ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΧΗΜΕΙΑΣ»
ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ «ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ»

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Υδρογόνωση Ανανεώσιμου Λεβουλινικού Οξέος προς γ-Βαλερολακτόνη Καταλυόμενη από Σύμπλοκα του Ρουθηνίου σε Υδάτινο Περιβάλλον

ΧΡΥΣΑΥΓΗ ΜΟΥΣΤΑΝΗ
ΠΤΥΧΙΟΥΧΟΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

ΑΘΗΝΑ

ΜΑΪΟΣ 2017

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Υδρογόνωση Ανανεώσιμου Λεβουλινικού Οξέος προς γ-Βαλερολακτόνη καταλυόμενη από Σύμπλοκα του Ρουθηνίου σε Υδάτινο Περιβάλλον

ΧΡΥΣΑΥΓΗ ΜΟΥΣΤΑΝΗ

Α.Μ.: 151605

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:
Γεώργιος Παπαδογιαννάκης, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Νικόλαος Ψαρουδάκης, Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ

Μαρίνος Πιτσικάλης, Καθηγητής ΕΚΠΑ

Γεώργιος Παπαδογιαννάκης, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 25/05/2017

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σε αυτήν τη διατριβή μελετούμε την εκλεκτική υδρογόνωση του ανανεώσιμου λεβουλινικού οξέος προς γ-βαλερολακτόνη καταλυόμενη από υδατοδιαλυτά καταλυτικά συστήματα του ρουθηνίου τροποποιημένα με αζωτούχους υποκαταστάτες και φωσφίνες σε υδατικά μονοφασικά συστήματα. Σύμπλοκα $RuCl_3 \cdot 3H_2O$/Ταυρίνης δίδουν τα καλύτερα αποτελέσματα όσον αφορά τη δραστικότητα, εκλεκτικότητα και σταθερότητα του καταλύτη στον υδατικό διαλύτη υπό ήπιες συνθήκες με τη δραστικότητα να ανέρχεται σε TOF=2560h^{-1} ενώ η εκλεκτικότητα του επιθυμητού προϊόντος της γ-βαλερολακτόνης είναι 98,4% και του παραπροϊόντος της 1,4-πεντανοδιόλης 1,6%. Πολύ καλά αποτελέσματα παρουσιάζει επίσης το $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ τροποποιημένο με το μετά νατρίου άλας της δισουλφουρωμένης βαθοφαινανθρολίνης όπου η δραστικότητα του καταλύτη ανέρχεται σε TOF=1200h^{-1} και η εκλεκτικότητα της γ-βαλερολακτόνης σε 99,2% σε ποσοτική μετατροπή υποστρώματος. Υψηλές δραστικότητες (TOF>1400h^{-1}) λαμβάνονται επίσης με τα πρόδρομα συστήματα $Ru(NO)(OAc)_3$, $Ru(NO)(NO_3)_3$ και $Ru(acac)_3$ ενώ με $[Ru(NO)]_2(SO_4)_3$ και $RuO_2 \cdot H_2O$ η δραστικότητα είναι χαμηλότερη (TOF<900h^{-1}) έχοντας ως υποκαταστάτη την ταυρίνη σε ήπιες συνθήκες με τον καταλύτη να διατηρεί την υψηλή εκλεκτικότητα και την σταθερότητά του. Υδατοδιαλυτές φωσφίνες όπως το μετά νατρίου άλας της τρισουλφουρωμένης τριφαινυλοφωσφίνης και άλλοι δισχιδείς και μονοσχιδείς αζωτούχοι υποκαταστάτες όπως το μετά νατρίου άλας του αιθυλενοδιαμινοτετραοξικού οξέος, το μετά νατρίου άλας της σουλφουρωμένης βαθοκουπροΐνης και το οξύ της 3-σουλφουρωμένης πυριδίνης προσδίδουν στο πρόδρομο άλας $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ υψηλές καταλυτικές δραστικότητες (>800 TOF's ανά ώρα) και σχεδόν ποσοτικές εκλεκτικότητες σε γ-βαλερολακτόνη υπό ήπιες συνθήκες σε μία συγκέντρωση μόνο 24ppm ρουθηνίου στον υδατικό διαλύτη. Η γ-βαλερολακτόνη βρίσκει εφαρμογές στην βιομηχανική παραγωγή τροφίμων, χημικών ουσιών, φαρμάκων και καυσίμων φιλικών προς το περιβάλλον.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Υδρογόνωση Υδρογόνωση ανανεώσιμου λεβουλινικού οξέος προς γ-βαλερολακτόνη

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Υδρογόνωση, ανανεώσιμο λεβουλινικό οξύ, υδατοδιαλυτά καταλυτικά σύμπλοκα του ρουθηνίου, αζωτούχοι υποκαταστάτες και φωσφίνες, γ-βαλερολακτόνη

ABSTRACT

In this thesis we study the selective hydrogenation of renewable levulinic acid to γ-valerolactone catalyzed by water-soluble ruthenium complexes modified with nitrogen-containing and phosphine ligands in aqueous monophasic systems. The best results regarding activity, selectivity and stability of the catalyst were obtained with $RuCl_3 \cdot 3H_2O$/Taurine complexes under mild reaction conditions in the aqueous solvent to achieve a high catalytic activity of TOF=2560h^{-1} with a high selectivity towards the desired product γ-valerolactone of 98.4% with a low formation (1.6%) of the byproduct 1.4-pentanediol. Good results were also obtained with the catalytic system $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ modified with the sodium salt of disulfonated bathophenanthroline to give high rates (TOF=1200h^{-1}) and a high selectivity towards γ-valerolactone of 99.2% with quantitative conversion of the starting material. High catalytic activities (TOF>1400h^{-1}) were observed with the precursors $Ru(NO)(OAc)_3$, $Ru(NO)(NO_3)_3$ and $Ru(acac)_3$ whereas with $[Ru(NO)]_2(SO_4)_3$ and $RuO_2 \cdot H_2O$ the activities were lower (TOF<900h^{-1}) applying taurine ligands under mild conditions with the catalyst to keep its high selectivity and stability. Water-soluble phosphines such as sodium salt of trisulfonated triphenylphosphine and other bidentate and monodentate nitrogen-containing ligands such as the tetrasodium salt of ethylenediaminetetraacetic acid, sodium salt of disulfonated bathocuproine and 3-pyridine sulfonic acid efficiently modified the precursor salt $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ to afford high catalytic activity (>800h^{-1} TOF's per hour) and nearly quantitative selectivity towards γ-valerolactone under mild reaction conditions at a ruthenium concentration of only 24ppm in the aqueous medium. γ-Valerolactone's applications are in the industrial production of food, chemicals, pharmaceuticals and of anvironmentally friendly biofuels.

SUBJECT AREA: Hydrogenation of the renewable levulinic acid to γ-Valerolactone

KEYWORDS: Hydrogenation, renewable levulinic acid, water-soluble ruthenium complexes, nitrogen-containing ligands and phosphines, γ-Valerolactone

Στους γονείς μου, που είναι δίπλα μου και με στηρίζουν σε κάθε μου βήμα…

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ολοκληρώνοντας τη διπλωματική μου εργασία θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα εκείνα τα πρόσωπα, που με την αμέριστη συμπαράσταση και κατανόηση που έδειξαν, με βοήθησαν να εκπονήσω την εργασία αυτή.

Αρχικά, για τη διεκπεραίωση της παρούσας ερευνητικής εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Γεώργιο Παπαδογιαννάκη για τη συνεργασία και την πολύτιμη συμβολή του στην ολοκλήρωσή της.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το πειραματικό μέρος της παρούσας εργασίας εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας, του Τμήματος Χημείας της Σχολής Θετικών Επιστημών του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών.

Για την ολοκλήρωση του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών «Κατάλυση και Εφαρμογές της» καθώς και για τη διεκπεραίωση της ερευνητικής μου εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω εκτός από τον επιβλέποντα καθηγητή μου, Κύριο Γεώργιο Παπαδογιαννάκη, την συμφοιτήτρια μου Καλλιόπη Κρομμύδα καθώς και όλους τους υπόλοιπους καθηγητές που συμμετέχουν στο Πρόγραμμα αυτό και που μας μετέδωσαν πολύτιμες γνώσεις κατά την διάρκεια των μαθημάτων

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1
ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα καταλυτικά συστήματα στις χημικές αντιδράσεις παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο καθώς μειώνουν την ενέργεια ενεργοποίησης και αυξάνουν την ταχύτητά τους. Αν δε γινόταν χρήση καταλυτών οι αντιδράσεις θα απαιτούσαν πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα για να γίνουν ή θα ήταν αδύνατες. Η κατάλυση διακρίνεται σε ομογενή, ετερογενή και ενζυματική. Οι διαλύτες των βιομηχανικών αντιδράσεων είναι συνήθως οργανικοί όμως τον τελευταίο καιρό γίνεται προσπάθεια αντικατάστασής τους με το νερό. Το νερό εκτός του ότι είναι φιλικό προς το περιβάλλον χρησιμοποιείται για την ετερογενοποίηση των ομογενών συστημάτων καθιστώντας εφικτή την ανάκτηση του καταλύτη κάτι που είναι πολύ σημαντικό όσον αφορά τις βιομηχανικές εφαρμογές αφού το κόστος μειώνεται.

Η κατάλυση βρίσκει πολλές εφαρμογές στη χημική βιομηχανία από τρόφιμα και φάρμακα μέχρι καύσιμα εξασφαλίζοντας χαμηλό κόστος τόσο ενεργειακό όσο και οικονομικό χρησιμοποιώντας μεθόδους φιλικές προς το περιβάλλον. Μία από τις αντιδράσεις όπου χρησιμοποιούνται καταλυτικά συστήματα είναι η αντίδραση της υδρογόνωσης υδατανθράκων και συγκεκριμένα του ανανεώσιμου λεβουλινικού οξέος για την παραγωγή βιοκαυσίμων ανώτερης ποιότητας, την παραγωγή φαρμάκων αλλά και τροφίμων.

Η πρώτη υδρογόνωση του ανανεώσιμου λεβουλινικού οξέος σε υδατικό περιβάλλον έγινε το 1977 καταλυόμενη από υδατοδιαλυτά συστήματα ρουθηνίου τροποποιημένα με φωσφίνες. Το πεδίο αυτό παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον καθώς το προϊόν υδρογόνωσης που είναι η γ-βαλερολακτόνη αποτελεί εναλλακτική πηγή καυσίμων με οικολογικό ενδιαφέρον καθώς προκύπτει από την ανανεώσιμη βιομάζα επομένως είναι μη τοξική και βιοδιασπώμενη. Επίσης παρουσιάζει ανεκτικότητα στο οξυγόνο και στο νερό, έχει υψηλό σημείο ζέσεως και ανάφλεξης, χαμηλό σημείο τήξης, χαμηλή τάση ατμών και ευχάριστο άρωμα. Αυτές οι ιδιότητες την κάνουν αποδεκτό πρόσθετο καυσίμων. Μπορεί να μετατραπεί σε υγρά αλκένια και χημικά και επίσης να χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετο τροφίμων.

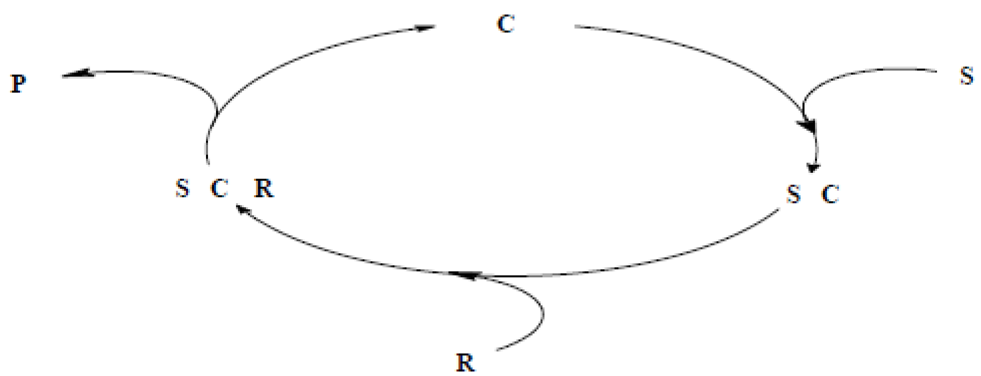
Σκοπός της εργασίας είναι η εκλεκτική υδρογόνωση του ανανεώσιμου λεβουλινικού οξέος προς γ-βαλερολακτόνη καταλυόμενη από συστήματα ρουθηνίου τροποποιημένα με υδατοδιαλυτούς αζωτούχους υποκαταστάτες και φωσφίνες σε υδατικά μονοφασικά συστήματα τα οποία παρουσιάζουν ιδιαίτερο περιβαλλοντικό ενδιαφέρον λόγω της υδάτινης φύσης του διαλύτη.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Η έννοια της κατάλυσης

Η κατάλυση αφορά το φάσμα των χημικών αντιδράσεων που διεξάγονται με τη βοήθεια καταλυτικών συστημάτων. Ο ρόλος της κατάλυσης είναι πολύ σημαντικός τόσο σε ερευνητικό επίπεδο όσο και σε βιομηχανικό καθώς περιλαμβάνει τους τομείς της υγείας, των χημικών, της διατροφής, των καυσίμων, της πληροφορικής, της ιατρικής και αποτελεί τη βάση για την πράσινη-βιώσιμη Χημεία (1). Τα καταλυτικά συστήματα λοιπόν είναι σύστηματα που αυξάνουν την ταχύτητα προσέγγισης της θέσης ισορροπίας μιας χημικής αντίδρασης χωρίς οι ίδιοι να καταναλώνονται κατά τη διάρκειά της. Το καταλυτικό σύστημα αλλάζει την ταχύτητα αλλά όχι τη θέση της θερμοδυναμικής ισορροπίας της αντίδρασης. Μια καταλυτική αντίδραση μπορεί να περιγραφεί με τη μορφή ενός κύκλου (Σχήμα 1).



Σχήμα 1: Καταλυτικός κύκλος όπου C ο καταλύτης, S το υπόστρωμα της αντίδρασης, R ένα αντιδραστήριο, SC και SCR οι ενδιάμεσες καταστάσεις του καταλύτη με τα αντιδρώντα και P το προϊόν της αντίδρασης

Πολύ σημαντικός είναι επίσης ο ρόλος της κατάλυσης όσον αφορά την προστασία του περιβάλλοντος και συγκεκριμένα την καταπολέμηση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης κάνοντας χρήση καταλυτικών συστημάτων για τον έλεγχο των εκπομπών των βιομηχανικών συγκροτημάτων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και χημικών ουσιών.

2.2 Είδη κατάλυσης

Η κατάλυση μπορεί να χωριστεί σε τρείς κατηγορίες ανάλογα με τη φάση στην οποία βρίσκονται τα αντιδραστήρια που συμμετέχουν στην αντίδραση και είναι η ομογενής, η ετερογενής και η ενζυματική κατάλυση. Στην ομογενή το καταλυτικό σύστημα, το υπόστρωμα και ο διαλύτης (εάν υπάρχει) βρίσκονται στην ίδια φάση συνήθως στην υγρή. Στην ετερογενή κατάλυση έχουμε συνήθως στερεούς καταλύτες ενώ το υπόστρωμα και οι διαλύτες βρίσκονται στην υγρή, αέρια ή υγρή και αέρια φάση. Στην ενζυματική κατάλυση τα ένζυμα ως καταλύτες μπορεί να βρίσκονται στην ίδια ή σε διαφορετικές φάσεις σε σχέση με το υπόστρωμα και το διαλύτη (1).

2.2.1 Ομογενής και ετερογενής κατάλυση

Η ομογενής κατάλυση είναι νεότερος κλάδος σε σχέση με την ετερογενή. Παρ' όλα αυτά είχε ραγδαία ανάπτυξη και μπορει να μελετηθεί πολύ πιο εύκολα απ' ότι τα ετερογενή καταλυτικά συστήματα. Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι οι μηχανισμοί των ομογενών καταλυτικών αντιδράσεων μπορούν να μελετηθούν με NMR, IR, MS, UV, ESR κ.τ.λ και να γίνουν κατανοητοί σε μοριακό επίπεδο και μάλιστα στο αρχικό στάδιο της ανάπτυξης μιας καταλυτικής διεργασίας. Αντίθετα, η μελέτη του μηχανισμού ετερογενών καταλυτικών συστημάτων είναι πάρα πολύ δύσκολη έως αδύνατη. Χαρακτηριστικά γνωρίσματα των ομογενών καταλυτικών συστημάτων είναι η υψηλότερη δραστικότητα και εκλεκτικότητά τους υπό ήπιες συνθήκες σε σύγκριση με τα αντίστοιχα ετερογενή. Αυτό συμβαίνει γιατί στα ομογενή συστήματα έχουμε τη δυνατότητα της διαμόρφωσης και τροποποίησης της σφαίρας σύνταξης του καταλύτη. Ένας άλλος λόγος που οι ομογενείς καταλύτες έχουν υψηλότερη δραστικότητα είναι ότι όλα τα ενεργά κέντρα του ομογενούς καταλύτη είναι προσιτά και μπορούν να λάβουν μέρος στη κατάλυση ενώ στους ετερογενείς καταλύτες μόνο άτομα της επιφάνειας του μετάλλου είναι προσιτά και ο έλεγχος που μπορεί να ασκηθεί από τη δομή και τη σύνθεση των ετερογενών καταλυτικών κέντρων είναι πολύ περιορισμένος. Η τροποποίηση της σφαίρας σύνταξης ενός ομογενούς καταλυτικού συμπλόκου μπορεί να γίνει με τροποποίηση των ηλεκτρονιακών και στερεοχημικών παραμέτρων των υποκαταστατών. Οι ομογενείς καταλύτες μας δίνουν τη δυνατότητα διαμόρφωσης των στερεοχημικών παραμέτρων και άρα της υψηλής περίσσειας εναντιομερών. Ενώ αυτό στις ετερογενείς καταλυτικές επιφάνειες είναι δύσκολο λόγω της διαφορετικής φύσης των ενεργών κέντρων. Επιπλέον στην ετερογενή κατάλυση έχουμε φαινόμενα διάχυσης τα οποία μπορεί να είναι καθοριστικά όσον αφορά την συνολική ταχύτητα της αντίδρασης. Τέτοια φαινόμενα δεν παρουσιάζονται συνήθως στα ομογενή καταλυτικά συστήματα. Τα ομογενή καταλυτικά συστήματα έχουν μικρότερο χρόνο ζωής σε σύγκριση με τα ετερογενή παρ’ όλο που παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντίσταση στα δηλητήρια από αυτά. Στις ομογενείς καταλυτικές αντιδράσεις η επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων είναι εφικτή σε αντίθεση με τις ετερογενείς. Τέλος στην ομογενή κατάλυση ο διαχωρισμός του καταλύτη από τα προϊόντα της αντίδρασης καθώς και η ανάκτηση σε ενεργό μορφή είναι δύσκολη. Αυτό δεν συμβαίνει στα ετερογενή καταλυτικά συστήματα. Για αυτόν τον λόγο έχουν γίνει προσπάθειες ετερογενοποίησης ομογενών καταλυτών (1).

2.2.1.1 Ετερογενοποίηση ομογενών καταλυτών με χρήση υδατικών/οργανικών διφασικών συστημάτων

Τα ομογενή καταλυτικά συστήματα πλεονεκτούν έναντι των ετερογενών όσον αφορά την καταλυτική δραστικότητα και εκλεκτικότητα. Ωστόσο το μειονέκτημά τους που είναι η ανάκτηση του καταλύτη και ο διαχωρισμός τους από το μίγμα της αντίδρασης εξακολουθεί να υπάρχει. Αυτό το μειονέκτημα είναι πολύ σημαντικό γιατί στη βιομηχανική κλίμακα προτιμώνται ανακτήσιμοι καταλύτες ώστε να μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν σε πολλούς κύκλους μετατροπής νέας ποσότητας υποστρώματος μειώνοντας έτσι το κόστος παραγωγής. Γι αυτόν ακριβώς το λόγο, έχουν γίνει προσπάθειες ετερογενοποίησης ομογενών καταλυτικών συμπλόκων πάνω σε οργανικούς ή ανόργανους στερεούς φορείς, ή περίκλεισης τους μέσα σε υπερθύλακες ζεόλιθων (ship-in-a-bottle). Κανένα σύστημα μέχρι τώρα δεν έχει βρει εφαρμογή ως καταλύτης σε μια βιομηχανική διεργασία για διάφορους λόγους, όπως οι χαμηλές καταλυτικές δραστικότητες και εκλεκτικότητες, η έκπλυση μετάλλου από το φορέα, η μη αναπαραγωγιμότητα της δραστικότητας και εκλεκτικότητας, η αποικοδόμηση του οργανικού φορέα και συχνά η μεγαλύτερη ευαισθησία αυτών των συστημάτων στο οξυγόνο του αέρα, κ.α (1,2).

Μία λύση για την ετερογενοποίηση των ομογενών συστημάτων και συνεπώς την ανάκτηση του καταλύτη είναι η χρήση του νερού ως διαλύτης. Το νερό ως πολικός διαλύτης δεν αναμειγνύεται με τα περισσότερα οργανικά προϊόντα. Έτσι επιλέγεται ένας υδατοδιαλυτός καταλύτης ο οποίος αφού ολοκληρωθεί η αντίδραση σε ένα υδατικό/οργανικό διφασικό σύστημα παραμένει στην υδατική φάση και απομακρύνεται από τα οργανικά προϊόντα με έναν απλό διαχωρισμό των δύο φάσεων. Η ιδέα των δύο μη αναμίξιμων υγρών φάσεων προτάθηκε αρχικά από τον J. Manassen το 1972 και άρχισε να αποκτά μεγαλύτερο ενδιαφέρον όταν το 1974 ο J.C. Bailar δημοσίευσε ένα άρθρο ανασκόπησης με τίτλο: «Ετερογενοποιώντας Ομογενείς Καταλύτες». Τον ίδιο χρόνο ο E.G.Kuntz από την Rhône-Poulenc παρασκεύασε το μετά νατρίου άλας της τρισουλφονικής τριφαινυλοφωσφίνης (TPPTS), και υδροφορμυλίωσε το προπένιο με τη χρήση του υδατοδιαλυτού καταλύτη $RhH(CO)(TPPTS)_3$ σε υδατικό/οργανικό διφασικό σύστημα. Στη συνέχεια ο B.Cornils και οι συνεργάτες του της εταιρίας Ruhrchemie AG, (γνωστή σήμερα ως Hoechst AG Werk Ruhrchemie), βελτίωσαν την σύνθεση και την καθαρότητα του TPPTS και ανέπτυξαν μια βιομηχανική διεργασία για την υδροφορμυλίωση του προπενίου σε διφασικό σύστημα. Η διεργασία αυτή των εταιρειών Ruhrchemie/Rhône-Poulenc (RCH/RP) αποτελεί προπύργιο στον τομέα της οργανομεταλλικής κατάλυσης σε υδατικό περιβάλλον και η επιτυχία της κινητοποίησε την εφαρμογή αυτής της μεθόδου σε ένα ευρύ φάσμα καταλυτικών αντιδράσεων. Η μέθοδος αυτή συνδυάζει όλα τα πλεονεκτήματα της ομογενούς κατάλυσης και το προτέρημα της ετερογενούς κατάλυσης που είναι η ανάκτηση και συνεπώς η ανακύκλωση του καταλύτη (3). Τα πλεονεκτήματα ενός διφασικού υδατικού/οργανικού συστήματος είναι η εύκολη ανάκτηση του καταλύτη σε σχέση με τα κλασικά ομογενή καταλυτικά συστήματα, η χρήση του νερού ως διαλύτη το οποίο είναι ασφαλές, μη τοξικό, ευρέως διαδεδομένο, φτηνό και φιλικό ως προς το περιβάλλον, με αποτέλεσμα να τηρούνται οι αρχές της πράσινης χημείας, η απλοποίηση της χημικής μηχανικής στις χημικές βιομηχανικές διεργασίες και η εξοικονόμηση χρόνου, χρήματος και ενέργειας. Τέλος το νερό παρουσιάζει ξεχωριστές ιδιότητες οι οποίες το καθιστούν ιδανικό ως διαλύτη καθώς είναι πολικό και καθιστά εύκολα ανακτήσιμο τον καταλύτη συγκριτικά με τους υπόλοιπους διαλύτες και προϊόντα, η υψηλή πολικότητά του μπορεί να αυξάνει την καταλυτική δραστικότητα του συστήματος, είναι μη αναφλέξιμο και σε αφθονία και δεν χρειάζεται ιδιαίτερη επεξεργασία για τη χρήση του, είναι άοσμο και άχρωμο και επομένως οποιαδήποτε πρόσμιξη από άλλη ουσία είναι ανιχνεύσιμη, επηρεάζει την διαλυτότητα των ενώσεων μέσω του σχηματισμού εξαγωνικής δισδιάστατης δομής της επιφάνειας και τετραεδρικού τρισδιάστατου μοριακού πλέγματος, οι χαοτροπικές ενώσεις αυξάνουν την εντροπία μέσω σχάσης δεσμών υδρογόνου, η παράμετρος Hildebrand του νερού είναι πολύ υψηλή (μονάδα διαλυτότητας μη ηλεκτρολυτών σε οργανικούς διαλύτες), έχει πυκνότητα $1 g/cm^3$, η οποία το διαφοροποιεί από τις περισσότερες οργανικές ενώσεις, έχει υψηλή διηλεκτρική σταθερά, έχει υψηλή θερμική αγωγιμότητα, υψηλή ειδική θερμοχωρητικότητα, υψηλή ενθαλπία εξάτμισης και χαμηλό δείκτη διάθλασης, έχει υψηλή διαλυτότητα αερίων σε αυτό, ειδικά του CO_2, σχηματίζει ένυδρα άλατα και επιδιαλυτωμένα σωματίδια, διαχέεται εύκολα και έχει μεγάλη τάση σχηματισμού μικυλλίων ώστε να γίνεται σταθεροποίηση ενώσεων και μέσω προσθέτων, έχει αμφότερη συμπεριφορά κατά Brønsted και τέλος η χρήση του σε βιομηχανικές μονάδες παραγωγής συνοδεύεται από χαμηλότερες εκπομπές ρύπων.

2.3 Δραστικότητα καταλυτικού συστήματος

Μια από τις πιο βασικές έννοιες της κατάλυσης είναι η δραστικότητα του καταλυτικού συστήματος. Η έννοια της συχνότητας επανάληψης (αναστροφής) του καταλυτικού κύκλου (TOF) χρησιμοποιείται ευρύτατα στη βιομηχανική κατάλυση και θεωρείται ως ο καλύτερος αλλά και ο απλούστερος τρόπος εκτίμησης της δραστικότητας ενός καταλύτη. TOF είναι ο αριθμός που δείχνει πόσες φορές πραγματοποιείται η καταλυτική αντίδραση ανά ενεργό κέντρο του καταλύτη στη μονάδα χρόνου υπό καθορισμένες συνθήκες αντίδρασης (θερμοκρασία, πίεση ή συγκέντρωση, αναλογία των αντιδρώντων, ποσοστό μετατροπής των αντιδρώντων).

TOF= αριθμός μορίων ενός προϊόντος/ (αριθμός ενεργών κέντρων του καταλύτη) x (μονάδα χρόνου).

Στην ενζυματική κατάλυση (από όπου προέρχεται ο όρος TOF) όπως και στις ομογενείς καταλυτικές διεργασίες ο αριθμός των καταλυτικών ενεργών κέντρων προσδιορίζεται εύκολα. Στην ετερογενή κατάλυση μερικές φορές είναι δύσκολο να προσδιοριστεί ο αριθμός των ενεργών κέντρων του καταλύτη, όπου αντικαθίσταται αυτός ο αριθμός με την επιφάνεια του καταλύτη. Όσον αφορά την ελάχιστη δραστικότητα που θα πρέπει να έχει ένας καταλύτης για να χρησιμοποιηθεί σε μια βιομηχανική καταλυτική διεργασία υπάρχει ο εξής γενικά παραδεκτός κανόνας: για την παραγωγή χημικών προϊόντων μεγάλης κλίμακας το καταλυτικό σύστημα θα πρέπει να έχει μια μέση δραστικότητα $TOF_{average}$>2.000h^{-1}. Η μέση δραστικότητα $TOF_{average}$ είναι η TOF που παρατηρείται σε μετατροπή υποστρώματος της αντίδρασης >95%. Για την παραγωγή προϊόντων μεσαίας κλίμακας, υψηλής προστιθέμενης αξίας και / ή ακριβών προϊόντων (π.χ. φαρμακευτικών υλών) η TOF μπορεί να είναι χαμηλότερη. Η έννοια TON δηλώνει τον αριθμό της επανάληψης του καταλυτικού κύκλου και ορίζεται ως εξής:

TON = αριθμός μορίων ενός προϊόντος/αριθμός ενεργών κέντρων του καταλύτη

Ο TON προσδιορίζει την παραγωγικότητα ενός καταλυτικού συστήματος και επομένως το κόστος του καταλύτη. Είναι γενικά παραδεκτό ότι ο TON ενός καταλύτη που χρησιμοποιείται στην παραγωγή χημικών προϊόντων μεγάλης κλίμακας θα πρέπει να είναι της τάξης των 20.000 με 50.000. Τέλος στη βιομηχανική κατάλυση χρησιμοποιείται συχνά η έννοια space-time-yield, που είναι η απόδοση του καταλύτη, και ορίζεται ως η ποσότητα ενός προϊόντος σε Kg, ανά λίτρο καταλύτη ανά ώρα ($Kg \cdot l^{-1} \cdot h^{-1}$).

2.4 Ανανεώσιμη βιομάζα

Τον τελευταίο καιρό παρατηρείται έντονο ενδιαφέρον όσον αφορά τις χημικές βιομηχανικές διεργασίες ενός βιοδιυλιστηρίου οι οποίες βασίζονται σε ανανεώσιμες πρώτες ύλες από βιομάζα και μάλιστα από ενεργειακές καλλιέργειες με σκοπό την εναλλακτική παραγωγή χημικών προϊόντων και βιοκαυσίμων. Το βιοδιυλιστήριο είναι μία βιομηχανική μονάδα παραγωγής ενέργειας, καυσίμων και χημικών προϊόντων η οποία χρησιμοποιεί ως πρώτη ύλη την ανανεώσιμη βιομάζα. Η γιγαντιαία χωρητικότητα παραγωγής της βιομάζας είναι 200 γιγατόννοι (Gt) το χρόνο (1 Gt = 10^9 τόννοι) και είναι ένα μέγεθος που πρέπει να συγκριθεί με το κατά πολύ μικρότερο μέγεθος των 7 Gt το χρόνο που αφορά όλα τα ορυκτά καυσίμα και δηλώνει το δυναμικό των ανανεώσιμων υδατανθράκων και φυτικών ελαίων ως εναλλακτικές πρώτες ύλες για την παραγωγή χημικών προϊόντων και βιοκαυσίμων. Σήμερα, μόνο το 7% της ετήσιας χωρητικότητας παραγωγής της ανανεώσιμης βιομάζας χρησιμοποιείται από τον άνθρωπο για διατροφή και άλλες χρήσεις οι οποίες αφορούν τομείς όπως είναι: το ξύλο, η παραγωγή χαρτιού, οι υφάνσιμες ύλες όπως είναι π.χ το βαμβάκι, το μαλλί, η παραγωγή ενέργειας με απευθείας καύση, η παραγωγή βιοκαυσίμων (βιοαιθανόλη από υδατάνθρακες και βιοντίζελ 1ης γενιάς από τη διεργασία της μετεστεροποίησης φυτικών και τροπικών ελαίων με μεθανόλη όπως π.χ. του έλαιου της ελαιοκράμβης, ηλιελαίου, σογιελαίου, βαμβακελαίου, καλαμποκελαίου, φοινικελαίου κ.λπ), η παραγωγή χημικών ουσιών από μετατροπές υδατανθράκων και φυτικών ελαίων. Τα βιοκαύσιμα πλεονεκτούν έναντι των ορυκτών καυσίμων που προέρχονται από τη διύλιση του αργού πετρελαίου λόγω: του ανανεώσιμου χαρακτήρα της βιομάζας, των ουδέτερων εκπομπών σε CO_2 (το CO_2 της ατμόσφαιρας είχε προηγουμένως δεσμευτεί από τα ενεργειακά φυτά με φωτοσύνθεση για την παραγωγή του βιοκαυσίμου), έχουν εγχώρια παραγωγή που συμβάλλει στην αποδέσμευση της χώρας από το αργό πετρέλαιο και στην ανάπτυξη της γεωργίας, δεν είναι τοξικά και έχουν βιοαποικοδομήσιμο χαρακτήρα έτσι ώστε σε περίπτωση ατυχήματος δεν ρυπαίνουν τον υδροφόρο ορίζοντα και το υπέδαφος, έχουν χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο και αρωματικές ενώσεις (η καύση θειούχων υγρών καυσίμων είναι μια από τις αιτίες της όξινης βροχής). Τέλος έχουν μειωμένες εκπομπές σε μονοξείδιο του άνθρακα, υδρογονάνθρακες, καπνό και αιωρούμενα σωματίδια στα καυσαέρια, έχουν καλύτερες λιπαντικές ιδιότητες στον κινητήρα κάτι που αποτελεί μεγάλο πρόβλημα τα τελευταία χρόνια με τη χρήση του πετρελαϊκού ντίζελ χαμηλής περιεκτικότητας θείου και επιπλέον αποτελούν ασφαλή καύσιμα επειδή έχουν υψηλό σημείο ανάφλεξης και έχουν επίσης υψηλό αριθμό κετανίου.

2.5 Βιομηχανικές διεργασίες υδρογόνωσης

Η υδρογόνωση ακόρεστων οργανικών υποστρωμάτων συντελείται με ομογενή ή ετερογενή καταλυτικά συστήματα και είναι μία μέθοδος που χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία σε τομείς όπως τρόφιμα, φάρμακα, καύσιμα, πολυμερή κ.τ.λ.

2.5.1 Υδρογονοεπεξεργασία

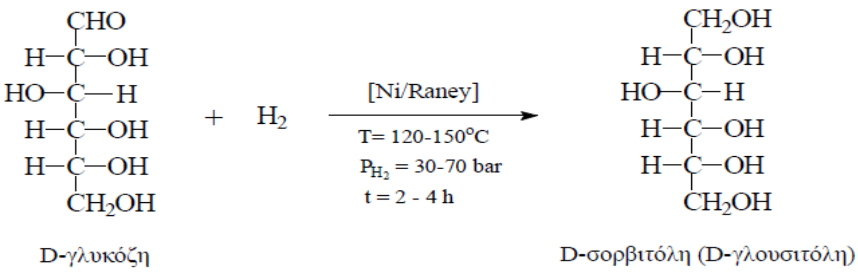
Η υδρογονοεπεξεργασία είναι μία διεργασία υδρογονόλυσης των οργανικών θειούχων, αζωτούχων και οξυγονούχων ενώσεων προς τα αντίστοιχα ουδέτερα οργανικά παράγωγα με σύγχρονη παραγωγή H_2S, NH_3 και H_2O τα οποία διαχωρίζονται εύκολα από το μίγμα υγρών καυσίμων. Η υδρογονοεπεξεργασία μπορεί να περιλαμβάνει και κάποιες αντιδράσεις υδρογόνωσης αρωματικών ενώσεων, αλκενίων, αλκινίων και διενίων. Η υδρογονοεπεξεργασία των πετρελαϊκών κλασμάτων συνήθως γίνεται με σκοπό την προστασία των καταλυτών σε διεργασίες όπως, η καταλυτική αναμόρφωση της νάφθας, από ενώσεις που περιέχουν δηλητήρια καταλυτών όπως ετεροάτομα S, N και O. Επίσης, με την υδρογονοεπεξεργασία αποφεύγεται ο πολυμερισμός των ολεφινών με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται ανώτερη ποιότητα των καυσίμων όσον αφορά την οσμή, το χρώμα, τη σταθερότητα και τη διάβρωση ενώ προστατεύεται το περιβάλλον. Οι συνήθεις καταλύτες που χρησιμοποιούνται στη μετατροπή της νάφθας (συνθήκες αντίδρασης T=317-377 ^{0}C, P=15-40 bar), είναι ετερογενή συστήματα του τύπου CoS-MoS_2/γ-Al_2O_3 ή NiS-MoS_2/γ-Al_2O_3, ενώ στην υδρογονοεπεξεργασία του αεριελαίου (συνθήκες αντίδρασης T=327-397 ^{0}C, P=40-100 bar), η κατάλυση γίνεται με συστήματα του τύπου "CoMoS"/γ-Al_2O_3 (1).

2.5.2 Υδρογονοδιάσπαση

Η υδρογονοδιάσπαση είναι ακόμα μία διεργασία υδρογόνωσης στην οποία χρησιμοποιείται υδρογόνο για την αναβάθμιση των υγρών καυσίμων. Σ' αυτήν τη διεργασία το βαρύ αεριέλαιο της απόσταξης υπό ατμοσφαιρική πίεση μετατρέπεται παρουσία υδρογόνου σε ελαφρύτερα προϊόντα όπως η νάφθα, η κηροζίνη και το ελαφρύ αεριέλαιο που είναι υψηλής ποιότητας ντίζελ. Η υδρογονοδιάσπαση διαφοροποιείται από την υδρογονοεπεξεργασία καθώς στην τελευταία δεν διασπώνται C-C δεσμοί. Όπως στην υδρογονοεπεξεργασία χρησιμοποιείται καταλύτης υδρογόνωσης και στην υδρογονοδιάσπαση επιπρόσθετα ο καταλύτης είναι όξινος για να διασπώνται οι δεσμοί C-C. Οι τυπικές συνθήκες της αντίδρασης υδρογονοδιάσπασης είναι 400-430 ^{0}C και πιέσεις 70-100 bar και συντελείται υπεράνω όξινων καταλυτών NiS/MoS_2/γ-Al_2O_3.

2.5.3 Υδρογόνωση D-γλυκόζης προς D-σορβιτόλη

Οι υδατάνθρακες αποτελούν το 95% της ανανεώσιμης βιομάζας και γι' αυτό το λόγο αποτελούν τη σπουδαιότερη τάξη οργανικών ενώσεων. Η μεγάλη χωρητικότητα παραγωγής τους δηλώνει το δυναμικό των ανανεώσιμων υδατανθράκων ως μελλοντικές εναλλακτικές πρώτες ύλες για την χημική βιομηχανία. Μία εφαρμογή των ανανεώσιμων υδατανθράκων ως πρώτες ύλες είναι η αντίδραση της υδρογόνωσης της D-γλυκόζης προς D-σορβιτόλη (Σχήμα 2) η οποία είναι το πρώτο στάδιο της κλασικής συνθετικής πορείας της παραγωγής της βιταμίνης C. Η υδρογόνωση πραγματοποιείται συνήθως με διεργασίες ασυνεχούς λειτουργίας σε υδατικό διάλυμα 50% D-γλυκόζης, pH = 5-6, παρουσία του καταλύτη Ni/Raney σε θερμοκρασίες 120 -150 ºC και μερικές πιέσεις υδρογόνου 30-70 bar όπου εντός 2-4 ωρών οι μετατροπές της D-γλυκόζης προς D-σορβιτόλη (D-γλουσιτόλη) είναι ποσοτικές.



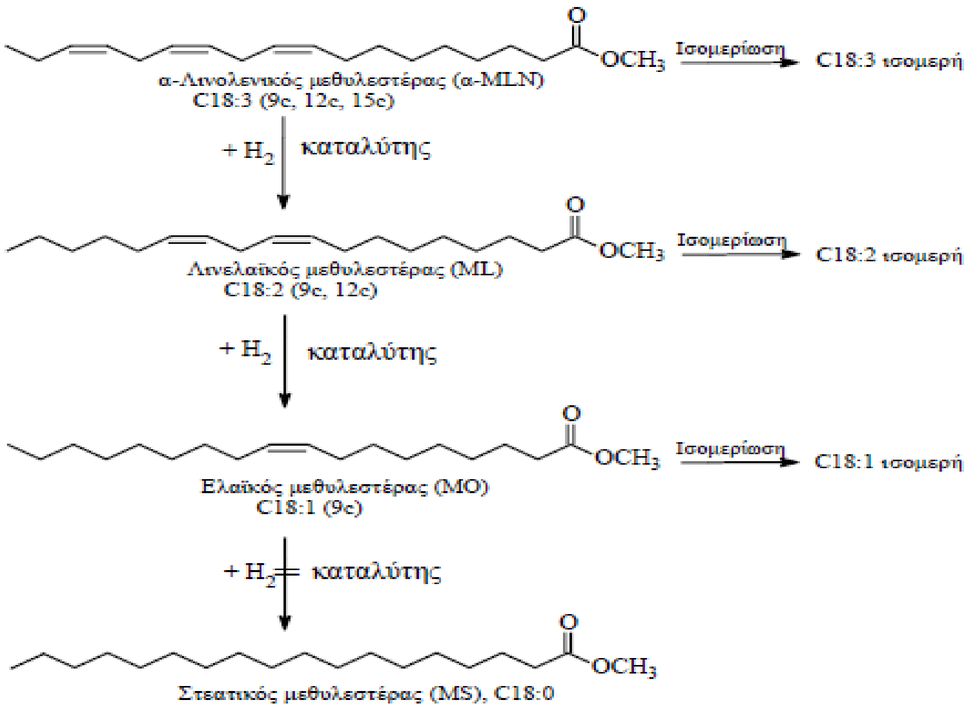
Σχήμα 2: Υδρογόνωση της D-γλυκόζης προς D-σορβιτόλη καταλυόμενη από Ni/Raney σε υδατικό περιβάλλον

Εκτός από την παραγωγή της βιταμίνης C η D-σορβιτόλη χρησιμοποιείται σε τομείς όπως π.χ. στα καλλυντικά, στην παραγωγή επιφανειοδραστικών ουσιών μετά από την αντίδρασή της με αιθυλενοξείδιο, στη διατροφή κ.λπ. Η χωρητικότητα της παγκόσμιας παραγωγής της D-σορβιτόλης είναι περίπου 300 x 10^3 τόννοι το χρόνο (1).

2.5.4 Υδρογόνωση φυτικών ελαίων

Η υδρογόνωση των εδώδιμων φυτικών ελαίων ήταν μία διαδικασία με ευρεία χρήση στη βιομηχανία κυρίως όσον αφορά τα τρόφιμα. Με την υδρογόνωση φυτικών ελαίων μπορούμε να τροποποιήσουμε τις φυσικές ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά των φυτικών ελαίων ώστε να γίνουν πιο σταθερά ως προς την οξείδωση. Στην βιομηχανία το σύστημα επιλογής για την υδρογόνωση των φυτικών ελαίων όπως είναι το σογιέλαιο (mesbo) είναι ετερογενή καταλυτικά συστήματα νικελίου. Τα υδρογονωμένα έλαια που προκύπτουν περιέχουν λιπαρά οξέα σε trans-δομή σε ποσοστό έως 50% ενώ το ποσοστό αυτό θα πρέπει να είναι μικρότερο από 2% ώστε να θεωρούνται ασφαλή για την ανθρώπινη υγεία καθώς σε τόσο υψηλά επίπεδα αυξάνουν την LDL-χοληστερίνη προκαλώντας σοβαρά προβλήματα υγείας ενώ τα άλατα του νικελίου που μπορεί να παραμένουν μετά την αντίδραση της υδρογόνωσης στα φυτικά έλαια μπορούν να προκαλέσουν ακόμα και μεταλλάξεις στο ανθρώπινο DNA. Τα ετερογενή συστήματα του παλλαδίου και του λευκοχρύσου θα μπορούσαν να είναι η καλύτερη εναλλακτική επιλογή σε σχέση με τα συστήματα που είναι βασισμένα στο νικέλιο για την υδρογόνωση φυτικών ελαίων.

Η εκλεκτική υδρογόνωση πολυακόρεστων μεθυλεστέρων φυτικών ελαίων σε μονοακόρεστους μεθυλεστέρες (C18:1) χωρίς μεγάλο ποσοστό κορεσμένων μεθυλεστέρων στο τελικό μείγμα έχει μεγάλο ενδιαφέρον για την αναβάθμιση της ποιότητας του βιοντίζελ πρώτης γενιάς (4). Η πορεία της αντίδρασης της εκλεκτικής υδρογόνωσης παρουσιάζεται στο Σχήμα 3. Με την εκλεκτική υδρογόνωση των μεθυλεστέρων έχουμε τη δυνατότητα να αυξήσουμε την οξειδωτική σταθερότητα του βιοντίζελ πρώτης γενιάς και να έχουμε μεγαλύτερους χρόνους αποθήκευσης. Με την εκλεκτική υδρογόνωση του μείγματος των πολυακόρεστων μεθυλεστέρων επιτυγχάνουμε μικρό ποσοστό στεατικού μεθυλεστέρα στο τελικό μείγμα της αντίδρασης. Ο στεατικός μεθυλεστέρας που περιέχεται στο βιοντίζελ έχει υψηλό σημείο τήξεως οπότε είναι σε στερεή κατάσταση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος άρα δεν μπορεί να βρίσκεται σε μεγάλες ποσότητες στο παραγόμενο μείγμα που θα χρησιμοποιηθεί ως βιοντίζελ. Επίσης με μείωση της ακορεστότητας αυξάνεται ο αριθμός κετανίου και μειώνονται οι εκπομπές NOx οι οποίες στα αρχικά ακατέργαστα μείγματα μεθυλεστέρων είναι υψηλότερες σε σχέση με το πετρελαϊκό ντίζελ.

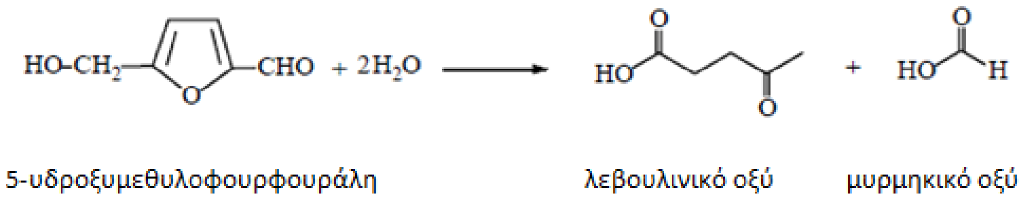


Σχήμα 3: Πορεία αντίδρασης εκλεκτικής υδρογόνωσης ακόρεστων μεθυλεστέρων φυτικών ελαίων

Η αντίδραση της εκλεκτικής υδρογόνωσης ανανεώσιμων μεθυλεστέρων με υδατοδιαλυτά καταλυτικά συστήματα σε διφασικά υδατικά/οργανικά συστήματα έχει υψηλή καταλυτική δραστικότητα και αρκετά καλή εκλεκτικότητα ως προς το επιθυμητό προϊόν C18:1. Η μέθοδος αυτή συνδυάζει τα πλεονεκτήματα της ομογενούς και της ετερογενούς κατάλυσης. Ο χρόνος της αντίδρασης είναι μικρός και η χημική μηχανική που απαιτείται είναι απλή. Επίσης το καταλυτικό σύστημα που βρίσκεται στην υδατική φάση μετά το τέλος της αντίδρασης μπορεί να ξαναχρησιμοποιηθεί ώστε να υδρογονώσει καινούριο υπόστρωμα. Επίσης αυτή η μέθοδος έχει μικρό κόστος λόγω της δυνατότητας ανακύκλωσης. του καταλυτικού συστήματος ενώ δεν χρησιμοποιούνται τοξικές χημικές ουσίες. Έτσι δεν επιβαρύνεται το περιβάλλον και διατηρείται ο πράσινος χαρακτήρας του βιοντίζελ πρώτης γενιάς.

2.6 Αφυδάτωση ανανεώσιμων υδατανθράκων για την παραγωγή της βασικής χημικής ένωσης 5-υδροξυμεθυλοφουρφουράλης και του LA

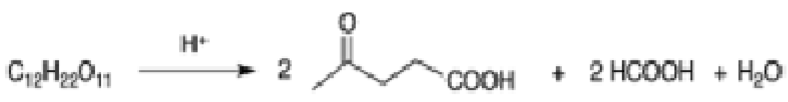
Οι υδατάνθρακες παρουσιάζουν ένα μειονέκτημα που δυσκολεύει την αξιοποίησή τους ως πρώτες ύλες για την παραγωγή χημικών ουσιών και βιοκαυσίμων το οποίο είναι η μεγάλη περίσσεια του οξυγόνου στη μοριακή τους δομή. Έχουν αναπτυχθεί τρείς μέθοδοι για τη μείωση της περιεκτικότητας του οξυγόνου στους υδατάνθρακες. Η πρώτη μέθοδος είναι η απομάκρυνση του οξυγόνου με τη μορφή μικρών αλλά υψηλά οξειδωμένων ενώσεων του άνθρακα όπως π.χ. CO_2, μυρμηκικό οξύ και φορμαλδεΰδη. Όπως για παράδειγμα η ζύμωση του καλαμοσάκχαρου (σακχαρόζη, δισακχαρίτης γλυκόζης-φρουκτόζης) προς αιθανόλη και CO_2. Η δεύτερη μέθοδος είναι με αντιδράσεις υδρογονόλυσης όπου ένα μόριο προστιθέμενου διϋδρογόνου απομακρύνει ένα άτομο οξυγόνου από τον υδατάνθρακα με σχηματισμό ύδατος. Η τρίτη και τελευταία μέθοδος είναι η απομάκρυνση ύδατος από τον υδατάνθρακα όπως παρουσιάζεται στο παράδειγμα της αντίδρασης της αφυδάτωσης υδατανθράκων με σχηματισμό της βασικής χημικής ένωσης 5-υδροξυμεθυλοφουρφουράλης (5-HMF). Το προϊόν της οξείδωσής της 5-HMF το 2,5-φουρανιοδικαρβοξυλικό οξύ (2,5-FDCA) αποτελούν τις πιο σημαντικές χημικές ενώσεις που λαμβάνονται από την ανανεώσιμη βιομάζα καθώς από αυτές μπορεί να παραχθεί μεγάλο φάσμα χημικών προϊόντων και καυσίμων. Η 5-HMF προκύπτει από αφυδάτωση με οξέα ως καταλύτες και υπόστρωμα τη D-φρουκτόζη επειδή σημειώνονται υψηλότερες δραστικότητες και εκλεκτικότητες. Η αφυδάτωση της D-φρουκτόζης προς 5-HMF συντελείται παρουσία οξέων ως καταλύτες αλλά τον πιο σπουδαίο ρόλο σ'αυτήν την αντίδραση παίζει ο διαλύτης επειδή μπορεί να ελαχιστοποιήσει τις παράπλευρες αντιδράσεις πολυμερισμού. Από την πορεία της ενυδάτωσης της 5-HMF παράγεται η βασική χημική ένωση λεβουλινικό οξύ (LA) (Σχήμα 4) το οποίο θεωρείται σήμερα ως μια από τις 12 σπουδαιότερες βασικές χημικές ενώσεις που λαμβάνονται από την ανανεώσιμη βιομάζα (1).



Σχήμα 4: Η πορεία της ενυδάτωσης της 5-HMF για την παραγωγή της βασικής χημικής ένωσης LA

2.7 Υδρογόνωση του LA καταλυόμενη από σύμπλοκα του ρουθηνίου σε υδατικά συστήματα

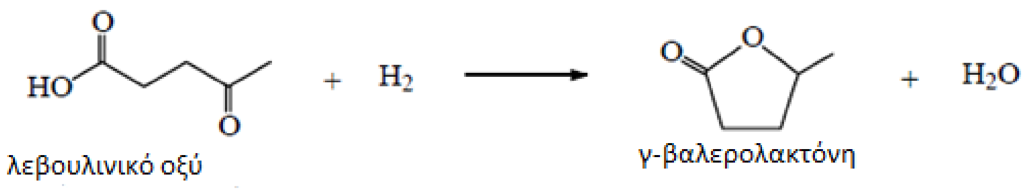
Το νερό είναι φθηνό, άμεσα διαθέσιμο, δεν είναι εύφλεκτο ούτε τοξικό και γι΄ αυτούς τους λόγους θεωρείται ο πιο πράσινος διαλύτης. Είναι κατάλληλο για ιοντικές αντιδράσεις καθώς τα μόρια του νερού μπορούν να διαλυτοποιήσουν τόσο ανιόντα όσο και κατιόντα. Το νερό μπορεί να λειτουργήσει και ως διαλυτικό μέσο αλλά και ως υποκαταστάτης οδηγώντας σε αντιστρεπτή σύμπλεξη των ενεργών κέντρων των καταλυτών με τα αντιδραστήρια. Επιπλέον είναι ισχυρός σ-δότης και με ισχυρούς δεσμούς O-H που δεν επιτρέπουν εύκολα αντιδράσεις ριζών σε διαλύματα. Μία ιδιότητα του νερού ως διαλυτικό μέσο που είναι πολύ σημαντική είναι η σταθερότητα των δομών και η πραγματοποίηση αντιδράσεων με δεσμούς υδρογόνου. Ο ρόλος του νερού είναι περιορισμένος σε πολλές οργανικές αντιδράσεις καθώς αποτελεί φτωχό διαλυτικό μέσο για οργανικά υποστρώματα και δεν είναι συμβατό με κάποια αντιδραστήρια. Μπορεί να είναι το πιο σημαντικό συστατικό σε μία από τις φάσεις διφασικών διαδικασιών αλλά ο καθαρισμός της υδατικής φάσης είναι δύσκολος. Οι αδιάλυτοι στο νερό πολυσακχαρίτες όπως το άμυλο, η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη και η χιτίνη είναι τα κύρια συστατικά της βιομάζας. Η υδρόλυσή τους οδηγεί στον σχηματισμό υδατοδιαλυτών μονοσακχαριτών όπως η γλυκόζη και η φρουκτόζη. Ομοίως η σακχαρόζη, η συνηθισμένη ζάχαρη, αποτελείται από γλυκόζη και φρουκτόζη είναι εξαιρετικά υδατοδιαλυτά. Επομένως το νερό είναι εξαιρετικός διαλύτης για τις καταλυτικές μετατροπές διάφορων μονοσακχαριτών και διασακχαριτών. Διαφορετικές μετατροπές των συστατικών που απαρτίζουν τους μονοσακχαρίτες μπορούν να επιτευχθούν με την παραγωγή διάφορων προϊόντων που έχουν συνολικά 6 έως 1 άτομα άνθρακα. Σε αυτά συμπεριλαμβάνονται η 5-HMF, το LA, το φουμαρικό οξύ, το μηλεϊνικό οξύ, η n-βουτανόλη, η ακετόνη, το γαλακτικό οξύ, το οξικό οξύ και η αιθανόλη. Ενώ πολλά από αυτά τα προϊόντα προέρχονται από ζύμωση άλλα έχουν αναγνωριστεί ως βασικές χημικές ενώσεις. Η πρώτη σύνθεση του LA από σακχαρόζη σε υδατικό περιβάλλον με HCl αναφέρθηκε από τον Mulder το 1840 (Σχήμα 5). Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι η θεωρητική απόδοση του LA που προέρχεται από σάκχαρα με έξι άτομα C είναι 68.7%. Όμως οι πειραματικές αποδόσεις ήταν πιο χαμηλές από τις θεωρητικές λόγω σχηματισμού χουμικών ενώσεων ή και πίσσας ως παραπροϊόντα. Οι αποδόσεις του LA από σάκχαρα με 6 έως 12 άτομα C ήταν 30-50% παρουσία θειικού ή υδροχλωρικού οξέος με τα τελευταία να είναι πιο αποδοτικά σε υδατικές συνθήκες. Επιπλέον υψηλότερες αποδόσεις παρατηρήθηκαν με υδρόλυση της πρώτης ύλης με υψηλότερη περιεκτικότητα σε σάκχαρα 6 ατόμων C όπως είναι το άμυλο.



σακχαρόζη λεβουλινικό οξύ

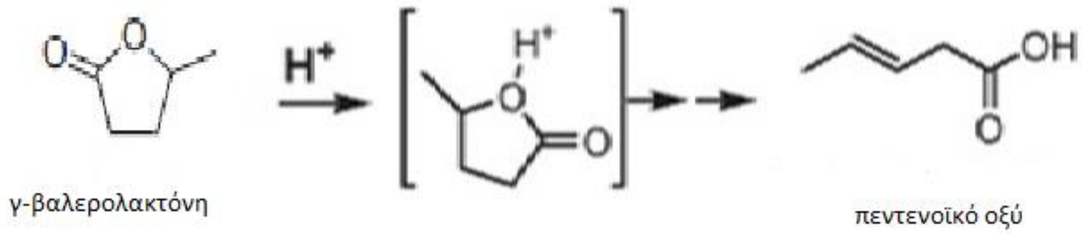
Σχήμα 5: Σχηματισμός LA και μυρμηκικού οξέος από σακχαρόζη

Πολύ μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει η υδρογόνωση στο δεσμό C=O της κετο-ομάδας του LA προς γ-βαλερολακτόνη (GVL) (Σχήμα 6) (5-11). Η GVL έχει προοπτικές ώστε να αποτελέσει σημαντικό κομμάτι στη βιομηχανική παραγωγή εναλλακτικών καυσίμων, πρόσθετων στα καύσιμα, εξευγενισμένων χημικών ουσιών υψηλής προστιθέμενης αξίας, αρωμάτων και πρόσθετων στα τρόφιμα και μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί ως εναλλακτικός διαλύτης.



Σχήμα 6: Υδρογόνωση του LA προς GVL

Από την GVL με πρωτονίωση προκύπτει το πεντενοϊκό οξύ (Σχήμα 7) και από αυτό με υδρογόνωση το βαλερικό οξύ (VA). Η υδρογόνωση του LA αφορά τον διπλό δεσμό C=O ενώ η υδρογόνωση του πεντενοϊκού οξέος τον διπλό δεσμό C=C. Η υδρογόνωση της ομάδας C=O είναι μία δύσκολη αντίδραση.

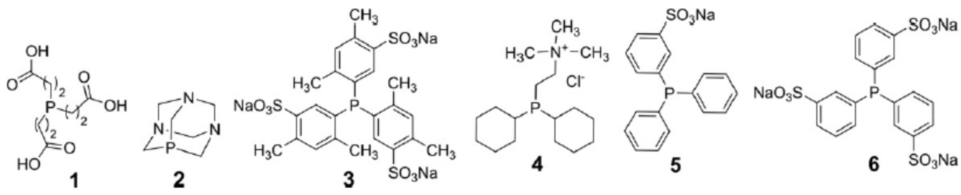


Σχήμα 7: Πρωτονίωση της GVL προς πεντενοϊκό οξύ

Το 1977 από τους F.Joó et al. (12) έγινε η πρώτη ομογενής υδρογόνωση C=O και C=C διπλών δεσμών κέτο- και ακόρεστων καρβοξυλικών οξέων όπως του LA σε υδατικά συστήματα με σύμπλοκα ρουθηνίου τροποποιημένα με φωσφίνες υπό ήπιες συνθήκες (T=60^{0}C, ατμοσφαιρική πίεση υδρογόνου). Είχε ήδη αποδειχτεί ότι η μονοσουλφουρωμένη τριφαινυλοφωσφίνη (TPPMS) μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία υδατοδιαλυτών, καταλυτικών συστημάτων μετάλλων μετάπτωσης. Ως καταλύτες υδρογόνωσης χρησιμοποιήθηκαν τα σύμπλοκα $HRu(OOCCH_3)(TPPMS)_3$, $RuCl_2(TPPMS)_2$ και $HRuCl(TPPMS)_3$. Το $HRu(OOCCH_3)(TPPMS)_3$ αποδείχτηκε πολύ αποδοτικός καταλύτης στην υδρογόνωση των ακόρεστων οξέων όσον αφορά την υδρογόνωση των C=C διπλών δεσμών του κροτονικού οξέος. Αντίθετα το $RuCl_2(TPPMS)_2$ έδειξε να είναι αποδοτικός καταλύτης στην υδρογόνωση του C=O δεσμού του πυροσταφυλικού οξέος σε υψηλό και σε χαμηλό pH. Η δραστικότητα του καταλυτικού συστήματος όμως ήταν χαμηλή με συχνότητα επανάληψης του καταλυτικού κύκλου TOF=13h^{-1}και σε pH=1. Μάλιστα η ταχύτητα της αντίδρασης της υδρογόνωσης του πυροσταφυλικού οξέος αυξήθηκε εκθετικά με αύξηση του pH ενώ η ταχύτητα υδρογόνωσης του κροτονικού οξέος έμεινε ανεπηρέαστη από παρόμοιες αλλαγές του pH. Σε ουδέτερους (pH=7) υδατικούς διαλύτες το σύμπλοκο $RuCl_2(TPPMS)_2$ είναι ένας δραστικός καταλύτης υδρογόνωσης C=C διπλών δεσμών και αδρανής για υδρογονώσεις C=O διπλών δεσμών. Τα κετο-οξέα όπως το πυροσταφυλικό οξύ συμπλέκονται ισχυρά στο μεταλλικό κέντρο του καταλύτη με αποτέλεσμα τα σύμπλοκα να αδρανοποιούνται. Αυτό διαπιστώθηκε από το γεγονός ότι η γρήγορη υδρογόνωση του κροτονικού οξέος αναστέλλεται με την προσθήκη μιας ποσότητας πυροσταφυλικού οξέος. Η υδρογόνωση της φρουκτόζης μπορεί να γίνει με το σύμπλοκο $HRuCl/(TPPMS)_3$ σε υδατικά διαλύματα με HCl όπου όμως παρατηρήθηκαν χαμηλές καταλυτικές δραστικότητες (12). Επειδή το LA είναι υδατοδιαλυτό αναπτύχθηκαν διάφορα υδατικά συστήματα για την υδρογόνωση της καρβονυλομάδας του που οδηγεί στον σχηματισμό του 4-υδροξυβαλερικού οξέος (HVA). Το 4-HVA εύκολα υποβάλλεται σε αφυδάτωση σχηματίζοντας GVL. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι το νερό δεν δημιουργεί αζεοτροπικό μείγμα με την GVL κι έτσι μπορεί να απομονωθεί με απόσταξη (13). Το μεγάλο ενδιαφέρον που υπάρχει γι αυτό το προϊόν οδήγησε στην ανάπτυξη διάφορων ομογενών καταλυτικών συστημάτων.

Οι C.Delhomme et al. (14) μελέτησαν την υδρογόνωση του LA προς GVL καταλυόμενη από τα πρόδρομα συστήματα $Ru(acac)_3$ και $RuCl_3$

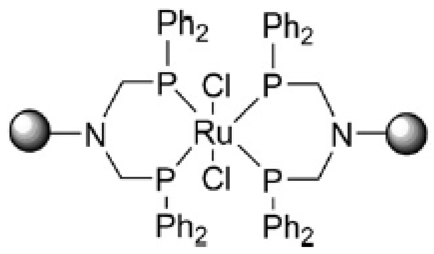
τροποποιημένα με διάφορους υδατοδιαλυτούς φωσφινικούς υποκαταστάτες σε ομογενή, υδατικά ή ακινητοποιημένα και ετερογενή συστήματα προκειμένου να προσδιοριστεί το πιο ιδανικό καταλυτικό σύστημα. Σε ένα τυπικό καταλυτικό σύστημα το υπόστρωμα LA, ο πρόδρομος καταλύτης $Ru(acac)_3$ και ο υποκαταστάτης (Σχήμα 8) αναμείχθηκαν με απαραιωμένο νερό μέχρι να διαλυτοποιηθούν πλήρως. Η αντίδραση έγινε σε συνθήκες $T=140^0C$ και με ταχύτητα ανάδευσης 1400 rpm και P_{H2}=5 MPa. Πάρθηκαν δείγματα μετά από 6h, 21h και 24h αντίδρασης. Έπειτα τα δείγματα διηθήθηκαν με διηθητικό χαρτί και ψύχθηκαν για ανάλυση HPLC. Στο τέλος της αντίδρασης ο αντιδραστήρας ψύχθηκε στους 50^0C και έγινε εκτόνωση της πίεσης.



Σχήμα 8: Υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν για την υδρογόνωση του LA προς GVL στην υδατική φάση

Το LA μετατράπηκε σε GVL με όλα τα καταλυτικά συστήματα. Ωστόσο παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές. Το $Ru(acac)_3$ τροποποιημένο με τον υποκαταστάτη τρις-(2-καρβοξυαιθυλο)φωσφίνη (**1**, Σχήμα 8) και τον υποκαταστάτη PTA (**2**, Σχήμα 8) με λιγότερο ογκώδεις ομάδες είχαν μικρή δραστικότητα οδηγώντας σε συχνότητα επανάληψης του καταλυτικού κύκλου $TOF<20h^{-1}$. Ακόμα και μετά από αντίδραση 21 h δεν παρατηρήθηκε πλήρης μετατροπή του LA. Αντίθετα οι υποκαταστάτες τρις-(2,4-διμεθυλο-5-σουλφοφαινυλο)φωσφίνη μετά νατρίου άλας (**3**, Σχήμα 8) και [2-(δικυκλοεξυλο-φωσφινο)αιθυλο] χλωριούχο τριμεθυλοαμμώνιο (**4**, Σχήμα 8) έδωσαν ικανοποιητικές συχνότητες επανάληψης του καταλυτικού κύκλου $TOF=117\text{-}135h^{-1}$. Οι δύο φωσφινικοί υποκαταστάτες με τα καλύτερα αποτελέσματα ήταν οι υποκαταστάτες TPPMS (**5**, Σχήμα 8) και TPPTS (**6**, Σχήμα 8) που έδωσαν συχνότητα επανάληψης του καταλυτικού κύκλου $TOF=194\text{-}202h^{-1}$ μετά από αντίδραση 5h και υψηλές εκλεκτικότητες σε GVL της τάξης του 94% και 97%. Χρησιμοποιώντας μόνο 0.02mol% του ίδιου καταλυτικού συστήματος οι J.M.Tukacs et al. (16) παρατήρησαν απόδοση της GVL 23% μέσα σε 1.8 h αντίδρασης, με P_{H2}=10 MPa και άλλες διαφορετικές συγκρίσιμες συνθήκες. Προκειμένου να διευκρινιστεί η επίδραση του υποκαταστάτη το $Ru(acac)_3$ εξετάστηκε χωρίς φωσφινικούς υποκαταστάτες (14). Με μεγάλο ενδιαφέρον παρατηρήθηκε ότι το πρόδρομο σύστημα του ρουθηνίου $Ru(acac)_3$ έδωσε συχνότητα επανάληψης του καταλυτικού κύκλου TOF=570h^{-1}. Όμως μετά από μία ώρα αντίδρασης παρατηρήθηκε διάσπαση του καταλύτη και μαύροι κόκκοι. Το διασπώμενο προϊόν δηλαδή το μεταλλικό ρουθήνιο καταλύει την ετερογενή υδρογόνωση του LA με υψηλές μετατροπές και εκλεκτικότητες. Έτσι συμπεραίνουμε ότι οι ετερογενείς καταλύτες είναι ανώτεροι σε σχέση με τα ομογενή καταλυτικά συστήματα.

Προκειμένου να επικυρωθεί η υψηλότερη δραστικότητα των ετερογενών καταλυτών χρησιμοποιήθηκε το σύστημα Ru/Al_2O_3 (5% κ.β) όπου η συχνότητα επανάληψης του καταλυτικού κύκλου (TOF=575h^{-1}) είναι κάπως καλύτερη σε σχέση με το $Ru(acac)_3$ ενισχύοντας την υπόθεση ότι τα ενεργά κέντρα στην περίπτωση του $Ru(acac)_3$ είναι το μεταλλικό ρουθήνιο. Πρέπει να σημειωθεί ότι στην αντίδραση με το Ru σε φορέα αλουμίνας η εκλεκτικότητα της GVL μειώνεται μετά τις 3h αντίδρασης (καθώς από 99% που είναι μετά από 3h μειώνεται στο 86% μετά από 21h) πιθανόν λόγω περαιτέρω υδρογόνωσης της GVL προς τα ακόλουθα παράγωγά της. Επειδή τα αποτελέσματα του ακινητοποιημένου ρουθηνίου στην αλουμίνα ήταν ικανοποιητικά μελετήθηκαν κι άλλοι τύποι συμπλόκων ακινητοποιημένου ρουθηνίου καθώς παρέμεινε το ερώτημα αν οι ετερογενείς καταλύτες έχουν καλύτερα χαρακτηριστικά. Γι αυτό το σκοπό μελετήθηκε το σύμπλοκο $RuCl_2(PS\text{-}PEG\text{-}adppp)_2$ όπου το PS-PEG είναι το αμφίφιλο συμπολυμερές πολυστυρένιο- πολυαιθυλενογλυκόλη και adppp είναι το 2-αζα-1,3-δι(διφαινυλ-φωσφινο)προπάνιο (Σχήμα 9).



Σχήμα 9: Σύμπλοκο ρουθηνίου με δύο φωσφινικούς πολυμερικούς υποκαταστάτες [$RuCl_2$(PS-PEG-adppp)$_2$]

Επειδή αυτή η χημική καταλυτική ένωση του σχήματος 9 είναι ανάλογη με την $RuCl_2(PPh_3)_3$, μελετήθηκαν και τα δύο σύμπλοκα για την υδρογόνωση του LA προς GVL, σε υδατικό περιβάλλον και με τις ίδιες συνθήκες. Για καλύτερη σύγκριση μελετήθηκε και ένας ομογενής υδατοδιαλυτός καταλύτης ο οποίος δημιουργήθηκε in situ από το πρόδρομο άλας $RuCl_3$ τροποποιημένο με TPPTS. Το ομογενές υδατοδιαλυτό καταλυτικό σύστημα $RuCl_3$/ TPPTS έδωσε συχνότητα επανάληψης του καταλυτικού κύκλου TOF=210h^{-1} που είναι παρόμοια με αυτή με τον ίδιο υποκαταστάτη και το $Ru(acac)_3$ ως πρόδρομο σύστημα του ρουθηνίου (TOF=202h^{-1}). Ο μοριακός λόγος του υποκαταστάτη TPPTS ως προς το Ru φαίνεται να μην έχει κάποια επίδραση στην συχνότητα επανάληψης του καταλυτικού κύκλου. Το σύστημα $RuCl_2$(PS-PEG-adppp)$_2$ είχε την μικρότερη δραστικότητα (TOF=78h^{-1}) όμως μετά από 24 ώρες παρατηρήθηκαν υψηλότερες μετατροπές. Το μη υδατοδιαλυτό σύμπλοκο $RuCl_2(PPh_3)_3$ είχε σχετικά χαμηλή συχνότητα επανάληψης του καταλυτικού κύκλου (TOF=92h^{-1}) και με μετατροπή 23% δείχνοντας τη σημασία που έχει ο υδάτινος διαλύτης. Η καταλυτική δραστικότητα των διάφορων συστημάτων ρουθηνίου τροποποιημένα με φωσφίνες φαίνεται να εξαρτάται από τον στερεοχημικό έλεγχο του υποκαταστάτη. Μικρότερες συχνότητες επανάληψης του καταλυτικού κύκλου παρατηρήθηκαν με τους υποκαταστάτες **1** και **2** (Σχήμα 8) χωρίς όμως να παρατηρηθεί διάσπαση του καταλύτη. Με τους υποκαταστάτες **5** και **6** (Σχήμα 8) παρατηρήθηκε μεγαλύτερη δραστικότητα γιατί έχουν μεγαλύτερο στερεοχημικό όγκο. Έτσι διευκολύνουν την σύμπλεξη του υποστρώματος καθώς δημιουργούν μία κενή θέση σύμπλεξης. Ο υποκαταστάτης **3** (Σχήμα 8) αν και έχει σημαντικό στερεοχημικό όγκο έδωσε μέτρια αποτελέσματα όσον αφορά την δραστικότητα μάλλον γιατί υπάρχει ένα ανώτατο όριο σχετικά με την στερεοχημική συμφόρηση η οποία σε αυτή την περίπτωση το έχει υπερβεί. Στις περιπτώσεις των υποκαταστατών **3** μέχρι και **6** (Σχήμα 8) παρατηρήθηκε διάσπαση καθώς σχηματίστηκαν κολλοειδή ρουθηνίου η οποία μάλλον προκλήθηκε από τον μεγάλο στερεοχημικό όγκο. Παρ όλα αυτά η καταλυτική δραστικότητα θα έπρεπε να έχει βελτιωθεί όπως και απουσία φωσφίνης μόνο με το $Ru(acac)_3$. Η απουσία αύξησης της δραστικότητας παρατηρείται λόγω της σύμπλεξης φωσφινικών υποκαταστατών στα άτομα του μεταλλικού ρουθηνίου. Η χαμηλή δραστικότητα του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη του σχήματος 9 μπορεί να εξηγηθεί λόγω υψηλής ηλεκτρονιακής πυκνότητας στο κέντρο του ρουθηνίου ή σε προβλήματα διάχυσης. Συνοψίζοντας το LA μπορεί να υδρογονωθεί προς GVL σε υδατικό περιβάλλον σε συνθήκες $T=140^0C$ και $P_{H2}=5MPa$ χρησιμοποιώντας σύμπλοκα ρουθηνίου και μία ποικιλία υδατοδιαλυτών φωσφινικών υποκαταστατών με μετατροπή και εκλεκτικότητα μέχρι 99% και 97% σε 5h. Πολύ καλά αποτελέσματα παρατηρήθηκαν με τους ογκώδης υποκαταστάτες αν και η πιο υψηλή δραστικότητα παρατηρήθηκε με τα ετερογενή καταλυτικά συστήματα (5% Ru στην αλουμίνα). Τα συστήματα $[RuCl_2(PS\text{-}PEG\text{-}adppp)_2]$ οδηγούν σε χαμηλές μετατροπές. Έτσι εξετάζονται περισσότερο τα καλύτερα ομογενή καταλυτικά συστήματα. Οι H.Mehdi et al. (15) μελέτησαν την αντίδραση της υδρογόνωσης του LA προς GVL χρησιμοποιώντας το καταλυτικό σύστημα $Ru(acac)_3$ και τριβουτυλοφωσφίνη μαζί με εξαφθοροφωσφορικό αμμώνιο (σε συνθήκες $P_{H2}=10MPa$ και $T=135^0C$. Επίσης μελέτησαν την ίδια αντίδραση με το καταλυτικό σύστημα $Ru(acac)_3$ και (TPPTS) σε $P_{H2}=6.9$ MPa και $T=140^0C$ στο νερό όπου η απόδοση της GVL ήταν 95% και διαχωρίστηκε με εκχύλιση της υδατικής φάσης με οξικό αιθυλεστέρα. Πρόσφατα διαπιστώθηκε από τους J.M. Tukacs et. al. (16) ότι η υδρογόνωση του LA μπορεί να πραγματοποιηθεί ακόμα και χωρίς διαλυτικά μέσα αν η αντίδραση αρχίσει από καθαρό LA παρουσία καταλύτη $Ru(acac)_3$ τροποποιημένου in situ με τον υποκαταστάτη $(C_4H_9)P(C_6H_4\text{-}m\text{-}SO_3Na)_2$ σε $P_{H2}=10bar$ και $T=140^0C$ οδηγώντας σε συχνότητα επανάληψης του καταλυτικού κύκλου TOF=3540h^{-1}. Η in situ IR έρευνα έδειξε ότι ο καταλύτης παρέμεινε δραστικός ακόμα και μετά από πλήρη μετατροπή του LA. Η απόδοση του καταλύτη ρουθηνίου που λειτούργησε σε συνθήκες χωρίς διαλυτικά μέσα αυξήθηκε δίνοντας συχνότητα επανάληψης του καταλυτικού κύκλου πάνω από TOF=21,230h^{-1} με χρήση του δισχιδή υποκαταστάτη $Ph_2P(CH_2)_4PPh_2$ σε T=160^0C (13).

Σε ένα άρθρο ανασκόπησης των Yan et al. (17) αναφέρεται ο συνδυασμός της αφυδάτωσης της γλυκόζης προς LA χρησιμοποιώντας αραιωμένο TFA ως καταλύτη αφυδάτωσης και η ταυτόχρονη υδρογόνωση του LA με $RuCl_3$/TPPTS ως καταλύτη σε συνθήκες P_{H2}=94bar όπου το 19% του LA και το 23% της GVL προέκυψαν σε ένα βήμα. Η μετατροπή των υδατανθράκων απευθείας σε GVL χωρίς απομόνωση του ενδιαμέσου LA θα μπορούσε να παρέχει ένα μέσο για την παραγωγή της με ελάχιστα στάδια επεξεργασίας. Η χρήση υδρογόνωσης μεταφοράς για την υδρογόνωση in situ του LA προς GVL είναι πολύ ελκυστική αφού το μυρμηκικό οξύ παράγεται μαζί με το LA από την μετατροπή της κυτταρίνης. Ωστόσο, θα πρέπει να σημειωθεί ότι η καταλυόμενη από οξύ αφυδάτωση των υδατανθράκων θα μπορούσε να οδηγήσει στο σχηματισμό αδιάλυτων χουμικών ενώσεων οι οποίες μπορούν να επηρεάσουν την παραγωγή GVL σε σημαντικό βαθμό. Για τον έλεγχο της ταχύτητας της αντίδρασης σε κάθε βήμα απαιτείται ο συνδυασμός όξινου καταλύτη και καταλύτη μεταφοράς υδρογόνου. Γενικά η χρήση ομογενών καταλυτών οδηγεί σε καλή δραστικότητα και υψηλή εκλεκτικότητα υπό ήπιες συνθήκες. Όμως κάποιοι ομογενείς καταλύτες απαιτούν πολλά βήματα για την σύνθεσή τους και αυτό μπορεί να αυξήσει το κόστος. Χρειάζεται να γίνουν περαιτέρω έρευνες για να βελτιστοποιηθεί η ανακύκλωση του καταλύτη, και να ενισχυθεί η αντοχή του.

2.8 Υδρογόνωση του LA καταλυόμενη από Ru/TPPTS σε διφασικό σύστημα

Οι M.Chalid et al. (18) ανέπτυξαν την ομογενή καταλυτική υδρογόνωση του LA προς GVL χρησιμοποιώντας το σύστημα $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ σε συνδυασμό με

TPPTS με αποδόσεις πάνω από 94%. Το μειονέκτημα των ομογενών καταλυτών είναι η δύσκολη ανάκτηση του καταλύτη ωστε για λόγους οικονομίας να μπορέσει να επαναχρησιμοποιηθεί. Μία πιθανή λύση είναι η χρήση διφασικών καταλυτικών συστημάτων όπου ο καταλύτης μπορεί να διαχωριστεί εύκολα από την φάση προϊόντων και να ανακυκλωθεί. Μία γνωστή προσέγγιση στις ομογενείς αντιδράσεις είναι η χρήση υδατικών/οργανικών διφασικών συστημάτων με υδατοδιαλυτά σύμπλοκα ρουθηνίου τροποποιημένα με σουλφουρωμένους φωσφινικούς υποκαταστάτες όπως το TPPTS. Παραδείγματα αποτελούν η διφασική υδρογόνωση των α,β-ακόρεστων αλδεΰδων, των αρωματικών αλειφατικών νιτριλίων, των αλκενίων και ενώσεις της γρήγορης πυρόλυσης ελαίου όπως είναι η βανιλλίνη και η ισο-ευγενόλη. Στην συγκεκριμένη λοιπόν μελέτη εξετάστηκε η υδρογόνωση του LA με το σύστημα $RuCl_3 \cdot 3H_2O$/TPPTS και η επίδραση των συνθηκών της αντίδρασης στην δραστικότητα και σταθερότητα του καταλύτη. Επίσης μελετήθηκε η πιθανή ανακύκλωση του καταλύτη.

Τοποθετήθηκε στον αντιδραστήρα TPPTS σε διχλωρομεθάνιο (DCM). Έπειτα τοποθετήθηκαν LA, $RuCl_3$ και νερό. Η ανάδευση ξεκίνησε με 2000rpm και ο αντιδραστήρας ξεπλύθηκε τρεις φορές με άζωτο. Το μείγμα θερμάνθηκε στους 90^0C για t=30min και μετά έγινε προσθήκη υδρογόνου με P_{H2}=10bar. Μετά από 10 λεπτά η πίεση αυξήθηκε στα 45 bar λόγω της παροχής υδρογόνου και από αυτό το σημείο άρχισε να μετρά ο χρόνος της αντίδρασης. Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης η πίεση του υδρογόνου διατηρήθηκε στα 45 bar. Μετά από 60 λεπτά πάρθηκε ένα μικρό δείγμα από τον αντιδραστήρα. Η οργανική και η υδατική φάση διαχωρίστηκαν και η οργανική αναλύθηκε με NMR ώστε να καθοριστούν η μετατροπή του LA και η απόδοση της GVL. Χρησιμοποιήθηκε NMR αντί για HPLC για τον προσδιορισμό των ποσοτήτων καθώς η HPLC δεν επιτρέπει τον ακριβή προσδιορισμό των ποσοτήτων του ενδιάμεσου 4-HVA. Μετά την αντίδραση ο αντιδραστήρας ψύχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου και εκτονώθηκε η πίεση.

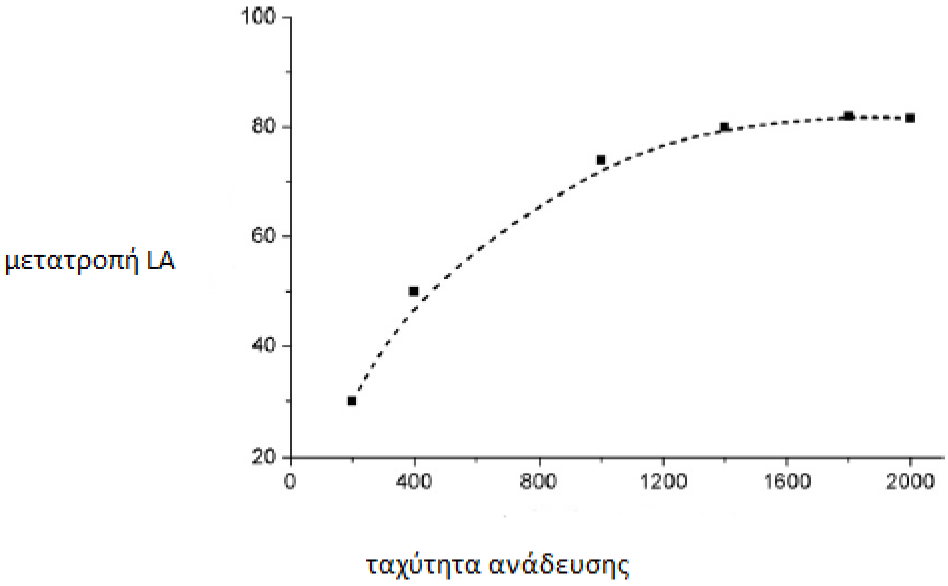
Έπειτα τα πειράματα για τον προσδιορισμό του συντελεστή κατανομής στο διφασικό υδατικό / DCM σύστημα διαμορφώθηκαν ως εξής: τοποθετήθηκαν σε ανοξείδωτο αντιδραστήρα LA ή GVL σε μείγμα διαλύτη που περιελάμβανε

25 ml νερό και 75 ml DCM. Ο αντιδραστήρας είχε ενσωματωμένο σύστημα ανάδευσης και έναν ειδικό σωλήνα για τη δειγματοληψία. Το μείγμα ξεπλύθηκε τρεις φορές με άζωτο και θερμάνθηκε στους 90^0C. Η πίεση μειώθηκε στα 20bar ώστε να αποφευχθεί υπερβολική εξάτμιση του διαλύτη και το μείγμα αναδεύτηκε για 30min με ρυθμό ανάδευσης 2000rpm. Μετά από 30min η ανάδευση σταμάτησε ώστε να ακολουθήσει ο διαχωρισμός των δύο φάσεων. Δείγμα της υδατικής φάσης πάρθηκε και αναλύθηκε με HPLC ώστε να καθοριστούν οι περιεκτικότητες σε LA ή GVL.

Για την ανακύκλωση του καταλύτη έγινε το εξής πείραμα: τοποθετήθηκε στον πρότυπο αντιδραστήρα $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ διαλυμένο σε 25ml νερό και LA διαλυμένο σε 75 ml DCM. Έπειτα από το δείγμα απομακρύνθηκε ο αέρας, θερμάνθηκε και έγινε προσθήκη υδρογόνου όπως και παραπάνω. Μετά από 60 λεπτά πάρθηκε δείγμα από τον αντιδραστήρα και μόλις κατακάθισαν οι δύο φάσεις η οργανική αναλύθηκε με NMR ώστε να καθοριστεί η μετατροπή του LA και η απόδοση της GVL. Στη συνέχεια ο αντιδραστήρας ψύχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου και έγινε εκτόνωση της πίεσης. Μόλις κατακάθισαν η οργανική και η υδατική φάση πάρθηκε η ανοιχτή καφέ υδατική φάση που περιείχε το καταλυτικό σύστημα Ru/TPPTS και τοποθετήθηκε πάλι στον πρότυπο αντιδραστήρα με νέα ποσότητα LA διαλυμένο σε 75 ml DCM. Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε στις ίδιες συνθήκες όπως πριν. Μετά από 60 λεπτά αντίδρασης πάρθηκε δείγμα από τον αντιδραστήρα και αναλύθηκε με NMR.

Όλες οι αντιδράσεις έγιναν σε διφασικό σύστημα με νερό και DCM. Η επίδραση σημαντικών μεταβλητών όπως η θερμοκρασία κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, το pH, η συγκέντρωση του υποστρώματος, η συγκέντρωση του καταλύτη και η πίεση του υδρογόνου στη μετατροπή του LA ήταν καθοριστική. Η χρήση κάποιου συνδιαλύτη ή παράγοντα μεταφοράς φάσης δεν χρειάστηκε γιατί το LA είναι πλήρως διαλυτό στο νερό. Μετά την αντίδραση το διφασικό μείγμα περιελάμβανε μία ανοιχτή καφέ υδατική φάση και μία ελαφρώς κίτρινη οργανική φάση. Η εκλεκτικότητα της GVL ήταν πολύ υψηλή, σχεδόν ποσοτική όπως αποδείχτηκε από τις αναλύσεις των οργανικών φάσεων που έγιναν με χρήση NMR και GC και από τις αναλύσεις της υδατικής φάσης που έγινε με χρήση HPLC. Το ενδιάμεσο του LA, το 4-HVA δεν παρατηρήθηκε στις αναλύσεις γεγονός που δείχνει την γρήγορη λακτονοποίηση του σε GVL. Τα μετέπειτα προϊόντα υδρογόνωσης, το 2-μεθυλοτετραϋδροφουράνιο (2-MTHF) και το πεντενοϊκό οξύ δεν εντοπίστηκαν σε σημαντικές ποσότητες κάτω από τις ήπιες συνθήκες της αντίδρασης. Η μετατροπή του LA μετά από αντίδραση μιας ώρας σε συνήθεις συνθήκες ήταν 82%. Αυτό αντιστοιχεί σε μέσο αριθμό επανάληψης του καταλυτικού κύκλου TOF=100h^{-1}. Η αρχική συχνότητα επανάληψης του καταλυτικού κύκλου που καθορίστηκε από την αρχική ταχύτητα αντίδρασης ήταν 170h^{-1}. Η αναπαραγωγιμότητα της αντίδρασης επιβεβαιώθηκε με διεξαγωγή του πειράματος δύο φορές στις βασικές συνθήκες. Η μετατροπή του LA ήταν αντίστοιχα 82% και 81% δείχνοντας ότι η αναπαραγωγιμότητα ήταν καλή.

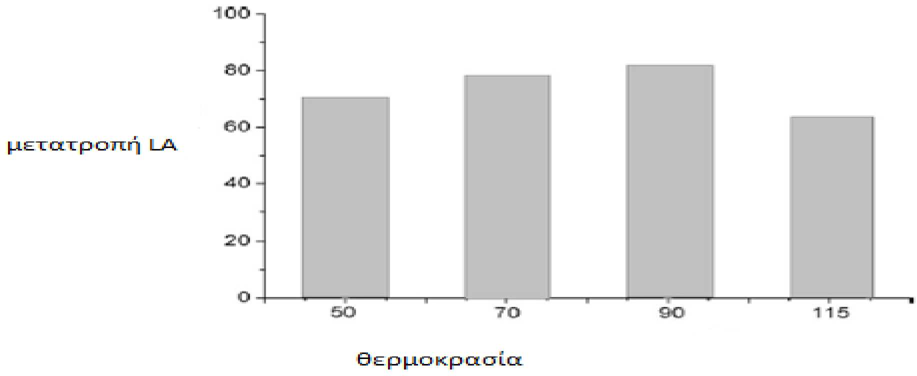
Το σύστημα σε αυτή τη μελέτη είναι τριών φάσεων καθώς περιλαμβάνει το αέριο υδρογόνο, την υδατική φάση με τον καταλύτη και την οργανική φάση με το προϊόν. Το υπόστρωμα LA διανέμεται μεταξύ των δύο υγρών φάσεων. Σε αυτό το σύστημα πολλών φάσεων η συνολική ταχύτητα της αντίδρασης μπορεί να μειωθεί λόγω προβλημάτων μεταφοράς μάζας από την αέρια στην υγρή φάση όσον αφορά το υδρογόνο και από τη μεταφορά του υποστρώματος μεταξύ των δύο υγρών φάσεων. Για τον προσδιορισμό της εσωτερικής κινητικής εκτελέστηκε κινητική μελέτη των πειραμάτων. Για να γίνουν πιο ξεκάθαρα τα πιθανά φαινόμενα μεταφοράς μάζας έγιναν πειράματα σε διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης διατηρώντας τις υπόλοιπες συνθήκες όμοιες. Η μετατροπή του LA, X_{LA} για αντίδραση μιας ώρας ως συνάρτηση της ταχύτητας ανάδευσης φαίνεται στο σχήμα 10. Η μετατροπή φαίνεται να είναι καθαρή συνάρτηση της ταχύτητας ανάδευσης όταν η ταχύτητα ανάδευσης είναι μικρότερη από 1400 rpm. Αυτό δείχνει ότι οι αντιδράσεις κάτω από 1400 rpm επηρεάζονται από φαινόμενα μεταφοράς μάζας. Πάνω από 1400 rpm η μετατροπή του LA φαίνεται να είναι ανεξάρτητη από την ταχύτητα ανάδευσης γεγονός που δείχνει ότι αυτά τα πειράματα διεξήχθησαν σε κινητικό καθεστώς. Όλα αυτά τα πειράματα έγιναν με ταχύτητα ανάδευσης 2000rpm ώστε να διασφαλιστεί ότι οι αντιδράσεις υδρογόνωσης γίνονται εντός της κινητικής περιοχής.



Σχήμα 10: Μετατροπή του LA συναρτήσει της ταχύτητας ανάδευσης

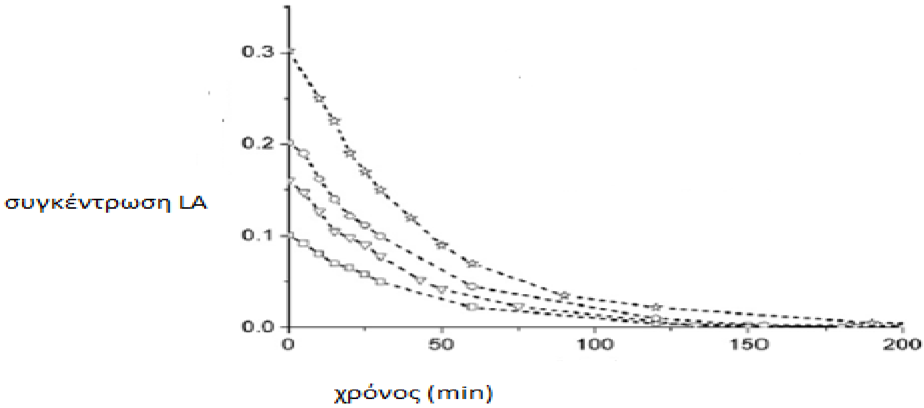
Η επίδραση της θερμοκρασίας στην απόδοση παρατηρήθηκε στο εύρος των θερμοκρασιών 50–115^{0}C. Όλες οι άλλες συνθήκες έμειναν ίδιες. Η μετατροπή μετά από αντίδραση μιας ώρας σε διαφορετικές θερμοκρασίες φαίνεται στο σχήμα 11. Διαπιστώθηκε ότι η αντίδραση της υδρογόνωσης είναι πολύ ευαίσθητη στη θερμοκρασία. Η μετατροπή του LA αυξάνεται μέχρι τους 90^{0}C έως 81%. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες αυτή η μετατροπή μειώνεται. Αυτό δείχνει την αδρανοποίηση του καταλύτη σε υψηλές θερμοκρασίες. Παρόμοιες παρατηρήσεις διαπιστώθηκαν και με την αντίστοιχη υδρογόνωση με χρήση του συστήματος Ru/TPPTS. Οι A.W.Heinen et al. (19) αναφέρονται στην υδρογόνωση της D-φρουκτόζης σε υδατικά συστήματα και βρήκαν ότι η αδρανοποίηση και διάσπαση του καταλύτη Ru/TPPTS συμβαίνει εύκολα πάνω από τους 90^{0}C. Επίσης οι F.Mahfud et al. (20) μελέτησαν τη χρήση του καταλυτικού συστήματος Ru/TPPTS στη διφασική υδρογόνωση της βανιλίνης σε κρεοσόλη σε υδατικό διφασικό σύστημα με DCM και βρήκαν ότι η καταλυτική δραστικότητα μειώνεται μετά τους 60^{0}C. Αυτά τα παραδείγματα δείχνουν ότι η σταθερότητα του συστήματος Ru/TPPTS είναι περιορισμένη.

Η θερμοκρασία όμως στην οποία αρχίζει η σημαντική απενεργοποίηση του καταλύτη εξαρτάται από το είδος της αντίδρασης.



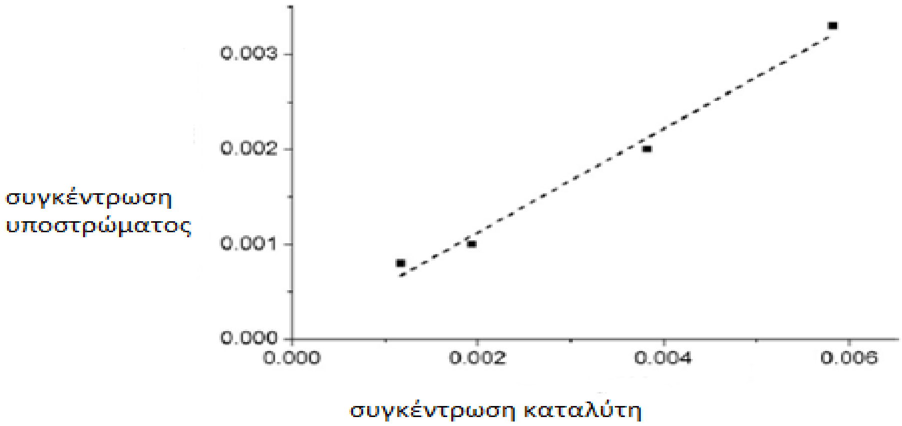
Σχήμα 11: Επίδραση της θερμοκρασίας στην μετατροπή του LA

Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του LA στην ταχύτητα της αντίδρασης καθορίστηκε με την προσθήκη σταθερής ποσότητας καταλύτη. Όλες οι πειραματικές συνθήκες έμειναν όμοιες εκτός από την θερμοκρασία η οποία ρυθμίστηκε στους 70^0C ώστε να αποφευχθεί η υπερβολική αδρανοποίηση του καταλύτη (Σχήμα 12).



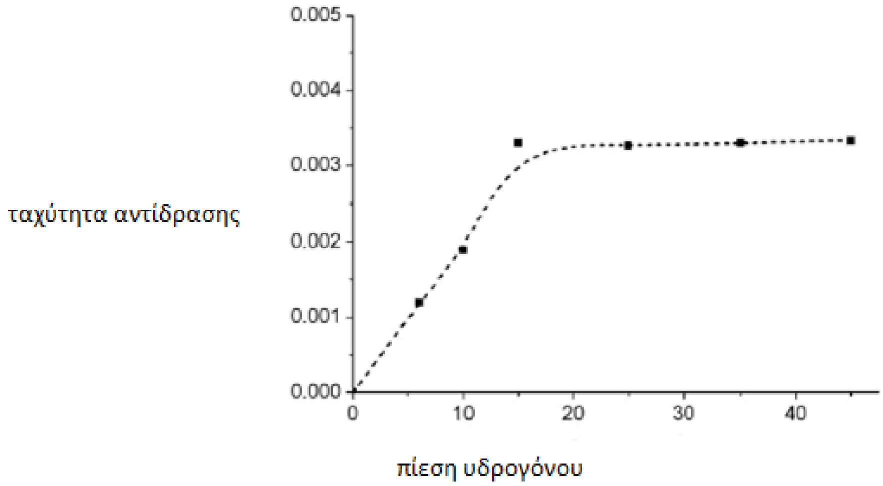
Σχήμα 12: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του LA ως προς το χρόνο αντίδρασης στο νερό στους 70^0C

Η επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη στην αρχική ταχύτητα αντίδρασης του LA μελετήθηκε με πειράματα που έγιναν με διάφορες συγκεντρώσεις καταλύτη και όλες τις άλλες συνθήκες όμοιες. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι η αντίδραση της υδρογόνωσης είναι πρώτης τάξεως ως προς τη συγκέντρωση του καταλύτη στο συγκεκριμένο σύστημα υδρογόνωσης (Σχήμα 13).



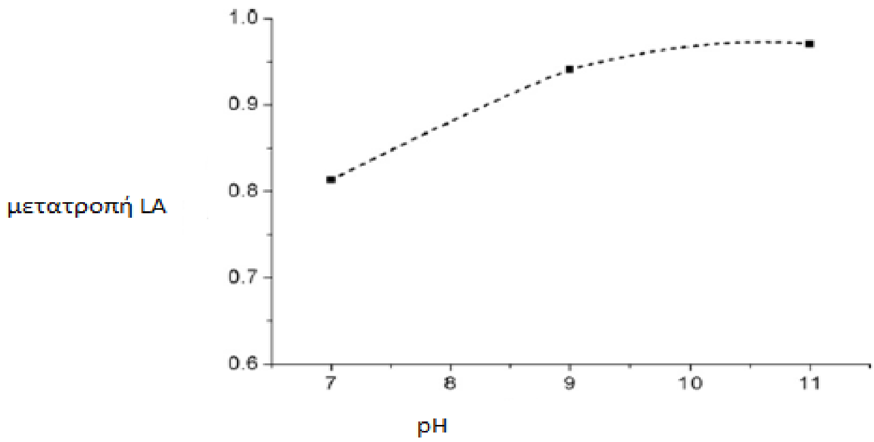
Σχήμα 13: Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη στην αρχική συγκέντρωση υποστρώματος

Προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση της πίεσης του υδρογόνου στην ταχύτητα αντίδρασης του LA διεξήχθησαν έξι πειράματα με πιέσεις υδρογόνου από 5 έως 45 bar. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο σχήμα 14. Το σχήμα δείχνει ότι η αρχική ταχύτητα αντίδρασης του LA είναι ανεξάρτητη της πίεσης του υδρογόνου όταν η πίεση υπερβαίνει τα 15 bar ενώ σε χαμηλές πιέσεις η αντίδραση είναι πρώτης τάξεως ως προς τη μερική πίεση του διυδρογόνου. Παρόμοιο φαινόμενο έχει παρατηρηθεί σε σχετικές υδρογονώσεις με ομογενή καταλυτικά συστήματα ρουθηνίου.



Σχήμα 14: Επίδραση της πίεσης του υδρογόνου

Πειράματα έγιναν για να μελετηθεί και η επίδραση που έχει το pH στην μετατροπή του LA. Τα πειράματα έγιναν με ρυθμιστικά διαλύματα σε διαφορετικές τιμές του pH ενώ οι άλλες συνθήκες έμειναν όμοιες. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο σχήμα 15 για αντιδράσεις μιας ώρας. Φαίνεται ξεκάθαρα ότι η μετατροπή του LA είναι συνάρτηση του pH και υψηλότερες μετατροπές παρατηρούνται για pH=11. Το pH της υδατικής φάσης για το διφασικό/οργανικό υδατικό σύστημα υδρογόνωσης με υδατοδιαλυτούς καταλύτες ρουθηνίου είναι γνωστό οτι επηρεάζει την καταλυτική δραστικότητα και εκλεκτικότητα των αντιδράσεων. Οι Joo et al. (21) είχαν δείξει ότι η ταχύτητα και η εκλεκτικότητα μιας αντίδρασης υδρογόνωσης ακόρεστων αλδεΰδων χρησιμοποιώντας καλά καθορισμένες σύμπλοκες ενώσεις Ru/TPPTS εξαρτώνται ισχυρά από την τιμή του pH του διαλύματος. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί αν υποθέσει κανείς την ύπαρξη διάφορων συμπλόκων του ρουθηνίου στο διάλυμα των οποίων η συγκέντρωση είναι συνάρτηση του pH. Όμως άλλες μελέτες υποστηρίζουν ότι οι αντιδράσεις δεν καταλύονται από ομογενή συστήματα ρουθηνίου αλλά από νανοσωματίδια του ρουθηνίου. Η ταχύτητα σχηματισμού των νανοσωματιδίων φαίνεται να είναι συνάρτηση του pH. Επιπλέον το pH επηρεάζει επίσης την διανομή του LA μεταξύ της οργανικής και της υδατικής φάσης και ίσως αυτό επηρεάζει την συνολική ταχύτητα αντίδρασης. Παρ' όλα αυτά χρειάζεται να γίνουν επιπλέον μελέτες ώστε να βγει ένα συμπέρασμα σχετικά με την επίδραση του pH στις καταλυτικές διεργασίες.

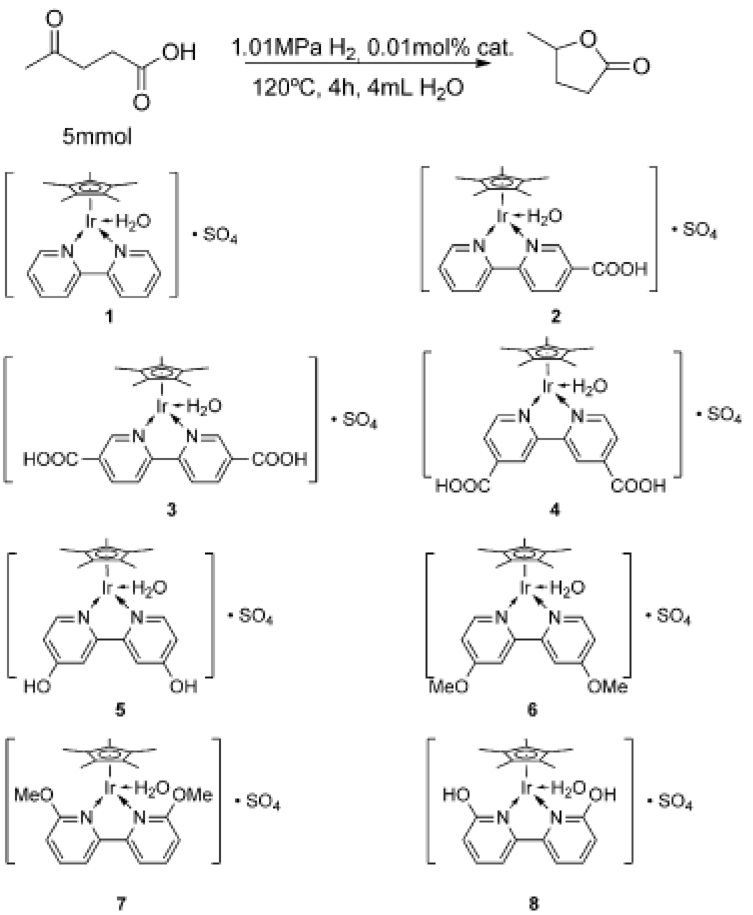


Σχήμα 15: Μετατροπή του LA συναρτήσει του pH

Όσον αφορά την ανακύκλωση του καταλύτη καθορίστηκε από τη διεξαγωγή ενός πειράματατος υδρογόνωσης σε συνήθεις συνθήκες. Η μετατροπή του LA μετά από μια ώρα αντίδρασης ήταν 81%. Η υδατική φάση διαχωρίστηκε από την οργανική και ξαναμπήκε στον αντιδραστήρα μαζί με καινούρια ποσότητα LA σε DCM. Η μετατροπή του LA μετά τον δεύτερο κύκλο ήταν 55%. Αυτή η τιμή είναι σημαντικά μικρότερη από την τιμή του πρώτου κύκλου όμως αποδεικνύει την δυνατότητα ανακύκλωσης του καταλύτη. Χρειάζονται επιπλέον πειράματα βελτιστοποίησης της ανακύκλωσης του καταλύτη όπως πειράματα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες προκειμένου να αποφευχθεί η απενεργοποίηση του καταλύτη κατά την διάρκεια ενός καταλυτικού κύκλου και η μελέτη της υδατικής φάσης μετά την αντίδραση μετά από αυστηρό αποκλεισμό του αέρα. Έχει λοιπόν αποδειχθεί ότι η διφασική κατάλυση σε υδατικό/οργανικό διφασικό σύστημα με DCM χρησιμοποιώντας ομογενή καταλυτικά συστήματα ρουθηνίου που παράγονται in situ από $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ και TPPTS επιτρέπει τη σύνθεση GVL με σχεδόν ποσοτικές μετατροπές σε ήπιες συνθήκες. Η ανακύκλωση του καταλύτη με διαχωρισμό των φάσεων είναι δυνατή όμως απαιτούνται παραπάνω μελέτες για να μειώσουν την απώλεια δραστικότητας στους επακόλουθους καταλυτικούς κύκλους και να αποτελέσουν μια εναλλακτική για την συμβατική χρήση ετερογενών καταλυτικών συστημάτων.

2.9 Υδρογόνωση του LA προς GVL καταλυόμενη από υδατοδιαλυτά σύμπλοκα του ιριδίου σε υδατικά συστήματα

Το LA μπορεί να υδρογονωθεί προς GVL με ομογενείς ή ετερογενείς καταλύτες. Η ετερογενής κατάλυση καθιστά εύκολο τον διαχωρισμό και την ανακύκλωση του καταλύτη αλλά η απόδοση του καταλυτικού συστήματος είναι σχετικά χαμηλή ενώ απαιτούνται υψηλή πίεση και θερμοκρασία ώστε να έχουμε ικανοποιητικές μετατροπές και αποδόσεις. Αντίθετα η ομογενής κατάλυση δίνει αποδόσεις με επανάληψη του καταλυτικού κύκλου πάνω από TON=71.000. Παρ' όλα αυτά για να αντιμετωπιστούν τα μειονεκτήματα των ομογενών καταλυτικών διεργασιών απαιτείται αυστηρή απουσία νερού και προσθήκη αλκαλίων ώστε να βελτιωθεί η κινητική του συστήματος και να μειωθεί η μείωση της δραστικότητας. Αν αναλογιστεί κανείς ότι η διαδικασία υδρόλυσης της βιομάζας περιλαμβάνει σημαντική ποσότητα νερού και εξαιρετικά υψηλή οξύτητα τότε είναι πιθανό να υπάρξουν σοβαρές ελλείψεις όσον αφορά την κατανάλωση ενέργειας και το κόστος της διαδικασίας. Για να μειωθεί το κόστος παραγωγής της GVL πρέπει να λυθούν δύο σημαντικά προβλήματα. Πρώτα το LA πρέπει να προέρχεται από τους υδατάνθρακες μέσω μιας απλής και εύρωστης διαδικασίας υδρόλυσης. Στη συνέχεια λόγω χαμηλών συγκεντρώσεων LA σε όξινα υδατικά μέσα η υδρογόνωση προς GVL θα πρέπει να γίνει χωρίς διαχωρισμό ή ρύθμιση του pH χρησιμοποιώντας έναν καταλύτη υψηλής απόδοσης. Γι αυτό το λόγο η ανάπτυξη ενός υψηλά αποδοτικού καταλυτικού συστήματος το οποίο θα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ξανά σε ισχυρά όξινα διαλυτικά μέσα για την υδρογόνωση του LA που προέρχεται από τους υδατάνθρακες της βιομάζας είναι πολύ σημαντική. Σύμπλοκα του ιριδίου έχουν χρησιμοποιηθεί για την υδρογόνωση διοξειδίου του άνθρακα σε υδατικό περιβάλλον με υψηλό αριθμό επανάληψης του καταλυτικού κύκλου. Έτσι βγήκε το συμπέρασμα ότι τα σύμπλοκα του ιριδίου είναι πολύ αποδοτικοί καταλύτες υδρογόνωσης ανανεώσιμου LA στο νερό. Αποδείχτηκε ότι τα σύμπλοκα μεταλλοκενίων του ιριδίου στο υδατικό περιβάλλον είναι ακμαίοι καταλύτες υψηλής απόδοσης για την παραγωγή GVL που προέρχεται από διάφορα είδη υδατανθράκων από βιομάζα όπως είναι η κυτταρίνη, το άμυλο και τα σάκχαρα. Επιπλέον αυτός ο ομογενής υδατοδιαλυτός καταλύτης μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί με διαχωρισμό των δύο φάσεων για την εκλεκτική υδρογόνωση χαμηλών συγκεντρώσεων LA με μοριακό υδρογόνο σε υδατικά μέσα χωρίς πρόσθετα. Αρχικά μελετήθηκε η επίδραση της ηλεκτρονικής και στερεοχημικής τροποποίησης των αζωτούχων υποκαταστατών όσον αφορά τις αποδόσεις. Τα αρχικά πειράματα έγιναν με υδάτινο διαλύτη σε συνθήκες P_{H2}=1.01 MPa και T=120^{0}C παρουσία καταλύτη ιριδίου (Σχήμα 16). Μετά από τέσσερεις ώρες ο καταλύτης 1 του σχήματος 16 χωρίς κάποια δραστική ομάδα στον υποκαταστάτη της 2,2-διπυριδίνης είχε απόδοση ως προς GVL 31%. Όταν μία καρβοξυλομάδα προστέθηκε στον υποκαταστάτη σε meta-θέση (καταλύτης 2, σχήμα 16) η απόδοση μειώθηκε στο 11% ενώ με προσθήκη δύο καρβοξυλομάδων (καταλύτες 3, 4, σχήμα 16) η απόδοση ήταν ακόμα χαμηλότερη. Αυτό μπορεί να συμβαίνει επειδή η απόδοση αυτής της καταλυτικής αντίδρασης σχετίζεται με τη σ-δότηση της διπυριδίνης η οποία μειώνεται με την εισαγωγή ομάδων που έλκουν ηλεκτρόνια όπως είναι οι καρβοξυλομάδες με αποτέλεσμα να μειώνεται η δραστικότητα του καταλύτη. Μετά αντικαταστάθηκαν οι καρβοξυλομάδες με υδροξύλια (καταλύτης 5, σχήμα 16) και η απόδοση της GVL έφτασε το 96% στους αρωματικούς δακτυλίους της διπυριδίνης. Όταν χρησιμοποιήθηκαν ακόμα πιο ισχυροί δότες ηλεκτρονίων στους αρωματικούς δακτυλίους της διπυριδίνης όπως οι μεθοξυ-ομάδες (καταλύτης 6, σχήμα 16) παρατηρήθηκε η υψηλότερη απόδοση η οποία έφτασε το 98% Η στερεοχημική παρεμπόδιση ήταν ακόμα ένας παράγοντας που επηρέασε την απόδοση του καταλυτικού συστήματος και αυτό φαίνεται από την μειωμένη δραστικότητα του καταλύτη 7 (Σχήμα 16). Η απόδοση μειώθηκε σημαντικά με τον καταλύτη 8 (Σχήμα 16) πιθανόν λόγω αφυδρογόνωσης. Για επικύρωση των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκε GVL ως υπόστρωμα αντίδρασης μαζί με τον καταλύτη 8 σε όμοιες συνθήκες όπου υπήρξε ανάκτηση 71% της GVL ενώ παρατηρήθηκε σχηματισμός του LA κατά την διάρκεια της διαδικασίας. Με μεγάλο ενδιαφέρον παρατηρήθηκε ότι ο καταλύτης 6 είχε υψηλή δραστικότητα μετά από 36 ώρες ακόμα και όταν το σύμπλοκο του ιριδίου μειώθηκε από 0.01 σε 0.001mol% καθώς η απόδοση ήταν 78% με P_{H2}=1.01MPa. Αυτός είναι ο μεγαλύτερος αριθμός επανάληψης του καταλυτικού κύκλου TON (78000) ενώ η συχνότητα επανάληψης του καταλυτικού κύκλου TOF που είναι εξίσου σημαντική παράμετρος είναι επίσης η πιο υψηλή με τον καταλύτη 6 (22). Παρουσία του καταλύτη με τη δομή 6 του σχήματος 16 και μία συγκέντρωση 0,01mol% στο διάλυμα η TOF ήταν 2450h^{-1} ενώ σε μία συγκέντρωση 0,001mol% η δραστικότητα ήταν χαμηλότερη (TOF=2167h^{-1}).

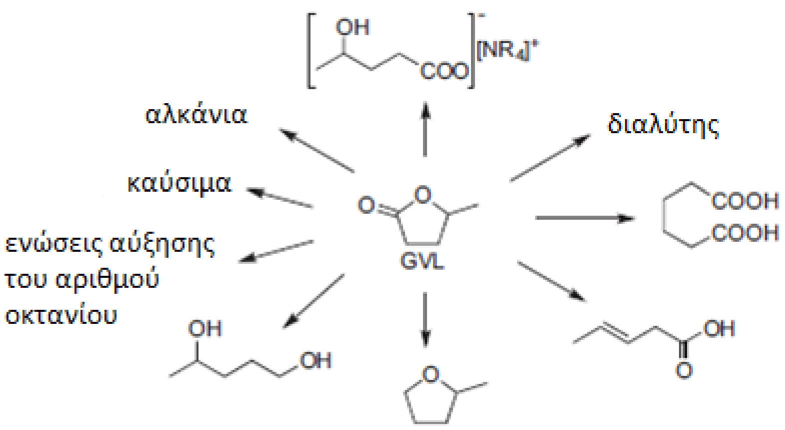


Σχήμα 16: Η υδρογόνωση του LA και οι δομές των διαφορετικών συμπλόκων ιριδίου που χρησιμοποιήθηκαν

Όμως παρά την υψηλή δραστικότητα η συγκέντρωση του τελικού προϊόντος είναι λιγότερο από 1M και το βήμα απομάκρυνσης του νερού σε χαμηλή ενεργειακή απόδοση της διαδικασίας. Πρέπει να σημειωθεί ότι κατά την διάρκεια ανακύκλωσης του καταλύτη που έγινε με εκχύλιση της GVL με διαιθυλαιθέρα και διαχωρισμό του οργανικού/υδατικού διφασικού συστήματος η μείωση της απόδοσης της GVL ήταν αμελητέα για πέντε συνεχόμενους κύκλους.

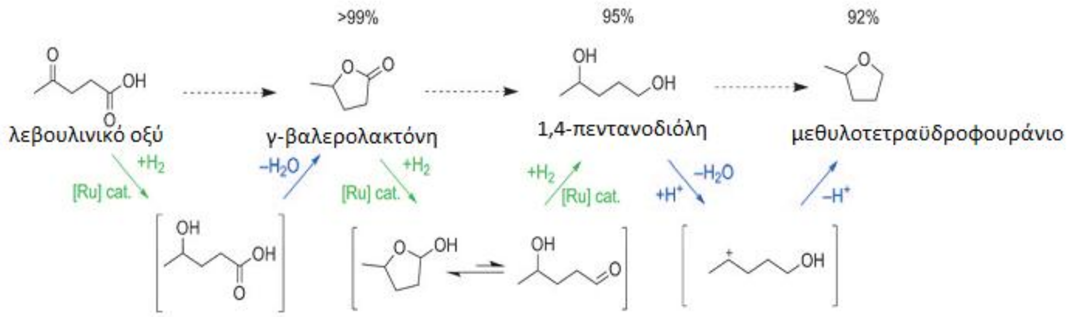
2.10 Η σημασία της GVL

Η GVL που είναι το παράγωγο του LA μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να παραχθούν καύσιμα, ισομερή βουτανίου, ενώσεις που αυξάνουν τον αριθμό οκτανίου (octane booster), αλκάνια, 2-μεθυλοτετραϋδροφουράνιο (2-MTHF), 1,4-PDO, ιοντικά υγρά, αδιπικά οξέα, βαλερικοί εστέρες, πολυμερή, πεντενοϊκό οξύ ή να χρησιμοποιηθεί ως διαλύτης (Σχήμα 17).



Σχήμα 17: Χημικά που βασίζονται στην GVL

Οι ελκυστικές ιδιότητες της GVL την έχουν καταστήσει κατάλληλη για την παραγωγή καυσίμων και ως πρόσθετο τροφίμων. Η GVL έχει το πλεονέκτημα ότι για την παραγωγή της απαιτούνται λιγότερα στάδια στην επεξεργασία της βιομάζας σε σύγκριση με άλλους κοινούς διαλύτες (π.χ.τριχλωρομεθάνιο, THF και τα περισσότερα ιοντικά υγρά). Η GVL μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως διαλύτης στην αφυδάτωση σακχάρων για να παραχθούν μόρια υψηλής προστιθέμενης αξίας (όπως 5-HMF, LA, και GVL). Έχει αναφερθεί η σημαντική αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης καθώς και η αύξηση της εκλεκτικότητας του προϊόντος με χρήση GVL ως διαλύτη στην αφυδάτωση ξυλόζης σε φουρφουράλη. Ένα παράγωγο της GVL που έχει μεγάλο ενδιαφέρον ως καύσιμο υψηλής προστιθέμενης αξίας είναι το 2-MTHF. Το 2-MTHF ένα ιδιαίτερα εύφλεκτο υγρό το οποίο χρησιμοποιείται κυρίως για να αντικαταστήσει τον διαλύτη THF σε εξειδικευμένες εφαρμογές με τις καλύτερες επιδόσεις του, όπως είναι η απόκτηση υψηλότερης θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της αντίδρασης και ο ευκολότερος διαχωρισμός του ο οποίος οφείλεται στην διαλυτότητα του 2-MTHF (13 mg / ml σε νερό). Εκτός αυτού, όπως και με άλλα οξυγονωμένα μόρια η άμεση εφαρμογή της GVL ως πρόσθετο καύσιμο εξακολουθεί να έχει κάποια μειονεκτήματα για ευρεία χρήση της όπως η υψηλή διαλυτότητα της στο νερό, τα όρια αναμιξιμότητάς της για χρήση σε συμβατικές μηχανές καύσης, η πιθανή διάβρωση κατά την αποθήκευση της και η χαμηλότερη ενεργειακή πυκνότητα της σε σύγκριση με τα καύσιμα που παράγονται από πετρέλαιο. Αυτοί οι περιορισμοί μπορούν εν μέρει να αντιμετωπιστούν με αντικατάσταση της GVL με 2-MTHF. Έχει αναφερθεί ότι το 2-MTHF μπορεί να αναμιχθεί μέχρι και πάνω 70% σε βενζίνη. Αν και έχει χαμηλότερη τιμή θερμογόνου δύναμης από αυτή του πετρελαίου, έχει υψηλότερο ειδικό βάρος συνεπώς πολλά καύσιμα με 2-MTHFαναμένεται να είναι πιο ανταγωνιστικά. Επιπλέον το 2-MTHF μπορεί να μειώσει σημαντικά την πίεση ατμών της αιθανόλης όταν αναμιχθεί σε βενζίνη. Η παραγωγή του διεξάγεται συχνά μέσω της καταλυτικής υδρογόνωσης του LA όπως φαίνεται στο Σχήμα 18. Το LA υδρογονώνεται προς GVL. Η παραγόμενη GVL μπορεί να υδρογονωθεί στη C=O ομάδα και με διάνοιξη δακτυλίου κατόπιν σχηματισμού της ημιακετάλης και ασταθούς υδροξυαλδεΰδης που υδρογονώνεται παράγεται η 1,4-PDO. Η από οξέα καταλυόμενη αφυδάτωση της 1,4-PDO οδηγεί στην κυκλοποίησή της με αιθεροποίηση προς 2-MTHF. Οι F.M.A.Geilen et al. (23) πραγματοποίησαν την υδρογόνωση του LA χρησιμοποιώντας σύμπλοκα ρουθηνίου δείχνοντας ότι η εκλεκτικότητά τους προς GVL, 1,4-PDO και 2-MTHF συνδέεται με τη φύση των υποκαταστατών. Για παράδειγμα η 1,4-PDO είχε απόδοση 95% με τριφωσφίνη ως υποκαταστάτη ενώ το 2-MTHF με την προσθήκη ενός όξινου ιοντικού υγρού είχε απόδοση 92%.



Σχήμα 18 : Υδρογόνωση LA προς GVL, 1,4-PDO και 2-MTHF

Λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων τους, οι βαλερικοί εστέρες μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών όπως είναι η προσθήκη συστατικών που περιέχουν οξυγόνο σε καύσιμα όπως η βενζίνη και το ντίζελ. Οι βαλερικοί εστέρες με μικρή ανθρακική αλυσίδα όπως ο μέθυλο ή ο αίθυλο βαλερικός εστέρας είναι ιδανικοί για ανάμιξη με την βενζίνη ενώ οι εστέρες με μακρύτερη ανθρακική αλυσίδα όπως ο βούτυλο ή ο πέντυλο βαλερικός εστέρας ανταποκρίνονται περισσότερο στα καύσιμα ντίζελ. Ο βούτυλο και ο πέντυλο βαλερικός εστέρας έχουν αριθμό κετανίου κοντά σε αυτόν της βουτανόλης και περίπου ίδιο σημείο βρασμού και λανθάνουσα θερμότητα με το ντίζελ. Συγκριτικά με τους λεβουλινικούς εστέρες οι βαλερικοί έχουν μεγαλύτερη ενεργειακή πυκνότητα λόγω της μεγαλύτερης αναλογίας C/O. Έχουν χαμηλότερη πολικότητα γι αυτό είναι λιγότερο αναμίξιμοι με το νερό. Είναι περισσότερο αναμίξιμοι με υδρογονάνθρακες μακριάς ανθρακικής αλυσίδας όπως είναι αυτοί του ντίζελ. Προκύπτουν από την GVL αφού πρώτα αυτή πρωτονιωθεί και δώσει πεντενοϊκό οξύ (Σχήμα 7). Με υδρογόνωση του πεντενοϊκού οξέος (υδρογόνωση του δεσμού C=C) προκύπτει το βαλερικό οξύ το οποίο παρουσία αλκοολών εστεροποιείται προς βαλερικούς εστέρες γνωστοί ως βαλερικά βιοκαύσιμα (24,25).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Αντιδραστήρια

Πρόδρομοι καταλύτες: $RuCl_3·3H_2O$ (Alfa Aesar), $RuO_2·H_2O$ (56% Ru, Alfa Aesar), $Ru(acac)_3$ (Alfa Aesar), $Ru(NO)(NO)_3$ (31,3% Ru, Alfa Aesar), $Ru(NO)(OAC)_3$ (99,99%, Alfa Aesar), $[Ru(NO)]_2$ $(SO_4)_3$ (36,62% Ru, Alfa Aesar), $AgNO_3$ (99,9%, Alfa Aesar), $AgBF_4$ (98%, Alfa Aesar)

Υπόστρωμα: Λεβουλινικό οξύ (Alfa Aesar), Σογιέλαιο (MP Biomedicals)

Υποκαταστάτες: BPhDS (98%, Acros Organics), Taurine (99%, Acros Organics), EDTA (99%, Sigma Aldrich), $EDTANa_2$ (99%, Alfa Aesar), $EDTANa_4$ (98%, Alfa Aesar), TPPTS (96,7%, Alfa Aesar), $NTANa_3$ (98%, Alta Aesar), TSTPP (95%, Alfa Aesar), CyDTA (99%, Fluka), BQC (99%, Sigma Aldrich), $DTPANa_5$ (40%, Fluka), DTPPA (50%, Fluka), 3,4PyDCA (97%, Acros Organics), BCDS (97%, Alfa Aesar), Salen (98%, Alfa Aesar), 3-PSA (98%, Acros Organics), 2,6PyDCA (99%, Acros Organics), NTPA (97%, Fluka), SANa (97%, Sigma Aldrich), Diphenyl-2-pyridyl-phospine (87%, Sigma Aldrich), PTA (97%, Sigma Aldrich), BPyDCA (98%, Sigma Aldrich), N,N-Bis(salicylidene) 1,3-propadiamine (98%, Alfa Aesar)

Εσωτερικά πρότυπα: N,N-Dimethylformamide, Biotech grade solvent (99.97%, Aldrich), Methyl heptadecanoate methylester (Fluka)

Άλατα: NaI (99%, Alfa Aesar), NaCl (Carlo ERBA), $BaCl_2·2H_2O$ (99%, Alfa Aesar), $AlCl_3·6H_2O$ (99%, Sigma-Aldrich), NaH_2PO_4 (Merck), $(CH_3CH_2)_4NBF_4$ (99%, Alfa Aesar)

Διαλύτες: H_2O, Ether (Sigma Aldrich)

Οξέα και βάσεις: HCl (Merck), H_2SO_4 (Merck), NaOH (Merck)

Αέρια: H_2 (5.0 Air Liquide)

Άλλες ουσίες: Na_2SO_4 (άνυδρο, 99.5%, ξηραντικό), Valeric acid (Alfa Aesar), γ-Valerolactone (Alfa Aesar), 1,4-Pentanediol (Sigma Aldrich), Απιονισμένο νερό

3.2 Αντιδραστήρας

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε ο αντιδραστήρας Mini Reactor της εταιρείας Autoclave Engineers (Εικόνα 1). Ο χειρισμός των συνθηκών της αντίδρασης γινόταν μέσω ενός πύργου ελέγχου του μοντέλου Universal Reactor Controller (Εικόνα 2) της ίδιας εταιρείας ο οποίος ήταν συνδεδεμένος με τον αντιδραστήρα ενώ και οι δύο βρίσκονταν μέσα στον απαγωγό για λόγους ασφαλείας.

Εικόνα 1: Αντιδραστήρας Mini Reactor

Εικόνα 2: Πύργος Ελέγχου Universal Reactor Controller

3.3 Παρασκευή απαερωμένου νερού

Σε όλα τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο και απαερωμένο νερό, με σκοπό να ελαχιστοποιηθεί η επαφή των καταλυτών των μετάλλων με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο. Η πειραματική πορεία που ακολουθήθηκε για την παρασκευή απαερωμένου νερού είναι η εξής: Σε μία τρίλαιμη σφαιρική φιάλη των 1000 ml προστέθηκαν περίπου 500 ml απιονισμένου νερού. Η φιάλη τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων και συνδέθηκε με μια παγίδα η οποία ψύχεται σε δοχείο με την βοήθεια υγρού αζώτου και ενώνεται σε υψηλό κενό. Η διαδικασία της αποοξυγόνωσης διαρκεί περίπου δύο ώρες και κατά την διάρκειά της η φιάλη αποσυνδέεται από το κενό όταν σταματήσει η εμφάνιση φυσαλίδων στην επιφάνεια του και ο υδατικός διαλύτης υπόκειται σε κορεσμό με αργό. Αυτό επαναλαμβάνεται κάθε μισή ώρα περίπου πέντε με επτά φορές.

3.4 Αέρια χρωματογραφία

Για την ανάλυση των προϊόντων της υδρογόνωσης του LA και των μιγμάτων των μεθυλεστέρων χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος (gas chromatography, GC). Στην αέρια χρωματογραφία το δείγμα εξατμίζεται και εγχέεται στην κεφαλή μιας χρωματογραφικής στήλης. Η έκλουση γίνεται με ροή αδρανούς αερίου το οποίο αποτελεί την κινητή φάση. Στα φέροντα αέρια (carrier gas) τα οποία είναι χημικώς αδρανή περιλαμβάνονται το ήλιο, το άζωτο και το υδρογόνο. Η επιλογή του φέροντος αερίου καθορίζεται από τον τύπο του ανιχνευτή που χρησιμοποιείται. Το σύστημα παροχής του αερίου περιλαμβάνει ρυθμιστές πίεσης, μανόμετρα και ροόμετρα. Η συνηθέστερη τεχνική έγχυσης είναι η ένεση του υγρού ή του αέριου δείγματος με μικροσύριγγα μέσω ενός αυτοσφραγιζόμενου ελαστικού διαφράγματος σιλικόνης που είναι γνωστό με την ονομασία septum. Στην αέρια χρωματογραφία χρησιμοποιούνται δύο γενικοί τύποι στηλών: οι πληρωμένες (packed) και οι τριχοειδείς. Μέχρι σήμερα η πλειονότητα των χρωματογραφικών προσδιορισμών έχει γίνει με πληρωμένες στήλες. Το μήκος των χρωματογραφικών στηλών κυμαίνεται από 2m έως 50m και κατασκευάζονται από ανοξείδωτο χάλυβα, ύαλο, τηγμένη πυριτία ή teflon. Η θερμοκρασία της στήλης είναι σημαντική παράμετρος και πρέπει να ελέγχεται με ακρίβεια. Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται εξαιτίας των διαφόρων δυνάμεων συγκράτησης και έκλουσης ανάμεσα στα συστατικά του μίγματος, το υλικό της στατικής φάσης της στήλης και της ροής του φέροντος αερίου. Το δεύτερο μέρος του χρωματογράφου περιλαμβάνει τον ανιχνευτή ο οποίος τοποθετείται στο τέλος της στήλης. Οι περισσότερο χρησιμοποιούμενοι τύποι ανιχνευτών είναι: ο ανιχνευτής ιοντισμού φλόγας (FID), ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας (TCD), ανιχνευτής χημειοφωταύγειας θείου (SCD), φασματογράφος μαζών και άλλοι. Κάθε συστατικό δίνει μία κορυφή φάσματος. Τα δεδομένα περνούν στον υπολογιστή μέσω διάφορων προγραμμάτων και εμφανίζονται στην οθόνη ως χρωματογράφημα. Ο χρόνος που μεσολαβεί ανάμεσα στην έγχυση και την έκλουση (έξοδος της ένωσης από την στήλη) ονομάζεται χρόνος κατακράτησης. Επειδή ο χρόνος κατακράτησης αλλάζει από ένωση σε ένωση μπορεί να βοηθήσει στην ταυτοποίησή τους. Επίσης το μέγεθος των κορυφών είναι ανάλογο με την ποσότητα των ουσιών. Η ποσότητα των ουσιών προσδιορίζεται από το εμβαδόν της κορυφής (26).

3.5 Πειραματική πορεία υδρογόνωσης

Η πειραματική πορεία υδρογόνωσης του λεβουλινικού οξέος αλλά και των μεθυλεστέρων του σογιελαίου (MESBO) ήταν όμοιες. Αρχικά σε αναλυτικό ζυγό ζυγίστηκαν τα mg του πρόδρομου συστήματος του μετάλλου αλλά και του υποκαταστάτη. Στη συνέχεια προστέθηκαν 20ml απαερωμένου, απιονισμένου νερού υπό ατμόσφαιρα αργού νερού και το σύστημα αυτό αναδεύτηκε μέχρι να ομογενοποιηθεί πλήρως. Μετά ζυγίστηκε η ποσότητα του LA και προστέθηκε στο ομογενοποιημένο μίγμα. Έπειτα αναδεύτηκαν πάλι όλα μαζί και μετά προστέθηκαν στον αυτόκλειστο αντιδραστήρα. Ύπο ανάδευση ακολουθούν μερικές πλύσεις (σε πιέσεις γύρω στα 5-10bar) με υδρογόνο και εκτονώσεις ώστε να απομακρυνθεί ο ατμοσφαιρικός αέρας από τον αντιδραστήρα. Στη συνέχεια ορίζεται η επιθυμητή θερμοκρασία και πίεση ενώ το μίγμα αναδεύεται με ταχύτητα 700 στροφές ανά λεπτό με μαγνητικό αναδευτήρα. Η μέτρηση του χρόνου αντίδρασης ξεκινάει από τη στιγμή που το αντιδρών μίγμα φτάσει στην θερμοκρασία που έχουμε ορίσει. Μετά το τέλος της αντίδρασης, ο αντιδραστήρας ψύχεται και όταν η θερμοκρασία είναι 30-35^{0}C το αέριο υδρογόνο εκτονώνεται.

Όταν το υπόστρωμά είναι το LA μετά το πέρας της αντίδρασης, μετά τη μέτρηση του pH του μίγματος φτιάχνεται το δείγμα για ανάλυση προσθέτοντας σε ένα φιαλίδιο μέρος του δείγματος και εσωτερικό πρότυπο DMF.

Όταν το υπόστρωμά είναι το MESBO μετά την αντίδραση της υδρογόνωσης το μείγμα της αντίδρασης τοποθετείται σε διαχωριστική χοάνη προκειμένου να γίνει ο διαχωρισμός των δύο φάσεων. Η εκχύλιση γίνεται με τη χρήση οργανικού διαλύτη, αιθέρα ο οποίος είναι μη αναμίξιμος με το νερό. Στην χοάνη η κατώτερη φάση είναι η υδατική η οποία περιέχει το καταλυτικό σύστημα ενώ η ανώτερη φάση είναι η οργανική που αποτελείται από το μίγμα των προϊόντων της αντίδρασης. Μετά τον διαχωρισμό μετριέται το pH της υδατικής φάσης και η οργανική υπόκειται σε ξήρανση με Na_2SO_4 ενώ ως εσωτερικό πρότυπο προστίθεται το δεκαεπτανοϊκός μεθυλεστέρας. Τα προϊόντα της αντίδρασης και στις δύο περιπτώσεις αναλύονται με αέριο χρωματογραφία.

3.6 Ερμηνεία του χρωματογραφήματος του υποστρώματος του LA και των προϊόντων υδρογόνωσής του.

Τα προϊόντα της υδρογόνωσης του LA προσδιορίζονται με την χρήση αέριου χρωματογράφου Shimadzu GC-14B. Το σύστημα της αέριο χρωματογραφίας περιλαμβάνει έναν ανιχνευτή ιοντισμού φλόγας (FID) και μια τριχοειδή στήλη HP-Innowax (30m x 0.251mm i.d x 0.50μm film thickness) της εταιρείας Agilent Technologies. Ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε το άζωτο και στον ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID) είχαμε υδρογόνο-αέρα. Το άζωτο επιλέχθηκε γιατί είναι χημικώς αδρανές και είναι συμβατό με τον ανιχνευτή. Οι συνθήκες λειτουργίας του αέριου χρωματογράφου όταν το υπόστρωμά είναι το LA είναι οι εξής:

Αρχική θερμοκρασία (Initial Temp): 120°C

Τελική θερμοκρασία (Final Temp): 240°C

Θερμοκρασία εισαγωγέα (Temp. Injector): 240°C

Θερμοκρασία ανιχνευτή (Temp. Detector): 240°C

Ρυθμός προγράμματος (Progr. Rate): 10°C/min

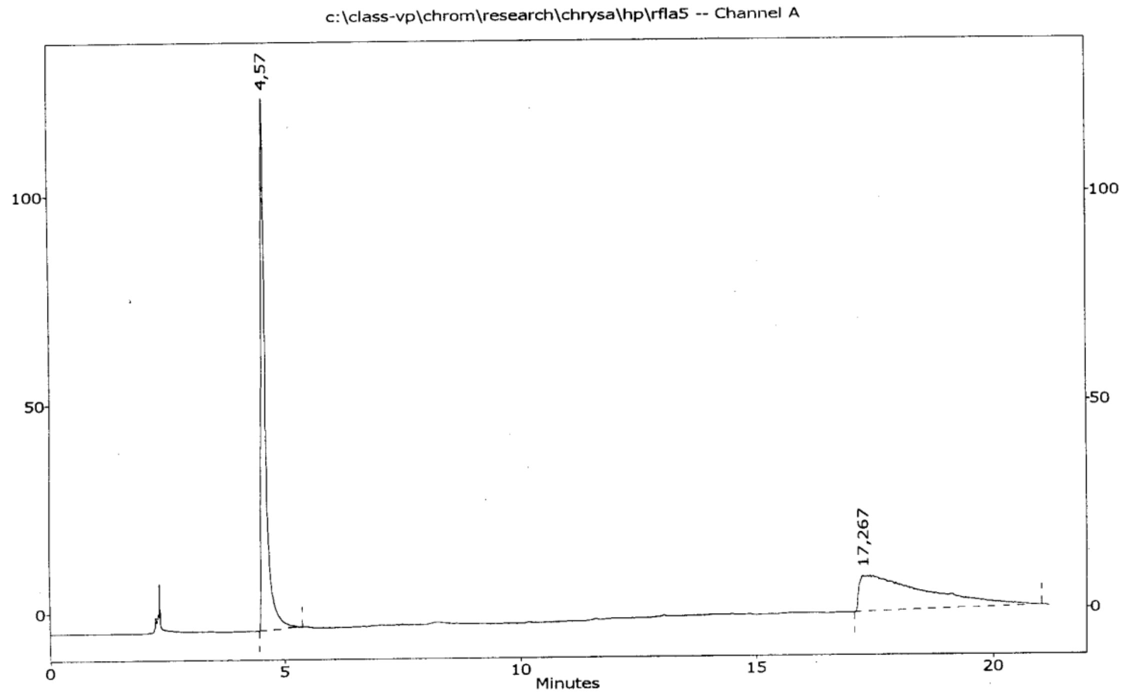
Αρχικός χρόνος (initial time): 0 min

Τελικός χρόνος (final time): 38 min

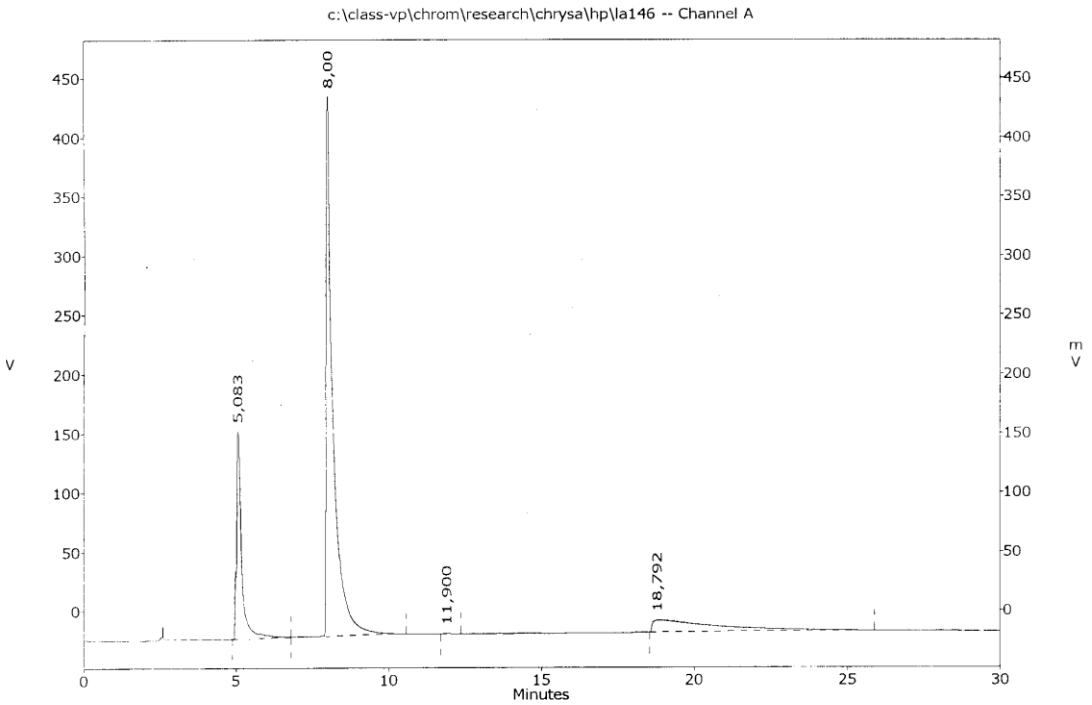
Πίεση φέροντος αερίου: 100 kPa

Πίεση make up: 80 kPa

Το χρωματογράφημα του υποστρώματος LA παρουσιάζεται στην εικόνα 3 ενώ το χρωματογράφημα των προϊόντων της υδρογόνωσής του παρουσιάζεται στην εικόνα 4.



Εικόνα 3: Χρωματογράφημα του υποστρώματος του LA



Εικόνα 4: Χρωματογράφημα των προϊόντων της υδρογόνωσης του LA

Είναι γνωστό ότι κάθε κορυφή στη χρωματογραφική ανάλυση αντιστοιχεί σε μία συγκεκριμένη ένωση και ότι το εμβαδόν κάθε κορυφής προσδιορίζει ποσοτικά την ένωση αυτή. Στην εικόνα 3 στην κορυφή που εμφανίζεται στα 4,57 min έχουμε το εσωτερικό πρότυπο που είναι το DMF και στα 17,26 min αντιστοιχεί το LA. Στην εικόνα 4 βλέπουμε τις αλλαγές που έχει υποστεί το υπόστρωμά μας μετά από την αντίδραση της υδρογόνωσης του. Έτσι στην κορυφή που αντιστοιχεί στα 5,08 min έρχεται το εσωτερικό πρότυπο. Η επόμενη κορυφή που εμφανίζεται στα 8,00 min αντιστοιχεί στην GVL που είναι το κύριο προϊόν της υδρογόνωσης, μετά στα 11,90 min εμφανίζεται η 1,4-PDO και τέλος στα 18,79 min εμφανίζεται το LA που δεν υδρογονώθηκε. Στην πλειοψηφία των αναλύσεων είχαμε πολύ χαμηλό ποσοστό υποστρώματος που δεν έχει υδρογονωθεί και τα καταλυτικά συστήματα ήταν ιδιαίτερα εκλεκτικά ως προς το κύριο προϊόν. Επίσης σχεδόν σε όλες τις αναλύσεις δεν είχαμε σχηματισμό VA. Το VA εμφανίστηκε μόνο σε κάποια πειράματα στα οποία είχαμε προσθήκη αλάτων προκειμένου να μελετήσουμε την επίδρασή τους στην υδρογόνωση του LA.

3.7 Ερμηνεία του χρωματογραφήματος του υποστρώματος του MESBO

Οι συνθήκες λειτουργίας του αέριου χρωματογράφου με τριχοειδή στήλη SP-2560 (100m x 0.25mm i.d x 0.2μm film thickness) της εταιρείας Supelco όταν το υπόστρωμά είναι το MESBO είναι οι εξής:

Αρχική θερμοκρασία (Initial Temp): 170°C

Τελική θερμοκρασία (Final Temp): 220°C

Θερμοκρασία εισαγωγέα (Temp.Injector): 220°C

Θερμοκρασία ανιχνευτή (Temp.Detector): 230°C

Ρυθμός προγράμματος (Progr. Rate): 1°C/min

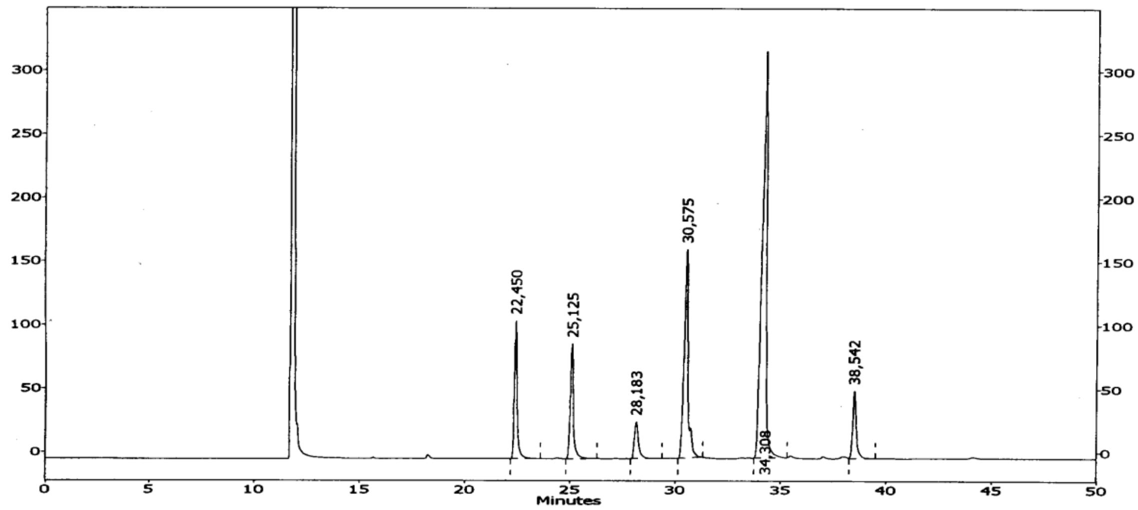
Αρχικός χρόνος (initial time): 0 min

Τελικός χρόνος (final time): 38 min

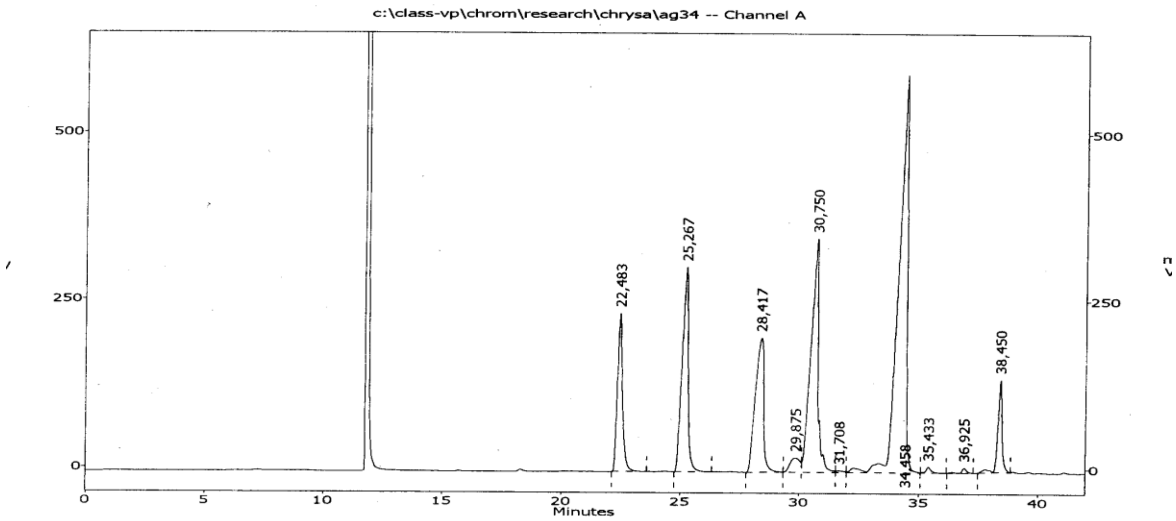
Πίεση φέροντος αερίου: 230 kPa

Πίεση make up: 80kPa

Το χρωματογράφημα του υποστρώματος MESBO παρουσιάζεται στην εικόνα 5 ενώ το χρωματογράφημα των προϊόντων της υδρογόνωσής του παρουσιάζεται στην εικόνα 6.



Εικόνα 5: Χρωματογράφημα του υποστρώματος του MESBO



Εικόνα 6: Χρωματογράφημα των προϊόντων της υδρογόνωσης του MESBO

Για το χρωματογράφημα της εικόνας 5, στην κορυφή μετά τα 10min παρατηρούμε μία μεγάλη κορυφή η οποία αντιστοιχεί στο διαλύτη του δείγματος που είναι ο αιθέρας. Στα 22,45min αντιστοιχεί ο παλμιτικός μεθυλεστέρας (Methyl palmitate, MP, C16:0) τον οποίο δε λαμβάνουμε υπόψη στην ποσοτική ανάλυση των συστατικών. Η επόμενη κορυφή στα 25,12 min αντιστοιχεί στο εσωτερικό πρότυπο, τον δεκαεπτανοϊκό μεθυλεστέρα. Έπειτα εμφανίζονται οι κορυφές των διάφορων μεθυλεστέρων του μίγματος MESBO. Δηλαδή, πρώτα εμφανίζεται ο στεατικός μεθυλεστέρας (Methyl Stearic, MS, C18:0) στα 28,18min, έπειτα ο ελαϊκός μεθυλεστέρας (Methyl oleate, MO, C18:1) στα 30,57min, στη συνέχεια ο λινολεϊκός μεθυλεστέρας (Methyl linoleate, ML, C18:2) στα 34,30min και τέλος ο λινολενικός μεθυλεστέρας (Methyl α-linolenate, MLN, C18:3) στα 38,54min. Στην Εικόνα 6 παρατηρούμε τις αλλαγές που έχει υποστεί το υπόστρωμα MESBO μετά την αντίδραση υδρογόνωσής του. Ακριβώς μετά τα 10min βλέπουμε τον διαλύτη του δείγματος, στα 22,48min βλέπουμε τον παλμιτικό μεθυλεστέρα MP ενώ στα 25,26min βλέπουμε το εσωτερικό πρότυπο. Στη συνέχεια στα 28,41min βλέπουμε τον στεατικό μεθυλεστέρα MS του οποίου η κορυφή είναι μεγαλύτερη δείχνοντας ότι έχει προχωρήσει η αντίδραση της υδρογόνωσης ενώ μετά ακολουθεί μία συστάδα κορυφών στα 29,87min και στα 30,75min που αντιστοιχούν στους C18:1 εστέρες. Το MO εκτός από την αντίδραση της υδρογόνωσης υπόκειται και σε αντίδραση ισομερείωσης cis-trans ισομερών. Έτσι η κορυφή στα 29,87min αντιστοιχεί στα trans-C18:1 ισομερή ενώ η κορυφή στα 30,75min αντιστοιχεί στα cis-C18:1 ισομερή. Οι κορυφές που εμφανίζονται στα 31,70min και στα 34,45min αντιστοιχούν στους C18:2 εστέρες. Στα 35,43min, στα 36,92min και στα 38,45min αντιστοιχούν οι C18:3 εστέρες. Βλέπουμε ότι το ποσοστό MLN έχει μειωθεί κατά πολύ σε σχέση με την αρχική ποσότητα. Αυτό που περιμένουμε από την συγκεκριμένη αντίδραση υδρογόνωσης είναι να μειωθούν τα πολυακόρεστα συστατικά δηλαδή το MLN με τρεις διπλούς δεσμούς καθώς και το ML με δύο διπλούς δεσμούς και να αυξηθούν τα ποσοστά των μονοακόρεστων C18:1 μεθυλεστέρων. Το πόσο θα αυξηθούν ή θα μειωθούν αυτά τα ποσοστά εξαρτάται από το πόσο έχει προχωρήσει η αντίδραση υδρογόνωσης, δηλαδή από την δραστικότητα και την εκλεκτικότητα του καταλύτη. Γενικότερα το μέγεθος της κορυφής του εσωτερικού προτύπου είναι ανεξάρτητο από την αντίδραση υδρογόνωσης και μεταβάλλεται ανάλογα με την ποσότητα του προτύπου που εισάγουμε στο δείγμα. Το ίδιο ισχύει και για την κορυφή του διαλύτη (27).

3.8 Ταυτοποίηση των προϊόντων της υδρογόνωσης του LA

Για την ταυτοποίηση των ενώσεων που προκύπτουν από την υδρογόνωση του LA πραγματοποιήθηκαν κάποια πειράματα με το πρόδρομο σύστημα $RuCl_3 \cdot 3H_2O$/Taurine σε διάφορους μοριακούς λόγους υποστρώματος/ρουθηνίου και σε διάφορες χρονικές διάρκειες (μέχρι έξι ώρες) στα οποία μετά το πέρας την αντίδρασης προστέθηκε αιθέρας και έγινε εκχύλιση. Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε διαχωρισμός της υδατικής από την οργανική φάση και αναλύθηκε η οργανική. Για την ταυτοποίηση χρησιμοποιήθηκε σύστημα GC-MS (αέριος χρωματογράφος της Agilent 6890N συζευγμένος με φασματογράφο μάζας της Agilent 5975B).Επιλέχθηκαν δείγματα τα οποία στην αέρια χρωματογραφία του εργαστηρίου μας παρουσιάζουν GVL, VA και 1,4-PDO και αναμίχθηκαν μεταξύ τους. Οι συνθήκες λειτουργίας είναι οι εξής Η στήλη HP-5MS που χρησιμοποιήθηκε έχει 30m μήκος, διάμετρο 250 μm και πάχος film 0.25 μm. Οι συνθήκες λειτουργίας της στήλης είναι οι εξής:

- Αρχική θερμοκρασία (Initial Temp): 60^oC
- Τελική θερμοκρασία (Final Temp): 240^oC
- Θερμοκρασία εισαγωγέα (Temp.Injector): 300^oC
- Θερμοκρασία ανιχνευτή (Temp.Detector): 250^oC
- Ρυθμός προγράμματος (Progr. Rate): 10 ^oC/min
- Αρχικός χρόνος (initial time): 0min
- Τελικός χρόνος (final time): 18min
- Ροή φέροντος αερίου He: 2mL/min

- Σύστημα εισαγωγής: pulsed splitless

Όγκος έγχυσης δείγματος: 1μL

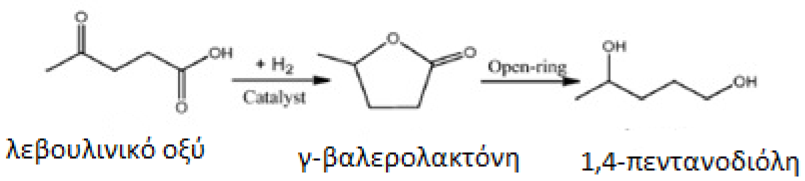
Η μέθοδος αυτή έδειξε ότι στη GVL αντιστοιχούν θραύσματα μορίου με τους εξής λόγους μάζας προς φορτίο (m/z)= 56, 41, 85, στο VA τα m/z=60,73, 41 και στην 1,4-PDO τα m/z=45,42,71.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1 Εκλεκτική υδρογόνωση του LA καταλυόμενη από το υδατοδιαλυτό καταλυτικό σύστημα $RuCl_3 \cdot 3H_2O$/BPhDS σε υδατικό περιβάλλον

Σε αυτή τη σειρά των πειραμάτων υδρογόνωσης του υποστρώματος LA προς GVL με σχηματισμό του παραπροϊόντος 1,4-PDO (Σχήμα 19) επιλέχθηκε το πρόδρομο σύστημα του ρουθηνίου $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ και ο δισχιδής αζωτούχος υποκαταστάτης μετά νατρίου άλας του δισουλφονικού οξέος της βαθοφαινανθρολίνης (BPhDS).



Σχήμα 19: Υδρογόνωση LA προς GVL και 1,4-PDO

Πρόκειται για έναν υδατοδιαλυτό υποκαταστάτη λόγω των σουλφονικών ομάδων (Σχήμα 23) και όταν συμπλέκεται με το $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ δημιουργείται ένα πολύ σταθερό καταλυτικό σύμπλοκο, χωρίς παρουσία διάσπασης και δίνει πολύ υψηλή εκλεκτικότητα ως προς το επιθυμητό προϊόν, την GVL.

Τα πειράματα έγιναν αρχικά σε χρονική διάρκειας μιας ώρας, η θερμοκρασία ρυθμίστηκε στους 120^0C και η πίεση ρυθμίστηκε στα 40bar. Πραγματοποιήθηκε η μελέτη της επίδρασης του μοριακού λόγου της BPhDS ως προς το ρουθήνιο με συγκέντρωση ρουθηνίου 48 ppm . Τα αποτελέσματα φαίνονται στον πίνακα 1.

Πίνακας 1: Επίδραση του μοριακού λόγου υποκαταστάτη/μετάλλου στην αντίδραση εκλεκτικής υδρογόνωσης του LA προς GVL καταλυόμενη από $RuCl_3{\cdot}3H_2O$/BPhDS[α]

πείραμα	Πρόδρομος καταλύτης	L/Ru μοριακός λόγος	μετατροπή LA (mol%)	εκλεκτ. GVL (mol%)	εκλεκτ. 1,4-PDO (mol%)	TOF[b] (h^{-1})
1/1	$RuCl_3{\cdot}3H_2O$/ BPhDS	1	52	100	-	390
1/2	$RuCl_3{\cdot}3H_2O$/ BPhDS	2	42	100	-	310
1/3[c]	$RuCl_3{\cdot}3H_2O$/ BPhDS	3	31	99.6	0.4	230

[a] Συνθήκες αντίδρασης: T=120^{0}C, P_{H2} = 40bar, t = 1h, 2.62 mg (0.01mmol) $RuCl_3{\cdot}3H_2O$, 0.871g (7.5 mmol) LA (μοριακός λόγος LA/Ru = 750), 20 ml απαερωμένου και απιονισμένου νερού, [Ru] = 48 ppm, pH = 2.79 – 2.84

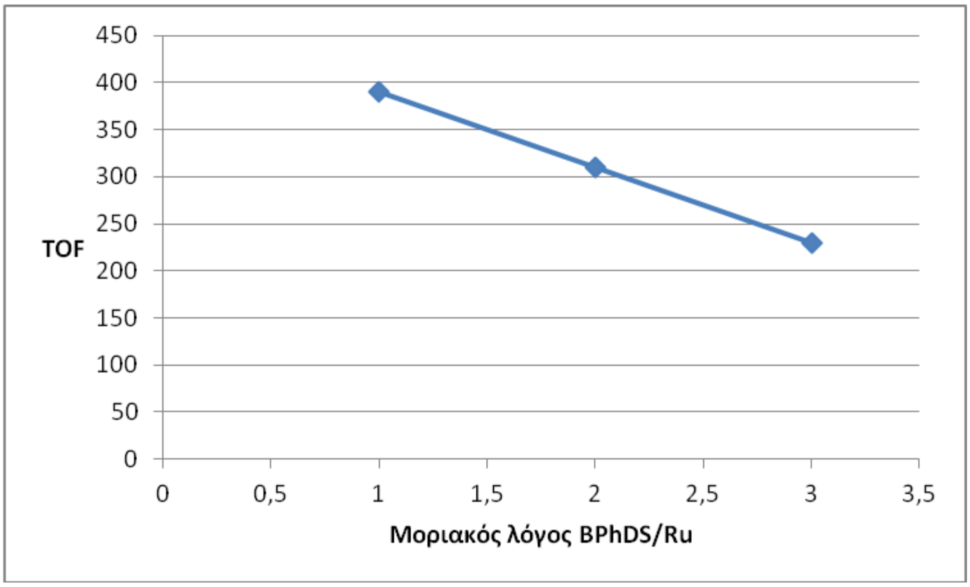
[b] ορίζεται ως mole της GVL και της 1,4-PDO ανά mol ρουθηνίου ανά ώρα

[c] Καθόλου διάσπαση καταλύτη

Σε όλα τα πειράματα ήταν πολύ υψηλές οι εκλεκτικότητες ως προς την GVL. Η μετατροπή του υποστρώματος δεν ήταν πολύ υψηλή ενώ φάνηκε να μειώνεται με την αύξηση του μοριακού λόγου $RuCl_3{\cdot}3H_2O$/BPhDS. Για τον μοριακό λόγο $RuCl_3{\cdot}3H_2O$/BPhDS = 1 η μετατροπή του LA ήταν 52%, η εκλεκτικότητα της GVL ήταν 100% ενώ η συχνότητα επανάληψης του καταλυτικού κύκλου ήταν TOF=390h^{-1} χωρίς σχηματισμό 1,4–PDO. Για RuCl3$\cdot 3H_2O$/BPhDS = 2 η μετατροπή του υποστρώματος μειώθηκε στο 42% ενώ η εκλεκτικότητα της GVL έμεινε ίδια με πριν (100%). Δεν σχηματίστηκε το παραπροϊόν της 1,4-PDO ενώ η συχνότητα επανάληψης του καταλυτικού κύκλου μειώθηκε στα TOF=310h^{-1}. Για τον μοριακό λόγο

$RuCl3\cdot3H_2O$/BPhDS = 3 η μετατροπή του LA μειώθηκε στο 31%, η εκλεκτικότητα της GVL μειώθηκε ελάχιστα στο 99,6% ενώ σχηματίστηκε σε ένα μικρό ποσοστό 1,4-PDO (0,4%).

Η δραστικότητα μειώθηκε κι άλλο φτάνοντας τα TOF=230h^{-1}. Συμπεραίνουμε ότι η αύξηση του μοριακού λόγου υποκαταστάτη/μετάλλου οδηγεί σε μείωση της δραστικότητας και σε μικρότερες μετατροπές του υποστρώματος. Στο σχήμα 20 φαίνεται η επίδραση του μοριακού λόγου υποκαταστάτη/ρουθηνίου στη δραστικότητα.



Σχήμα 20: Επίδραση του μοριακού λόγου BPhDS/Ru στη δραστικότητα

Στην συνέχεια για τον μοριακό λόγο υποκαταστάτη/μετάλλου=1 πραγματοποιήθηκε η μελέτη της επίδρασης του χρόνου σε διάρκεια αντίδρασης t=2h, t=4h και t=6h. Ο μοριακός λόγος υποστρώματος/ρουθηνίου όπως και οι υπόλοιπες συνθήκες και ποσότητες έμειναν ίδιες. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον πίνακα 2.

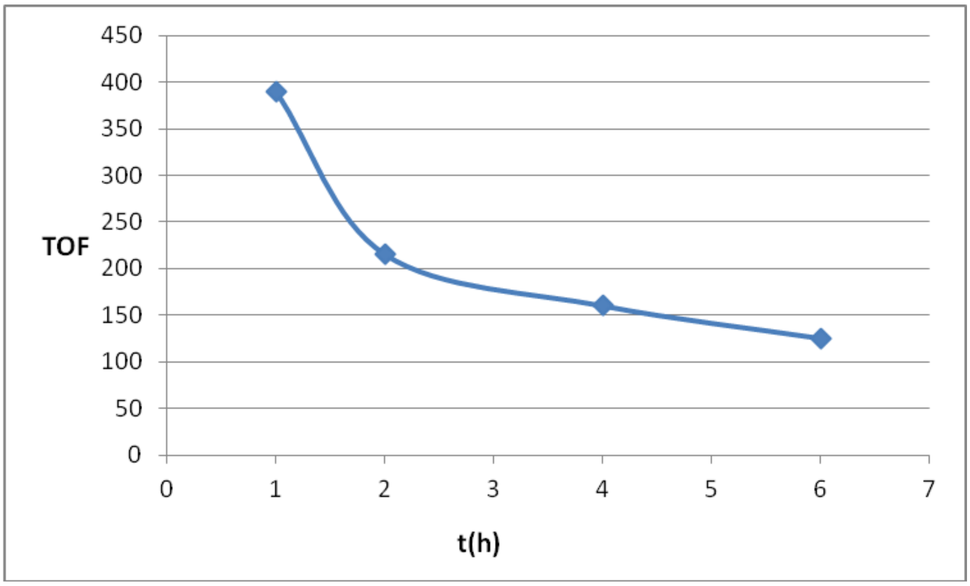
Πίνακας 2: Επίδραση του χρόνου στην αντίδραση εκλεκτικής υδρογόνωσης του LA προς GVL καταλυόμενη από $RuCl_3 \cdot 3H_2O$/BPhDS[α]

πείραμα	Πρόδρομος καταλύτης	t(h)	μετατροπή LA (mol%)	εκλεκτ. GVL (mol%)	εκλεκτ. 1,4-PDO (mol%)	TOF[b] (h^{-1})
2/1	$RuCl_3 \cdot 3H_2O$/BPhDS	2	57	100	-	215
2/2	$RuCl_3 \cdot 3H_2O$/BPhDS	4	86	99.5	0.5	160
2/3	$RuCl_3 \cdot 3H_2O$/BPhDS	6	100	99.6	0.4	125

[a] Συνθήκες αντίδρασης: T = 120^0C, P_{H2} = 40 bar, 2.62 mg (0.01 mmol) $RuCl_3 \cdot 3H_2O$, 5.8 mg (0,01 mmol) BPhDS (μοριακός λόγος BPhDS/Ru = 1), 0.871g (7.5 mmol) LA (μοριακός λόγος LA/Ru = 750), 20 ml απαερωμένου και απιονισμένου νερού, [Ru] = 48 ppm, pH = 2.89-3.13, λίγη διάσπαση καταλύτη

[b] ορίζεται ως mole της GVL και 1,4-PDO ανά mol ρουθηνίου ανά ώρα

Για 2 ώρες αντίδρασης (πείραμα 2/1) η μετατροπή του υποστρώματος ήταν 57% ενώ στο αντίστοιχο πείραμα στην μία ώρα (πείραμα 1/1) ήταν 52%. Η εκλεκτικότητα ως προς την GVL ήταν 100% και στα δύο πειράματα ενώ η συχνότητα επανάληψης του καταλυτικού κύκλου μειώθηκε από TOF=300h^{-1} που ήταν στο πείραμα 1/1 φτάνοντας τα TOF=215h^{-1}. Όταν η αντίδραση διάρκησε 4 ώρες η μετατροπή του υποστρώματος ήταν υψηλότερη (86%) , η εκλεκτικότητα της GVL μειώθηκε στο 99,5% ενώ σχηματίστηκε 1,4–PDO (0,5%). Η δραστικότητα μειώθηκε περαιτέρω στο επίπεδο των TOF=160h^{-1}. Για 6 ώρες η μετατροπή του LA αυξήθηκε στο 100%, η εκλεκτικότητα της GVL ήταν 99,6% ενώ η εκλεκτικότητα της 1,4–PDO 0,4%. Η δραστικότητα μειώθηκε ακόμα περισσότερο (TOF=25h^{-1}). Βλέπουμε ότι με αύξηση της χρονικής διάρκειας της αντίδρασης η δραστικότητα του καταλυτικού συστήματος μειώνεται. Η επίδραση του χρόνου στη δραστικότητα φαίνεται στο σχήμα 21:



Σχήμα 21: Επίδραση του χρόνου στη δραστικότητα

Για το ίδιο καταλυτικό σύστημα μελετήθηκε η επίδραση τις θερμοκρασίας στην περιοχή των 100^0C έως 160^0C σε συνθήκες μιας ώρας, για μοριακό λόγο $RuCl_3{\cdot}3H_2O$/BPhDS=1. Μειώθηκε η συγκέντρωση του ρουθηνίου από 48ppm στα 24ppm και αυξήθηκε ο μοριακός λόγος του LA ως προς το ρουθήνιο. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον πίνακα 3.

Πίνακας 3: Επίδραση της θερμοκρασίας στην αντίδραση εκλεκτικής υδρογόνωσης του LA προς GVL καταλυόμενη από $RuCl_3 \cdot 3H_2O$/BPhDS[α]

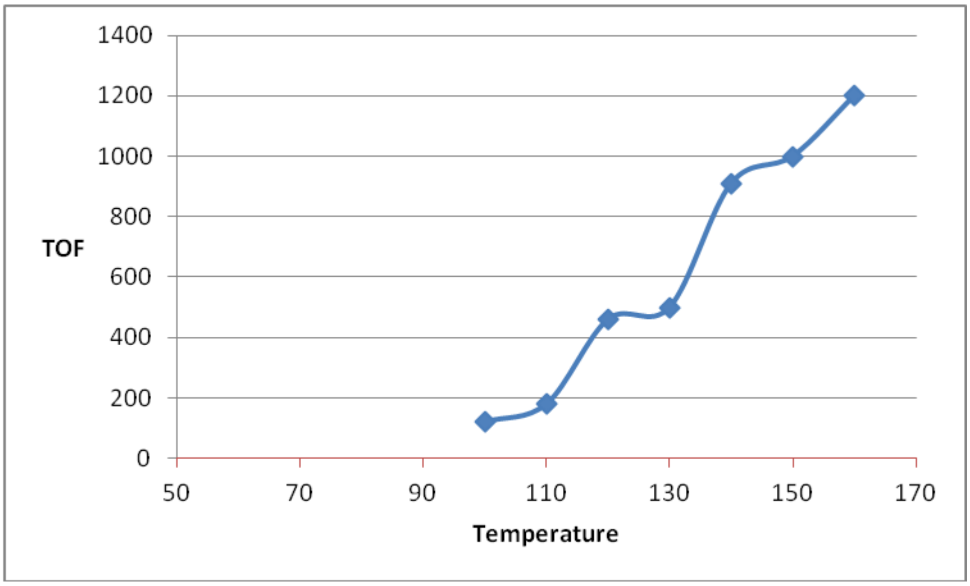
πείραμα	Πρόδρομος καταλύτης	T(ºC)	μετατροπή LA (mol%)	εκλεκτ. GVL (mol%)	εκλεκτ. 1,4-PDO (mol%)	TOF[b] (h^{-1})
3/1[c]	$RuCl_3 \cdot 3H_2O$/ BPhDS	100	10	99.0	1.0	120
3/2[c]	$RuCl_3 \cdot 3H_2O$/ BPhDS	110	15	99.3	0.7	180
3/3[c]	$RuCl_3 \cdot 3H_2O$/ BPhDS	120	38.5	99.7	0.3	460
3/4[c]	$RuCl_3 \cdot 3H_2O$/ BPhDS	130	42	99.8	0.2	500
3/5	$RuCl_3 \cdot 3H_2O$/ BPhDS	140	76.0	99.3	0.7	910
3/6	$RuCl_3 \cdot 3H_2O$/ BPhDS	150	83	98.7	1.3	1000
3/7	$RuCl_3 \cdot 3H_2O$/ BPhDS	160	100	99.2	0.8	1200

[a] Συνθήκες αντίδρασης: P_{H2} = 40 bar, t = 1h, 1.31mg (0.005 mmol) $RuCl_3 \cdot 3H_2O$, 0.696 g (6 mmol) LA (μοριακός λόγος LA/Ru = 1200), 2,9mg (0,005 mmol) BPhDS (μοριακός λόγος BPhDS/Ru = 1), 20 ml απαερωμένου και απιονισμένου νερού, [Ru] = 24 ppm, pH = 2.88 – 3.24

[b] ορίζεται ως mole της GVL και 1,4-PDO ανά mol ρουθηνίου ανά ώρα

[c] Καθόλου διάσπαση

Παρατηρήθηκε ότι στην πιο χαμηλή θερμοκρασία, δηλαδή στους 100^0C το υπόστρωμα έχει πολύ μικρή μετατροπή, 10% και η δραστικότητα είναι χαμηλή με συχνότητα επανάληψης του καταλυτικού κύκλου 120 h^{-1} ενώ είναι αυξημένη η ποσότητα της 1,4–PDO (1,0 %) και η εκλεκτικότητα ως προς την GVL εξακολουθεί να παραμένει υψηλή (99%). Στους 110^0C η μετατροπή του υποστρώματος αυξήθηκε ελάχιστα, μόλις 15% και αυξήθηκαν η δραστικότητα (TOF=180h^{-1}) και η εκλεκτικότητα της GVL στο 99,3%. Η εκλεκτικότητα της 1,4-PDO μειώθηκε στο 0,7%. Στους 120^0C και στους 130^0C η δραστικότητα σχεδόν τριπλασιάστηκε. Στους 120^0C η TOF ήταν 460h^{-1} ενώ αυξήθηκε και η εκλεκτικότητα ως προς την GVL η καθώς και η μετατροπή του υποστρώματος. Η εκλεκτικότητα της GVL έφτασε το 99,7% ενώ η μετατροπή του LA έφτασε το 38,5%. Το ποσοστό της 1,4-PDO ήταν μικρό, μόλις 0,3%. Στους 130^0C η μετατροπή του υποστρώματος αυξήθηκε ελάχιστα φτάνοντας το 42%, η εκλεκτικότητα της GVL έφτασε το 99,8% ενώ η συχνότητα επανάληψης του καταλυτικού κύκλου έφτασε τα TOF=500h^{-1}. Το ποσοστό της 1,4-PDO ήταν επίσης χαμηλό (0,2%). Στους 140^0C η μετατροπή του υποστρώματος σχεδόν διπλασιάστηκε φτάνοντας το 76% και επίσης αυξήθηκε σημαντικά η δραστικότητα καθώς η TOF ήταν 910h^{-1}. Η εκλεκτικότητα ως προς την GVL ήταν επίσης μεγάλη, 99,3% ενώ η εκλεκτικότητα της 1,4-PDO αυξήθηκε φτάνοντας το 0,7%. Στους 150^0C η μετατροπή του υποστρώματος αυξήθηκε ελάχιστα σε σχέση με τους 140^0C φτάνοντας το 83%, η εκλεκτικότητα της GVL ήταν εξίσου υψηλή (98,7%) ενώ αυξήθηκαν η εκλεκτικότητα της 1,4–PDO (1,3%) και η δραστικότητα (TOF=1000h^{-1}). Στους 150^0C η μετατροπή του υποστρώματος ήταν ποσοτική, η εκλεκτικότητα της GVL ήταν 99,2% , η εκλεκτικότητα ως προς την 1,4-PDO μειώθηκε στο 0,8% ενώ αυξήθηκε η συχνότητα επανάληψης του καταλυτικού κύκλου (TOF=1200h^{-1}). Παρατηρούμε ότι με αύξηση της θερμοκρασίας έχουμε υψηλότερη δραστικότητα. Η επίδραση της θερμοκρασίας στη δραστικότητα φαίνεται στο σχήμα 22:



Σχήμα 22: Επίδραση της θερμοκρασίας στη δραστικότητα

4.2 Εκλεκτική υδρογόνωση του LA καταλυόμενη από το πρόδρομο σύστημα $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ τροποποιημένο με αζωτούχους υποκαταστάτες και φωσφίνες

Αφού μελετήθηκε το καταλυτικό σύστημα $RuCl_3 \cdot 3H_2O$/BPhDS σε συνδυασμό με την επίδραση του μοριακού λόγου υποκαταστάτη/ μετάλλου, του χρόνου και της θερμοκρασίας μελετήθηκε η εκλεκτική υδρογόνωση του LA με μία σειρά αζωτούχων υποκαταστατών και φωσφινών. Επιλέχθηκε για τα πειράματα η θερμοκρασία των 140^0C και χρονική διάρκεια μιας ώρας (Πίνακας 4). Επίσης ο μοριακός λόγος υποκαταστάτη/μετάλλου ήταν 2/1 όταν ο υποκαταστάτης ήταν μονοσχιδής και 1/1 όταν ο υποκαταστατης ήταν δισχιδής ή τρισχιδής.

Πίνακας 4: Επίδραση υποκαταστατών στην εκλεκτική υδρογόνωση του LA με το πρόδρομο σύστημα $RuCl_3 \cdot 3H_2O^{\alpha}$

πείραμα	Πρόδρομος καταλύτης	L/Ru Μοριακός λόγος	μετατροπή LA (mol%)	εκλεκτ. GVL (mol%)	εκλεκτ. 1,4-PDO (mol%)	TOF[b] (h^{-1})
4/1	$RuCl_3 \cdot 3H_2O$/ Taurine	2	98.5	98.8	1.2	1180
4/2	$RuCl_3 \cdot 3H_2O$/ CyDTA	1	97	99.6	0.4	1160
4/3	$RuCl_3 \cdot 3H_2O$/ T_2PyP	1	96	99.8	0.2	1160
4/4	$RuCl_3 \cdot 3H_2O$/ BQC	1	93	99.9	0.1	1120
4/5	$RuCl_3 \cdot 3H_2O$/ 3-PSA	2	92	98.6	1.4	1110
4/6	$RuCl_3 \cdot 3H_2O$/ $EDTANa_4 \cdot 4H_2O$	1	91	99.0	1.0	1090
4/7	$RuCl_3 \cdot 3H_2O$/ 2,6-PyDCA	2	89	99.1	0.9	1070
4/8	$RuCl_3 \cdot 3H_2O$/ $DTPANa_5$	1	89	99.3	0.7	1060
4/9	$RuCl_3 \cdot 3H_2O$/ $EDTANa_2 \cdot 2H_2O$	1	86	99.5	0.5	1040

4/10	$RuCl_3 \cdot 3H_2O$/ 3,4-PyDCA	2	85	99.0	1.0	1020
4/11	$RuCl_3 \cdot 3H_2O$/ BCDS	1	84	97.4	2.6	1000
4/12	$RuCl_3 \cdot 3H_2O$/ NTPA	2	82	99.4	0.6	980
4/13	$RuCl_3 \cdot 3H_2O$/ $NTANa_3$	2	82	99.3	0.7	980
4/14	$RuCl_3 \cdot 3H_2O$/ EDTA	1	81	99.5	0.5	970
4/15	$RuCl_3 \cdot 3H_2O$/ BSPD	1	81	99.3	0.7	970
4/16	$RuCl_3 \cdot 3H_2O$/ Salen	1	79	99.5	0.5	950
4/17	$RuCl_3 \cdot 3H_2O$/ DTPPA	1	79	99.1	0.9	950
4/18	$RuCl_3 \cdot 3H_2O$/ SANa	2	78	99.4	0.6	940
4/19	$RuCl_3 \cdot 3H_2O$/ TSTPP	1	75	99.3	0.7	900
4/20	$RuCl_3 \cdot 3H_2O$/ TPPTS	2	71	99.6	0.4	850
4/21	$RuCl_3 \cdot 3H_2O$/ BPyDCA	1	55	100	-	660

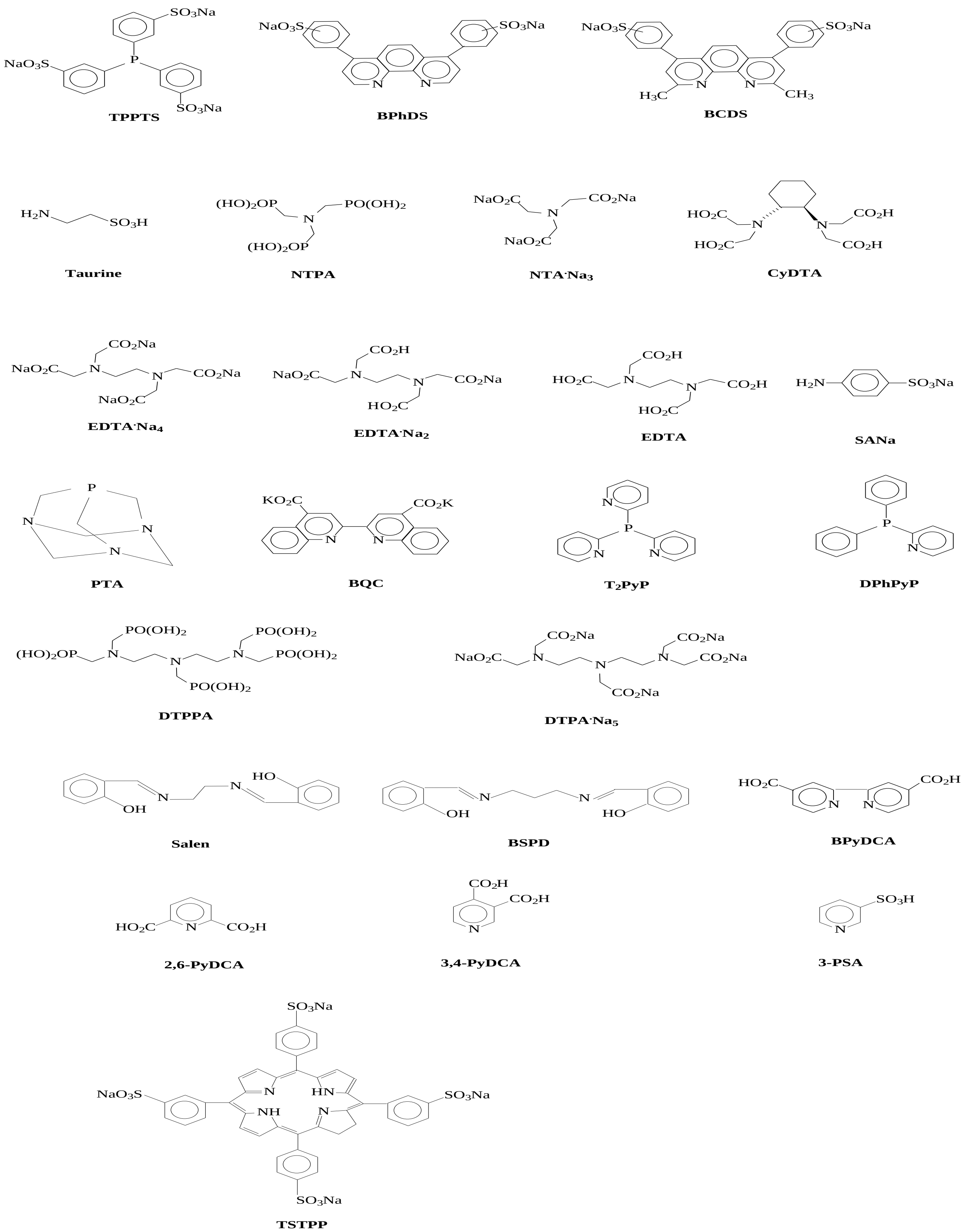
4/22	$RuCl_3 \cdot 3H_2O$/ PTA	2	50	100	-	600
4/23	$RuCl_3 \cdot 3H_2O$/ DPhPyP	2	40	99.7	0.3	475

[a] Συνθήκες αντίδρασης: T = 140^{0}C, P_{H2} = 40 bar, t = 1h, 1.31mg (0.005 mmol) $RuCl_3 \cdot 3H_2O$, 0.696 g (6 mmol) LA (μοριακός λόγος LA/Ru = 1200), 20 ml απαερωμένου και απιονισμένου νερού, [Ru] = 24 ppm, pH = 2.87 – 3.87

[b] ορίζεται ως mole της GVL και 1,4-PDO ανά mol ρουθηνίου ανά ώρα

Από αυτούς τους υποκαταστάτες οι φωσφίνες είναι το TPPTS, το T_2PyP, το PTA και το DPhPyP ενώ οι υπόλοιποι είναι αζωτούχοι.

Βλέπουμε ότι γενικότερα έχουμε πολύ καλές μετατροπές και σχεδόν ποσοτική εκλεκτικότητα ως προς το επιθυμητό προϊόν. Επίσης η δραστικότητα του καταλυτικού συστήματος είναι πολύ υψηλή με TOF’s μεταξύ 500 και 2000h^{-1}. Επίσης παρατηρούμμε ότι οι αζωτούχοι υποκαταστάτες σε συνδυασμό με το $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ είναι ιδανικοί για την υδρογόνωση του LA και συνιστούν ένα πολύ σταθερό καταλυτικό σύστημα αν λάβουμε υπόψιν ότι είχαμε ελάχιστη έως καθόλου διάσπαση. Τα καλύτερα αποτελέσματα, με την μεγαλύτερη δραστικότητα ήταν με την ταυρίνη (πείραμα 4/1) όπου η συχνότητα επανάληψης του καταλυτικού κύκλου ήταν TOF=1180h^{-1}. Γι αυτό τον λόγο θεωρήθηκε ο καλύτερος υποκαταστάτης και ήταν αυτός που επιλέχθηκε στα μετέπειτα πειράματα. Οι δομές και τα ονόματα των υποκαταστατών του πίνακα 4 φαίνονται στο σχήμα 23:



Σχήμα 23: Δομές υποκαταστατών που χρησιμοποιήθηκαν στην εκλεκτική υδρογόνωση του LA μαζί με το πρόδρομο σύστημα $RuCl_3 \cdot 3H_2O$

4.3 Επίδραση των πρόδρομων συστημάτων του ρουθηνίου στην υδρογόνωση του LA

Όπως αναφέρθηκε πριν, η ταυρίνη που είναι ένας αζωτούχος υποκαταστάτης είχε τα καλύτερα αποτελέσματα στην αντίδραση της υδρογόνωσης του LA. Είναι πλήρως υδατοδιαλυτός και συμπλέκεται με τον καταλύτη με τέτοιο τρόπο που δημιουργεί ένα σταθερό σύμπλοκο που οδηγεί σε υψηλές δραστικότητες και εκλεκτικότητες. Οπότε μελετήθηκε η επίδραση των πρόδρομων συστημάτων του ρουθηνίου τροποποιημένα με ταυρίνη στην καταλυτική δραστικότητα και εκλεκτικότητα στο παράδειγμα της υδρογόνωσης του LA. Τα πειράματα έγιναν σε συνθήκες μιας ώρας και στους 140^{0}C. Παράλληλα αυξήθηκε ο μοριακός λόγος του υποστρώματος ως προς το ρουθήνιο στο επίπεδο 2000/1. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον πίνακα 5.

Πίνακας 5: Εκλεκτική υδρογόνωση του LA με πρόδρομα συστήματα του ρουθηνίου τροποποιημένα με ταυρίνη[α]

πείραμα	Πρόδρομος καταλύτης	μετατροπή LA (mol%)	εκλεκτ. GVL (mol%)	εκλεκτ. 1,4-PDO (mol%)	TOF[b] (h^{-1})
5/1	$RuCl_3 \cdot 3H_2O$/ Taurine	100	99.9	0.1	2000
5/2[c]	$Ru(NO)(OAc)_3$/ Taurine	100	99.8	0.2	2000
5/3[c]	$Ru(NO)(NO_3)_3$/ Taurine	81	100	-	1620

5/4	$Ru(acac)_3$/ Taurine	72	100	-	1440
5/5[d]	$[Ru(NO)]_2(SO_4)_3$/ Taurine	45	99.5	0.5	890
5/6[c]	$RuO_2 \cdot H_2O$/Taurine	38	99.2	0.8	770

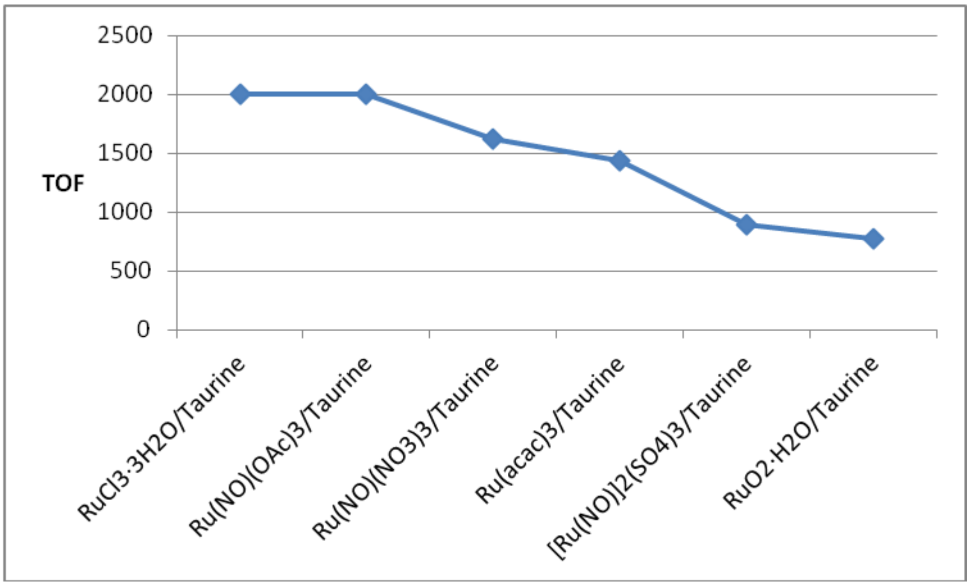
[a] Συνθήκες αντίδρασης: T = 140 °C, P_{H2} = 40bar, t = 1 h, 0.005 mmol πρόδρομου καταλύτη ρουθηνίου, 1.25 mg (0.01 mmol) ταυρίνη (μοριακός λόγος ταυρίνη/Ru = 2), 1.185g (10 mmol) LA (μοριακός λόγος LA/Ru = 2000), 20 ml απαερωμένου και απιονισμένου νερού, pH = 2.76-3.30, λίγη διάσπαση καταλύτη

[b] ορίζεται ως mole της GVL και 1,4-PDO ανά mol ρουθηνίου ανά ώρα

[c] Διάσπαση καταλύτη

[d] Προσθήκη 1.37 mg (0.0025 mmol) $[Ru(NO)]_2(SO_4)_3$ i.e. 0.005 mmol ρουθηνίου, 1.25 mg (0.01 mmol) ταυρίνη (μοριακός λόγος ταυρίνη/Ru = 2).

Το πείραμα 5/1 δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα παρουσία του πρόδρομου καταλύτη $RuCl_3 \cdot 3H_2O$/Ταυρίνη. Το πείραμα αυτό είναι όμοιο με το πείραμα 4/1 του πίνακα 4 με την διαφορά ότι τώρα έχει αυξηθεί ο μοριακός λόγος του LA ως προς το ρουθήνιο από 1200 σε 2000. Η δραστικότητα σχεδόν διπλασιάστηκε φτάνοντας τα TOF=2000h^{-1}. Επίσης ήταν ποσοτική η μετατροπή του υποστρώματος και η εκλεκτικότητα της GVL ήταν 99,9%. Το σύστημα $Ru(NO)(OAc)_3$/Taurine (πείραμα 5/2) έδωσε επίσης πολύ καλά αποτελέσματα, παρόμοια με το πείραμα 5/1. Ίδια συχνότητα επανάληψης του καταλυτικού κύκλου, ποσοτική μετατροπή του LA και εκλεκτικότητα ως προς την GVL 99,8%. Το μειονέκτημα όμως είναι ότι ήταν πολύ η διάσπαση του καταλύτη που δείχνει ότι το σύστημα $Ru(NO)(OAc)_3$/Ταυρίνη δεν είναι σταθερό. Για το σύστημα $Ru(NO)(NO_3)_3$/Ταυρίνη (πείραμα 5/3) το υπόστρωμά LA δεν είχε μετατραπεί πλήρως (81%), η εκλεκτικότητα του επιθυμητού προϊόντος ήταν ποσοτική ενώ η δραστικότητα του συστήματος μειώθηκε σε 1620h^{-1} TOF's ανά ώρα. Επίσης και εδώ ήταν πολύ η διάσπαση του καταλύτη. Με το σύστημα $Ru(acac)_3$/Ταυρίνη (πείραμα 5/4) η μετατροπή του LA ήταν ακόμα χαμηλότερη, 72%. Η εκλεκτικότητα της της GVL ήταν και εδώ ποσοτική ενώ η δραστικότητα μειώθηκε (TOF= 440h^{-1}). Με το σύστημα $[Ru(NO)]_2(SO_4)_3$/Ταυρίνη (πείραμα 5/5) ήταν πολύ χαμηλή η μετατροπή του LA σε σχέση με τα προηγούμενα πειράματα καθώς μειώθηκε σε 45%. Η εκλεκτικότητα της GVL ήταν υψηλή σε ποσοστό 99,5% ενώ η δραστικότητα μειώθηκε αρκετά σε TOF=890h^{-1}. Τέλος στο τελευταίο πείραμα της σειράς με το σύστημα $RuO_2 \cdot H_2O$/Ταυρίνη τα αποτελέσματα ήταν παρόμοια με το προηγούμενο. Η μετατροπή του LA ήταν 38%, η εκλεκτικότητα της GVL 99,2% ενώ η TOF ήταν 770h^{-1} και πολύ η διάσπαση του καταλύτη. Συγκρίνοντας λοιπόν τα πρόδρομα συστήματα του ρουθηνίου τροποποιημένα με τον αζωτούχο υποκαταστάτη ταυρίνη συμπεραίνουμε ότι το ιδανικό καταλυτικό σύστημα στην υδρογόνωση του LA είναι το $RuCl_3 \cdot 3H_2O$/Taurine. Τα αποτελέσματα της επίδρασης των πρόδρομων συστημάτων του ρουθηνίου στη δραστικότητα φαίνονται στο σχήμα 24.



Σχήμα 24: Επίδραση των πρόδρομων συστημάτων του ρουθηνίου

4.4 Επίδραση του μοριακού λόγου LA/Ru στην εκλεκτική υδρογόνωση του LA με το σύστημα $RuCl_3 \cdot 3H_2O$/Taurine

Το καταλυτικό σύστημα $RuCl_3 \cdot 3H_2O$/Taurine παρουσιάζει πολύ υψηλές δραστικότητες. Μάλιστα η δραστικότητα αυξάνεται σημαντικά όταν αυξηθεί ο μοριακός λόγος υποστρώματος/μετάλλου από 1200 σε 2000. Προκειμένου να φανεί πιο ξεκάθαρα η επίδραση του μοριακού λόγου στη δραστικότητα και εκλεκτικότητα της αντίδρασης έγινε μία σειρά πειραμάτων με το πρώτο πείραμα να ξεκινάει από τον μοριακό λόγο υποστρώματος/μετάλλου=1200 και να φτάνει μέχρι 4000. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον πίνακα 6.

Πίνακας 6: Επίδραση του μοριακού λόγου LA/Ru στην εκλεκτική υδρογόνωση του LA με το σύστημα $RuCl_3 \cdot 3H_2O$/Taurine[α]

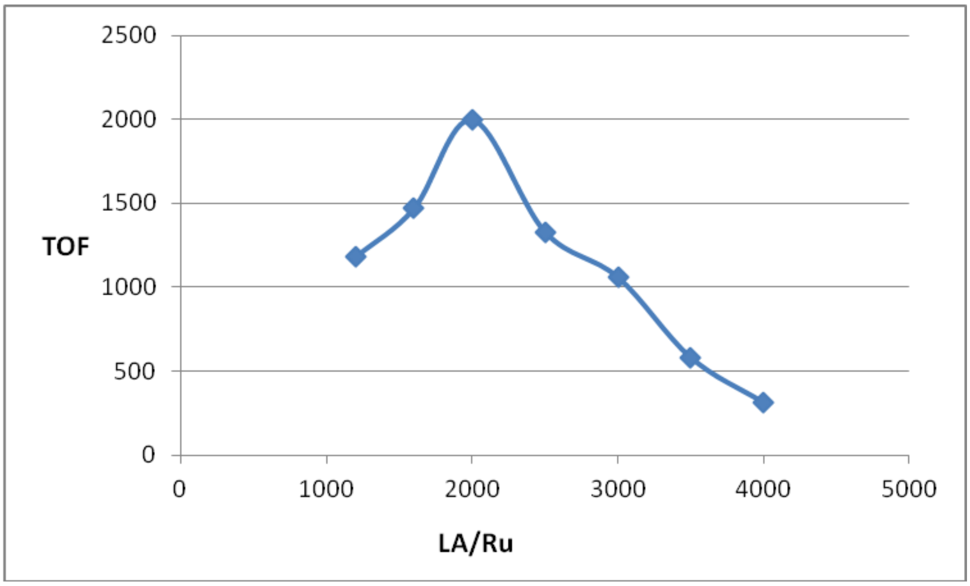
πείραμα	Πρόδρομος καταλύτης	LA/Ru Μοριακός λόγος	μετατροπή LA (mol%)	εκλεκτ. GVL (mol%)	εκλεκτ. 1,4-PDO (mol%)	TOF[b] (h^{-1})
6/1	$RuCl_3 \cdot 3H_2O$/ Taurine	1200	98.5	98.8	1.2	1180
6/2	$RuCl_3 \cdot 3H_2O$/ Taurine	1600	92	98.7	1.3	1470
6/3	$RuCl_3 \cdot 3H_2O$/ Taurine	2000	100	99.9	0.1	2000
6/4	$RuCl_3 \cdot 3H_2O$/ Taurine	2500	53	99.8	0.2	1330

6/5	$RuCl_3 \cdot 3H_2O$/ Taurine	3000	35	98	2	1060
6/6	$RuCl_3 \cdot 3H_2O$/ Taurine	3500	17	97.6	2.4	580
6/7	$RuCl_3 \cdot 3H_2O$/ Taurine	4000	8	97.4	2.6	310

[a] Συνθήκες αντίδρασης: T = 140^{0}C, P_{H2} = 40 bar, t = 1h, 1.31mg (0.005 mmol) $RuCl_3 \cdot 3H_2O$, 1.25 mg (0.01 mmol) ταυρίνη (μοριακός λόγος ταυρίνη/Ru = 2) , 20 ml απαερωμένου και απιονισμένου νερού, [Ru] = 24 ppm, pH = 2.52 – 3.11, λίγη διάσπαση καταλύτη

[b] ορίζεται ως mole της GVL και 1,4-PDO ανά mol ρουθηνίου ανά ώρα

Όταν αυξήθηκε ο μοριακός λόγος από τα 1200 στα 1600 η δραστικότητα αυξήθηκε και η συχνότητα επανάληψης του καταλυτικού κύκλου έφτασε από τα TOF=1180h^{-1} στα TOF=1470h^{-1}. Μετά ο μοριακός λόγος αυξήθηκε στα 2000 και η δραστικότητα αυξήθηκε περισσότερο (TOF=2000h^{-1}). Για μοριακό λόγο 2500 η δραστικότητα μειώθηκε σε TOF=1330h^{-1}. Όταν αυξήθηκε ο μοριακός λόγος στα 3000 η δραστικότητα μειώθηκε κι άλλο (TOF= 1060 h^{-1}) ενώ σε μοριακούς λόγους 3500 και 4000 ήταν υπερβολικά χαμηλή κι αυτός είναι ο λόγος που δεν αυξήθηκαν περαιτέρω οι μοριακοί λόγοι υποστρώματος/καταλύτη. Όσο αυξάνεται η ποσότητα του LA η μετατροπή του μειώνεται. Στους μοριακούς λόγους 3500 και 4000 η μετατροπή του LA ήταν μόνο 17% και 8% αντίστοιχα. Η αύξηση του μοριακού λόγου του υποστρώματος ως προς τον καταλύτη οδηγεί σε μείωση της δραστικότητάς του. Η επίδραση του μοριακού λόγου υπόστρώματος/ρουθηνίου στη δραστικότητα φαίνεται στο σχήμα 25:



Σχήμα 25: Επίδραση του μοριακού λόγου LA/Ru στη δραστικότητα

4.5 Επίδραση της πίεσης του υδρογόνου και της προσθήκης του νερού στην εκλεκτική υδρογόνωση του LA με το σύστημα $RuCl_3 \cdot 3H_2O$/Taurine

Αφού μελετήθηκε η επίδραση του μοριακού λόγου στην δραστικότητα και εκλεκτικότητα της αντίδρασης της υδρογόνωσης του LA στην συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση της πίεσης και μετά του νερού. Με το πρόδρομο σύστημα $RuCl_3 \cdot 3H_2O$/Taurine και για μοριακό λόγο LA/Ru=2500 έγιναν δύο πειράματα μιας ώρας στα 20 bar και στα 60 bar. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον πίνακα 7.

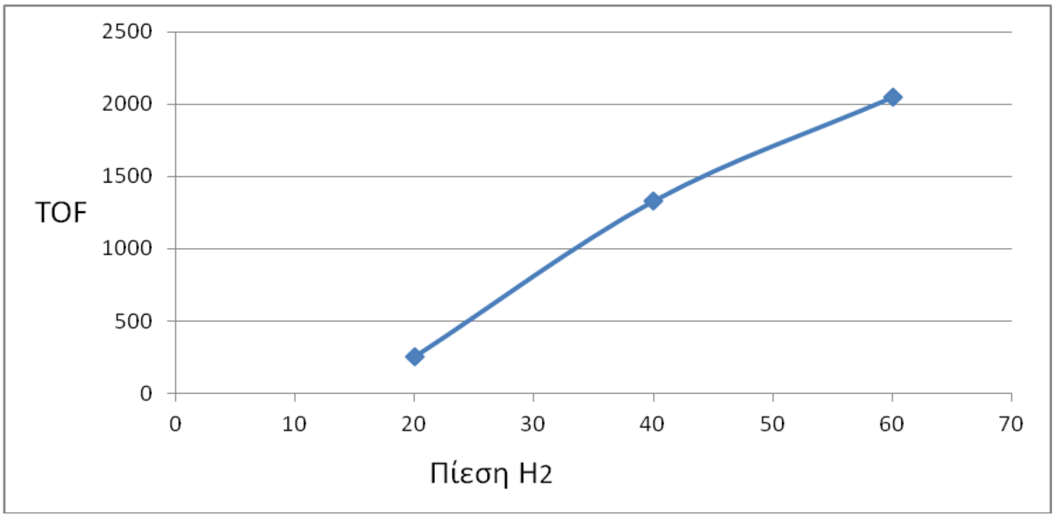
Πίνακας 7: Επίδραση της πίεσης του H_2 στην εκλεκτική υδρογόνωση του LA καταλυόμενη από το σύστημα $RuCl_3 \cdot 3H_2O$/Taurine[α]

πείραμα	Πρόδρομος καταλύτης	PH_2 (bar)	μετατροπή LA (mol%)	εκλεκτ. GVL (mol%)	εκλεκτ. 1,4-PDO (mol%)	TOF[b] (h^{-1})
7/1	$RuCl_3 \cdot 3H_2O$/ Taurine	60	82	100	-	2050
7/2	$RuCl_3 \cdot 3H_2O$/ Taurine	40	53	99.8	0.2	1330
7/3	$RuCl_3 \cdot 3H_2O$/ Taurine	20	10	97	3	250

[a] Συνθήκες αντίδρασης: T = 140^0C, t = 1h, 1.31mg (0.005 mmol) $RuCl_3 \cdot 3H_2O$, 1.25 mg (0.01 mmol) ταυρίνη (μοριακός λόγος ταυρίνη/Ru = 2), 1.480 g (12.5 mmol) LA (μοριακός λόγος LA/Ru = 2500), 20 ml απαερωμένου και απιονισμένου νερού, [Ru] = 24 ppm, pH = 2.59-3.11, λίγη διάσπαση καταλύτη

[b] ορίζεται ως mole της GVL και 1,4-PDO ανά mol ρουθηνίου ανά ώρα

Η επίδραση της πίεσης είναι σημαντική ως προς τη δραστικότητα και ως προς την ικανότητα του καταλυτικού συστήματος να υδρογονώσει το υπόστρωμα. Στα 60 bar (πείραμα 7/1) είναι πάρα πολύ υψηλή η δραστικότητα με συχνότητα επανάληψης του καταλυτικού κύκλου TOF=2050h^{-1} και 100% εκλεκτικότητα ως προς την GVL. Επίσης η μετατροπή του υποστρώματος ήταν 82%. Για πίεση 40bar (πείραμα 7/2) η δραστικότητα μειώθηκε σημαντικά (TOF=1330h^{-1}) ενώ όταν η πίεση μειώθηκε στα 20 bar (πείραμα 7/3) η δραστικότητα μειώθηκε ακόμα περισσότερο σε TOF=250h^{-1}. Η μετατροπή του υποστρώματος μειώθηκε και αυτή πάρα πολύ καθώς έφτασε στο 10% ενώ η εκλεκτικότητα ως προς την GVL ήταν και εδώ υψηλή (97%). Επίσης και στα τρία πειράματα δεν υπήρξε καθόλου διάσπαση. Είδαμε λοιπόν ότι η αντίδραση της υδρογόνωσης του LA δεν μπορεί να προχωρήσει σε χαμηλή πίεση. Η επίδραση της πίεσης του υδρογόνου στη δραστικότητα φαίνεται στο σχήμα 26.



Σχήμα 26: Επίδραση της πίεσης του υδρογόνου στη δραστικότητα

Στη συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση της προσθήκης του νερού. Έτσι έγιναν τρία πειράματα στα 10 ml, στα 20 ml και στα 40 ml. Η αντίδραση ήταν πάλι μιας ώρας, στους 140^{0}C και αυτή τη φορά επιλέχθηκε η πίεση των 60 bar όπου ήταν οι καλύτερες μετατροπές και δραστικότητα. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον πίνακα 8.

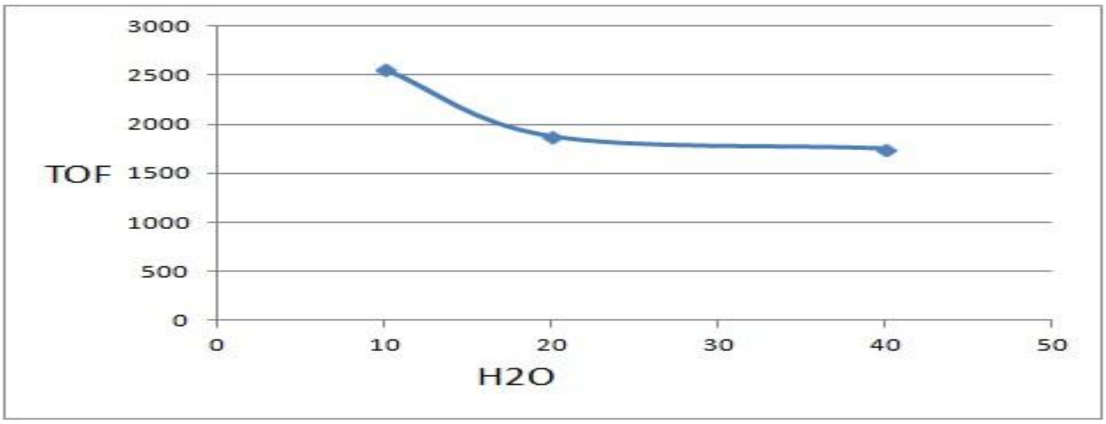
Πίνακας 8: Επίδραση του νερού στην εκλεκτική υδρογόνωση του LA καταλυόμενη από το σύστημα $RuCl_3 \cdot 3H_2O$/Taurine[α]

πείραμα	Πρόδρομος καταλύτης	νερό (ml)	μετατροπή LA (mol%)	εκλεκτ. GVL (mol%)	εκλεκτ. 1,4-PDO (mol%)	TOF[b] (h^{-1})
8/1	$RuCl_3 \cdot 3H_2O$/ Taurine	40	58.5	100	-	1755
8/2	$RuCl_3 \cdot 3H_2O$/ Taurine	20	63	100	-	1880
8/3	$RuCl_3 \cdot 3H_2O$/ Taurine	10	85	98.4	1.6	2560

[a] Συνθήκες αντίδρασης: T = 140^{0}C, P_{H2} = 60 bar, t = 1h, 1.31mg (0.005 mmol) $RuCl_3 \cdot 3H_2O$, 1.25 mg (0.01 mmol) ταυρίνη (μοριακός λόγος ταυρίνη/Ru = 2), 1.777 g (15 mmol) LA (μοριακός λόγος LA/Ru = 3000), pH = 2.88 – 3.09, λίγη διάσπαση καταλύτη

[b] ορίζεται ως mole της GVL και 1,4-PDO ανά mol ρουθηνίου ανά ώρα

Όσο μειώνεται η ποσότητα του ύδατος αυξάνεται η δραστικότητα. Έτσι στα 10 ml νερού (πείραμα 8/3) η συχνότητα επανάληψης του καταλυτικού κύκλου ήταν TOF=2560h^{-1}. Η χαμηλότερη δραστικότητα ήταν στα 40 ml (TOF=1755h^{-1}) και η μετατροπή του υποστρώματος ήταν σχετικά χαμηλή (58.5%). Στο πείραμα 8/1 η συγκέντρωση του ρουθηνίου ήταν 12ppm, στο πείραμα 8/2 ήταν [Ru]=24ppm και στο πείραμα 8/3 η συγκέντρωση του ρουθηνίου ήταν 48ppm. Η επίδραση της ποσότητας του νερού στη δραστικότητα φαίνεται στο σχήμα 27.



Σχήμα 27: Επίδραση της ποσότητας του νερού στη δραστικότητα

4.6 Επίδραση της προσθήκης αλάτων αμφίφιλων και οξέων καθώς και του pH στην εκλεκτική υδρογόνωση του LA με το σύστημα $RuCl_3 \cdot 3H_2O$/Taurine

Μετά την επίδραση της πίεσης και του νερού στην εκλεκτική υδρογόνωση του LA προς GVL μελετήσαμε την επίδραση διάφορων αλάτων. Επιλέχθηκαν για την αντίδραση της υδρογόνωσης 10 ml νερού και πίεση 60 bar λόγω της καλύτερης δραστικότητας. Επίσης η αναλογία υποστρώματος/ρουθηνίου ήταν 3000. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον πίνακα 9.

Πίνακας 9: Επίδραση αλάτων αμφίφιλων και οξέων στην εκλεκτική υδρογόνωση του LA καταλυόμενη από $RuCl_3 \cdot 3H_2O$/Taurine[α]

πείραμα	Πρόδρομος καταλύτης	άλατα	άλας/Ru μορ. λόγος	μετατρ. LA (mol%)	εκλεκτ. GVL (mol%)	εκλεκτ. 1,4-PDO (mol%)	εκλεκτ. VA (mol%)	TOF[b] (h^{-1})
9/1	$RuCl_3 \cdot H_2O$/ Taurine	-	-	85	98.4	1.6	-	2560
9/2[c]	$RuCl_3 \cdot H_2O$/ Taurine	NaI	100	1	66.6	16.7	16.7	18
9/3[c]	$RuCl_3 \cdot H_2O$/ Taurine	NaCl	100	1	92.3	7.7	-	39
9/4	$RuCl_3 . H_2O$/ Taurine	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	50	8	97.6	1.2	1.2	250
9/5[c]	$RuCl_3 \cdot H_2O$/ Taurine	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	17	12	98.4	0.8	0.8	360
9/6	$RuCl_3 \cdot H_2O$/ Taurine	$CH_3(CH_2)_4$ NBF_4	100	7	97.3	1.3	1.3	220
9/7	$RuCl_3 \cdot H_2O$/ Taurine	$NaH_2PO_4 \cdot$ H_2O	100	16.5	98.8	0.6	0.6	495

[a] Συνθήκες αντίδρασης: T =140 °C, P_{H2} = 60 bar, t = 1 h, 1.31 mg (0.005 mmol) $RuCl_3 \cdot 3H_2O$, 1.25 mg (0.01 mmol) ταυρίνη (μοριακός λόγος ταυρίνη/Ru = 2),1.741 g (15 mmol) LA (μοριακός λόγος LA/Ru = 3000), 10 ml απαερωμένου και απιονισμένου νερού, [Ru] = 24 ppm, pH = 2.22 – 3.29, πολύ διάσπαση καταλύτη

[b] ορίζεται ως mole GVL και 1,4-PDO και VA ανά mol ρουθηνίου ανά ώρα

[c] Καθόλου διάσπαση καταλύτη

Στον πίνακα περιλαμβάνεται και το πείραμα 8/3 του πίνακα 8 και είναι το πρώτο πείραμα του πίνακα 9 καθώς η προσθήκη των αλάτων έγινε στις ίδιες αναλογίες πρόδρομου συστήματος/υποκαταστάτη και καταλυτικού συστήματος/υποστρώματος. Η δραστικότητα λοιπόν του πειράματος 9/1 ήταν πολύ υψηλή με TOF=2560h^{-1}. Μετά έγινε προσθήκη του άλατος NaI που είναι το πείραμα 9/2. Η μετατροπή του υποστρώματος ήταν μόλις 1%, η εκλεκτικότητα ως προς την GVL ηταν 66,6%, ενώ ήταν περισσότερη η ποσότητα 1,4-PDO (16,7%) και VA (16,7%). Η συχνότητα επανάληψης του καταλυτικού κύκλου ήταν μόλις TOF=18h^{-1}. Στην συνέχεια έγινε προσθήκη του άλατος NaCl όπου η μετατροπή του LA ήταν ίδια με πριν. Η εκλεκτικότητα ως προς την GVL ήταν μεγαλύτερη (92,3%) ενώ το ποσοστό της 1,4-PDO ήταν 7,7% και δεν υπήρξε σχηματισμός VA. Η δραστικότητα ήταν επίσης πολύ χαμηλή (TOF=39h^{-1}). Μετά έγινε προσθήκη $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ όπου η μετατροπή του LA ήταν 8%, η εκλεκτικότητα ως προς την GVL ήταν 97,6% και σχηματίστηκαν μικρά ποσοστά 1,4-PDO και VA (1,2%). Η δραστικότητα ήταν υψηλότερη σε σχέση με τα δύο προηγούμενα άλατα (TOF=250h^{-1}). Το επόμενο πείραμα έγινε με την προσθήκη $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ με μικρή επίσης μετατροπή του υποστρώματος (12%), υψηλή εκλεκτικότητα ως προς το επιθυμητό προϊόν (98,4%), μικρά ποσοστά 1,4-PDO και VA και δραστικότητα λίγο υψηλότερη από πριν (TOF=360h^{-1}). Ακολούθησε το πείραμα με την προσθήκη του $CH_3(CH_2)_4NBF_4$ με μετατροπή του LA μόλις 7%, εκλεκτικότητα ως προς την GVL 97,3%, χαμηλές εκλεκτικότητες ως προς τα παραπροϊόντα 1,4-PDO και VA (1,3%) και TOF=220h^{-1}. Το τελευταίο πείραμα του πίνακα έγινε με το άλας $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ με μετατροπή του LA 16,5%, υψηλή εκλεκτικότητα ως προς την GVL (98,8%), εκλεκτικότητα ως προς την 1,4-PDO και το VA 0,6% και με συχνότητα επανάληψης του καταλυτικού κύκλου TOF=495h^{-1}. Η προσθήκη των αλάτων φαίνεται ότι δεν έχει θετική επίδραση στην αύξηση της δραστικότητας και δεν βοηθάει στο να προχωρήσει η αντίδραση της υδρογόνωσης καθώς η μετατροπή του υποστρώματος είναι πάρα πολύ χαμηλή, σχεδόν αδύνατη.

Μετά μελετήθηκε η επίδραση του pH κάνοντας δύο πειράματα: ένα στο pH=7 και ένα στο pH=10,63. Τα πειράματα έγιναν στις ίδιες συνθήκες και αναλογίες με πριν. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον πίνακα 10.

Πίνακας 10: Επίδραση του pH στην εκλεκτική υδρογόνωση του LA με το σύστημα $RuCl_3 \cdot 3H_2O$/Taurine[α]

πείραμα	Πρόδρομος καταλύτης	άλατα	άλας/Ru μορ. λόγος	pH	μετατρ. LA (mol%)	εκλεκτ. GVL (mol%)	εκλεκτ. 1,4-PDO (mol%)	VA (mol%)	TOF[b] (h^{-1})
10/1	$RuCl_3 \cdot H_2O$/ Taurine	$NaH_2PO_4 \cdot H_2O$	100	2.9	16.5	98.8	0.6	0.6	495
10/2[c]	$RuCl_3 \cdot H_2O$/ Taurine	$NaH_2PO_4 \cdot H_2O$	100	7.00	17	100	-	-	510
10/3[c]	$RuCl_3 \cdot H_2O$/ Taurine	-	-	10.63	23	100		-	680

[a] Συνθήκες αντίδρασης: T =140 °C, P_{H2} = 60 bar, t = 1 h, 1.31 mg (0.005 mmol) $RuCl_3 \cdot 3H_2O$, 1.25 mg (0.01 mmol) ταυρίνη (μοριακός λόγος ταυρίνη/Ru = 2), 1.741 g (15 mmol) LA (μοριακός λόγος LA/Ru = 3000), 10 ml απαερωμένου και απιονισμένου νερού, [Ru] = 24 ppm, πολύ διάσπαση καταλύτη

[b] ορίζεται ως mole της GVL ανά mol ρουθηνίου ανά ώρα

[c] Ρύθμιση του pH με 5% υδατικό διάλυμα NaOH.

Στο δεύτερο πείραμα του πίνακα εκτός από το υπόστρωμα και το καταλυτικό σύστημα $RuCl_3 \cdot 3H_2O$/Taurine προστέθηκε και το άλας $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ σε αναλογία με το ρουθήνιο 100/1. Το pH στο 7,00 ρυθημίστηκε με προσθήκη 5% υδατικού διαλύματος NaOH. Το πρώτο πείραμα του πίνακα είναι το ίδιο με το δεύτερο με την διαφορά ότι δεν έχει γίνει ρύθμιση του pH. Μετά την αντίδραση της υδρογόνωσης στο πείραμα 10/2 το pH του διαλύματος έιχε την τιμή 7,69 και έγινε όξυνση στο 2,78. Η μετατροπή του υποστρώματος ήταν 17%, δεν σχηματίστηκαν παραπροϊόντα ενώ η εκλεκτικότητα της GVL ήταν 100%. Η συχνότητα επανάληψης του καταλυτικού κύκλου ήταν $TOF=510h^{-1}$. Το πείραμα 10/3 έγινε απουσία άλατος με απλή ρύθμιση του pH στο 10,63. Μετά την αντίδραση της υδρογόνωσης το pH ήταν 10,89. Έπειτα έγινε όξυνση στο 2,93. Η μετατροπή του LA ήταν πάλι πολύ μικρή (23%) ενώ δεν σχηματίστηκαν παραπροϊόντα και η εκλεκτικότητα της GVL ήταν 100%. Η συχνότητα επανάληψης του καταλυτικού κύκλου ήταν $TOF=680h^{-1}$.

4.7 Υδρογόνωση του MESBO καταλυόμενη από άργυρο

Στην παρούσα εργασία εκτός από την υδρογόνωση του LA προς GVL μελετήθηκε και η καταλυτική υδρογόνωση του MESBO με τα πρόδρομα καταλυτικά συστήματα αργύρου $AgNO_3$ και $AgBF_4$. Οι υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν με το $AgNO_3$ είναι το EDTA $Na_4 \cdot 4H_2O$ και το EDTA $Na_2 \cdot 2H_2O$. Με το $AgBF_4$ χρησιμοποιήθηκε το EDTA $Na_2 \cdot 2H_2O$, η ταυρίνη και το TPPTS. Όλα τα πειράματα είχαν χαμηλές μετατροπές και χαμηλή δραστικότητα με συχνότητα επανάληψης του καταλυτικού κύκλου στην πλειοψηφία των πειραμάτων $TOF<10h^{-1}$. Επίσης σχηματίστηκαν σχετικά υψηλά ποσοστά trans-ισομερών (27).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η αντίδραση της υδρογόνωσης του LA καταλυόμενη από το πρόδρομο σύστημα του ρουθηνίου $RuCl_3{\cdot}3H_2O$ και τον υποκαταστάτη ταυρίνη παρέχει τα καλύτερα αποτελέσματα όσον αφορά τη δραστικότητα και την σταθερότητα του καταλύτη σε συνδυασμό με την υψηλή εκλεκτικότητά του προς το κύριο και επιθυμητό προϊόν που είναι η GVL. Υπό ήπιες συνθήκες ($T=140^0C$, $P_{H2}=40$ bar) εντός 60 min με μοριακό λόγο $RuCl_3{\cdot}3H_2O$/Taurine=2 και LA/Ru=1200 η δραστικότητα του καταλύτη είναι $TOF=1180h^{-1}$, δηλαδή κατάλληλη για βιομηχανικές εφαρμογές ενώ η μετατροπή του υποστρώματος ήταν 98,5% και η εκλεκτικότητα της GVL 98,8%. Επίσης με τις ίδιες συνθήκες και για μοριακό λόγο LA/Ru=2000 η δραστικότητα ήταν ακόμα υψηλότερη με $TOF=2000h^{-1}$, η μετατροπή του LA ήταν ποσοτική ενώ η εκλεκτικότητα της GVL έφτασε το 99,9%. Σημαντικό ήταν επίσης το γεγονός ότι για μοριακούς λόγους υποστρώματος/ρουθηνίου μέχρι και 3000 η δραστικότητα ήταν πολύ υψηλή με $TOF>1000h^{-1}$ αν λάβουμε υπόψιν ότι η υδρογόνωση αυτού του υποστρώματος είναι αρκετά δύσκολη. Επιπλέον με αύξηση της πίεσης στα 60 bar και μείωση της ποσότητας του νερού στα 10 ml σε έναν μοριακό λόγο υποστρώματος/ρουθηνίου=3000 η δραστικότητα ξεπέρασε τα $TOF=2500h^{-1}$. Καλά αποτελέσματα παρατηρήθηκαν και με τον υποκαταστάτη BPhDS σε συνθήκες $T=160^0C$, $P_{H2}=40$ bar εντός 60 min και σε μοριακούς λόγους BPhDS/Ru=1 και LA/Ru=1200. Η δραστικότητα ήταν $TOF=1200h^{-1}$, η μετατροπή του υποστρώματος ήταν 100% ενώ η εκλεκτικότητα ως προς την GVL ήταν 99,2%.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

Πίνακας 11: Πίνακας ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ελληνικών και ξενόγλωσσων όρων

Ξενόγλωσσος όρος	**Ελληνικός όρος**
Turnover frequency	Συχνότητα επανάληψης του καταλυτικού κύκλου
Turnover number	Αριθμός επανάληψης του καταλυτικού κύκλου
Hydrotreating	Υδρογονοεπεξεργασία
Hydrodesulfurization	Υδρογονοαποθείωση
Hydrodenitrogenation	Υδρογονοαπαζώτωση
Hydrodeoxygenation	Υδρογονοαποξυγόνωση
Hydrocracking	Υδρογονοδιάσπαση
Levulinic acid	Λεβουλινικό οξύ
γ-Valerolactone	γ-βαλερολακτόνη
5-hydroxymethylfurfural	5-υδροξυμεθυλοφουρφουράλη
2,5- furandicarboxylic acid	2,5-φουρανιοδικαρβοξυλικό οξύ
Valeric acid	Βαλερικό οξύ
1,4-pentanediol	1,4-πεντανοδιόλη
Gas chromatography	Αέρια χρωματογραφία

Dichloromethane	Διχλωρομεθάνιο
H-Hydroxyvaleric acid	4-Υδροξυβαλερικό οξύ
2-Methyltetrahydrofuran	2-Μεθυλοτετραϋδροφουράνιο
Carrier gas	Φέρον αέριο
Packed columns	Πληρωμένες στήλες
Capillary columns	Τριχοειδείς στήλες
Flame ionization detector	Ανιχνευτής ιοντισμού φόγας
Injector	Σημείο έγχυσης του δείγματος
Detector	Ανιχνευτής
N,N-Dimethylformamide	Διμεθυλοφορμαμίδιο
Methyl heptadecanoate	Δεκαεπτανοϊκός μεθυλεστέρας
Methyl esters of soybean oil	Μεθυλεστέρες του σογιελαίου
Methyl palmitate	Παλμιτικός μεθυλεστέρας
Methyl linoleate	Λινολεϊκός μεθυλεστέρας
Methyl oleate	Ελαϊκός μεθυλεστέρας
Methyl Stearic	Στεατικός μεθυλεστέρας
Bathophenanthrolinedisulfonic acid disodium salt	Μετά νατρίου άλας του δισουλφονικού οξέος της βαθοφαινανθρολίνης
Bathocuproinedisulfonic acid disodium salt	Μετά νατρίου άλας του δισουλφονικού οξέος της βαθοκουπροΐνης
Ethylenediaminetetraacetic acid	Αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ

Ethylenediaminetetraacetic acid tetrasodium salt	Μετα τετραναστρίου άλας του αιθυλενοδιαμινοτετραοξικού οξέος
Ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt	Μετα δινατρίου άλας του αιθυλενοδιαμινοτετραοξικού οξέος
2,6-Pyridine-dicarboxylic acid	2,6-πυριδινοδικαρβοξυλικό οξύ
3,4- Pyridine-dicarboxylic acid	3,4- πυριδινοδικαρβοξυλικό οξύ
Sulfanilic acid sodium salt	Μετα νατρίου άλας του σουλφανιλικού οξέος
3-Pyridine sulfonic acid	3-πυριδίνη σουλφονικό οξύ
N,N´-Bis(salicylidene)ethylenediamine	N,N´-δι(σαλικυλιδενιο)αιθυλενοδιαμίνη
trans-1,2-diaminocyclohexane-N,N,N´,N´-tetraacetic acid	trans-1,2-διαμινοκυκλοεξανο-N,N,N´,N´-τετραοξικό οξύ
Diethylenetriamine pentakis methylophosphonic acid	Διαιθυλενοτριαμινο πεντάκις μεθυλοφωσφονικό οξύ
2,2’ – Bipyridine – 4,4’–dicarboxylic acid	2,2-διπυριδινο-4,4-δικαρβοξυλικό οξύ
Diethylenetriamine-pentaacetic acid pentasodium salt	Μετα νατρίου άλας του διαιθυλενοτριαμινοπενταοξικού οξέος
N,N´-Bis(salicylidene)-1,3-propanediamine	N,N´-δι(σαλικυλιδενιο)-1,3-προπυλενοδιαμίνη
1,3,5 – Triaza – 7 – phosphaadamantane	1,3,5-τριαζα-7-φωσφαδαμαντάνιο
Tris(2-Pyridyl)phosphine	Τρι(2-πυριδιλο)φωσφίνη

Triphenylphosphine trisulfonate (sodium salt)	Μετά νατρίου άλας της τρισουλφονικής τριφαινυλοφωσφίνης
Meso-tetra tetrasodium salt (sulfonatophenyl) porphine	Μετά τετρανατρίου άλας της meso-τετρα(σουλφονατοφαινυλο)πορφυρίνης
N,N' – Bis(salicydene) – 1,3 – propanediamine	N,N-δι(σαλικυλιδένιο)-1,3-προπαδιαμίνη
Triphenylphosphine monosulfonate (sodium salt)	Μετά νατρίου άλας της μονοσουλφονικής τριφαινυλοφωσφίνης
Diphenyl – 2 – pyridyl – phosphine	Διφαίνυλο-(2-πυριδιλο)-φωσφίνη
Bulk chemicals	Χημικά προϊόντα μεγάλης κλίμακας παραγωγής
Fine chemicals	Χημικά προϊόντα μεσαίας κλίμακας παραγωγής υψηλής προστιθέμενης αξίας
New biomass	Νέα βιομάζα
Polystyrene-Polyethylene glycol	Πολυστυρένιο-Πολυαιθυλενογλυκόλη
Taurine	Ταυρίνη
Nitrilo-trimethylphosphonic acid	Νιτριλοτρι- μεθυλοφωσφονικό οξύ

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

Ακρωνύμια και ανάπτυξή τους

TOF	Turnover frequency
TON	Turnover Number
HDS	Hydrodesulfurization
HDN	Hydrodenitrogenation
HDO	Hydrodeoxygenation
HDM	Hydrodemetallization
GC	Gas chromatography
FID	Flame ionization detecto
MESBO	Methyl Esters of Soybean Oil
LA	Levulinic acid
GVL	γ- Valerolactone
1,4-PDO	1,4-Pentanediol
VA	Valeric acid
MP	Methyl Palmitate
ML	Methyl Linoleate
MO	Methyl Oleate
MS	Methyl Stearate

DMF	N,N-Dimethylformamide
5-HMF	5-hydroxymethylfurfural
2,5-FDCA	2,5-furandicarboxylic acid
TPPTS	Triphenylphosphine trisulfonate (sodium salt)
BPhDS	Bathophenanthrolinedisulfonic acid disodium salt
BCDS	Bathocuproinedisulfonic acid disodium salt
BQC	2,2-Biquinoline-4,4'-dicarboxylic acid dipotassium salt
BPyDCA	2,2-Bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid
EDTA	Ethylenediaminetetraacetic acid
EDTA Na_4	Ethylenediaminetetraacetic acid tetrasodium salt
EDTA $Na_2 \cdot 2H_2O$	Ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt
CyDTA	trans-1,2-diaminocyclohexane-N,N,N',N'-tetraacetic acid
DTPPA	Diethylenetriamine pentakis methylphosphonic acid
DTPA Na_5	Diethylenetriamine-pentaacetic acid pentasodium salt

NTPA	Nitrilo-trimethylphosphonic acid
$NTANa_3$	Nitrilotriacetic acid trisodium salt
2,6-PyDCA	2,6-Pyridine-dicarboxylic acid
3,4-PyDCA	3,4-Pyridine-dicarboxylic acid
SANa	Sulfanilic acid sodium salt
3-PSA	3-Pyridine sulfonic acid
DPhPyP	Diphenyl – 2 – pyridyl – phosphine
Salen	N,N'-Bis (salicylidene)ethylenediamine
PTA	1,3,5 – Triaza- 7- Phosphaadamantane
BSPD	N,N' – Bis(salicydene) – 1,3 – propanediamine
T_2PyP	Tris (2-Pyridyl)phosphine
TPPMS	Triphenylphosphine monosulfonate (sodium salt)
TSTPP	Meso – tetra(sulfonatophenyl)porphine tetrasodium salt

PS-PEG	Polystyrene- Polyethylene glycol
DCM	Dichloromethane
4-HVA	4-Hydroxyvaleric acid
2-MTHF	2-Methyltetrahydrofuran

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. Γ. Κ. Παπαδογιαννάκης, Σημειώσεις του Μαθήματος Βασικού Κορμού, ΜΚ1. Εισαγωγή στην Κατάλυση, ΠΜΣ «Κατάλυση και Εφαρμογές της», Τμήμα Χημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2015, pp. 1-275.

2. Α. Λυκουργιώτης, Χ. Κορδούλης, Κατάλυση, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2011, pp. 1-142.

3. G. Papadogianakis, R. A. Sheldon, Catalytic Conversions in Water. An Environmentally Benign Concept for Heterogenization of Homogeneous Catalysis, Catalysis, Vol. 13, 1997, pp.114-193.

4. Α. Μπουριάζος, Υδρογόνωση των Ανανεώσιμων Φυτικών Ελαίων όπως και των Αλκυλεστέρων τους καταλυόμενη από Σύμπλοκα των Στοιχείων Μετάπτωσης, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2013, pp. 1-217.

5. U. Omoruyi, S. Page, J. Hallett, P. W. Miller, Homogeneous Catalyzed Reactions of Levulinic Acid: To γ-Valerolactone and Beyond, ChemSusChem., Vol. 9, 2016, pp. 2037-2047.

6. M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels, Green Chem., Vol. 16, 2014, pp. 516-547.

7. J. G. de Vries, Catalytic Conversion of Renewable Resources into Bulk and Fine Chemicals, Chem. Rec., Vol. 16, 2016, pp. 2787-2800.

8. J. Q. Bond, A. A. Upadhye, H. Olcay, G. A. Tompsett, J. Jae, R. Xing, D. M. Alonso, D. Wang, T. Zhang, R. Kumar, A. Foster, S. M. Sen, C. T. Maravelias, R. Malina, S. R. H. Barrett, R. Lobo, C. E. Wyman, J. A. Dumesic, G. W. Huber, Production of renewable jet fuel range alkanes and commodity chemicals from integrated catalytic processing of biomass, Energy Environ. Sci., Vol. 7, 2014, pp. 1500-1523.

9. F. D. Pileidis, M. M. Titirici, Levulinic Acid Biorefineries: New Challenges for Efficient Utilization of Biomass, ChemSusChem., Vol. 9, 2016, pp. 562-582.

10. J. G. de Vries, Twenty-Five Years of Homogeneous Catalysis for the Production of Bulk and Fine Chemicals: A Personal Account, Top. Catal., Vol. 57, 2014, pp. 1306-1317.

11. B. Engendahl, R. W. Wiertz, J. Van der Spoel, Hydrogenation of levulinic acid (LA) to gamma-Valerolactone (GVL) with a ruthenium (Ru) catalyst pre-treated with hydrogen in water, WO 2016/131821 A1, (25.08.2016) to DSM IP Assets B.V.

12. F. Joo, Z. Toth, M. T. Beck, Homogeneous Hydrogenations in Aqueous Solutions Catalyzed by Transition Metal Phosphine Complexes, Inorg. Chim. Acta, Vol. 25, 1977, pp. L61-L62.

13. L. T. Mika, E. Cséfalvay, I. T. Horváth, The role of water in catalytic biomass-based technologies to produce chemicals and fuels, Catal. Today, Vol. 247, 2015, pp. 33-46.

14. C. Delhomme, L. A. Schaper, M. Z. Preße, G. R. Sieber, D. W. Botz, F. E. Kühn, Catalytic hydrogenation of levulinic acid in aqueous phase, J. Organomet. Chem., Vol. 724, 2013, pp. 297-299.

15. H. Mehdi, V. Fabos, R. Tuba, A. Bodor, L. T. Mika, I. T. Horvath, Integration of Homogeneous and Heterogeneous Catalytic Processes for a Multi-step Conversion of Biomass: From Sucrose to Levulinic Acid, *γ*-Valerolactone, 1,4-Pentanediol, 2-Methyl-tetrahydrofuran, and Alkanes, Top. Catal. , Vol. 48, 2008, pp. 49-54.

16. J. M. Tukacs, D. Kiraly, A. Stradi, G. Novodarszki, Z. Eke, G. Dibo, T. Kegl, L.T. Mika, Efficient Catalytic Hydrogenation of levulinic acid: a key step in biomass conversion, Green Chem., Vol. 14, 2012, pp. 2057-2065.

17. K. Yan, Y. Yang, J. Chai, Y. Lu, Catalytic reactions of gamma-valerolactone: A platform to fuels and value-added chemicals, Appl. Catal. B: Environ. , Vol. 179, 2015, pp. 292-304.

18. M. Chalid, A. A. Broekhuis, H. J. Heeres, Experimental and kinetic modeling studies on the biphasic hydrogenation of levulinic acid to

γ-valerolactone using a homogeneous water-soluble Ru–(TPPTS) catalyst, J. Mol. Catal. A: Chem., Vol. 341, 2011, pp. 14-21.

19. A. W. Heinen, G. Papadogianakis, R. A. Sheldon, J. A. Peters, H.Van Bekkum, Factors effecting the hydrogenation of fructose with a water soluble Ru-TPPTS complex. A comparison between homogeneous and heterogeneous catalysis, J. Mol. Catal. A: Chem., Vol. 142, 1999, pp.17-26.

20. F. H. Mahfud, S. Bussemaker, B. J. Kooi, G. H. Ten Brink, H. J. Heeres, The application of water-soluble ruthenium catalysis for the hydrogenation of the dichloromethane soluble fraction of fast pyrolysis oil and related model compounds in a two phase aqueous organic system, J. Mol. Catal. A: Chem., Vol. 277, 2007, pp.127-136.

21. F. Joo, J. Kovacks, A. C. Benyei, A. Katho, Solution pH: A selectivity switch in aqueous Organometallic catalysis-Hydrogenation of unsaturated aldehydes catalyzed by sulfonatophenylphosphane-Ru complexes, Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 37, 1998, pp.969-970.

22. J. Deng, Y. Wang, T. Pan, Q. Xu, Q. X. Guo, Y. Fu, Conversion of Carbohydrate Biomass to γ-Valerolactone by using Water-Soluble and Reusable Iridium Complexes in Acidic Aqueous Media, ChemSusChem., Vol. 6, 2013, pp. 1163-1167.

23. F. M. A. Geilen, B. Engendahl, A. Harwardt, W. Marquardt, J. Klankermayer, W. Leitner, Selective and Flexible Transformation of Biomass-Derived Platform Chemicals by a Multifunctional Catalytic System, Angew. Chem. Int. Ed.,Vol. 49, 2010, pp. 5510-5514.

24. J. P. Lange, R. Price, P. M. Ayoub, J. Louis, L. Petrus, L. Clarke, H. Gosselink, Valeric Biofuels: A Platform of Cellulosic Transportation Fuels; Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 49, 2010, pp. 4479-4483.

25. K. Kon, W. Onodera, K. Shimizu, Selective hydrogenation of levulinic acid to valeric acid and valeric biofuels by a Pt/HMFI catalyst, Catal. Sci. Technol., Vol. 4, 2014, pp. 3227-3234.

26. D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, Μ. Ι. Καραγιάννης, Κ. Η. Ευσταθίου, Ν. Χανιωτάκης, Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης, 2005, pp. 1-984.

27. Π. Στάθης, Εκλεκτική Υδρογόνωση των Ανανεώσιμων Μεθυλεστέρων του Λινελαίου Καταλυόμενη από Συστήματα του Λευκοχρύσου Τροποποιημένα με το μετά Νατρίου Άλας της Τρισουλφονικής Τριφαινυλοφωσφίνης σε Υδατικό Περιβάλλον, Ερευνητική Εργασία Διπλώματος Ειδίκευσης, Τμήμα Χημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2014, pp. 1-84.