) atkarībā no  $P_{O_2}$ .

$c_0(\text{GLIC}) = 0,3 \text{ M}$ ;  $c_0(\text{NaOH}) = 0,7 \text{ M}$ ;  $n(\text{GLIC})/n(\text{Pd}) = 300 \text{ mol/mol}$ ;  $T = 333 \text{ K}$

Table 1

Yield of glycerol catalytic oxidation by-products versus the  $P_{O_2}$ .

$c_0(\text{GLIC}) = 0,3 \text{ M}$ ;  $c_0(\text{NaOH}) = 0,7 \text{ M}$ ;  $n(\text{GLIC})/n(\text{Pd}) = 300 \text{ mol/mol}$ ;  $T = 333 \text{ K}$

| Laiks,<br>min | 1. reaktors                  |      |                              |      | 2. reaktors                  |      |                              |      |
|---------------|------------------------------|------|------------------------------|------|------------------------------|------|------------------------------|------|
|               | $P_{O_2} = 1,00 \text{ atm}$ |      | $P_{O_2} = 0,21 \text{ atm}$ |      | $P_{O_2} = 1,00 \text{ atm}$ |      | $P_{O_2} = 0,21 \text{ atm}$ |      |
|               | GLIKOL                       | SKAB | GLIKOL                       | SKAB | GLIKOL                       | SKAB | GLIKOL                       | SKAB |
| 45            | 0                            | 0    | -                            | -    | -                            | -    | -                            | -    |
| 60            | 0,3                          | 0,2  | 0                            | 0,2  | 2,0                          | 0,7  | -                            | -    |
| 120           | 1,9                          | 1,4  | 0                            | 0,3  | 3,0                          | 2,2  | 1,0                          | 0,3  |
| 180           | 2,8                          | 1,9  | 0                            | 0,2  | 2,6                          | 1,5  | 0,3                          | 0,7  |
| 240           | 4,3                          | 3,1  | 1,2                          | 0,5  | 4,7                          | 6,7  | 0,8                          | 0,0  |
| 300           | 3,1                          | 2,2  | 1,2                          | 0,8  | 5,3                          | 9,1  | 0,6                          | 1,0  |
| 420           | 1,5                          | 4,9  | 1,6                          | 0,7  | 6,7                          | 17,8 | 2,3                          | 3,6  |
| 480           | -                            | -    | -                            | -    | 4,2                          | 13,8 | -                            | -    |
| 540           | -                            | -    | -                            | -    | 5,5                          | 18,6 | -                            | -    |

2. tabula

Glicerīna oksidēšana ar molekulāro skābekli ( $P_{O_2} = 1,00 \text{ atm}$ )

pie  $n(\text{GLIC})/n(\text{Pd}) = 400 \text{ mol/mol}$ .  $c_0(\text{GLIC}) = 0,3 \text{ M}$ ;  $c_0(\text{NaOH}) = 0,7 \text{ M}$ ;  $T = 333 \text{ K}$

Table 2

Glycerol oxidation by molecular oxygen ( $P_{O_2} = 1,00 \text{ atm}$ )

at  $n(\text{GLIC})/n(\text{Pd}) = 400 \text{ mol/mol}$ .  $c_0(\text{GLIC}) = 0,3 \text{ M}$ ;  $c_0(\text{NaOH}) = 0,7 \text{ M}$ ;  $T = 333 \text{ K}$

| Laiks,<br>min | GLC                 |                | TART                |                | GLIKOL         | SKAB           |
|---------------|---------------------|----------------|---------------------|----------------|----------------|----------------|
|               | Selektivitāte,<br>% | Iznākums,<br>% | Selektivitāte,<br>% | Iznākums,<br>% | Iznākums,<br>% | Iznākums,<br>% |
| 120           | 90,9                | 4,0            | 4,6                 | 0,2            | 0              | 0,2            |
| 210           | 91,2                | 4,2            | 4,4                 | 0,2            | 0              | 0,2            |
| 300           | 84,6                | 11,0           | 6,9                 | 0,9            | 0,6            | 0,5            |
| 420           | 83,7                | 10,3           | 6,4                 | 0,9            | 0,6            | 0,5            |

## 3. tabula

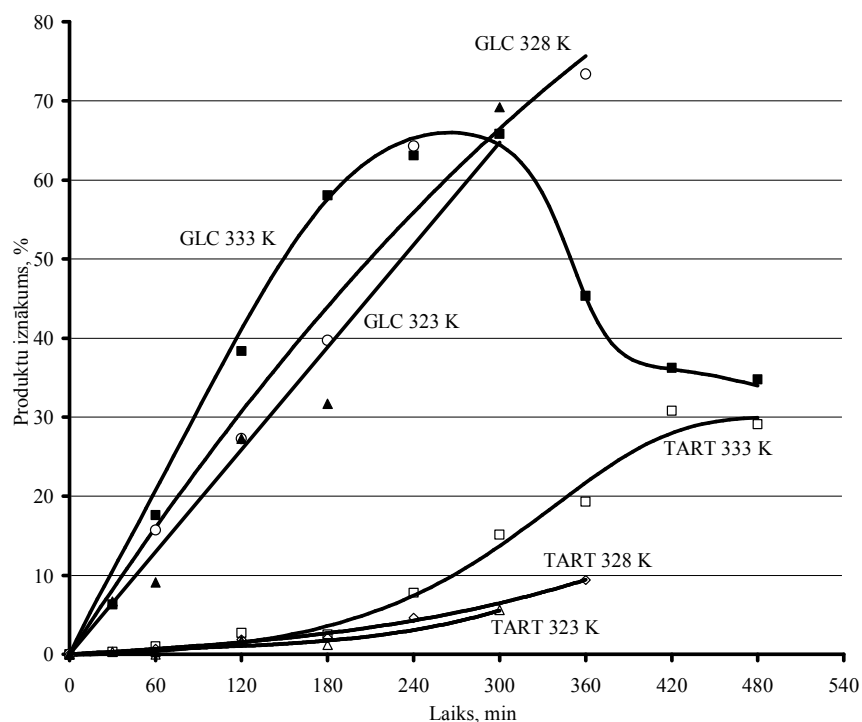
Glicerīna oksidēšana ar gaisu ( $P_{O_2} = 0,21$  atm) pie  $n(\text{GLIC})/n(\text{Pd}) = 400$  mol/mol. $c_0(\text{GLIC}) = 0,3$  M;  $c_0(\text{NaOH}) = 0,7$  M;  $T = 333$  K

Table 3

Glycerol oxidation by air ( $P_{O_2} = 0,21$  atm)at  $n(\text{GLIC})/n(\text{Pd}) = 400$  mol/mol.  $c_0(\text{GLIC}) = 0,3$  M;  $c_0(\text{NaOH}) = 0,7$  M;  $T = 333$  K

| Laiks,<br>min | GLC                 |                | GLIKOL         | SKAB           |
|---------------|---------------------|----------------|----------------|----------------|
|               | Selektivitāte,<br>% | Iznākums,<br>% | Iznākums,<br>% | Iznākums,<br>% |
| 120           | 100,0               | 1,0            | 0              | 0              |
| 180           | 100,0               | 3,2            | 0              | 0              |
| 240           | 86,2                | 6,9            | 0,6            | 0,5            |
| 300           | 100,0               | 2,8            | 0              | 0              |
| 420           | 96,8                | 6,1            | 0              | 0,2            |

Darbā [1] bija noteikts, ka temperatūras palielināšana virs 333 K samazina oksidēšanas ātrumu un produktu iznākumu. Tāds temperatūras efekts ir raksturīgs heterogēniem katalītiskiem procesiem, kurus pavada adsorbcijas un desorbcijas procesi [29]. Šī iemesla dēļ tika pētīta temperatūras ietekme uz glicerīna oksidēšanas ar molekulāro skābekli ātrumu 3%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> klātbūtnē barbotāžas tipa iekārtā intervālā no 323 līdz 333 K (5. att.).



5.attēls. Temperatūras ietekme uz glicerīna oksidēšanas produktu iznākumu.

2. reaktors;  $c_0(\text{GLIC}) = 0,3$  M;  $c_0(\text{NaOH}) = 1,5$  M;

$n(\text{GLIC})/n(\text{Pd}) = 300$  mol/mol;  $P_{O_2} = 1,00$  atm

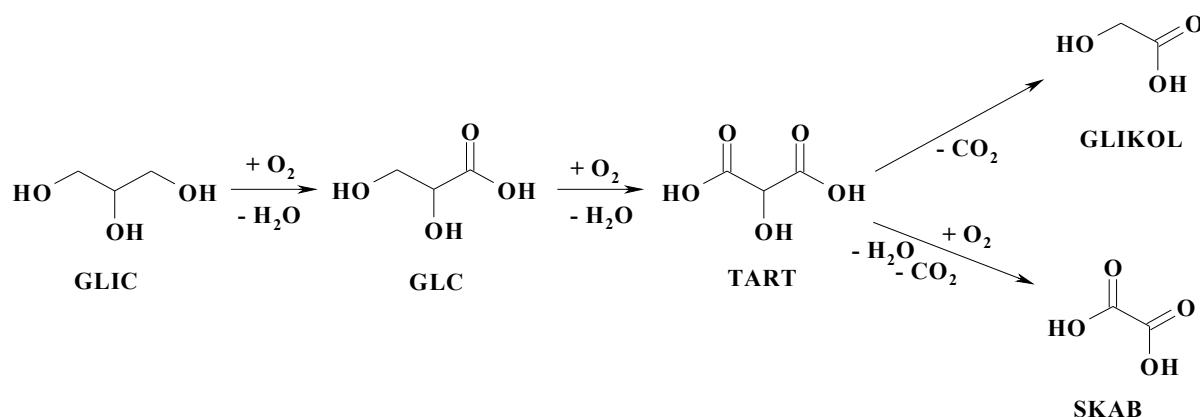
Figure 5. Temperature's influence on yield of glycerol oxidation products.

The 2<sup>nd</sup> reactor;  $c_0(\text{GLIC}) = 0,3$  M;  $c_0(\text{NaOH}) = 1,5$  M;

$n(\text{GLIC})/n(\text{Pd}) = 300$  mol/mol;  $P_{O_2} = 1,00$  atm

No 5. attēla datiem var redzēt, ka temperatūras palielināšana paātrina GLC un TART iegūšanu. Pie tam GLC iegūšanas selektivitāte nemainās un svārstās robežās 81,5–91,5 % (pie maksimāliem GLC iznākumiem 65,9–73,4 %). TART iznākums pie 323 un 328 K ir niecīgs un nepārsniedz 5,6 un 9,4 % attiecīgi. Blakusproduktu – GLIKOL un SKAB iznākums ir 7,3 % pie 328 K un 1,8 % pie 323 K. Saskaņā ar darbā iegūtajiem eksperimentāliem rezultātiem pētītos apstākļos GLIC oksidējas pēc 1. shēmas:

1. shēma



## Secinājumi

1. Eksperimentāli noteikts, ka, izmantojot barbotāžas tipa iekārtas, var sekmīgi oksidēt GLIC ar molekulāro skābekli sārmainos ūdens šķīdumos komerciālā 3%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora klātbūtnē.
2. GLIC oksidēšanas kinētiskie pētījumi parādīja, ka, variējot procesa norises apstākļus, var iegūt vienu no pamatproduktiem – GLC vai TART ar lielu iznākumu un selektivitāti.
3. Noteikts, ka GLC un TART iznākumi, izmantojot barbotāžas tipa iekārtas, ir tikpat augsti (līdz 73,4 % un 37,0 % attiecīgi), kā slēgtā tipa iekārtās.
4. Iegūto rezultātu salīdzinājums ar nopublicētiem literatūras datiem par GLIC oksidēšanu 5%Pd/C klātbūtnē [3] līdzīgos procesa apstākļos, izmantojot barbotāžas tipa iekārtas, rāda, ka monometāliskā komerciālā 3%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora klātbūtnē var iegūt lielākus GLC un TART iznākumus. Darbā [3] iegūst tikai GLC ar maksimālo iznākumu 70 %.
5. Eksperimentāli konstatēts, ka temperatūru intervālā 323–333 K GLC iznākums palielinās ar  $P_{O_2}$  un nātrija hidroksīda koncentrācijas palielināšanu, ja attiecība  $n(\text{GLIC})/n(\text{Pd})$  ir vienāda ar 300 mol/mol. TART iznākums ir ievērojams tikai tad, ja  $P_{O_2} = 1,00$  atm, un  $T = 333$  K. Nātrija hidroksīda koncentrācijas samazināšana no 1,5 līdz 0,7 M palielina TART iznākumu.

## Literatūra

1. S.Čornaja, S.Žižkuna, V.Kampars, K.Dubencovs, O.Muravjova. Glicerīna katalītiskā oksidēšana ar molekulāro skābekli heterogēnu katalizatoru klātbūtnē šķidrajā fāzē. *RTU Zinātniskie raksti. Sērija: Materiālzinātne un lietišķā ķīmija*, **2008**, 16, 131 – 141.
2. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, electronic release*; Wiley – VCH, 2002.
3. R.Garcia, M.Besson. P.Gallezot. Chemoselective catalytic oxidation of glycerol with air on platinum metals. *Appl. Catal., A*, **1995**, 127, 165–176.
4. P.Grimes, I.Palefsky, K.Klein, Sunless tanning cream. *Pat. US 6630130* (07.10.2003).
5. H.Kojima, New beautifying cosmetic. *Pat. JP 04120008* (21.04.1992).
6. P.Grimes, I.Palefsky, K.Klein, Sunless tanning cream. *Pat. US 6630130* (07.10.2003).
7. H.Kojima, New beautifying cosmetic. *Pat. JP 04120008* (21.04.1992).

8. E.Chiellini. Polyesters Based on Glyceric Acid Derivatives as Potential Biodegradable Materials. *J. Bioact. Compat. Polym.*, **1990**, 5(1), 16-30.
9. 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.
10. K.Miltenerberger, in B.Elvers, S.Hawkins, M.Ravenscroft, J.F.Rounsaville and G.Schulz (Editors), *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH, Weinheim, 1989, Vol. A 13, p. 507.
11. S.Carretin, P.McMorn, P.Johnson, K.Gruffin, J.Kiely, G.J.Hutchings. Oxidation of glycerol using supported Pt, Pd and Au catalyst. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, 5, 1329-1336.
12. S.Demirel, M.Lucas, P.Claus. Liquid phase oxidation of glycerol over carbon supported gold catalysts. *Catal. Today*, **2005**, 102-103, 166–172.
13. S.Demirel, K.Lehnert, M.Lucas, P.Claus. Use of renewable for the production of chemicals: Glycerol oxidation over carbon supported gold catalyst. *Appl. Catal., B*, **2007**, 70, 637-643.
14. S.Demirel, P.Kern, M.Lucas, P.Claus. Oxidation of mono- and polyalcohols with gold: Comparison of carbon and cerise supported catalysts. *Catal. Today*, **2007**, 70, 637-643.
15. H.Kimura, K.Tsuto. Selective oxidation of glycerol on a platinum-bismuth catalyst. *Appl. Catal. A*, **1993**, 96, 217-228.
16. H.Kimura. Polyketomalonate by catalytic oxidation of glycerol over a CeBiPt catalyst. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **1996**, 34, 3607-3614.
17. R.Garcia, M.Besson, P.Gallezot. Chemoselective catalytic oxidation of glycerol with air on platinum metals. *Appl. Catal. A*, **1995**, 127, 165-176.
18. P.Fordham, R.Garcia, M.Besson, P.Gallezot. Selective catalytic oxidation with air of glycerol and oxygenated derivatives on platinum metals. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1996**, 101, 161-170.
19. P.Fordham, M.Besson, P.Gallezot. Catalytic oxidation with air of tartronic acid to mesoxalic acid on bismuth-promoted platinum. *Catal. Lett.*, **1997**, 46, 195-199.
20. P.Claus, S.Demirel, M.Lucas, K.Lehnert. Method for the selective production of dihydroxyacetone from glycerin, and method for the production of metal catalyst used for the selective oxidation of glycerin. *Pat.* EP033807 (29.03. 2007).
21. H.Kimura. Oxidation assisted new reaction of glycerol. *Polym. Adv. Technol.*, **2001**, 12, 697-710.
22. N.Dimitratos, A.Villa, C.L.Bianchi, L.Prati, M.Makkee. Gold on titania: Effect of preparation method in the liquid phase oxidation. *Appl. Catal. A*, **2006**, 51, 185–192.
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. Selective oxidation of glycerol on a platinum-bismuth catalyst by using a fixed bed reactor. *Appl. Catal. A*, **1993**, 105(2), 147-158.
25. H.Kimura. Polyketomalonates by Catalytic Oxidation of Glycerol in Acidic Media. III. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1996**, 34(17), 3615–3620.
26. W.Ketchie, M.Murayama, R.Davis. Promotional effect of hydroxyl on the aqueous phase oxidation of carbon monoxide and glycerol over supported Au catalysts. *Top. Catal.*, **2007**, 44(1-2), 307-317.
27. 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.
28. W.C.Ketchie, Y-L.Fang, M.S.Wong, M.Murayama, R. J.Davis. Influence of gold particle size on the aqueous-phase oxidation of carbon monoxide and glycerol. *J. Catal.*, **2007**, 250(1), 94-101.
29. Д.В.Сокольский, В.А.Друзь. *Введение в теорию гетерогенного катализа*. М. Высшая школа, 1981, 251 с.

**O. Muravjova, K. Dubencovs, S. Žižkuna, V. Kampars, S. Čornaja. Glicerīna oksidēšana ar molekulāro skābekli komerciālā 3%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora klātbūtnē barbotāžas tipa reaktoros. Pētīta glicerīna katalītiskā oksidēšana ar molekulāro skābekli heterogēna komerciāla katalizatora 3%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> klātbūtnē sārmainos ūdens šķīdumos barbotāžas tipa reaktoros. Oksidēšanas optimizēšanai veiktas vairākas eksperimentu sērijas, kurās mainīts skābekļa parciālais spiediens no 0,21 līdz 1,00 atm; temperatūra robežās 323–333K; katalizatora koncentrācija: n(glicerīna)/n(Pd) no 300 līdz 400 mol/mol; nātrija hidroksīda koncentrācija no 0,7 līdz 1,5. Glicerīna sākumkoncentrācija uzturēta nemainīga – 0,3 M. Tika noteikts, ka glicerīnskābe un tartronskābe ir**

procesa pamatprodukti. Glicerīnskābes iznākums palielinās līdz ar  $P_{O_2}$  un nātrija hidroksīda koncentrācijas palielināšanu. Nātrija hidroksīda koncentrācijas samazināšana no 1,5 līdz 0,7 M palielina tartronskābes iznākumu. Tika noteikti glicerīnskābes un tartronskābes selektīvas iegūšanas optimālie parametri.

**O. Muravjova, K. Dubencovs, S. Žižkuna, V. Kampars, S. Čornaja. Glycerol oxidation by molecular oxygen in presence of commercial 3%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in barbotage reactors.** Catalytic oxidation of glycerol with molecular oxygen in presence of heterogeneous commercial 3%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in alkaline water solutions in barbotage type reactors was studied. A number of experiment series were carried out for oxidation optimization. In these experiments the following parameters were varied: partial oxygen pressure from 0,21 to 1,00 atm; temperature from 323 K to 333 K,  $n(\text{glycerol})/n(\text{Pd})$  from 300 to 400; sodium hydroxide concentration from 0,7 to 1,5 M. Initial glycerol concentration was maintained constant and equals to 0,3 M. It was found that glyceric and tartronic acids were major products of the reaction. Glyceric acid's yield was growing along with increase of  $P_{O_2}$  and sodium hydroxide concentration. Tartronic acid's yield was decreasing along with NaOH concentration increase. Optimal parameters for selective glyceric and tartronic acids formation were identified.

**Муравьёва О., Дубенцов К., Жижкун С., Кампарс В., Чёрная С.. Окисление глицерина молекулярным кислородом в присутствии коммерческого 3%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора в реакторах барботажного типа.** Изучено каталитическое окисление глицерина молекулярным кислородом в присутствии гетерогенного коммерческого 3%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора в щелочных водных растворах в реакторах барботажного типа. Для оптимизации окисления проделано несколько серий экспериментов, в которых варьировали парциальное давление кислорода от 0,21 до 1,00 атм; температуру в пределах 32 – 333 К,  $n(\text{глицерина})/n(\text{Pd})$  от 300 до 400 моль/моль, концентрацию гидроксида натрия от 0,7 до 1,5 М. Начальную концентрацию глицерина поддерживали постоянной, равной 0,3 М. Найдено, что глицериновая и тартроновая кислоты являются основными продуктами реакции. Выход глицериновой кислоты увеличивается при увеличении  $P_{O_2}$  и концентрации гидроксида натрия. Выход тартроновой кислоты уменьшается при увеличении концентрации NaOH. Определены оптимальные параметры селективного получения глицериновой и тартроновой кислот.