

**RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE**

**RIGA TECHNICAL UNIVERSITY**

**MATERIĀLZINĀTNES UN LIETIŠKĀS ĶĪMIJAS FAKULTĀTE**

**FACULTY OF MATERIAL SCIENCE AND APPLIED CHEMISTRY**

**Svetlana Žižkuna**

**HIDROKSI- UN OKSOSAVIENOJUMU KATALĪTISKĀ OKSIDĒŠANA AR  
SKĀBEKLI ŠĶIDRĀ FĀZĒ**

**Promocijas darba kopsavilkums**

**CATALYTIC OXIDATION OF HYDROXY- AND OXOCOMPOUNDS BY  
OXYGEN IN A LIQUID PHASE**

**Summary of doctoral thesis**

**Zinātniskā vadītāja (supervisor)**

Asoc. profesore Dr. chem.

**S.ČORNAJA**

**Rīga 2009**

UDK 544.47 (043.2 )  
Ži 992 h

Žižkuna S. Hidroksi- un oksosavienojumu katalītiskā oksidēšana ar skābekli šķidrā fāzē. Promocijas darba kopsavilkums.-R.:RTU, 2009.-48 lpp.

Iespiests saskaņā ar 2009. gada 12. marta lēmumu,  
protokols Nr.1

Šis darbs pabeigts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu Nacionālās programmas „Atbalsts doktorantūras programmu īstenošanai un pēcdoktorantūras pētījumiem” projekta „Atbalsts RTU doktorantūras attīstībai” ietvaros.

This work is supported by the European Social Fund within the National Programme “Support for the carrying out doctoral study program’s and post-doctoral researches” project “Support for the development of doctoral studies at the Riga Technical University”.

**PROMOCIJAS DARBS  
IZVIRZĪTS RĪGAS TEHNISKĀS UNIVERSITĀTĒ  
ĶĪMIJAS DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI**

Promocijas darbs ķīmijas doktora grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2009.g. 28. maijā Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātē, Āzenes ielā 14/24, 271. auditorijā.

OFICIĀLIE RECENZENTI

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

*Dr.habil.chem.* Ludmila Leite  
Latvijas Organiskās Sintēzes institūts

Asoc. prof. *Dr. chem.* Andris Actiņš  
Latvijas Universitāte

APSTIPRINĀJUMS

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

Svetlana Žižkuna .....(Paraksts)

Datums: .....

Promocijas darbs ir uzrakstīts latviešu valodā, satur ievadu, literatūras apskatu, eksperimentālo daļu, rezultātu izvērtējuma daļu, secinājumus un izmantotās literatūras sarakstu. Saturs izklāstīts uz 130 lapaspusēm. Darbs satur 59 attēlus, 19 tabulas, 196 literatūras avotus.

## PATEICĪBAS

### ACKNOWLEDGMENTS

Izsaku pateicību savai promocijas darba zinātniskajai vadītājai Asoc. profesorei *Dr. chem.* Svetlanai Čornajai par darba vadīšanu, savlaicīgu palīdzību, pacietību un morālu atbalstu darba izstrādes laikā. Sirsnīgs paldies manam bijušajam zinātniskajam vadītājam profesoram Sergejam Trusovam par ticību un sniegtajiem padomiem.

Vēlos pateikties visiem maniem kolēģiem, kas morāli un praktiski atbalstīja mani disertācijas izstrādāšanas laikā. Gribu pateikties *Dr. chem.* Helenai Kažokai, *Dr.habil.chem.* Viktoram Šatcam un firmai SIA “*Faneks*”, Asoc. prof. *Dr. chem.* Georgijam Kadinovam no Bulgārijas Zinātņu akadēmijas Katalīzes institūta.

Sirsnīgs paldies manas ģimenes locekļiem un draugiem par viņu ticību un atbalstu.

I would like to express gratitude to my thesis supervisor Assoc. Prof. *Dr. Chem.* Svetlana Chornaja for the guidance, help, patience and moral support during this thesis preparation. I am thanking cordially this work first supervisor professor Sergey Trusov for belief and advices he provided.

I would like to thank all my colleagues for the moral and practical support they has provided to me during thesis preparation. I wish to thank *Dr. Chem.* Helena Kazhoka, *Dr. habil. Chem.* Victor Shats and SIA “*Faneks*”, Assoc. Prof. *Dr. Chem.* Georgy Kadinov from Institute of Catalysis of Bulgarian Academy of Sciences.

I am thanking cordially my family members and friends for their belief and countenance.

## **Problēmas būtība un aktualitāte**

Spirtu un aldehīdu oksidēšanas produktus plaši izmanto kā izejvielas dažādās ķīmiskās rūpniecības nozarēs. Viena no perspektīvākajām metodēm šāda veida skābekli saturošu organisku savienojumu iegūšanā ir to katalītiskās oksidēšanas procesi ar molekulāro skābekli.

Hidroksipivālskābes aldehīda (HPA) oksidēšanas produkti – hidroksipivālskābe (HPS) un dimetilmalonskābe (DMMS) ir izejvielas polimēru ražošanā. HPS izmanto arī automašīnu pārklājumu sintēzē uz ūdens bāzes. DMMS lieto optiskās šķiedras ražošanai un kā īpašības uzlabojošu piedevu dažos fototermogrāfiskos materiālos. Neskatoties uz HPA oksidēšanas produktu lielo praktisko nozīmi, to ražošana ir ierobežota. Izmantojamās elektroķīmiskās ražošanas tehnoloģijas ir dārgas un ekoloģiskā ziņā samērā nedrošas. Ieteiktās HPA oksidēšanas metodes ar ūdeņraža peroksīdu izraisa sprādzienbīstamu gāzu veidošanos un uzkrāšanos oksidēšanas produktos. Par katalītisku procesu izmantošanas iespējām HPA oksidēšanai ar molekulāro skābekli literatūrā datu nav. Katalītiskā oksidēšana ar molekulāro skābekli ir lēts un ekoloģiski tīrs process, vienīgais sintēzes blakusprodukts ir ūdens.

Biodeģvielas ražošanas procesā iegūst arī tādu blakusproduktu kā glicerīns. Glicerīna utilizācijai var izmantot glicerīna katalītisko oksidēšanu ar molekulāro skābekli. Glicerīna oksidēšanas rezultātā iegūst vairākus vērtīgus produktus, kurus izmanto kā izejvielas dažādos organiskās sintēzes procesos. Glicerīnskābi, tartronskābi, hidroksipirovīnogskābi, glikolskābi un ketomalonskābi pievieno dažādiem ādas kopšanai domātiem kosmētiskiem līdzekļiem un maisījumiem, kas paredzēti kodināšanai un rūsas noņemšanai no metāliskiem pārklājumiem, kā arī lieto bioloģiskā ceļā sadalāmu polimēru un virsmas aktīvu vielu ražošanā. Pašreiz šo ķīmikāliju pārdošanas tirgus ir ierobežots augsto cenu dēļ. Pēdējos 15 gados vairākas zinātnieku grupas pēta glicerīna oksidēšanas procesus ar gaisu vai molekulāro skābekli heterogēno katalizatoru klātbūtnē. Lielākā daļa darbu veltīta glicerīna oksidēšanas procesam domātu jaunu heterogēnu katalizatoru sintēzes metožu izstrādei un iegūto katalizatoru aktivitātes pārbaudei.

## **Darba mērķi**

Promocijas darba mērķis bija pētīt hidroksipivālskābes aldehīda un glicerīna oksidēšanu ar molekulāro skābekli šķidrā fāzē dažādu katalizatoru klātbūtnē ar nolūku iegūt vērtīgus oksidēšanas produktus.

Izvirzīti sekojoši uzdevumi:

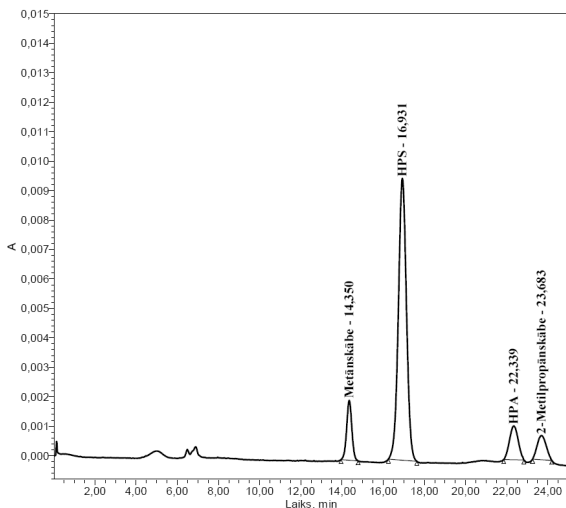
- atrast aktīvus un vienlaicīgi selektīvus katalizatorus HPA un glicerīna ūdens šķīdumu oksidēšanai ar molekulāro skābekli pie atmosfēras spiediena;
- pētīt HPA un glicerīna oksidēšanas kinētiskās likumsakarības ūdens šķīdumos dažādu katalizatoru klātbūtnē;
- izmantot eksperimentu matemātiskās plānošanas metodes pētāmo procesu kinētiku ietekmējošo parametru noteikšanai, efektīvu katalītisko sistēmu meklēšanai, kā arī procesu optimizācijai nolūkā selektīvi iegūt oksidēšanas produktus;
- eksperimentāli noteikt selektīvas produktu iegūšanas apstākļus, oksidējot HPA un glicerīnu ar skābekli;

## **Darba rezultāti**

### **HPA un glicerīna oksidēšanas procesu pētīšanas metodika un produktu analīze**

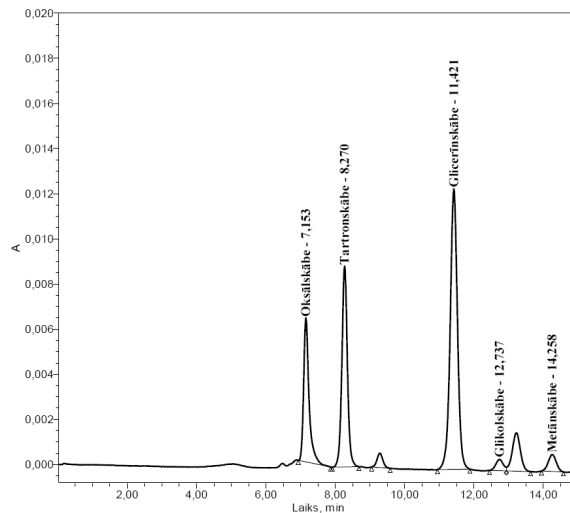
HPA un glicerīna katalītiskās oksidēšanas šķidrā fāzē procesu pētījumi veikti hermētiskā gazometriskā iekārtā.

HPA un glicerīna oksidēšanas produktu analīzei apgūtas un izmantotas divas hromatogrāfiskās analīzes metodikas. Oksidāta paraugus analizēja ar augsti efektīvās šķidrums hromatogrāfijas (AEŠH) metodes palīdzību. Pēc pirmās metodikas analīzi veica sekojošos apstākļos: hromatogrāfs *WATERS 2695*, produkta sadalīšanai izmantoja apgrieztās fāzes kolonnu *Alltima C18*, 5 μm (4,60 x 150 mm) kā stacionāro fāzi un maisījumu acetonitrils – ūdens – fosforskābe (5:95:0,50) kā kustīgo fāzi jeb eluentu. Pēc otrās metodikas analīzi veica sekojošos apstākļos: hromatogrāfs *WATERS 2487*, produktu sadalīšanai izmantoja jonu apmaiņas kolonnu *IC-Pak Ion Exclusion 50 A*, 7 μm (300 x 7,80 mm) kā stacionāro fāzi un 2,50 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kā kustīgo fāzi jeb eluentu. Abos gadījumos detektēšanai izmantoja UV detektoru *WATERS 2487* pie viļņa garuma 210 nm. Tipiskas HPA un glicerīna oksidātu hromatogrammas parādītas 1.-2. att.



1. att. HPA oksidēšanas ar molekulāru skābekli katalizatora 4% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> klātbūtnē produktu hromatogramma:

Metānskābes un 2-metilpropānskābes saturs oksidātos nepārsniedza 0,01%



2. att. Glicerīna oksidēšanas ar molekulāru skābekli katalizatora 3% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> klātbūtnē produktu hromatogramma:

Metānskābes saturs oksidātos nepārsniedza 0,01%

Iespējamos oksidēšanas reakcijas produktus identificēja, salīdzinot iegūtās hromatogrammas ar standartvielu maisījumu hromatogrammām. Gazometrijas datus un hromatogrāfiskas analīzes rezultātus saskaņoja un izmantoja kinētiskajos aprēķinos.

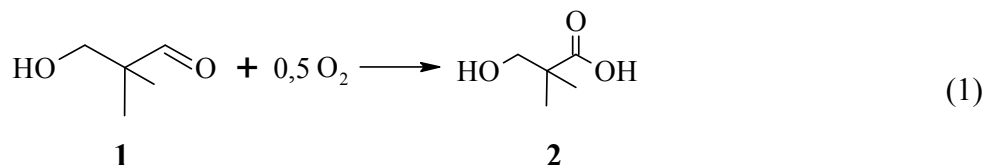
### Katalizatora 4% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> analīze

Tā kā katalizatora ražotājfirma *Neste Chemicals R&T* neuzrādīja pallādijs katalizatora kvalitātes sertifikātu, heterogēnā 4% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora sastāva precizēšanai ar difraktometru *D – 8 Advanced (Bruker)* palīdzību veikta rentgenogrāfiskā fāžu analīze. Pallādijs procentuālā satura izmaiņas dažādos katalizatora paraugos bija robežās no 3,74 līdz 4,50%. Tādējādi varēja secināt, ka vidējais pallādijs saturs atbilst ražotāja uzdotajam.

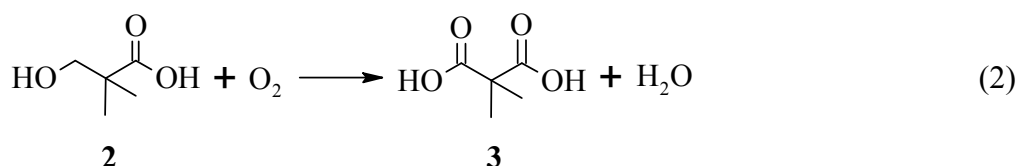
Katalizatora aktivitātes novērtēšanai ar apgriezīgu skaita lieluma (TOF) palīdzību izmantoja katalizatora dispersitātes (D) noteikšanu pēc ūdeņraža hemosorbcijas metodes. Ūdeņraža hemosorbcija mērīta ar volumetrisko metodi.

## HPA katalītiska oksidēšana ar molekulāro skābekli

Pētījumi parādīja, ka HPA **1** oksidēšanas reakcija ir secīgs divstadiju process. Pirmajā oksidēšanas stadijā galvenokārt notiek tikai HPS **2** veidošanās saskaņā ar reakciju:



Otrā stadija – HPS oksidēšanās par DMMS **3**:



HPS oksidēšanās līdz DMMS acīmredzot notiek caur DMMS aldehīda veidošanās stadiju. Tomēr DMMS aldehīda oksidēšanās, jādomā, ir tik ātra, ka fiksēt šo savienojumu produktos neizdevās – galvenie HPA oksidēšanas produkti bija HPS un DMMS. Šajā darbā pētītas HPA oksidēšanas sākuma stadijas – reakcijas (1) kinētiskās likumsakarības, kad oksidāti nesatur otrās oksidēšanas stadijas produktu DMMS.

## HPA katalītiska oksidēšana ar molekulāro skābekli 4% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora klātbūtnē

Lai izdarītu iepriekšēju apstākļu izvēli eksperimentiem, kas veikti, oksidējot HPA ar molekulāro skābekli 4% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora klātbūtnē sārmainos ūdens šķīdumos, izmantota eksperimentu matemātiskā plānošana ar Pilnā Faktoru Eksperimenta metodi. Iegūts regresijas vienādojums, kurš adekvāti apraksta HPA oksidēšanas procesa gaitu .

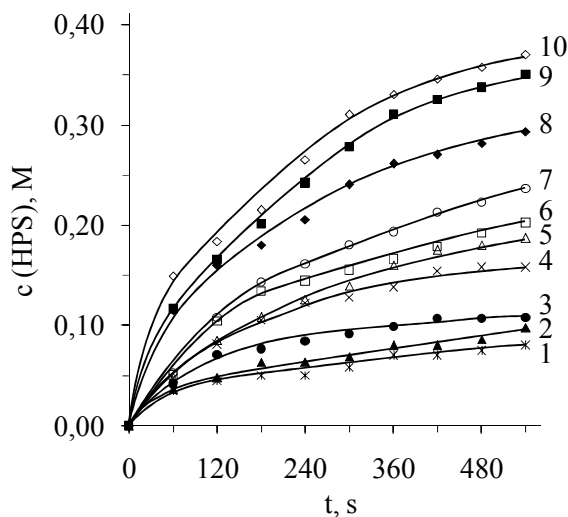
HPA oksidēšanas kinētika sārmainos ūdens šķīdumos 4% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> klātbūtnē pētīta, variējot sekojošus parametrus:

- HPA sākotnējo koncentrāciju,  $c_0(\text{HPA}) = 0,30\text{-}0,70 \text{ M}$ ;
- skābekļa parciālo spiedienu,  $P(\text{O}_2) = (0,21\text{-}1,01) \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ;
- sārma sākotnējo koncentrāciju,  $c_0(\text{NaOH}) = 0,30\text{-}1,20 \text{ M}$ ;
- temperatūru,  $T = 293\text{-}323 \text{ K}$ ;
- heterogēnā katalizatora masas daļu reakcijas maisījumā,  $\omega = (0,10\text{-}1,80) \cdot 10^{-2}$ .



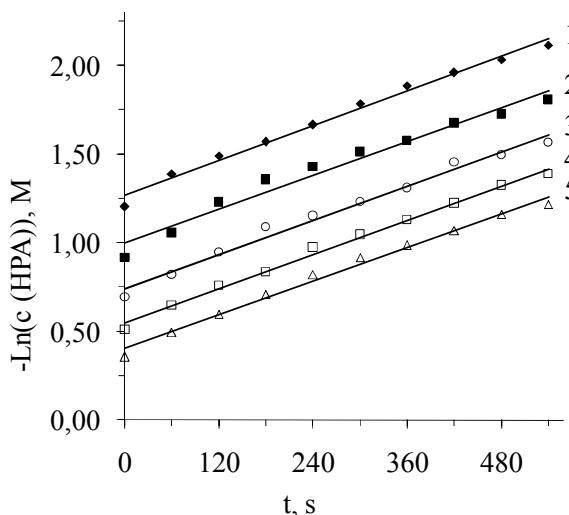
Eksperimenti parādīja, ka pētītajā ietekmējošo parametru intervālā HPS iznākums mainās robežās no 20% līdz 93%. Maksimālais HPS iznākums sasniegts pie  $c_0(\text{HPA}) = 0,40 \text{ M}$ ;  $T = 313 \text{ K}$ ;  $P(\text{O}_2) = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ;  $c_0(\text{NaOH}) = 0,70 \text{ M}$ ;  $\omega = 1,80 \cdot 10^{-2}$ .

HPA oksidēšanas par HPS 4% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> klātbūtnē kinētikas pētījumi parādīja, ka skābi saturošos un neitrālos ūdens šķīdumos reakcija praktiski nenotiek. Oksidēšanas ātrums palielinās līdz ar  $c_0(\text{HPA})$ , skābekļa parciālā spiediena, katalizatora masas daļas un temperatūras palielināšanos. 3. att. dots kinētisko līkņu piemērs, kas iegūts, pētot oksidēšanas ātruma atkarību no katalizatora masas daļas reakcijas maisījumā.



3. att. HPA katalītiskās oksidēšanas kinētiskās līknes pie dažādām katalizatora masas daļas reakcijas maisījumā:

$c_0(\text{HPA}) = 0,40 \text{ M}$ ;  $T = 313 \text{ K}$ ;  $P(\text{O}_2) = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ;  
 $c_0(\text{NaOH}) = 0,70 \text{ M}$ ;  $\omega \cdot 10^2 = 0,10$  (1); 0,20 (2);  
 0,40 (3); 0,60 (4); 0,70 (5); 0,80 (6); 1,00 (7);  
 1,20 (8); 1,50 (9); 1,80 (10)



4. att. HPA koncentrācijas atkarība no laika puslogaritmiskās koordinātās, kuras atbilst pirmās pakāpes integrālvienādojumam:

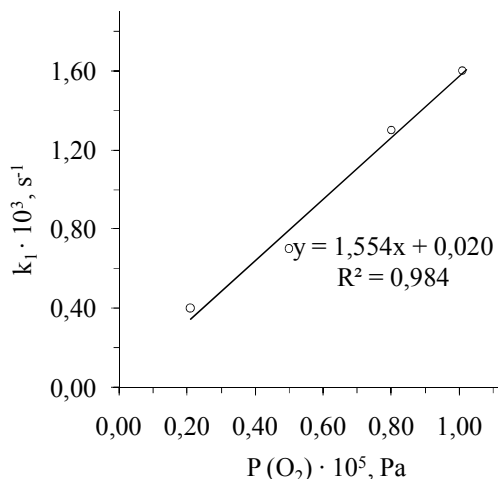
$c_0(\text{NaOH}) = 0,70 \text{ M}$ ;  $\omega = 1 \cdot 10^{-2}$ ;  $T = 313 \text{ K}$ ;  
 $P(\text{O}_2) = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ;  $c_0(\text{HPA}) = 0,30$  (1); 0,40 (2);  
 0,50 (3); 0,60 (4); 0,70 (5) M

No 4. att. datiem izriet, ka reakcijas (1) kinētiku var aprakstīt ar pirmās pakāpes vienādojumu attiecībā pret HPA:

$$v = k_1 c(\text{HPA}), \quad (3)$$

kur  $v$  – HPA oksidēšanas reakcijas ātrums,  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ;

$k_1$  – reakcijas ātruma efektīvā konstante,  $\text{s}^{-1}$ ;  $k_1 = f(P(\text{O}_2), \omega, T)$ .

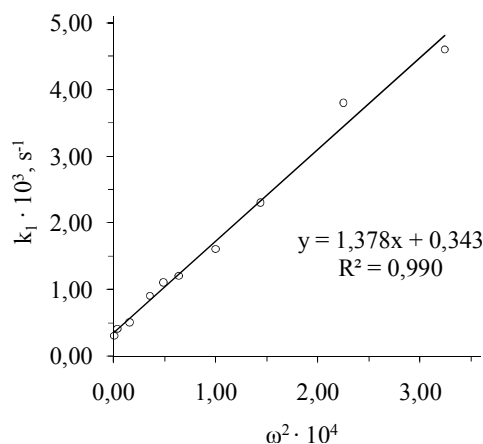


5. att. Ātruma konstantes atkarība no skābekļa parciālā spiediena  $k_1 = f(\omega, T)$ :

$c_0(\text{HPA}) = 0,40 \text{ M}$ ;  $c(\text{NaOH}) = 0,70 \text{ M}$ ;

$T = 313 \text{ K}$ ;  $\omega = 1 \cdot 10^{-2}$ ;

$P(O_2) = 0,21-1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ .



6. att. Ātruma konstantes atkarība no katalizatora masas daļas reakcijas maisījumā  $k_1 = f(T, P(O_2))$ :

$c_0(\text{HPA}) = 0,40 \text{ M}$ ;  $T = 313 \text{ K}$ ;

$P(O_2) = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ;  $c(\text{NaOH}) = 0,70 \text{ M}$ .

Eksperimentāli iegūtā ātruma konstantes  $k_1$  atkarība no skābekļa parciālā spiediena un no katalizatora masas daļas parādīta attiecīgi 5. un 6. att. Šie rezultāti norāda uz to, ka procesa ātrumam ir pirmās pakāpes atkarība no parciālā spiediena un otrās pakāpes atkarība no heterogēnā katalizatora 4% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> masas daļas reakcijas maisījumā.

Ja  $c(\text{NaOH}) < 0,30 \text{ M}$ , oksidēšanas ātrums bija nenozīmīgs, bet ātri pieaug, ja  $c(\text{NaOH}) \approx 0,30 \text{ M}$ . Tomēr sārma koncentrācijas palielināšana virs 0,30 M tikai nedaudz ietekmēja HPA oksidēšanas ātrumu par HPS.

Konstatētās likumsakarības HPA oksidēšanai par HPS ar skābekli 4% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> klātbūtnē sārmainos ūdens šķīdumos ļauj izveidot sekojošu procesa kinētisko vienādojumu:

$$v = kc(\text{HPA})P(O_2)\omega^2, \quad (4)$$

kur  $k$  – reakcijas ātruma konstante,  $s^{-1} \cdot Pa^{-1}$ ;  $k = f(T)$ .

Eksperimentālie dati par oksidēšanas reakcijas ātruma atkarību no temperatūras ļāva noteikt, ka pētāmā procesa aktivācijas enerģija ir  $51247 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Katalizatora darba efektivitāte atkarībā no eksperimenta apstākļiem pārbaudīta ar lieluma TOF palīdzību.

Noteikts, ka HPA sākotnējās koncentrācijas palielināšana būtiski paaugstina katalizatora viena aktīvā centra izmantošanas efektivitāti un rezultātā palielina HPA oksidēšanas ar skābekli procesa ātrumu pie nemainīgas katalizatora masas daļas reakcijas maisījumā.

Eksperimentāla 4% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aktivitātes izmaiņas pārbaude parādīja, ka pēc 5 – kārtējas katalizatora izmantošanas HPA oksidēšanas procesā tā aktivitāte nedaudz mainās ( $\leq 5\%$ ).

### **HPA katalītiska oksidēšana ar molekulāro skābekli vara (II) hlorīda klātbūtnē**

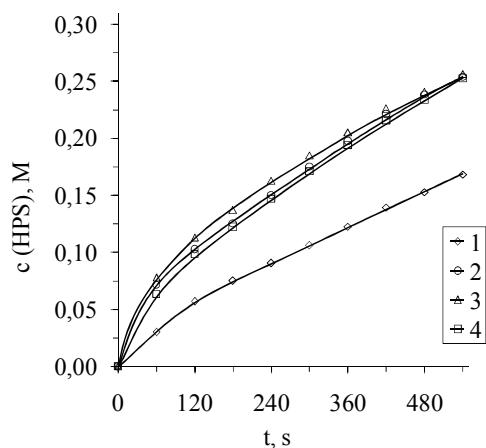
Meklējot jaunus, lētākus nekā 4% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatorus, pētīta varu saturošu savienojumu ietekme uz HPA oksidēšanas ātrumu ar molekulāru skābekli. Šajā darbā pētīta vara (II) hlorīda un oksīda ietekme uz HPA oksidēšanas ātrumu ar skābekli sārmainos ūdens šķīdumos fenantrolīna, nātrija hidroksīda vai amonija hidroksīda klātbūtnē.

Eksperimentos konstatēts, ka vara (II) hlorīds fenantrolīna, nātrija hidroksīda vai amonija hidroksīda klātbūtnē un vara (II) oksīds nātrija hidroksīda klātbūtnē paātrina HPA oksidēšanas procesu ar skābekli.

Lai atrastu optimālus apstākļus HPA oksidēšanai par HPS pētāmo varu saturošo katalizatoru klātbūtnē, veikta matemātiskā eksperimentu plānošana ar secīgās simpleksu metodes palīdzību. 7. att. doti salīdzinošie rezultāti, kas iegūti, pētot dažādu katalītisko sistēmu ietekmi uz HPA oksidēšanas ātrumu optimālos apstākļos.

Ar eksperimentu matemātiskās plānošanas palīdzību analogiski noskaidroti optimālie apstākļi sekojošām varu saturošām katalītiskām sistēmām:

- CuCl<sub>2</sub> + NaOH:  $c_0$  (HPA) = 0,70 M;  $c_0$  (NaOH) = 2,10 M;  $c_0$  (CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O) = 0,09 M; T = 333 K; P (O<sub>2</sub>) = 1,01 · 10<sup>5</sup> Pa;
- CuCl<sub>2</sub> + NH<sub>3</sub>:  $c_0$  (HPA) = 0,70 M;  $c_0$  (CuCl<sub>2</sub>) = 0,10 M;  $c_0$  (NH<sub>3</sub>) = 2,10 M; T = 323 K P (O<sub>2</sub>) = 1,01 · 10<sup>5</sup> Pa;
- CuCl<sub>2</sub> + C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub> + NaOH:  $c_0$  (HPA) = 0,37 M;  $c_0$  (CuCl<sub>2</sub>) = 0,01 M;  $c_0$  (C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>) = 0,015 M;  $c_0$  (NaOH) = 1,10 M; T = 350 K; P (O<sub>2</sub>) = 1,01 · 10<sup>5</sup> Pa;
- CuO + NaOH:  $c_0$  (HPA) = 0,70 M;  $\omega$  (CuO) = 1,33 · 10<sup>-2</sup>;  $c_0$  (NaOH) = 2,10 M; T = 333 K; P (O<sub>2</sub>) = 1,01 · 10<sup>5</sup> Pa.



7. att. Dažādu varu saturošu katalizatoru ietekme uz HPA oksidēšanas ātrumu ar molekulāro skābekli optimālos apstākļos:  $\text{CuCl}_2 + \text{NH}_3$  (1);  $\text{CuCl}_2 + \text{NaOH}$  (2);  $\text{CuCl}_2 + \text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 + \text{NaOH}$  (3);  $\text{CuO} + \text{NaOH}$  (4)

Eksperimentālo datu analīze parādīja, ka katalītiskās sistēmas  $\text{CuCl}_2 + \text{NH}_3$  efektivitāte ir mazāka nekā pārējo pētīto katalizatoru aktivitāte. Rūpnieciskai izmantošanai visperspektīvākās ir katalītiskās sistēmas  $\text{CuCl}_2 + \text{NaOH}$  un  $\text{CuO} + \text{NaOH}$ , kuras efektivitātes ziņā nedaudz atšķiras no sistēmas  $\text{CuCl}_2 + \text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 + \text{NaOH}$ , toties ir vieglāk pieejamas un lētākas. Matemātiskās plānošanas laikā veiktie iepriekšējie eksperimenti parādīja, ka starp kinētiskajām likumsakarībām, kuras novērojamas, oksidējot HPA katalītisko sistēmu  $\text{CuCl}_2 + \text{NaOH}$  un  $\text{CuO} + \text{NaOH}$  klātbūtnē, nav būtisku atšķirību.

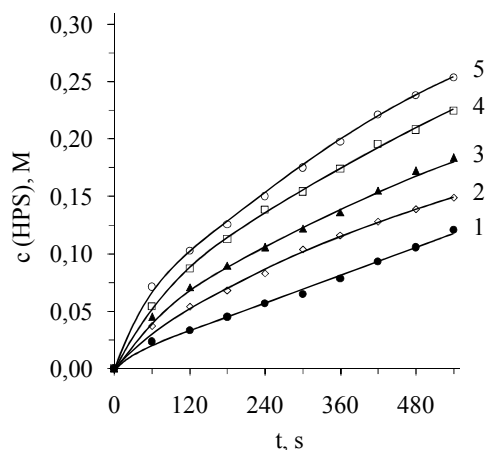
Tālāk darbā pētīta HPA katalītiskās oksidēšanas kinētika  $\text{CuCl}_2 + \text{NaOH}$  klātbūtnē.

HPA katalītiskās oksidēšanas kinētiskajos eksperimentos variēja sekojošus parametrus:

- HPA sākotnējo koncentrāciju  $c_0(\text{HPA}) = 0,30\text{-}0,80 \text{ M}$ ;
- skābekļa parciālo spiedienu  $P(\text{O}_2) = (0,21\text{-}1,01) \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ;
- $\text{CuCl}_2$  sākotnējo koncentrāciju  $c_0(\text{CuCl}_2) = 0,05\text{-}0,15 \text{ M}$ ;
- sārma sākotnējo koncentrāciju  $c_0(\text{NaOH}) = 0,50\text{-}2,10 \text{ M}$ ;
- temperatūru  $T = 293\text{-}333 \text{ K}$ .

Pētītajā parametru intervālā HPS iznākums mainās robežās no 4% līdz 45%. Maksimālais selektīvais HPS iznākums oksidēšanas reakcijā sasniegts 9 minūšu laikā pie

$c_0(\text{HPA}) = 0,70 \text{ M}$ ;  $P(\text{O}_2) = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ;  $c_0(\text{NaOH}) = 2,10 \text{ M}$ ;  $c_0(\text{CuCl}_2) = 0,15 \text{ M}$ ;  $T = 333 \text{ K}$ .



8. att. HPA katalītiskās oksidēšanas kinētiskās līknes pie dažādām NaOH sākumkoncentrācijām:

$c_0(\text{HPA}) = 0,7 \text{ M}$ ;  $c_0(\text{CuCl}_2) = 0,10 \text{ M}$ ;

$T = 333 \text{ K}$ ;  $P(\text{O}_2) = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ;

$c_0(\text{NaOH}) = 0,50 \text{ (1)}$ ;  $0,75 \text{ (2)}$ ;  $1,00 \text{ (3)}$ ;

$1,50 \text{ (4)}$ ;  $2,10 \text{ (5)} \text{ M}$ .

HPA oksidēšanas reakcijas par HPS katalītiskās sistēmas  $\text{CuCl}_2 + \text{NaOH}$  klātbūtnē eksperimentālo kinētisko sakarību apstrādes rezultāti parādīja, ka tā ir pirmās pakāpes reakcija attiecībā pret HPA:

$$v = k_1 c(\text{HPA}), \quad (6)$$

kur  $v$  – HPA oksidēšanas reakcijas ātrums,  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ;

$k_1$  – reakcijas efektīvā ātruma konstante,  $\text{s}^{-1}$ ;

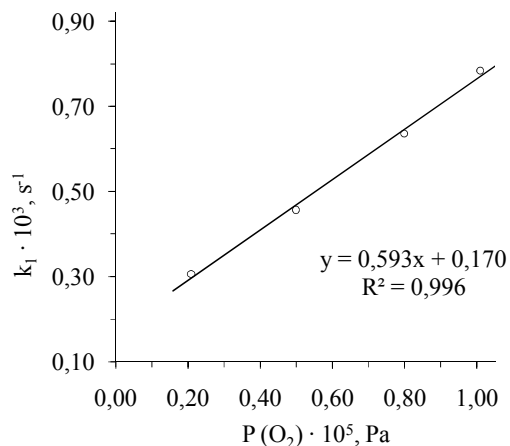
$k_1 = f(P(\text{O}_2), c_0(\text{CuCl}_2), c_0(\text{NaOH}), T)$ .

Reakcijas ātruma konstantes  $k_1$  atkarība no skābekļa parciālā spiediena, kā arī no vara (II) hlorīda un nātrija hidroksīda koncentrācijas atspoguļota attiecīgi 9., 10. un 11. att.

Veiktie kinētiskie eksperimenti parādīja, ka HPA oksidēšana  $\text{CuCl}_2$  klātbūtnē nenotiek skābos un neitrālos ūdens šķīdumos un sākas tikai sārmainos ūdens šķīdumos. Tomēr pie NaOH koncentrācijām  $< 0,50 \text{ M}$  oksidēšanās ātrums bija neliels un būtiski pieauga, ja NaOH koncentrācija bija  $\geq 0,50 \text{ M}$  (skat. 8. att.).

Eksperimentāli noteikts, ka pie konstantas nātrija hidroksīda koncentrācijas HPA katalītiskās oksidēšanas ātruma atkarība no pārējiem procesa parametriem ir sekojoša:

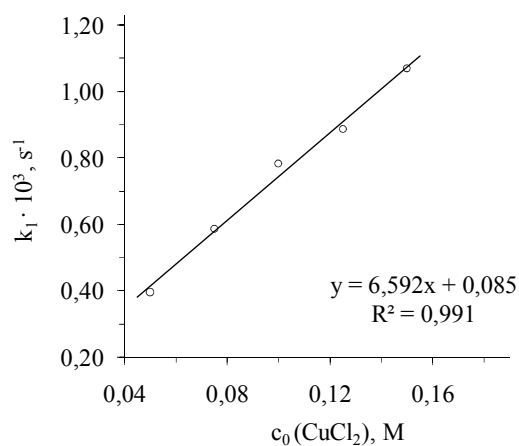
$$\frac{\partial v}{\partial c_0(\text{HPA})}, \frac{\partial v}{\partial P(\text{O}_2)}, \frac{\partial v}{\partial c_0(\text{CuCl}_2)}, \frac{\partial v}{\partial T} > 0 \quad (5)$$



9. att. Ātruma konstantes atkarība no skābekļa parciālā spiediena

$$k_1 = f(T, c_0(\text{CuCl}_2), c_0(\text{NaOH})):$$

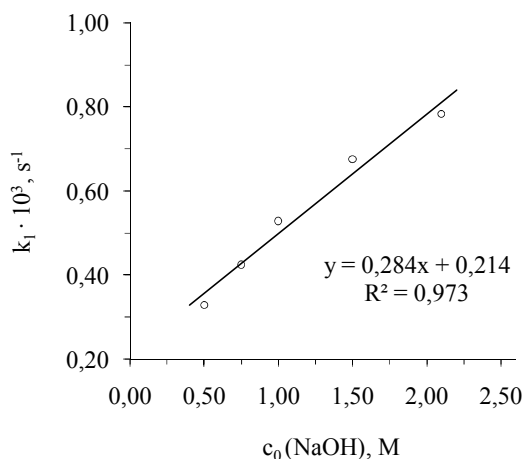
$c_0(\text{HPA}) = 0,70 \text{ M}$ ;  $T = 333 \text{ K}$ ;  $c_0(\text{NaOH}) = 2,10 \text{ M}$ ;  
 $c_0(\text{CuCl}_2) = 0,10 \text{ M}$ ;  $P(O_2) = 0,21-1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ .



10. att. Ātruma konstantes atkarība no katalizatora sākumkoncentrācijas

$$k_1 = f(T, P(O_2), c_0(\text{NaOH})):$$

$c_0(\text{HPA}) = 0,70 \text{ M}$ ;  $T = 333 \text{ K}$ ;  $P(O_2) = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ;  
 $c_0(\text{NaOH}) = 2,1 \text{ M}$ ;  $c_0(\text{CuCl}_2) = 0,05-0,15 \text{ M}$ .



11. att. Ātruma konstantes atkarība no NaOH sākumkoncentrācijas

$$k_1 = f(T, c_0(\text{CuCl}_2), P(O_2)):$$

$c_0(\text{HPA}) = 0,70 \text{ M}$ ;  $T = 333 \text{ K}$ ;  $P(O_2) = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ;  $c_0(\text{CuCl}_2) = 0,10 \text{ M}$ ;  $c_0(\text{NaOH}) = 0,50-2,10 \text{ M}$ .

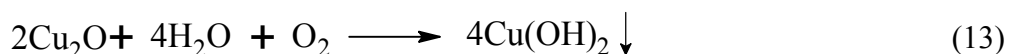
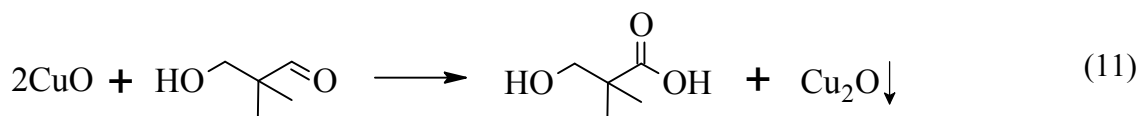
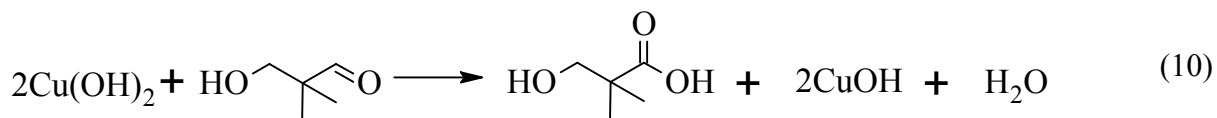
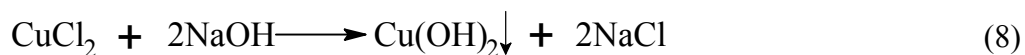
Vadoties pēc likumsakarībām, kas konstatētas HPA katalītiskajai oksidēšanai par HPS ar skābekli katalītiskās sistēmas  $\text{CuCl}_2 + \text{NaOH}$  klātbūtnē, var ieteikt procesa kinētisko vienādojumu:

$$v = kc(\text{HPA})c(\text{NaOH})c(\text{CuCl}_2)P(O_2), \quad (7)$$

kur  $k$  – reakcijas ātruma konstante,  $\text{l}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ;  $k = f(T)$ .

Eksperimentālie dati par oksidēšanas reakcijas ātruma atkarību no temperatūras ļāva noteikt pētāmā procesa aktivācijas enerģiju  $= 51887 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Sārmainos  $\text{CuCl}_2$  ūdens šķīdumos pie paaugstinātās temperatūras vara (II) joni var atrasties dažādu savienojumu formā:  $\text{CuOHCl}$ ,  $\text{Cu(OH)}_2$ ,  $\text{Na}_2[\text{Cu(OH)}_4]$ ,  $\text{CuO}$  u. c. Vara(I) joni var veidot sekojošus mazšķīstošus savienojumus:  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuOH}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Veiktos eksperimentus un iegūtās kinētiskās likumsakarības var izskaidrot ar vienu no iespējamām katalītiskā procesa shēmām:



Gaišzilo  $\text{Cu(OH)}_2$ , melno  $\text{CuO}$  un sarkano  $\text{Cu}_2\text{O}$  nogulšņu veidošanās vizuāli novērota oksidēšanas procesa gaitā. Atbilstoši ieteiktajai katalītiskā procesa shēmai, tiešie HPA oksidētāji ir  $\text{Cu(OH)}_2$  un  $\text{CuO}$  (reakcijas (10) un (11)), kuri veidojas reaktorā oksidēšanas procesā. Skābeklis ņem dalību katalizatora reducēto formu reģenerācijas stadijās (reakcija (13)). Tas nozīmē, ka šajā gadījumā realizējas klasiskais katalīzes mehānisms, kurš darbojas pēc cikliski mainīgās oksidēšanās-reducēšanās katalizatora darbības principa.

Zemās temperatūrās 293-313 K prevalē reakcijas (8), (10), (12), (13). Temperatūrās virs 313 K process pārsvarā notiek saskaņā ar reakcijām (8), (9), (11), (13).

Ieteiktā procesa shēma sakrīt ar zināmajiem literatūras datiem par spirtu oksidēšanu ar molekulāro skābekli  $\text{Cu(II)}$  savienojumu klātbūtnē sārmainos ūdens šķīdumos.

### **HPA katalītiska oksidēšana ar molekulāro skābekli sērskābi saturošos ūdens šķīdumos nātrija nitrāta klātbūtnē**

Nolūkā atrast optimālos apstākļus HPA oksidēšanai par DMMS veikta matemātiskā eksperimentu plānošana ar secīgās simpleksu metodes palīdzību. Simpleksu plāna īstenošana ļāva noteikt optimālos apstākļus HPA oksidēšanai par DMMS, kuros nodrošināts maksimālais

oksidēšanas ātrums un DMMS selektīva iegūšana ar iznākumu 94%. Maksimālo selektīvo DMMS iznākumu var iegūt 8 minūšu laikā sekojošos apstākļos:

- sākotnējā HPA koncentrācija,  $c_0(\text{HPA}) = 0,4 \text{ M}$ ;
- skābekļa parciālais spiediens,  $P(\text{O}_2) = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ;
- katalizatora  $\text{NaNO}_2$  koncentrācija,  $c_0(\text{NaNO}_2) = 0,33 \text{ M}$ ;
- sākotnējā  $\text{H}_2\text{SO}_4$  koncentrācija,  $c_0(\text{H}_2\text{SO}_4) = 9,45 \text{ M}$ ;
- temperatūra,  $T = 312 \text{ K}$ .

Noskaidrots, ka optimālos apstākļos HPA oksidēšanas reakcija ir tik ātra, ka nav iespējams pētīt tās kinētiskās likumsakarības.

HPA oksidēšanas reakcijas apstākļi, pie kuriem pētītas oksidēšanas pirmās stadijas (reakcija (1)) kinētiskās likumsakarības, atrasti eksperimentālā ceļā. Neizdevās atrast tādas eksperimenta apstākļus, pie kuriem notiek tikai oksidēšanas otrā stadija (reakcija (2)), līdz ar to tās kinētiskās likumsakarības netika pētītas.

HPA katalītiskās oksidēšanas līdz HPS eksperimentos sērskābi saturošos ūdens šķīdumos nātrija nitrīta klātbūtnē variēja:

- HPA sākotnējo koncentrāciju,  $c_0(\text{HPA}) = 0,20\text{-}0,60 \text{ M}$ ;
- skābekļa parciālo spiedienu,  $P(\text{O}_2) = (0,21\text{-}1,01) \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ;
- nātrija nitrīta sākotnējo koncentrāciju,  $c_0(\text{NaNO}_2) = 0,005\text{-}0,04 \text{ M}$ ;
- sērskābes sākotnējo koncentrāciju,  $c_0(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4,00\text{-}10,00 \text{ M}$ ;
- temperatūru,  $T = 293\text{-}313 \text{ K}$ .

Pētītajā oksidēšanas apstākļu intervālā HPS iznākums bija robežās no 13 % līdz 88 %. Maksimālais HPS iznākums sasniegts pie  $c_0(\text{HPA}) = 0,4 \text{ M}$ ;  $T = 308\text{K}$ ;  $P(\text{O}_2) = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ;  $c_0(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10 \text{ M}$ ;  $c_0(\text{NaNO}_2) = 0,04 \text{ M}$ .

Eksperimentāli noteikts, ka HPA oksidēšanas reakcijas ātrums nav atkarīgs no substrāta sākumkoncentrācijas un reakcijas (1) kinētiku var aprakstīt ar 0-tās pakāpes vienādojumu attiecībā pret HPA koncentrāciju:

$$v = k_1, \quad (14)$$

kur  $v$  – HPA oksidēšanas reakcijas ātrums,  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ;

$k_1$  – reakcijas ātruma efektīvā konstante,  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ;

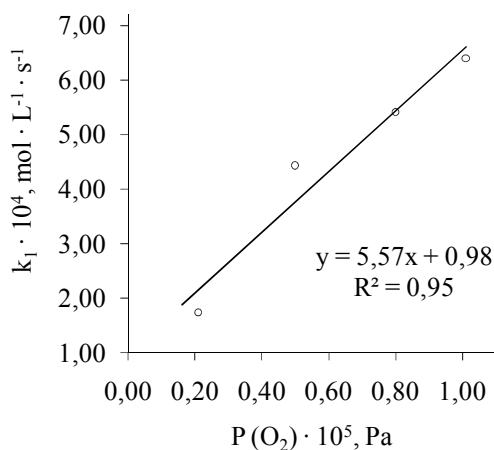
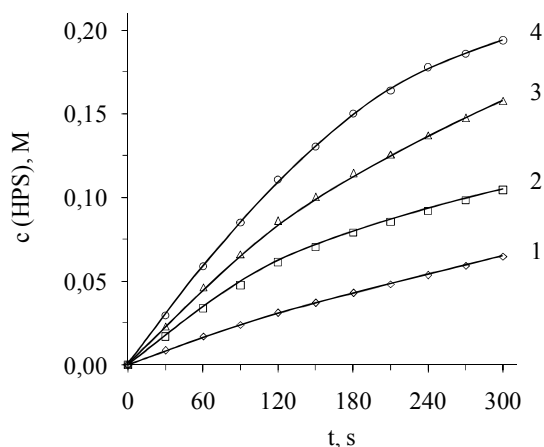
$k_1 = f(P(\text{O}_2), c_0(\text{NaNO}_2), c_0(\text{H}_2\text{SO}_4), T)$ .



No iegūtajiem datiem izriet, ka HPA katalītiskās oksidēšanas ātruma atkarība no procesa parametriem ir sekojoša:

$$\frac{\partial k_1}{\partial P(O_2)}, \frac{\partial k_1}{\partial c_0(NaNO_2)}, \frac{\partial k_1}{\partial c_0(H_2SO_4)}, \frac{\partial k_1}{\partial T} > 0 \quad (15)$$

12. att. dots kinētisko līkņu piemērs, kas iegūts, pētot HPA oksidēšanas ātruma atkarību no sērskābes sākumkoncentrācijas reakcijas maisījumā.



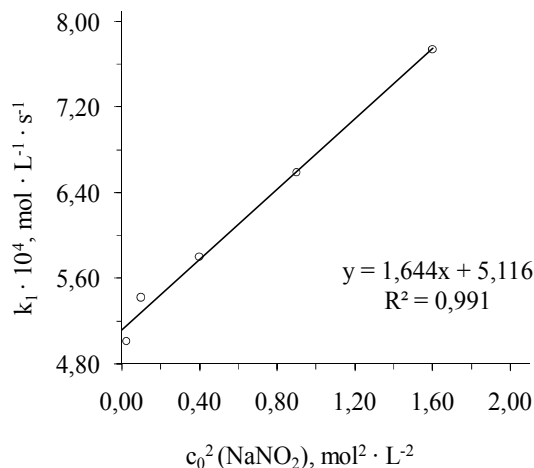
12. att. HPA katalītiskās oksidēšanas kinētiskās līknes pie dažādām sērskābes sākumkoncentrācijām:

$c_0(\text{HPA}) = 0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $T = 308 \text{ K}$ ;  
 $P(\text{O}_2) = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ;  $c_0(\text{NaNO}_2) = 0,03 \text{ M}$ ;  
 $c_0(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4,0$  (1);  $6,0$  (2);  $9,0$  (3);  $10,0$  (4) M.

13. att. Ātruma konstantes atkarība no skābekļa parciālā spiediena

$k_1 = f(c(\text{HPA}), T, c_0(\text{H}_2\text{SO}_4), c_0(\text{NaNO}_2))$ :  
 $c_0(\text{HPA}) = 0,25 \text{ M}$ ;  $c_0(\text{NaNO}_2) = 0,03 \text{ M}$ ;  
 $c_0(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10,0 \text{ M}$ ;  $T = 308 \text{ K}$ ;  
 $P(\text{O}_2) = 0,21-1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ .

13. – 15. att. parādīta ātruma konstantes  $k_1$  atkarība attiecīgi no skābekļa parciālā spiediena,  $c_0(\text{NaNO}_2)$  un  $c_0(\text{H}_2\text{SO}_4)$ . No 13. – 15. att. dotajām sakarībām izriet, ka HPA oksidēšanas reakcija līdz HPS sērskābi saturošos ūdens šķīdumos nātrija nitrīta klātbūtnē ir otrās pakāpes reakcija attiecībā pret katalizatora koncentrāciju un pirmās pakāpes reakcija attiecībā pret skābekļa parciālo spiedienu un sērskābes sākumkoncentrāciju.

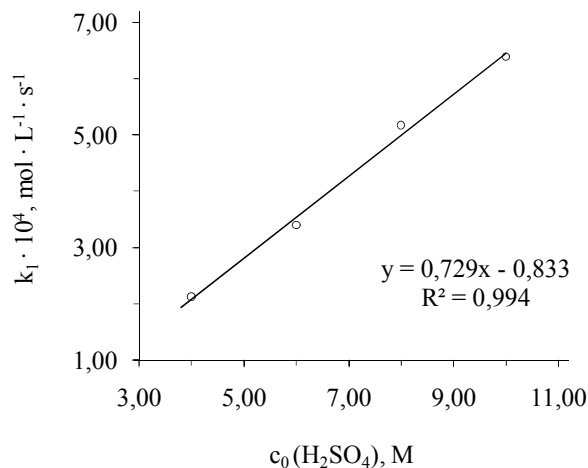


14. att. Ātruma konstantes atkarība no katalizatora sākumkoncentrācijas

$$k_1 = f(c(\text{HPA}), T, c_0(\text{H}_2\text{SO}_4), P(\text{O}_2)):$$

$$c_0(\text{HPA}) = 0,25 \text{ M}; T = 308 \text{ K}; P(\text{O}_2) = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa};$$

$$c_0(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10,0 \text{ M}; c_0(\text{NaNO}_2) = 0,005\text{-}0,04 \text{ M}.$$



15. att. Ātruma konstantes atkarība no sērskābes sākumkoncentrācijas

$$k_1 = f(c(\text{HPA}), T, c_0(\text{NaNO}_2), P(\text{O}_2)):$$

$$c_0(\text{HPA}) = 0,25 \text{ M}; T = 308 \text{ K}; P(\text{O}_2) = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa};$$

$$c_0(\text{NaNO}_2) = 0,03 \text{ M}; c_0(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4,0\text{-}11,0 \text{ M}.$$

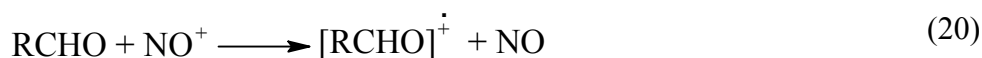
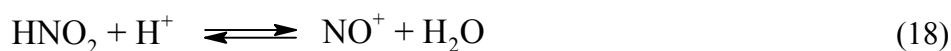
Konstatētās likumsakarības ļauj ieteikt kinētisko vienādojumu, kurš atspoguļo HPA oksidēšanas procesu ar skābekli līdz HPS NaNO<sub>2</sub> klātbūtnē sērskābi saturošos ūdens šķīdumos:

$$v = kc_0(\text{H}_2\text{SO}_4)c_0^2(\text{NaNO}_2)P(\text{O}_2), \quad (16)$$

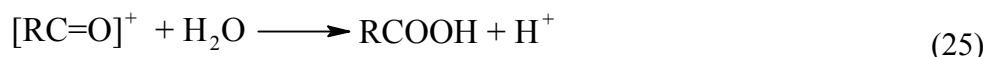
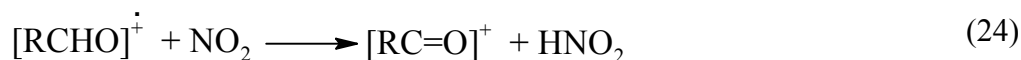
kur  $k$  – reakcijas ātruma konstante,  $\text{l}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ;  $k = f(T)$ .

Apstrādājot katalītiskās oksidēšanas ātruma konstantes atkarību no temperatūras, noteikta pētāmā procesa aktivācijas enerģija, kura ir vienāda ar  $32541 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

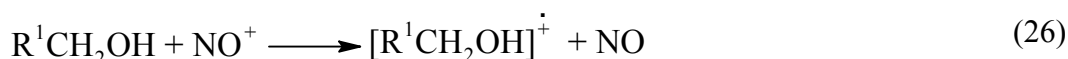
Balstoties uz eksperimentāli iegūtajām pētāmā procesa kinētiskajām likumsakarībām, kā arī uz zināmajiem literatūras datiem, var ieteikt shēmu HPA katalītiskai oksidēšanai līdz HPS sērskābi saturošos ūdens šķīdumos NaNO<sub>2</sub> klātbūtnē (17) – (25):



kur R ir  $\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{OH})$



Optimālos apstākļos, kas atrasti ar eksperimentu matemātiskās plānošanas palīdzību, HPA oksidēšanas reakcija notiek ātri, veidojoties DMMS. Šajā gadījumā HPS oksidēšanas shēmu par DMMS var attēlot sekojoši:



kur  $\text{R}^1$  ir  $\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{COOH})$ .

tad seko reakcijas (21) – (23) un:



Tālāk seko reakcijas (20), (24), (25), kurās aizvietotāja R vietā ir aizvietotājs  $\text{R}^1$  un  $\text{R}^1\text{COOH}$  ir DMMS:  $\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{COOH})_2$ .

No ieteiktās shēmas HPA oksidēšanai ar molekulāro skābekli redzams, ka katalizators reakcijas sistēmā eksistē vairākās formās gan gāzes fāzē, gan šķidrā fāzē. Šķidrā fāzē katalizators var atrasties galvenokārt  $\text{HNO}_2$  un  $\text{NO}^+$  veidā, bet gāzes fāzē –  $\text{NO}$  un  $\text{NO}_2$  veidā. Faktiski reakcijas maisījumā veidojas katalītiska sistēma, kas sastāv no vairākām aktīvajām daļām:  $\text{NO}^+ - \text{NO} - \text{NO}_2$ .

Tas ļauj domāt, ka pētāmajā katalītiskajā procesā, kurš notiek slēgtā sistēmā, ir spēkā materiālās bilances vienādojums:

$$n(\text{NaNO}_2) = n(\text{HNO}_2) + n(\text{NO}^+) + n(\text{NO}) + n(\text{NO}_2) \quad (29)$$

kur  $n(\text{NaNO}_2)$  – sākotnējais nātrija nitrīta molu skaits;

$n(\text{HNO}_2)$ ,  $n(\text{NO}^+)$ ,  $n(\text{NO})$ ,  $n(\text{NO}_2)$  – katalītiskās sistēmas attiecīgo komponentu molu skaits oksidēšanas procesā.

Atbilstoši kinētiskajam vienādojumam (16) un shēmai (17) – (25) HPA katalītiskās oksidēšanas procesu par HPS limitē stadija (22), tāpēc procesa ātrums nav atkarīgs no substrāta sākumkoncentrācijas un tā ir pirmās pakāpes reakcija attiecībā pret skābekli un otrās pakāpes reakcija attiecībā pret katalizatoru. Šajā darbā eksperimentāli konstatēts, ka pie  $c_0(\text{H}_2\text{SO}_4) < 4\text{M}$  HPA oksidēšanas reakcijai  $\text{NaNO}_2$  klātbūtnē ātrums bija neliels un krasi pieauga pie  $c_0(\text{H}_2\text{SO}_4) > 4\text{M}$ . Reakcijas ātruma palielināšanos, pieaugot  $\text{H}_2\text{SO}_4$  koncentrācijai, var izskaidrot ar nepieciešamību īstenoties reakcijām (17), (18), lai veidotos katalizatora aktīvā forma  $\text{NO}^+$ . Ir zināms, ka stipri skābā vidē reakcijas (17) līdzsvars ir nobīdīts pa labi un  $\text{HNO}_2$  protonizētā forma – nitrozonijs katjons  $\text{NO}^+$  veidojas pietiekošā daudzumā. No piedāvātās shēmas var secināt, ka nitrozonijs katjons  $\text{NO}^+$  un slāpekļa oksīdi efektīvi veic elektronu pārnesi no substrāta uz molekulāro skābekli.

No literatūras ir zināms, ka, oksidējot spirtus ar koncentrētiem slāpekļskābes šķīdumiem, viens no reakcijas produktiem ir slāpekļpaskābe, kura katalizē procesu un piedalās nitrozonijs katjona  $\text{NO}^+$  veidošanā.  $\text{NO}^+$  ņem dalību procesa starpstadijās kā spēcīgs vienelektrona oksidētājs. Balstoties uz literatūras datu un šajā darbā iegūto rezultātu analīzi, var secināt, ka HPA oksidēšana ar molekulāro skābekli  $\text{NaNO}_2$  klātbūtnē sērskābi saturošos ūdens šķīdumos ir katalītisks analogs oksidēšanai ar slāpekļskābi. HPA katalītiskai oksidēšanai ar molekulāro skābekli  $\text{NaNO}_2$  klātbūtnē piemīt būtiska priekšrocība – nātrija nitrītu izmanto nelielos katalītiskos daudzumos.

### **Glicerīna katalītiska oksidēšana ar molekulāro skābekli**

HPA katalītisko oksidēšanu ar molekulāro skābekli var izmantot kā modeļreakciju hidroksikarbonilsavienojumu katalītiskās oksidēšanas ar molekulāro skābekli likumsakarību pētīšanai, jo literatūras datu analīze liecina par šādu reakciju kinētisko likumsakarību tiešas pētīšanas sarežģītību.

Nolūkā izstrādāt selektīvas produktu iegūšanas metodes glicerīna oksidēšanas procesam ar molekulāro skābekli, pētīta vairāku katalītisko sistēmu aktivitāte. Konstatēts, ka sērskābi saturošos ūdens šķīdumos  $\text{NaNO}_2$  klātbūtnē (šķīdumos veidojas katalītiska sistēma  $\text{NO}^+ - \text{NO} - \text{NO}_2$ ) glicerīna oksidēšanās nenotiek.

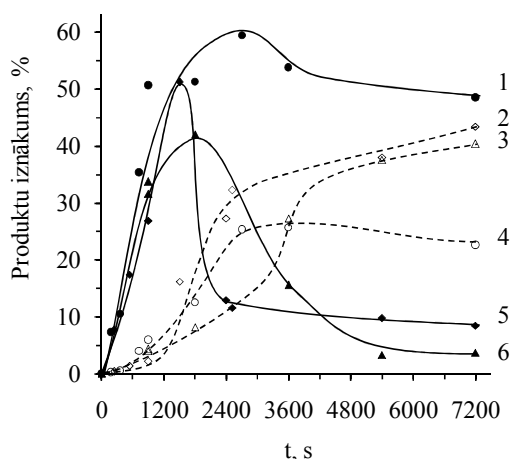
Katalītiskās sistēmas  $\text{CuCl}_2 + \text{NaOH}$  klātbūtnē norisinājās lēna oksidēšanās. Šajā gadījumā hromatogrāfiskā analīze parādīja, ka reakcijas maisījumā stundu pēc procesa sākuma eksistē glicerīnskābes un glikolskābes zīmes ( $< 1\%$ ).

Pārbaudīta arī  $4\% \text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  un dažu komerciāli pieejamu pallādijs saturošu heterogēno katalizatoru aktivitāte glicerīna oksidēšanas procesā sārmainos ūdens šķīdumos. Noteikts, ka

komerciālais 3% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ir efektīvākais no pētītajiem glicerīna oksidēšanas reakcijas katalizatoriem sārmainos ūdens šķīdumos. Glicerīna oksidēšanas eksperimentos, izmantojot 3% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatoru pie P(O<sub>2</sub>) = 1,01 · 10<sup>5</sup> Pa, variēja sekojošus parametrus:

- glicerīna sākotnējo koncentrāciju, c<sub>0</sub> (GLIC) = 0,30-0,50 M;
- attiecību n (GLIC)/n (Pd) robežās no 300 līdz 600;
- sārma sākotnējo koncentrāciju, c<sub>0</sub> (NaOH) = 0,70-2,00 M;
- temperatūru, T = 323-343 K.

16. att. doti glicerīna oksidēšanas procesa kinētisko līkņu piemēri atkarībā no sārma sākumkoncentrācijas.



16. att. Glicerīna oksidēšanas kinētika atkarībā no NaOH koncentrācijas:

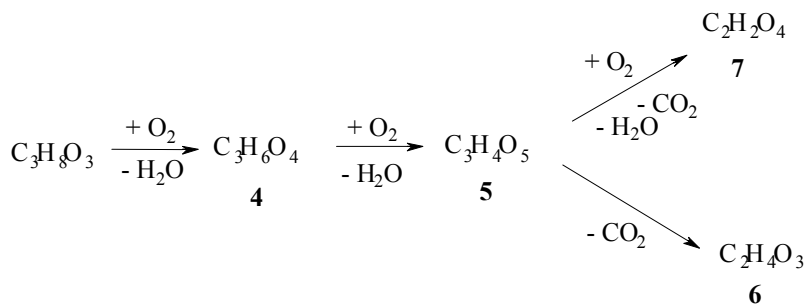
c<sub>0</sub> (GLIC) = 0,3 M; P(O<sub>2</sub>) = 1,01 · 10<sup>5</sup> Pa; n (GLIC)/n (Pd) = 300; T = 333 K.

Glicerīnskābe, c<sub>0</sub> (NaOH) = 0,70 M (1); tartronskābe, c<sub>0</sub> (NaOH) = 1,50 M (2);

tartronskābe, c<sub>0</sub> (NaOH) = 2,00 M (3); tartronskābe, c<sub>0</sub> (NaOH) = 0,70 M (4); glicerīnskābe,

c<sub>0</sub> (NaOH) = 1,50 M (5); glicerīnskābe, c<sub>0</sub> (NaOH) = 2,00 M (6).

No eksperimentālajiem datiem noteikts, ka glicerīna oksidēšanas reakcija heterogēnā 3% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora klātbūtnē ir salikta, secīga reakcija, kura notiek pēc 17. att. parādītās shēmas



17. att. Glicerīna oksidēšanas shēma

Reakcijas sākumā glicerīns oksidējas līdz glicerīnskābei **4**, pēc tam sākas glicerīnskābes oksidēšanās līdz tartronskābei **5**. Tartronskābe tālāk pārveidojas līdz glikolskābei **6** un skābeņskābei **7**. Variējot glicerīna oksidēšanas procesa parametrus, var sasniegt augstu iznākumu un selektivitāti vai nu pēc glicerīnskābes pie noteikta oksidēšanas laika, vai pēc tartronskābes pēc ilgstošas oksidēšanas. Glicerīnskābes maksimālais iznākums 64,6% ar selektivitāti 85,7% iegūts, ja  $c_0(\text{GLIC}) = 0,30 \text{ M}$ ;  $n(\text{GLIC})/n(\text{Pd}) = 400$ ;

$c_0(\text{NaOH}) = 0,70 \text{ M}$ ;  $T = 333 \text{ K}$ ;  $t = 2700 \text{ s}$ .

Tartronskābes maksimālais iznākums 43,40% ar selektivitāti 66,0% iegūts, ja  $c_0(\text{GLIC}) = 0,3 \text{ M}$ ;  $n(\text{GLIC})/n(\text{Pd}) = 300$ ;  $c_0(\text{NaOH}) = 1,50 \text{ M}$ ;  $T = 333 \text{ K}$ ;  $t = 7200 \text{ s}$ .

Mūsu darba novitāte izpaužas tādējādi, ka ir atrasti apstākļi, kuros komerciāli pieejama 3% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora izmantošana ļauj iegūt glicerīna oksidēšanas produktus – glicerīnskābi un tartronskābi ar iznākumu un selektivitāti, kas neatpaliek no literatūrā publicēto pētījumu datiem. Šādi rezultāti sasniedzami pie normāla atmosfēras spiediena. Pie tam selektīvas iegūšanas laiks glicerīnskābei nepārsniedz 45 minūtes, bet tartronskābei – 1-2 stundas. Tehnoloģiskā aspektā tā ir būtiska priekšrocība salīdzinājumā ar literatūrā minētajiem glicerīna katalītiskās oksidēšanas rezultātiem, kuri iegūti pie  $P(\text{O}_2) = 3,00\text{-}10,00 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  pēc 3-13 stundas ilga oksidēšanas laika.

## Secinājumi

1. Šajā darbā pirmo reizi parādīta hidroksipivālskābes aldehīda oksidēšanas iespēja šķidrā fāzē, izmantojot molekulāro skābekli, dažādu homogēno un heterogēno katalizatoru klātbūtnē. Konstatēts, ka atkarībā no oksidēšanas apstākļiem aktīvi katalizatori pētītajam procesam ir 4% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NaNO<sub>2</sub> un katalītiskā sistēma CuCl<sub>2</sub> + NaOH.
2. Lai izdarītu iepriekšēju apstākļu izvēli, eksperimentiem, kas veikti, oksidējot HPA ar molekulāro skābekli 4% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora klātbūtnē sārmainos ūdens šķīdumos, sekmīgi izmantota eksperimentu matemātiskā plānošana ar Pilnā faktoru eksperimenta metodi. Pēc šīs metodes prasībām atbilstošās eksperimentu sērijas izpildes iegūts regresijas vienādojums, kurš adekvāti apraksta oksidēšanas procesu. Regresijas vienādojuma koeficientu vērtības apstiprinātas ar specializēta eksperimentu plānošanai paredzēta programmnodrošinājuma *Umetrics MODDE 7.0.0.1*. palīdzību.
3. Lai optimizētu HPA oksidēšanu dažādu varu saturošu katalītisku sistēmu klātbūtnē sārmainos ūdens šķīdumos un NaNO<sub>2</sub> klātbūtnē sērskābi saturošos ūdens šķīdumos, izmantota eksperimentu matemātiskā plānošana ar Secīgās simpleksu metodes palīdzību. Balstoties uz HPA oksidēšanas procesa optimizācijas datiem, izvēlēta viena no pētītajām varu saturošajām katalītiskajām sistēmām – CuCl<sub>2</sub> + NaOH un tālāk pētīta HPA oksidēšanas kinētika par HPS šīs sistēmas klātbūtnē. HPA oksidēšanas procesa optimizācija NaNO<sub>2</sub> klātbūtnē ļāva izstrādāt DMMS iegūšanas metodi ar 94% iznākumu.
4. Pirmo reizi pētītas galvenās kinētiskās likumsakarības HPA katalītiskās oksidēšanas reakcijai ar molekulāro skābekli. Variējot procesa norises apstākļus, atrasti oksidēšanas reakcijas kinētiskie vienādojumi dažādu katalizatoru klātbūtnē. Aprēķinātas aktivācijas enerģijas un ieteiktas iespējamās pētīto procesu shēmas. Parādīts, ka ikvienas pētītās katalītiskās sistēmas klātbūtnē HPA oksidēšanas process sastāv no divām stadijām. Pirmās stadijas laikā HPA oksidējas līdz HPS, kura procesa otrajā stadijā oksidējas par DMMS.
5. Veiktie pētījumi ļāva secināt, ka selektīva HPS iegūšana ar augstu iznākumu iespējama tikai 4% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> klātbūtnē sārmainos ūdens šķīdumos (93%) un NaNO<sub>2</sub> klātbūtnē sērskābi saturošos ūdens šķīdumos (88%). HPA oksidēšanas process ar molekulāro skābekli katalītiskās sistēmas CuCl<sub>2</sub> + NaOH klātbūtnē krasi palēninās, līdzko sasniegts HPS iznākums 45%. Sākas DMMS veidošanās, oglekļa ķēdes destrukcija un oksidējošās C-C saišu šķelšanas veidoto blakusproduktu rašanās.
6. HPA katalītiskās oksidēšanas reakcija ieteikta kā modeļreakcija spirtu un aldehīdu katalītiskās oksidēšanas ar molekulāro skābekli procesu pētīšanai. Šāds slēdziens apstiprināts

eksperimentāli, pētot glicerīna oksidēšanu šķidrā fāzē ar molekulāro skābekli. Konstatēts, ka 4% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tāpat kā komerciāli pieejamais heterogēnais 3% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizators, ir efektīvs glicerīna oksidēšanas reakcijā par glicerīnskābi un tartronskābi sārmainos ūdens šķīdumos.

7. Konstatēts, ka glicerīna oksidēšana ar molekulāro skābekli komerciālā 3% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora klātbūtnē ir salikta secīga reakcija. Tās shēma ieteikta šajā darbā. Ar ietekmējošo parametru variēšanas palīdzību noteikti apstākļi selektīvai glicerīnskābes un tartronskābes iegūšanai ar glicerīna 100% konversijas pakāpi. Maksimālais iznākums glicerīnskābei – 64,6%, bet tartronskābei – 43,4%.
8. Lai apstiprinātu HPA un glicerīna oksidēšanas procesā ar molekulāro skābekli radušos produktu klātbūtni, izstrādātas un izmantotas jaunas ar AEŠH palīdzību īstenojamas analīzes metodikas.
9. Šā darba galvenie teorētiskie un eksperimentālie rezultāti atspoguļoti 4 publikācijās, par tiem ziņots arī 10 starptautiskās konferencēs.



## **Introduction**

Products of alcohols and aldehydes oxidation are widely utilized as a raw material for a various chemicals manufacturing. A process of catalytic oxidation with molecular oxygen is one of the most promising methods for their oxygen-containing compounds production.

The hydroxypivalic aldehyde (HPAL) oxidation products – hydroxypivalic acid (HPA) and dimethylmalonic acid (DMMA) are raw materials for polymers manufacturing. HPA is also utilized as a component synthesis of car coatings. DMMA is utilized for an optical fibers manufacturing and as a properties improving additive to various photothermographic materials. Despite the big practical significance of HPAL oxidation products their manufacturing is limited. Electrochemical technologies used to produce them are both quite expensive and not safe in ecological sense. The side effect of proposed methods of HPAL oxidation by hydrogen peroxide application is explosive gas forming and accumulation in oxidation products. There is no data found in available information sources about possibility of HPAL catalytic oxidation with molecular oxygen. Catalytic oxidation with molecular oxygen is both cheap and environmentally safe process with water as a single by-product.

Glycerin is a bio-fuel manufacturing by-product. It's utilization is possible by using catalytic oxidation with molecular oxygen. Various valuable products, which are used as a raw material in a various fine organic synthesis processes, can be produced by glycerin oxidation. Glyceric, tartronic, hydroxypyruvic, glycolic and ketomalonic acids are utilized in manufacturing of various skin care cosmetics, metals' etching and rust removal agents, biodegrading polymers and surface-active substances. The market of these chemicals is currently constrained by high prices. For the last 15 years, glycerin catalytic oxidation processes by air or molecular oxygen in presence of heterogeneous catalysts have been studied by many researchers. Most of the publications devoted to synthesis and activity testing of new heterogeneous catalysts applicable to glycerol oxidation process.

## **Aim of the work**

The aim of this doctoral thesis was to study processes of hydroxypivalic aldehyde and glycerin oxidation with molecular oxygen in a liquid phase in presence of various catalysts to find methods applicable to obtain valued oxidation products.

Following objectives were defined:

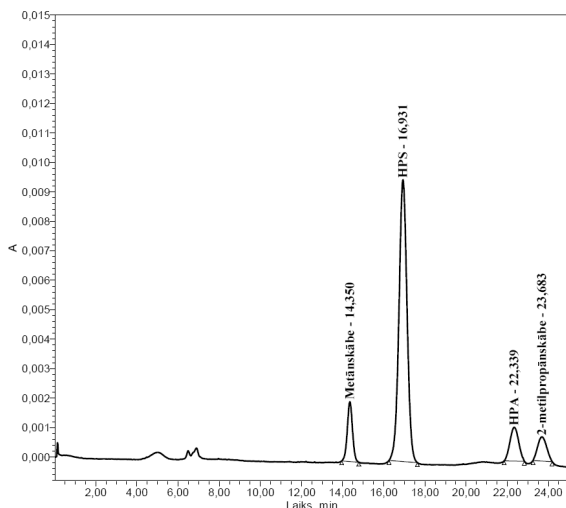
- Find catalysts, which would be both active and selective at the same time to facilitate process of HPAL and glycerin oxidation with molecular oxygen in a water solutions under atmospheric pressure;
- study kinetic regularities of HPAL and glycerin oxidation in a water solutions in presence of various catalysts;
- apply experiments design methods to identify parameters, which affect studied processes kinetics, to find effective catalytic system and to optimize process for selective oxidation products formation;
- experimentally find selective products formation conditions for processes of HPAL and glycerin oxidation by oxygen.

## **Work results**

### **HPAL and glycerin oxidation processes research methods and products analysis.**

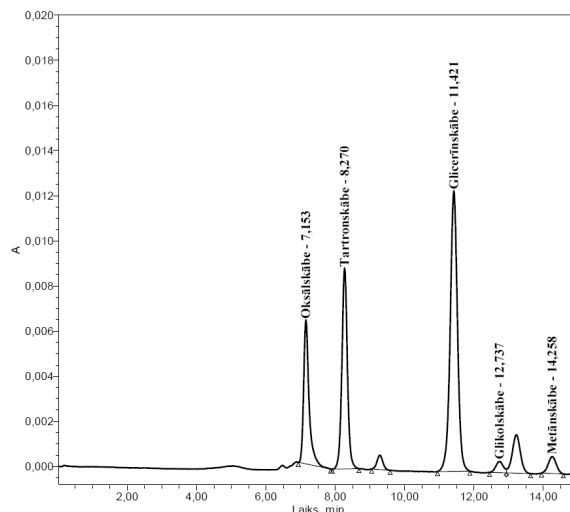
Closed, gasometric installation was used to study processes of HPA and glycerin catalytic oxidation in a liquid phase.

Oxidation samples were analyzed by means of high-performance liquid chromatography (HPLC). Two, chromatographic analysis methods were worked out and utilized to analyze HPAL and glycerin oxidation products. The analysis of the first type was performed in the following conditions: chromatograph WATERS 2695, products separation was performed on a reversed phase column *Alltima C18*, 5 $\mu$ m (4,60 x 150 mm) with mixture of acetonitrile-water-phosphoric acid (5:95:0.50) as a mobile phase i.e. eluent. The analysis of the second type was performed in the following conditions: chromatograph WATERS 2487, products separation was performed on a ion exchange column *IC-Pak Ion Exclusion 50 A*, 7  $\mu$ m (300 x 7,80 mm) with 2,50 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> as an eluent. *WATERS 2487* UV detector was used in the both cases. The working wavelength of the UV detector was 210nm. Typical chromatograms of HPAL and glycerin oxidation products are presented on the figures 1 and 2.



Picture 1. Chromatogram of products of HPAL oxidation with molecular oxygen in presence of 4% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst:

Containment of methanoic and methylpropanoic acids in oxidation products was less than 0,01%



Picture 2. Chromatogram of products of glycerin oxidation with molecular oxygen in presence of 3% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst.

Identification of possible oxidation reaction products was performed by comparison of obtained chromatograms with chromatograms of standards. Gasometrical data and results of chromatographic analyses conform and were utilized in kinetic calculations.

#### 4% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst analysis

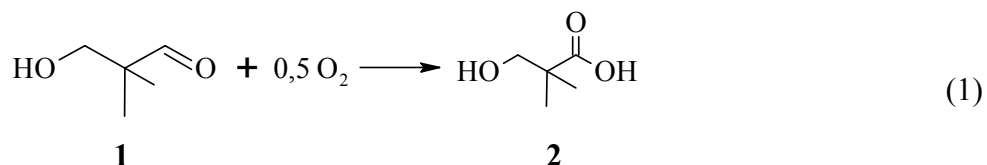
4% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterogeneous catalyst composition was adjusted by means of x-ray phase analysis performed using *D – 8 Advanced (Bruker)* diffractometer because no certificate of quality has been provided by catalyst manufacturer *Neste Chemicals R&T*.

It was found that palladium containment deviation in various catalyst samples was in range from 3,74% to 4,50%. Thus it can be concluded that average palladium containment corresponds well to one specified by manufacturer.

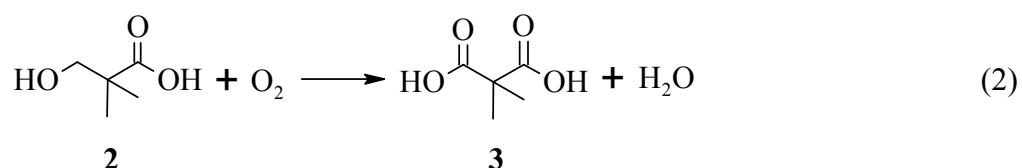
In order to measure catalyst activity by means of catalyst Turnover Frequency value (i.e. TOF) evaluation the catalyst dispersity (D) was calculated by using hydrogen chemisorption measurement data. Amount of hydrogen chemisorbed on a catalyst surface was measured by volumetric method.

## HPAL catalytic oxidation with molecular oxygen

The research demonstrated that HPAL **1** oxidation reaction is a sequent process consisting of two stages. The major product formed on the first oxidation stage according to the reaction (1) is HPA **2**.



The second stage is reaction of HPA oxidation to DMMA **3** according to equation:



The reaction of HPA oxidation to DMMA obviously includes the stage of DMMA aldehyde formation as an intermediate product. However, DMMA aldehyde oxidation reaction apparently is so fast that attempt to identify this compound in products was unsuccessful, thus major identified products of HPAL oxidation were HPA and DMMA. The kinetic regularities of HPAL oxidation first stage (reaction (1)) were studied in this work. The reaction products at this stage contain no DMMA, which is the product of the second oxidation stage.

## HPAL catalytic oxidation with molecular oxygen in presence of supported palladium catalyst

For the preliminary conditions selection the experiments of HPAL oxidation with molecular oxygen in presence of 4% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in alkaline aqueous solutions were planned and carried out according to Full Factorial experiment design. The regression equation, which adequately describes the process of HPAL oxidation, was obtained.

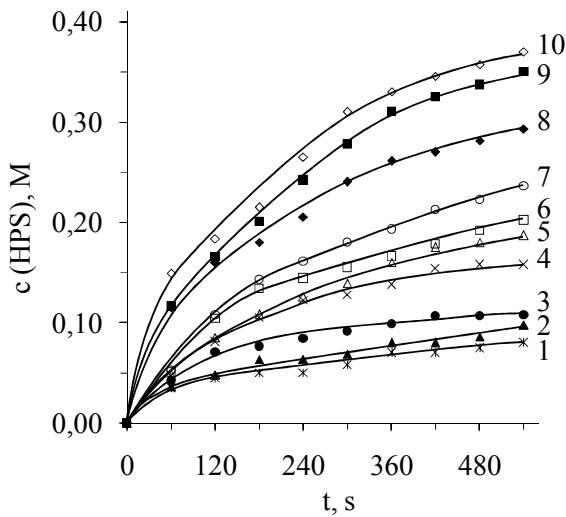
The following process parameters were varied to study HPAL oxidation kinetics in presence of 4% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in alkaline water solutions:

- HPAL initial concentration,  $c_0(\text{HPA}) = 0,30-0,70 \text{ M}$ ;
- oxygen partial pressure,  $P(\text{O}_2) = (0,20-1,01) \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ;
- base initial concentration,  $c_0(\text{NaOH}) = 0,30-1,20 \text{ M}$ ;

- temperature,  $T = 293-323$  K;
- heterogeneous catalyst mass fraction in reaction mixture,  $\omega = (0,10-1,80) \cdot 10^{-2}$ .

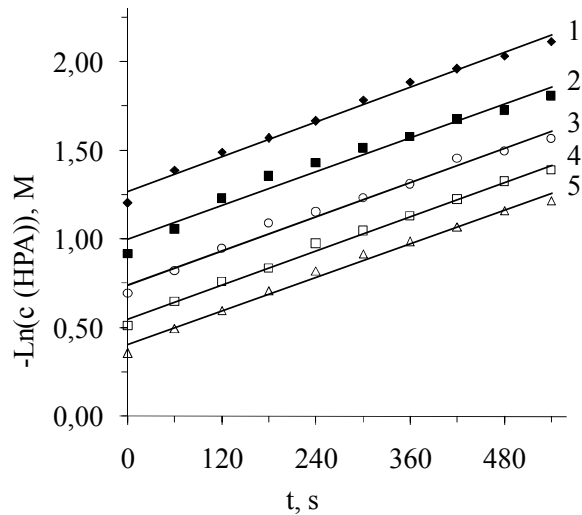
The performed experiments demonstrated that HPA yield varies from 20% to 93% in the process parameters range studied. The maximal HPA yield was achieved under the following conditions:  $c_0$  (HPA) = 0,40 M;  $P$  ( $O_2$ ) =  $1,01 \cdot 10^5$  Pa;  $c_0$  (NaOH) = 0,70 M;  $\omega = 1,80 \cdot 10^{-2}$ ;  $T = 313$  K;.

The study of reaction of HPAL oxidation into HPA in presence of 4% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> demonstrated that the reaction almost not occurs in neutral or acid environments. Oxidation rate grew along with  $c_0$  (HPAL), oxygen partial pressure, catalyst mass fraction and temperature increase. The kinetic curve sample presented on a picture 3 reflects oxidation rate dependency from catalyst mass fraction in a reaction mixture.



Pict. 3. Kinetic curves of HPAL catalytic oxidation for catalyst various mass fractions in a reaction mixture.

$c_0$  (HPA) = 0,40 M;  $T = 313$  K;  $P$  ( $O_2$ ) =  $1,01 \cdot 10^5$  Pa;  
 $c_0$  (NaOH) = 0,70 M;  $\omega \cdot 10^2 = 0,10$  (1); 0,20 (2);  
 0,40 (3); 0,60 (4); 0,70 (5); 0,80 (6); 1,00 (7);  
 1,20 (8); 1,50 (9); 1,80 (10)



Pict. 4. Dependence of HPAL concentration from time presented in a half-logarithmic coordinates, which correspond to the integral equation of the 1<sup>st</sup> degree.

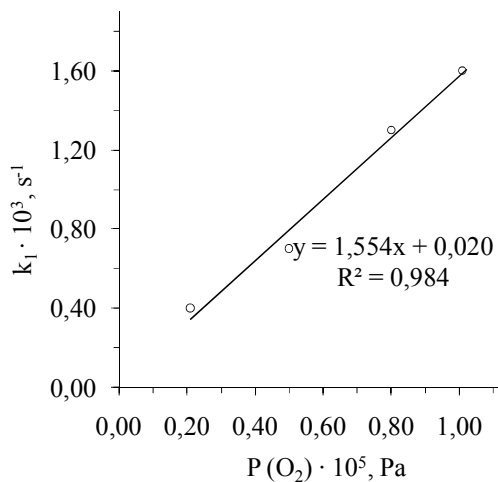
$c_0$  (NaOH) = 0,70 M;  $\omega = 1 \cdot 10^{-2}$ ;  $T = 313$ K;  
 $P$  ( $O_2$ ) =  $1,01 \cdot 10^5$  Pa;  $c_0$  (HPA) = 0,30 (1); 0,40 (2);  
 0,50 (3); 0,60 (4); 0,70 (5) M

It was concluded from the data presented on the picture 4 that reaction (1) kinetics can be described using 1<sup>st</sup> degree equation regarding HPAL:

$$v = k_1 c(\text{HPA}), \quad (3)$$

where  $v$  – HPA oxidation reaction rate,  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ;

$k_1$  – is an effective reaction rate constant,  $\text{s}^{-1}$ ;  $k_1 = f(P(O_2), \omega, T)$ .



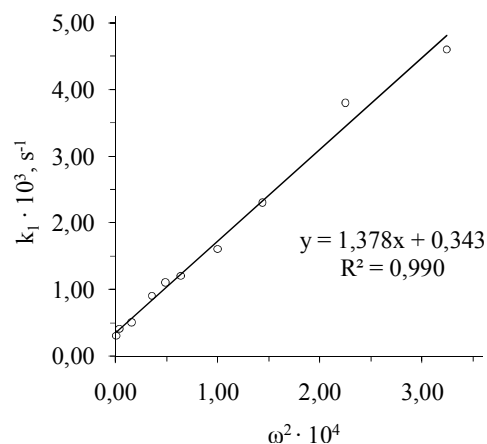
Pict. 5. Reaction rate constant dependency from oxygen partial pressure

$$k_1 = f(\omega, T):$$

$$c_0 (\text{HPA}) = 0,40 \text{ M}; c (\text{NaOH}) = 0,70 \text{ M};$$

$$T = 313 \text{ K}; \omega = 1 \cdot 10^{-2};$$

$$P(O_2) = 0,21-1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}.$$



Pict. 6. Reaction rate constant dependency from catalyst mass fraction in a reaction mixture

$$k_1 = f(T, P(O_2)):$$

$$c_0 (\text{HPA}) = 0,40 \text{ M}; T = 313 \text{ K};$$

$$P(O_2) = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}; c (\text{NaOH}) = 0,70 \text{ M}.$$

Experimentally obtained reaction rate constant  $k_1$  dependencies from oxygen partial pressure and catalyst mass fraction are presented on pictures 5 and 6 correspondingly. These results point out that process rate has 1<sup>st</sup> degree dependency in regard to oxygen partial pressure and 2<sup>nd</sup> degree dependency in regard to 4% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterogeneous catalyst mass fraction in reaction mixture.

The oxidation rate was insignificant in case NaOH concentration was less than 0,30 M, but it grew fast when NaOH concentration approaches 0,30 M. However there is almost no further grow of HPA oxidation rate is observed after base concentration has been increased higher than 0,3 M.

The observed regularities of HPA oxidation into HPA with oxygen in presence of 4% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in alkaline water solutions made it possible to infer the following kinetic equation of the process:

$$v = kc(\text{HPA})P(O_2)\omega^2, \quad (4)$$

where  $k$  – is a reaction rate constant,  $\text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ;  $k = f(T)$ .

The accumulated experimental data regarding oxidation reaction rate dependency from temperature made it possible to find out that activation energy of studied process equals to 51247 J · mol<sup>-1</sup>.

The dependence of catalyst efficiency from experimental conditions is tested by evaluation of catalyst Turnover Frequency value i.e. TOF.

It was found that increase of HPAL initial concentration significantly increases intensity of catalyst single active site utilization, which results in HPAL oxidation with molecular oxygen reaction rate grow having catalyst mass fraction in reaction mixture unchanged.

Experimental testing of 4% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> activity change demonstrated that catalyst activity was slightly changing ( $\leq 5\%$ ) after the catalyst was 5 times participated in HPAL oxidation reaction.

### **HPAL catalytic oxidation with molecular oxygen in presence of copper (II) chloride**

An influence of copper containing compounds on the rate of HPAL oxidation with molecular oxygen was studied to find catalysts cheaper than 4% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Influence of copper (II) chloride and copper oxide on the rate of HPAL oxidation with molecular oxygen in alkaline water solutions in presence of phenanthroline, sodium hydroxide or ammonium hydroxide was studied in this work.

It was experimentally proved that copper (II) chloride in presence of phenanthroline, sodium hydroxide or ammonium hydroxide and copper (II) oxide in presence of sodium hydroxide intensifies the process of HPAL oxidation with molecular oxygen.

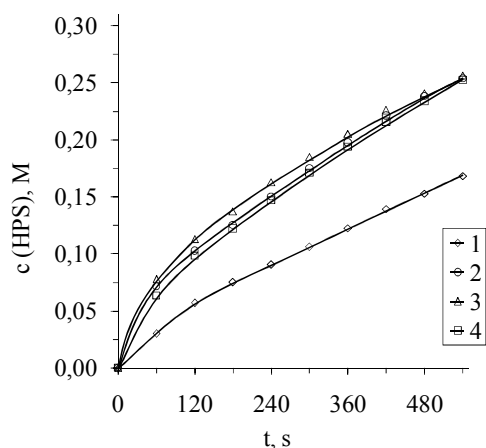
In order to find optimal experimental conditions for studied process of HPAL oxidation to HPA in presence of copper containing catalysts experiments design was implemented according to downhill simplex-method.

Comparison of experimental data obtained by studying influence of various catalytic systems on the rate of HPAL oxidation under the optimal conditions is demonstrated on the picture 7.

The same experiments design method was utilized to find out optimal conditions for the following copper containing catalytic systems:

- CuCl<sub>2</sub> + NaOH:  $c_0$  (HPA) = 0,70 M;  $c_0$  (NaOH) = 2,10 M;  $c_0$  (CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O) = 0,09 M; T = 333 K; P (O<sub>2</sub>) = 1,01 · 10<sup>5</sup> Pa;
- CuCl<sub>2</sub> + NH<sub>3</sub>:  $c_0$  (HPA) = 0,70 M;  $c_0$  (CuCl<sub>2</sub>) = 0,10 M;  $c_0$  (NH<sub>3</sub>) = 2,10 M; T = 323 K P (O<sub>2</sub>) = 1,01 · 10<sup>5</sup> Pa;
- CuCl<sub>2</sub> + C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub> + NaOH:  $c_0$  (HPA) = 0,37 M;  $c_0$  (CuCl<sub>2</sub>) = 0,01 M;  $c_0$  (C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>) = 0,015 M;  $c_0$  (NaOH) = 1,10 M; T = 350 K; P (O<sub>2</sub>) = 1,01 · 10<sup>5</sup> Pa;

- CuO + NaOH:  $c_0$  (HPA) = 0,70 M;  $\omega$  (CuO) =  $1,33 \cdot 10^{-2}$ ;  $c_0$  (NaOH) = 2,10 M;  $T = 333$  K;  $P$  (O<sub>2</sub>) =  $1,01 \cdot 10^5$  Pa.



Pict. 7. Influence of various copper containing catalysts on the rate of HPAL oxidation with molecular oxygen under the optimal conditions: CuCl<sub>2</sub> + NH<sub>3</sub> (1); CuCl<sub>2</sub> + NaOH (2); CuCl<sub>2</sub> + C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub> + NaOH (3); CuO + NaOH (4)

An experimental data analysis demonstrated that efficiency of CuCl<sub>2</sub> + NH<sub>3</sub> catalytic system is lower than the efficiency of others catalysts studied.

CuCl<sub>2</sub> + NaOH and CuO + NaOH catalytic systems efficiency differ slightly from those for CuCl<sub>2</sub> + C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub> + NaOH, though these are easier available and cheaper, thus are most promising for industrial use.

Preliminary experiments performed during the experimental conditions optimization time demonstrated that there is no significant difference between kinetic regularities observed while oxidizing HPAL in presence of either CuCl<sub>2</sub> + NaOH or CuO + NaOH.

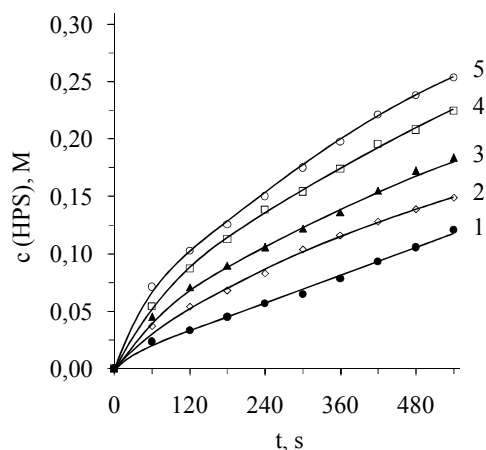
Kinetic regularities of HPAL catalytic oxidation in presence of CuCl<sub>2</sub> + NaOH are studied further in this work.

The following process parameters were varied to study HPAL catalytic oxidation kinetic:

- HPAL initial concentration,  $c_0$  (HPA) = 0,30-0,80 M;
- oxygen partial pressure,  $P$  (O<sub>2</sub>) =  $(0,21-1,01) \cdot 10^5$  Pa;
- CuCl<sub>2</sub> initial concentration,  $c_0$  (CuCl<sub>2</sub>) = 0,05-0,15 M;
- base initial concentration,  $c_0$  (NaOH) = 0,50-2,10 M;
- temperature,  $T = 293-333$  K;
- heterogeneous catalyst mass fraction in reaction mixture,  $\omega = (0,10-1,80) \cdot 10^{-2}$ .

HPA yield varies from 4% to 45% in the process parameters range studied. The maximal selective HPA yield was achieved by 9 minutes oxidation under the following conditions:  $c_0$  (HPA) = 0,70 M;  $T = 333$  K;  $P$  (O<sub>2</sub>) =  $1,01 \cdot 10^5$  Pa;  $c_0$  (NaOH) = 2,10 M;  $c_0$  (CuCl<sub>2</sub>) = 0,15 M.





Pict. 8. Kinetic curves of HPAL catalytic oxidation for NaOH various initial concentrations:

$c_0(\text{HPA}) = 0,7 \text{ M}$ ;  $c_0(\text{CuCl}_2) = 0,10 \text{ M}$ ;

$T = 333 \text{ K}$ ;  $P(\text{O}_2) = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ;

$c_0(\text{NaOH}) = 0,50 \text{ (1)}$ ;  $0,75 \text{ (2)}$ ;  $1,00 \text{ (3)}$ ;

$1,50 \text{ (4)}$ ;  $2,10 \text{ (5)} \text{ M}$ .

Processing of experimentally obtained kinetic regularities of reaction of HPAL oxidation to HPA in presence of  $\text{CuCl}_2 + \text{NaOH}$  catalytic system demonstrated that this reaction has 1<sup>st</sup> degree dependency in regard to HPA:

$$v = k_1 c(\text{HPA}), \quad (6)$$

where  $v$  – HPAL oxidation reaction rate,  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ;

$k_1$  – effective reaction rate constant,  $\text{s}^{-1}$ ;

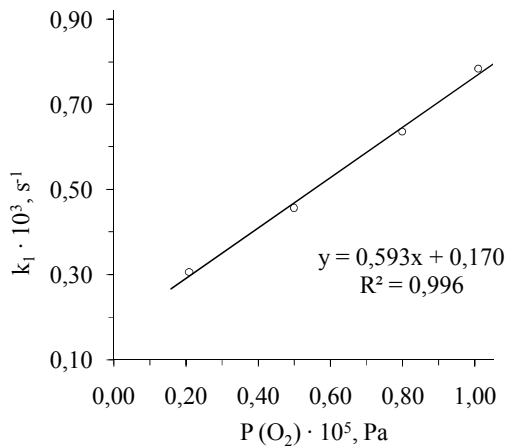
$k_1 = f(P(\text{O}_2), c_0(\text{CuCl}_2), c_0(\text{NaOH}), T)$ .

Reaction rate constant  $k_1$  dependency from oxygen partial pressure as well as from copper (II) chloride and sodium hydroxide concentrations is reflected on pictures 9, 10 and 11 correspondingly.

Performed kinetic experiments demonstrated that HPAL oxidation in presence of  $\text{CuCl}_2$  not occurs in acid or neutral environment but begins in alkaline water solutions only. However, the oxidation rate was small with NaOH concentration less than 0,50 M, but it grew up significantly after NaOH concentration increased higher than 0,50 M (see. pict. 8.).

It was experimentally proved that in case of constant sodium hydroxide concentration HPAL catalytic oxidation rate dependency from other parameters of the process was as following:

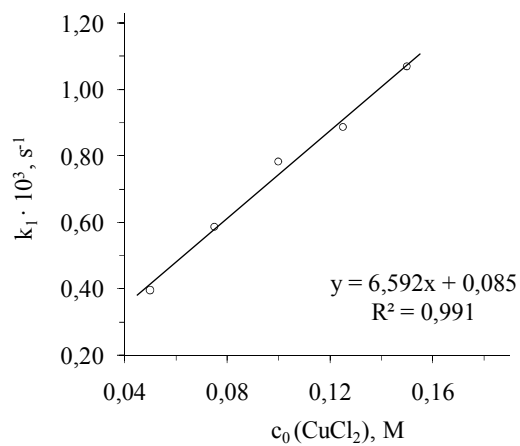
$$\frac{\partial v}{\partial c_0(\text{HPA})}, \frac{\partial v}{\partial P(\text{O}_2)}, \frac{\partial v}{\partial c_0(\text{CuCl}_2)}, \frac{\partial v}{\partial T} > 0 \quad (5)$$



Pict. 9. Reaction rate constant dependency from oxygen partial pressure

$$k_1 = f(T, c_0(\text{CuCl}_2), c_0(\text{NaOH})):$$

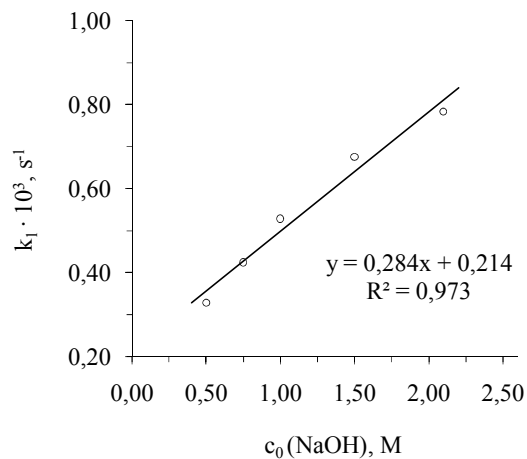
$c_0(\text{HPA}) = 0,70 \text{ M}$ ;  $T = 333 \text{ K}$ ;  $c_0(\text{NaOH}) = 2,10 \text{ M}$ ;  
 $c_0(\text{CuCl}_2) = 0,10 \text{ M}$ ;  $P(O_2) = 0,21-1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ .



Pict. 10. Reaction rate constant dependency from catalyst initial concentration

$$k_1 = f(T, P(O_2), c_0(\text{NaOH})):$$

$c_0(\text{HPA}) = 0,70 \text{ M}$ ;  $T = 333 \text{ K}$ ;  $P(O_2) = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ;  
 $c_0(\text{NaOH}) = 2,1 \text{ M}$ ;  $c_0(\text{CuCl}_2) = 0,05-0,15 \text{ M}$ .



Pict. 11. Reaction rate constant dependency from NaOH initial concentration

$$k_1 = f(T, c_0(\text{CuCl}_2), P(O_2)):$$

$c_0(\text{HPA}) = 0,70 \text{ M}$ ;  $T = 333 \text{ K}$ ;  $P(O_2) = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ;  $c_0(\text{CuCl}_2) = 0,10 \text{ M}$ ;  $c_0(\text{NaOH}) = 0,50-2,10 \text{ M}$ .

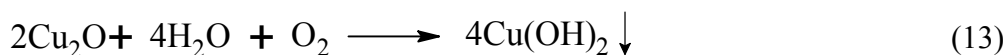
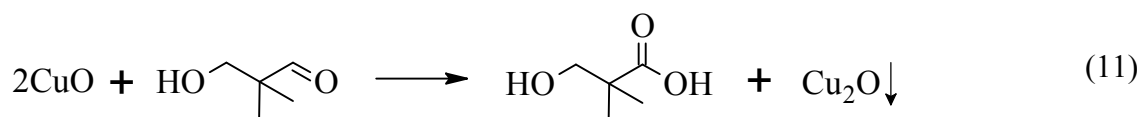
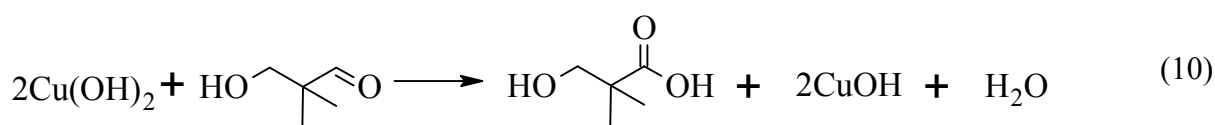
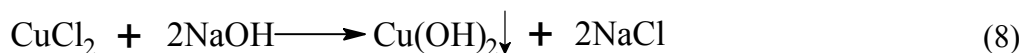
According to regularities noted for HPAL catalytic oxidation to HPA with oxygen in presence of  $\text{CuCl}_2 + \text{NaOH}$  catalytic system it was possible to propose the following kinetic equation of the process:

$$v = kc(\text{HPA})c(\text{NaOH})c(\text{CuCl}_2)P(O_2), \quad (7)$$

where  $k$  – is a reaction rate constant,  $\text{l}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ;  $k = f(T)$ .

Accumulated experimental data about oxidation reaction rate dependency from temperature made it possible to determine activation energy of the discussed process which is equals to  $51887 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Cu (II) ions in alkaline solutions of  $\text{CuCl}_2$  under the increased temperature may exist in several forms:  $\text{CuOHCl}$ ,  $\text{Cu(OH)}_2$ ,  $\text{Na}_2[\text{Cu(OH)}_4]$  or  $\text{CuO}$  and so on. Cu (I) ions may form the following weakly soluble compounds:  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuOH}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ . The experiments performed and kinetic regularities obtained can be explained by one of the possible schemes of the catalytic process:



Depositions of light-blue ( $\text{Cu(OH)}_2$ ), black ( $\text{CuO}$ ) and red ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) colors were visually observed during oxidation process. According to proposed catalytic process scheme HPAL direct oxidizers –  $\text{Cu(OH)}_2$  and  $\text{CuO}$  (reactions 10 and 11) were forming in reactor during oxidation process. Oxygen was responsible for regeneration of catalyst reduced form (reaction 13). This means that mechanism of classical red-ox catalysis took place in this case, which is working by catalyst cyclic reduction-oxidation principle.

Major reactions under the low temperatures (293-313K) were (8), (10), (12), and (13). Oxidation process preferably went according to reactions (8), (9), (11), and (13) under the temperature higher than 313K. The proposed scheme of the process is in agreement with known publications about alcohol oxidation with molecular oxygen in alkaline water solutions in presence of Cu (II) compounds.

## **HPAL catalytic oxidation with molecular oxygen in sulfuric acid containing water solutions in presence of sodium nitrite**

Experiments design was implemented according to downhill simplex-method in order to find optimal experimental conditions for studied process of HPAL oxidation to DMMA. Downhill simplex-method realization made it possible to find optimal conditions for HPAL oxidation to DMMA, which corresponded to highest oxidation rate and DMMA selective yield equals to 94%. It was found that highest selective DMMA yield can be achieved in 8 minutes under the following conditions:

- HPAL initial concentration,  $c_0$  (HPA) = 0,40 M;
- oxygen partial pressure,  $P$  ( $O_2$ ) =  $1,01 \cdot 10^5$  Pa;
- $NaNO_2$  initial concentration,  $c_0$  ( $NaNO_2$ ) = 0,33 M;
- $H_2SO_4$  initial concentration,  $c_0$  ( $H_2SO_4$ ) = 9,45 M;
- temperature,  $T$  = 312 K;

It was found that HPAL oxidation reaction rate under the optimal conditions is so high that it was not possible to study its kinetic regularities.

Experimental conditions to study HPAL oxidation first stage (reaction 1) kinetic regularities were found in experimental way. Kinetic regularities of HPAL oxidation second stage (reaction 2) were not studied because attempts to find out experimental conditions at which that was the only stage running were unsuccessful.

The following process parameters was varied to study kinetic of HPAL catalytic oxidation to HPA in sulfuric acid containing water solutions in presence of sodium nitrite:

- HPAL initial concentration,  $c_0$  (HPA) = 0,20-0,60 M;
- oxygen partial pressure,  $P$  ( $O_2$ ) =  $(0,21-1,01) \cdot 10^5$  Pa;
- $NaNO_2$  initial concentration,  $c_0$  ( $NaNO_2$ ) = 0,005-0,04 M;
- $H_2SO_4$  initial concentration,  $c_0$  ( $H_2SO_4$ ) = 4,00-10,00 M;
- temperature,  $T$  = 293-313 K;

HPA yield varies from 13% to 88% in the process parameters range studied. The maximal HPA yield was achieved by oxidation under the following conditions:  $c_0$  (HPA) = 0,40 M;  $T$  = 308 K;  $P$  ( $O_2$ ) =  $1,01 \cdot 10^5$  Pa;  $c_0$  ( $H_2SO_4$ ) = 10 M;  $c_0$  ( $NaNO_2$ ) = 0,04 M.

It was experimentally found that HPAL oxidation reaction rate is not depending on substrate initial concentration thus reaction (1) kinetic can be described by zero degree equation regarding HPAL concentration:

$$v = k_1, \quad (14)$$

where  $v$  – HPAL oxidation reaction rate,  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ;

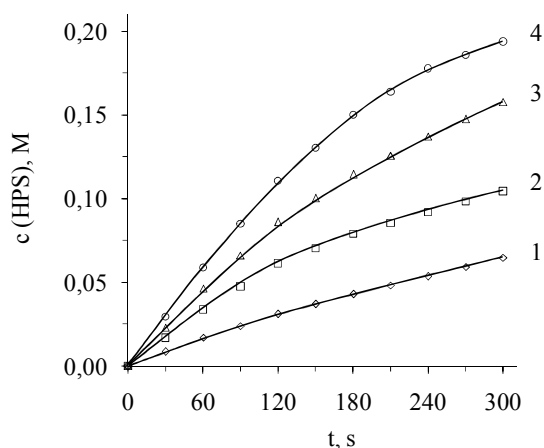
$k_1$  – reaction rate effective constant,  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ;

$k_1 = f(P(\text{O}_2), c_0(\text{NaNO}_2), c_0(\text{H}_2\text{SO}_4), T)$ .

The data obtained made it possible to conclude that HPAL catalytic oxidation rate dependency from the process parameters was as following:

$$\frac{\partial k_1}{\partial P(\text{O}_2)}, \frac{\partial k_1}{\partial c_0(\text{NaNO}_2)}, \frac{\partial k_1}{\partial c_0(\text{H}_2\text{SO}_4)}, \frac{\partial k_1}{\partial T} > 0 \quad (15)$$

The picture 12 depicts an example of kinetic curve obtained during study of HPAL oxidation rate dependency from sulfuric acid initial concentration in reaction mixture.

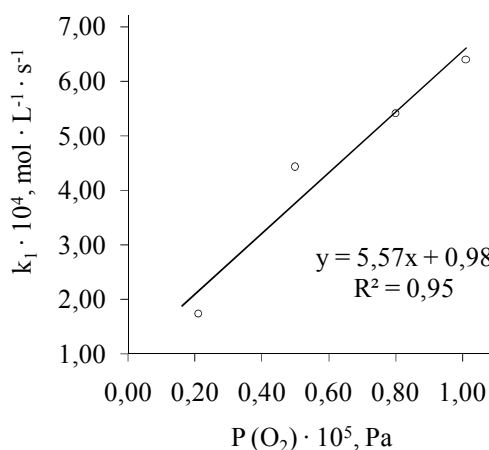


Pict. 12. HPAL catalytic oxidation kinetic curves corresponding to various sulfuric acid initial concentrations:

$c_0(\text{HPA}) = 0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $T = 308 \text{ K}$ ;

$P(\text{O}_2) = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ;  $c_0(\text{NaNO}_2) = 0,03 \text{ M}$ ;

$c_0(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4,0$  (1);  $6,0$  (2);  $9,0$  (3);  $10,0$  (4) M.



Pict. 13. Reaction rate constant dependency from oxygen partial pressure

$k_1 = f(c(\text{HPA}), T, c_0(\text{H}_2\text{SO}_4), c_0(\text{NaNO}_2))$ :

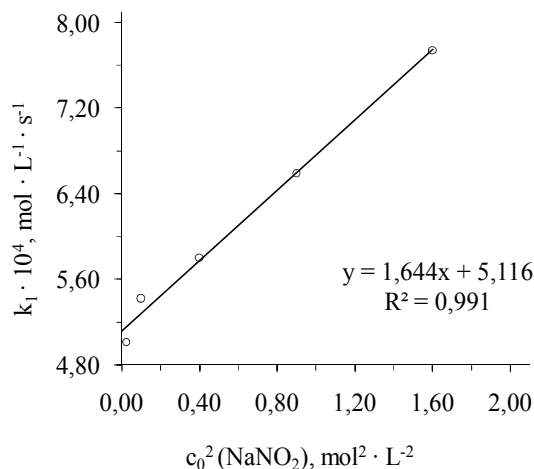
$c_0(\text{HPA}) = 0,25 \text{ M}$ ;  $c_0(\text{NaNO}_2) = 0,03 \text{ M}$ ;

$c_0(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10,0 \text{ M}$ ;  $T = 308 \text{ K}$ ;

$P(\text{O}_2) = 0,21-1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ .

Pictures 13 – 15 depict reaction rate constant  $k_1$  dependency from oxygen partial pressure,  $c_0(\text{NaNO}_2)$  and  $c_0(\text{H}_2\text{SO}_4)$  correspondingly. According to dependencies presented on the pictures 13 – 15 it was possible to conclude that reaction of HPAL oxidation to HPA in sulfuric

acid containing water solutions in presence of sodium nitrite is a reaction of second order in regard to catalyst concentration but it is a first order reaction in regard to oxygen partial pressure and sulfuric acid initial concentration.

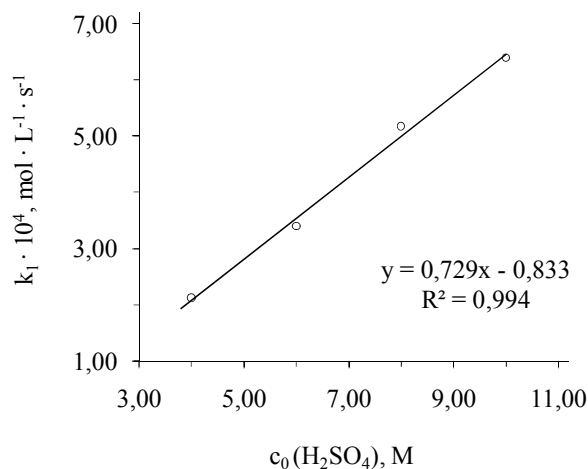


Pict. 14. Reaction rate constant dependency from catalyst initial concentration

$$k_1 = f(c(\text{HPA}), T, c_0(\text{H}_2\text{SO}_4), P(\text{O}_2)):$$

$$c_0(\text{HPA}) = 0,25 \text{ M}; T = 308 \text{ K}; P(\text{O}_2) = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa};$$

$$c_0(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10,0 \text{ M}; c_0(\text{NaNO}_2) = 0,005-0,04 \text{ M}.$$



Pict. 15. Reaction rate constant dependency from sulfuric acid initial concentration

$$k_1 = f(c(\text{HPA}), T, c_0(\text{NaNO}_2), P(\text{O}_2)):$$

$$c_0(\text{HPA}) = 0,25 \text{ M}; T = 308 \text{ K}; P(\text{O}_2) = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa};$$

$$c_0(\text{NaNO}_2) = 0,03 \text{ M}; c_0(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4,0-11,0 \text{ M}.$$

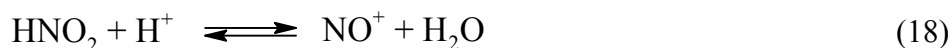
According to regularities noted for HPAL catalytic oxidation to HPA with oxygen in sulfuric acid containing water solutions in presence of  $\text{NaNO}_2$  it was possible to propose the following kinetic equation of the process:

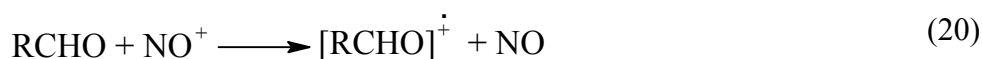
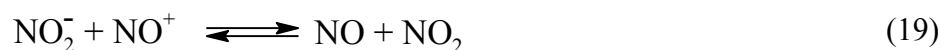
$$v = kc_0(\text{H}_2\text{SO}_4)c_0^2(\text{NaNO}_2)P(\text{O}_2), \quad (16)$$

where  $k$  – is a reaction rate constant,  $\text{l}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ;  $k = f(T)$ .

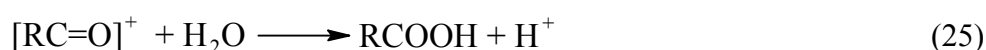
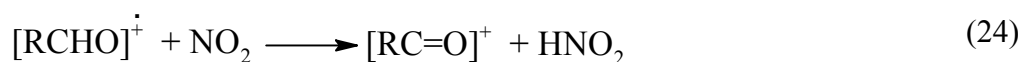
Accumulated experimental data about oxidation reaction rate dependency from temperature made it possible to determine activation energy of the discussed process which is equals to  $32541 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

According to experimentally obtained studied process kinetic regularities as well as to the published scientific papers it was possible to propose the scheme of HPAL catalytic oxidation to HPA in sulfuric acid containing water solutions in presence of  $\text{NaNO}_2$  (17) – (25):

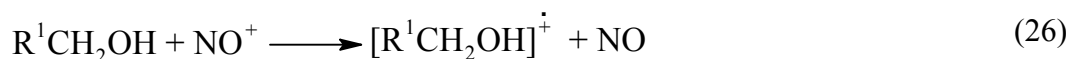




kur R ir  $\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{OH})$



HPAL oxidation rate was high and DMMA was forming under the optimal conditions found during experiments execution according to downhill simplex-method design. In this case the scheme of HPAL oxidation to DMMA can be depicted as following:



where  $\text{R}^1$  is  $\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{COOH})$ .

Then following the reactions (21) – (23) and



after that, reactions (20), (24) and (25) are following with R replaced by  $\text{R}^1$  thus  $\text{R}^1\text{COOH}$  is DMMA:  $\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{COOH})_2$ .

It is visible from the presented scheme of HPAL oxidation with molecular oxygen that the catalyst in reaction system existed in the several forms both in a gas and in a liquid phase.

In a liquid phase catalyst is presented primarily in a form of  $\text{HNO}_2$  and  $\text{NO}^+$ , but it was in  $\text{NO}$  and  $\text{NO}_2$  form in a gas phase. In fact, catalytic system formed in a reaction mixture consisted of a multiple active particles:  $\text{NO}^+ - \text{NO} - \text{NO}_2$ .

This made it possible to think that the following material balance equation is appropriate to the studied catalytic process, which was performed in a closed system:

$$n(\text{NaNO}_2) = n(\text{HNO}_2) + n(\text{NO}^+) + n(\text{NO}) + n(\text{NO}_2) \quad (29)$$

where  $n(\text{NaNO}_2)$  – is an initial amount of sodium nitrite in moles;

$n(\text{HNO}_2)$ ,  $n(\text{NO}^+)$ ,  $n(\text{NO})$ ,  $n(\text{NO}_2)$  – amount of moles of corresponding catalytic system components in process of oxidation.

According to kinetic equation (16) and the scheme (17) – (25) process of HPAL catalytic oxidation to HPA was limited by the stage (22), which was the reason why process rate was independent from substrate initial concentration, it was reaction of the first order in regard to oxygen and it was reaction of the second order in regard to catalyst. It was experimentally noted in this work that HPAL oxidation rate in presence of  $\text{NaNO}_2$  was low when  $c_0(\text{H}_2\text{SO}_4) < 4\text{M}$ , but it notably increased after  $c_0(\text{H}_2\text{SO}_4) > 4\text{M}$ . Reaction rate growth after  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentration increase can be clarified by necessity to execute reactions (17) and (18), so catalyst active form  $\text{NO}^+$  can be formed. It is known that the reaction (17) equilibrium is shifted to the right in a highly acid environment so nitrosonium cation, which is  $\text{HNO}_2$  protonized form, can be formed in sufficient amounts. It can be concluded from the scheme presented that an electron transfer from substrate to molecular oxygen was effectively performed by nitrosonium cation  $\text{NO}^+$  and nitrogen oxides.

It was known from the publications that nitrous acid which is by-product of alcohols oxidation by nitric acid, catalyzes the process and takes part in a nitrosonium cation formation.  $\text{NO}^+$  is involved in process intermediate stages as a strong single-electron oxidizer. Based on a publications and analysis of results obtained during this work preparation it can be concluded that HPAL oxidation with molecular oxygen in presence of  $\text{NaNO}_2$  in sulfuric acid containing solutions is a catalytic analogue of oxidation by nitric acid. However, HPAL catalytic oxidation with molecular oxygen in presence of  $\text{NaNO}_2$  has obvious advantage – sodium nitrite was used in a small catalytic amounts.



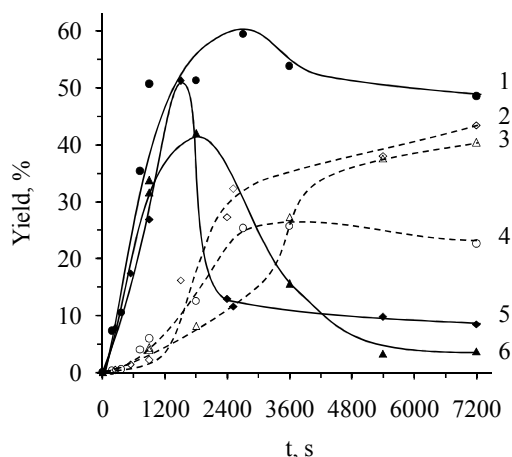
## Glycerin catalytic oxidation with molecular oxygen

HPAL catalytic oxidation with molecular oxygen can be utilized as a model reaction to study kinetic regularities of hydroxyl-carbonyl compounds catalytic oxidation with molecular oxygen. Analysis of published papers related to the matter pointed out that studying of kinetic regularities of reactions of that kind is complex.

Activity of several catalytic systems was studied in order to work out methods for selective preparation of products of glycerin oxidation with molecular oxygen. It was noted that glycerin oxidation is not going in sulfuric acid containing water solutions in presence of  $\text{NaNO}_2$  (catalytic system  $\text{NO}^+ - \text{NO} - \text{NO}_2$  is forming in a solutions).

Slow oxidation was taking place in presence of  $\text{CuCl}_2 + \text{NaOH}$  catalytic system. In this case chromatographic analysis show that traces ( $< 1\%$ ) of glycerin and glycol acids exist in a reaction mixture one hour after process was started.

4%  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  and some commercially available palladium containing supported catalysts were tested as well for activity in process of glycerin oxidation in alkaline water solutions. It was determined that commercially available 3%  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst is most effective one from those tested, therefore it was used further in experiments.



Pict. 16. Glycerin oxidation kinetic corresponding to base various initial concentrations:

$$c_0(\text{GLIC}) = 0,3 \text{ M}; P(\text{O}_2) = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}; n(\text{GLIC})/n(\text{Pd}) = 300; T = 333 \text{ K}.$$

glyceric acid,  $c_0(\text{NaOH}) = 0,70 \text{ M}$  (1); tartronic acid,  $c_0(\text{NaOH}) = 1,50 \text{ M}$  (2); tartronic acid,  $c_0(\text{NaOH}) = 2,00 \text{ M}$  (3); tartronic acid,  $c_0(\text{NaOH}) = 0,70 \text{ M}$  (4); glyceric acid,  $c_0(\text{NaOH}) = 1,50 \text{ M}$  (5); glyceric acid,  $c_0(\text{NaOH}) = 2,00 \text{ M}$  (6).

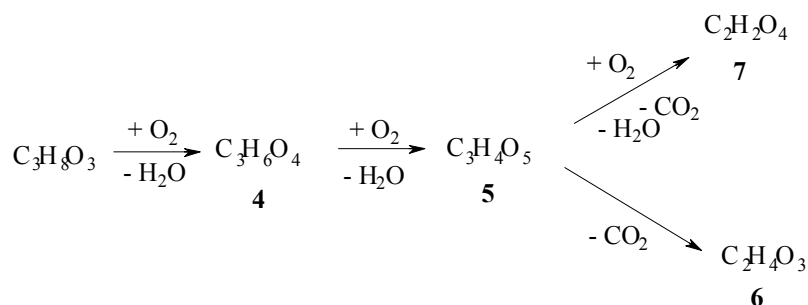
The following parameters were varied to study glycerin oxidation in presence of 3%  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst under atmospheric pressure  $P(\text{O}_2) = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ :

- glycerin initial concentration,  $c_0(\text{GLIC}) = 0,30\text{-}0,50 \text{ M}$ ;

- n (GLIC)/n (Pd) ratio is in range from 300 to 600;
- NaOH initial concentration,  $c_0$  (NaOH) = 0,70-2,00 M;
- temperature,  $T = 323$ - $343$  K;

Picture 16 depicts example of glycerin oxidation process kinetic curves corresponding to base various initial concentrations.

The experimental data pointed out that glycerin oxidation reaction in presence of 3% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst was complex, consecutive reactions, which was going as presented on the scheme 17



Pict. 17. Glycerin oxidation scheme

At the beginning of the reaction glycerin oxidized to glyceric acid **4**, after that glyceric acid oxidation to tartronic acid **5** is started. Tartronic acid was further transformed to glycolic acid **6** and oxalic acid **7**. Glycerin oxidation process parameters tuning made it possible to achieve high yield and selectivity by either glyceric acid in case of specific oxidation time or by tartronic acid in case of longer oxidation time. Glyceric acid maximal yield 64,6% with selectivity 85,7% was achieved when  $c_0$  (GLIC) = 0,30 M; n (GLIC)/n (Pd) = 400;  $c_0$  (NaOH) = 0,70 M;  $T = 333$  K;  $t = 2700$  s.

Tartronic acid maximal yield 43,4% with selectivity 66,0% was achieved when  $c_0$  (GLIC) = 0,30 M; n (GLIC)/n (Pd) = 300;  $c_0$  (NaOH) = 1,50 M;  $T = 333$  K;  $t = 7200$  s.

The novelty of this work is in identification of conditions under which utilization of commercially available 3% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst makes it possible to prepare glycerin oxidation products (i.e. glyceric and tartronic acids) with the yield and selectivity comparable to published results of similar research. This work demonstrated that these results can be achieved by oxidation under normal atmospheric pressure. Furthermore, time for selective preparation was not longer than 45 minutes for glyceric acid, and 1-2 hours for tartronic acid. This is notable technological advantage comparing with published results of glycerin catalytic oxidation researches which usually performed under  $P(\text{O}_2) = 3,00$ - $10,00 \cdot 10^5$  Pa and require from 3 to 13 hours of oxidation time.

## Conclusions

1. A possibility of hydroxypivalic acid aldehyde oxidation in liquid phase, utilizing molecular oxygen, in presence of various homogeneous and heterogeneous catalysts was demonstrated first time in this work. It was noted that depending on the oxidation conditions catalysts active in the studied process are 4% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NaNO<sub>2</sub> and CuCl<sub>2</sub> + NaOH catalytic system.
2. In order to choose preliminary experimental conditions for experiments, which were performed by HPAL oxidation with molecular oxygen in presence of 4% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in alkaline water solutions the Full Factorial experiments design was implemented. The regression equation which adequately describes oxidation process was obtained after planned series of experiments was executed. Values of regression equation coefficients were double-checked with those calculated using special software *Umetrics MODDE 7.0.0.1* developed to facilitate experiment designing.
3. To optimize HPAL oxidation in presence of copper containing catalytic system in alkaline water solutions and in presence of NaNO<sub>2</sub> in sulfuric acid containing water solutions downhill simplex-method experiment designs were implemented. The choice of one of the tested copper containing catalytic systems CuCl<sub>2</sub> + NaOH was based on the HPAL oxidation process optimization data. This system was used further to study kinetic regularities of HPAL oxidation to HPA. Preparation method with DMMA yield 94% was worked out using data obtained during optimization of HPAL oxidation in presence of NaNO<sub>2</sub>.
4. The major kinetic regularities of HPAL catalytic oxidation with molecular oxygen reaction were studied for the first time in this work. The kinetic equations corresponding to oxidation in presence of various catalysts were found by varying process executing parameters. The values of activation energy were found and the possible process schemes were proposed. It was demonstrated that in presence of any studied catalytic system HPAL oxidation process consists of two stages. HPAL oxidizes to HPA during the first oxidation stage, than HPA further oxidizes to DMMA during the second oxidation stage.
5. The researches performed made it possible to conclude that selective HPA preparation with the high yield is only possible in presence of 4% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alkaline water solutions (93%) or in presence of NaNO<sub>2</sub> sulfuric acid containing water solutions (88%). HPAL oxidation with molecular oxygen process in presence of CuCl<sub>2</sub> + NaOH catalytic system was significantly slower which resulted in HPA yield 45% due to start of DMMA formation, carbon chains destruction and forming of by-products due to oxidizing C-C links cleavage.

6. HPAL catalytic oxidation reaction was proposed as a model reaction to study processes of alcohols and aldehydes catalytic oxidation with molecular oxygen. This conclusion was proved experimentally by studying glycerin oxidation with molecular oxygen in a liquid phase. It was noted that both 4% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and commercially available heterogeneous 3% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst are efficient in reaction of glycerin oxidation to glyceric acid and tartronic acid in alkaline water solutions.
7. It was noted that reaction of glycerin oxidation with molecular oxygen in presence of 3% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst is complex consequent reaction. Its scheme was proposed in this work. Process conditions necessary to prepare selectively glyceric and tartronic acids with 100% glycerin conversion degree were found by varying process parameters. Maximal yield achieved for glyceric acid is 64,6%, but for tartronic acid is 43,4%.
8. New HPLC analysis techniques were worked out and utilized to confirm existence of products, which form during HPAL and glycerin oxidation process with molecular oxygen.
9. This work's major theoretic and experimental results were reflected in 4 publications and reported on 10 international conferences.

Darba rezultāti atspoguļoti sekojošos žurnālu rakstos (1-4) un konferenču tēzēs (5-14):

The results of this thesis have been presented in the following papers (1-4) and abstracts of conferences (5-14):

1. С. В. Жижкун, С. С. Чёрная, С. Р. Трусов. Жидкофазное гетерогенно-каталитическое окисление гидроксипивалевого альдегида кислородом в присутствии нанесённого палладиевого катализатора в щелочных водных растворах// ЖПХ. – 2002. – Nr. 6. – 959-962 с.
2. S. Čornaja, S. Žižkuna, S. Trusovs, S. Baškova. Katalītiskie analogi skābekli saturošo organisko savienojumu oksidēšanai ar slāpekļskābi// RTU Zinātniskie raksti, sērija Materiālzinātne un lietišķā ķīmija. – 2004. – 107-117 lpp.
3. S.V. Zhizhkun, N.V. Buceneka, S.S. Chornaja, S.R. Trusov. Catalytic influence of copper (II) compounds on hydroxypivalic aldehyde oxidation by molecular oxygen// Latvijas Ķīmijas Žurnāls. – 2005. – Nr. 2. – 199-200 lpp.
4. S. Čornaja, S. Žižkuna, V. Kampars, K. Dubencovs, O. Muravjova. Glicerīna katalītiskā oksidēšana ar molekulāro skābekli heterogēnu katalizatoru klātbūtnē šķīdrajā fāzē// RTU Zinātniskie raksti, sērija Materiālzinātne un lietišķā ķīmija. – 2008. – 131-141 lpp.
5. S. Chornaja, S. Zhizhkun, S. Trusov. Study of Box-Wilson approach applicability for optimization of reaction of heterogeneous catalytic oxidation of hydroxyaldehydes//12<sup>th</sup> International Congress on Catalysis, Granada, Spain, 2000, 19-24 July.
6. S. Chornaja, S. Zhizhkun, S. Trusov. Hydroxypivalic aldehyde selective catalyzed oxidation by oxygen with nitrogen oxides// 5<sup>th</sup> European Congress on Catalysis. University of Limerick, 2001, 2-7 September.
7. S. Chornaja, S. Zhizhkun, S. Trusov, O. Sergejeva. Catalytic properties of nitrogen oxides in processes of oxidation transformations of organic compounds//VI Conference “Mechanisms of Catalytic Reactions (MCR-VI)”. Moscow, Russia, 2002, October 1-5.
8. С. В. Жижкун, Н. В. Буценека, С. С. Чёрная. Окисление альдегида гидрокипивалево́й кислоты молекулярным кислородом в присутствии медьсодержащих катализаторов в щелочных водных растворах.// 2<sup>nd</sup> International School-Conference on Catalysis for Young Scientists. CATALYST DESIGN. Abstracts, Novosibirsk-Altaj, Russia, 2005, July 25-29, P-33, – 222-223 с.
9. S. Chornaja, S. Zhizhkun, S. Trusov, S. Bashkova. Molecular oxygen activation by nitrogen containing compounds in process of hydroxypivalic aldehyde homogeneous catalytic oxidation// ADHOC 2005, 9<sup>th</sup> International Symposium. Activation of Dioxygen and

- Homogeneous Catalytic Oxidation: University of Cologne, Germany, 2005, July 25-29, P-49, 105 p.
10. S. Chornaja, S. Trusov, S. Zhzhkun, S. Bashkova. Catalytic oxidation of hydroxypivalic aldehyde by molecular oxygen in presence of copper (II) chloride in water-base solutions// 7<sup>th</sup> CAFC. The Seventh International Symposium on Catalysis Applied to Fine Chemicals, Bingen/Mainz: Germany, 2005, October 23-27, D-7.
  11. S. Chornaja, S. Zhzhkun, S. Trusov, S. Bashkova. Molecular oxygen activation by nitrogen containing compounds in process of polyalcohols homogeneous catalytic oxidation// 10<sup>th</sup> International Symposium on Catalyst Deactivation, Germany, Berlin, 2006, February 5-8, 262-267 p.
  12. S. Čornaja, S. Žižkuna. Polispirtu katalītiskā oksidēšana ar molekulāro skābekli// RTU 47. Starptautiskā Zinātniskā konference, Rīga, 2006. gada 12.-14. oktobrī.
  13. V. Shatz, S. Zhzhkun, S. Chornaja, V. Kampars. Catalytic oxidation of glycerol with molecular oxygen and reaction products detection by liquid chromatography// RTU 48. Starptautiskā Zinātniskā konference, Rīga, 2007. gada 11.-13. oktobrī.
  14. S. Čornaja, S. Žižkuna, V. Kampars, K. Dubencovs, O. Muravjova. Glicerīna oksidēšanas kinētika ar molekulāro skābekli sārmainos ūdens// RTU 49. Starptautiskā Zinātniskā konference, Rīga, 2008. gada 13.-15. oktobrī.



