



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΣΤΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ»**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Καταλυτική Υδρογόνωση Ανανεώσιμου Λεβουλινικού
Οξέος και Φουρφουράλης με Νανοσωματίδια
Λευκοχρύσου σε Υδατικό Περιβάλλον**

**ΦΑΚΑΣ ΧΡΗΣΤΟΣ
ΧΗΜΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ**

ΑΘΗΝΑ

ΙΟΥΝΙΟΣ 2021

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Καταλυτική Υδρογόνωση Ανανεώσιμου Λεβουλινικού Οξέος και
Φουρφουράλης με Νανοσωματίδια Λευκοχρύσου σε Υδατικό Περιβάλλον

ΦΑΚΑΣ ΧΡΗΣΤΟΣ

A.M.: 181602

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

Γεώργιος Παπαδογιαννάκης, Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Νικόλαος Ψαρουδάκης, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

Μαρίνος Πιτσικάλης, Καθηγητής ΕΚΠΑ

Γεώργιος Παπαδογιαννάκης, Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 23/06/2021

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σε αυτήν τη διατριβή μελετούμε την εκλεκτική υδρογόνωση του ανανεώσιμου λεβουλινικού οξέος (Levulinic Acid, LA) προς γ-βαλερολακτόνη (γ-Valerolactone, GVL) καταλυόμενη από νανοσωματίδια του λευκοχρύσου τροποποιημένα με τον αζωτούχο σταθεροποιητή πολυ-4-βινυλοπυριδίνη (poly-4-vinylpyridine, P4VP) σε υδατικό περιβάλλον.

Ο πρόδρομος καταλύτης $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ τροποποιημένος με P4VP ($M_w=60000$) στο μοριακό λόγο P4VP/Pt = 10, σε θερμοκρασία 140°C, πίεση διϋδρογόνου 50 bar, μοριακό λόγο LA/Pt = 6000 με προσθήκη 20 mL υδατικού διαλύτη με χαμηλή συγκέντρωση λευκοχρύσου 41 ppm, σε pH = 2,48 και χρόνο αντίδρασης 15 λεπτά παρουσίασε την υψηλότερη καταλυτική δραστηριότητα, TOF = 8290 h⁻¹ με πολύ υψηλή εκλεκτικότητα σε GVL ίση με 99,7 mol% και χαμηλές εκλεκτικότητες 1,4-πεντανοδιόλης (1,4-pentanediol, 1,4-PDO) και βαλερικού οξέος (Valeric Acid, VA) 0,2 mol% και 0,1 mol% αντίστοιχα. Πειράματα ανάκτησης έδειξαν ότι το καταλυτικό σύστημα Pt/P4VP ($M_w=60000$) είναι ανακτήσιμο και ανακυκλώσιμο παρουσιάζοντας υψηλή σταθερότητα σε θερμοκρασία αντίδρασης της τάξεως των 130°C.

Τα πρώτα πειράματα υδρογόνωσης της ανανεώσιμης φουρφουράλης σε υδατικό περιβάλλον καταλυόμενη από το πρόδρομο σύστημα $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{P4VP}$ ($M_w=60000$), έδειξαν ότι σε pH = 2,34 σχηματίζεται ένα ευρύ φάσμα προϊόντων με κυρίαρχα συστατικά την 1-πεντανόλη, την κυκλοπεντανόνη και την κυκλοπεντανόλη ενώ στο pH = 7,0 αυξάνεται θεαματικά η εκλεκτικότητα της αντίδρασης με σχηματισμό φουρφουρόλης.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Υδρογόνωση λεβουλινικού οξέος προς γ-βαλερολακτόνη και φουρφουράλης προς ευρύ φάσμα προϊόντων.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΔΙΑ: Υδρογόνωση, λεβουλινικό οξύ, φουρφουράλη, νανοσωματίδια λευκοχρύσου, υδατικό περιβάλλον.

ABSTRACT

In this thesis we study the selective hydrogenation of renewable levulinic acid (LA) into γ -valerolactone (GVL) catalyzed by water-dispersible platinum nanoparticles employing the nitrogen-containing stabilizer poly-4-vinylpyridine (P4VP) in aqueous media.

The catalyst precursor $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ modified with P4VP ($M_w=60000$) at a molar ratio of P4VP/Pt=10, reaction temperature of 140°C, dihydrogen pressure of 50 bar, molar ratio of LA/Pt = 6000, with addition of 20 mL aqueous solvent, at a low platinum concentration of 41 ppm, a pH value of 2.48 and reaction time of 15 minutes exhibited the highest catalytic activity namely of TOF= 8290 h^{-1} with essentially quantitative selectivity towards GVL of 99.7 mol% with very low selectivity both to 1,4-pentanediol and valeric acid (Valeric Acid, VA) of 0.2 mol% and 0.1 mol%, respectively. Recycling experiments showed that the catalytic system Pt/P4VP ($M_w=60000$) is recoverable and recyclable with high stability even at a reaction temperature of 130°C.

The first-hand experiments of the aqueous-phase catalytic hydrogenation of renewable furfural carried out with $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /P4VP ($M_w=60000$) catalyst precursors disclosed a wide range of main products *inter alia* 1-pentanol, cyclopentanone and cyclopentanol at a pH value 2.34. In sharp contrast, at pH= 7.0 the selectivity of the hydrogenation reaction enormously increased to afford mainly furfuryl alcohol.

SUBJECT AREA: Hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone and of furfural into a broad spectrum of products.

KEYWORDS: Hydrogenation, levulinic acid, furfural, platinum nanoparticles, aqueous solvent.

Στην οικογένειά μου.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

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

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

| | |
|---|-----------|
| ΠΡΟΛΟΓΟΣ | 20 |
| 1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ | 21 |
| 2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ | 23 |
| 2.1 Γενικά για την κατάλυση..... | 23 |
| 2.2 Πράσινη Χημεία και Βιώσιμη Χημεία | 25 |
| 2.3 Είδη Κατάλυσης..... | 27 |
| 2.3.1 Σύγκριση ομογενούς και ετερογενούς κατάλυσης | 28 |
| 2.3.2 Βιοκατάλυση | 29 |
| 2.3.3 Νανοκατάλυση | 31 |
| 2.3.4 Φωτοκατάλυση..... | 33 |
| 2.3.5 Μικκυλιακή Κατάλυση..... | 36 |
| 2.4 Καταλυτική Δραστικότητα | 37 |
| 2.5 Νανοςωματίδια..... | 39 |
| 2.5.1 Τα νανοςωματίδια ως καταλύτες | 40 |
| 2.5.2 Διμεταλλικά συστήματα νανοςωματιδίων | 44 |
| 2.5.3 Μέγεθος, μορφολογία και χαρακτηριστικά νανοςωματιδίων | 45 |
| 2.6 Ανανεώσιμη Βιομάζα | 47 |
| 2.6.1 Λεβουλινικό Οξύ..... | 49 |
| 2.6.2 Φουρφουράλη | 51 |
| 2.6.3 γ-Βαλερολακτόνη | 52 |
| 2.6.4 Βιοδιυλιστήρια | 53 |
| 2.7 Υδρογόνωση | 56 |
| 2.7.1 Υδρογόνωση ολεφινών | 56 |
| 2.7.2 Υδρογόνωση λιπαρών οξέων προς λιπαρές αλκοόλες..... | 58 |

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 2.7.3 | Υδρογονοεπεξεργασία ανανεώσιμων φυτικών ελαίων για την παραγωγή βιοντίζελ 2 ^{ης} γενιάς..... | 60 |
| 2.7.4 | Υδρογόνωση Λεβουλινικού Οξέος..... | 61 |
| 2.7.4.1 | Υδρογόνωση λεβουλινικού οξέος καταλυόμενη από σύμπλοκα και νανοσωματίδια λευκοχρύσου σε υδατικό περιβάλλον..... | 62 |
| 2.7.4.2 | Υδρογόνωση λεβουλινικού οξέος καταλυόμενη από σύμπλοκα και νανοσωματίδια ρουθηνίου σε υδατικό περιβάλλον..... | 68 |
| 2.7.4.3 | Υδρογόνωση λεβουλινικού οξέος καταλυόμενη από νικέλιο σε ζεολίθους..... | 74 |
| 2.7.4.4 | Υδρογόνωση λεβουλινικού οξέος καταλυόμενη από διμεταλλικά συστήματα σε υδατικό περιβάλλον..... | 74 |
| 2.7.5 | Υδρογόνωση Φουρφουράλης..... | 75 |
| 2.8 | Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM) | 80 |
| 3. | ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ..... | 83 |
| 3.1 | Αντιδραστήρια | 83 |
| 3.2 | Αντιδραστήρας..... | 83 |
| 3.3 | Παρασκευή απαερωμένου υδατικού διαλύτη | 85 |
| 3.4 | Πειραματική διαδικασία υδρογόνωσης | 86 |
| 3.4.1 | Υδρογόνωση λεβουλινικού οξέος | 86 |
| 3.4.2 | Υδρογόνωση φουρφουράλης | 88 |
| 3.5 | Αέρια Χρωματογραφία..... | 89 |
| 3.5.1 | Ταυτοποίηση χημικών ενώσεων και υπολογισμός συντελεστών απόκρισης (Response factor, R _f)..... | 92 |
| 3.5.2 | Ανάλυση αέριων χρωματογραφημάτων..... | 94 |
| 3.5.3 | Ανάλυση αέριων χρωματογραφημάτων λεβουλινικού οξέος, γ-βαλερολακτόνης, 1,4-πεντανοδιόλης και βαλερικού οξέος..... | 95 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 3.5.4 | Ανάλυση αέριων χρωματογραφημάτων της φουρφουράλης και των προϊόντων της υδρογόνωσης της | 99 |
| 3.6 | Σύνθεση και ανάλυση καταλυτικών νανοσωματιδίων λευκοχρύσου τροποποιημένα με P4VP σε υδατικό περιβάλλον | 105 |
| 4. | ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ | 107 |
| 4.1 | Εκλεκτική υδρογόνωση του λεβουλινικού οξέος καταλυόμενη από νανοσωματίδια του λευκοχρύσου τροποποιημένα με P4VP σε υδατικό περιβάλλον | 107 |
| 4.1.1 | Επίδραση του χρόνου αντίδρασης | 108 |
| 4.1.2 | Επίδραση του μοριακού λόγου υποστρώματος/πρόδρομου καταλυτικού συστήματος | 111 |
| 4.1.3 | Επίδραση της θερμοκρασίας | 114 |
| 4.1.4 | Επίδραση της πίεσης | 116 |
| 4.1.5 | Επίδραση της προσθήκης υδατικού διαλύτη | 118 |
| 4.1.6 | Επίδραση της προσθήκης $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 120 |
| 4.1.7 | Επίδραση του pH | 123 |
| 4.1.8 | Ανάκτηση και ανακύκλωση του καταλυτικού συστήματος Pt/P4VP | 125 |
| 4.1.9 | Ταυτοποίηση των νανοσωματιδίων του λευκοχρύσου σταθεροποιημένα με P4VP με τη μέθοδο TEM | 126 |
| 4.2 | Μελέτη και ανάλυση πειραμάτων υδρογόνωσης φουρφουράλης (FAL) σε υδατικό περιβάλλον με νανοσωματίδια λευκοχρύσου | 128 |
| 4.2.1 | Επίδραση του χρόνου αντίδρασης | 128 |
| 4.2.2 | Επίδραση του μοριακού λόγου υποστρώματος/πρόδρομου καταλυτικού συστήματος | 129 |
| 4.2.3 | Επίδραση της ρύθμισης του pH του καταλυτικού συστήματος | 129 |

| | |
|--|------------|
| 4.2.4 Επίδραση του μοριακού λόγου υποστρώματος/πρόδρομου καταλυτικού συστήματος με παράλληλη ρύθμιση του pH του καταλυτικού συστήματος | 131 |
| 5. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ..... | 132 |
| ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ..... | 134 |
| ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ..... | 138 |
| ΑΝΑΦΟΡΕΣ | 141 |

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

| | |
|--|----|
| Σχήμα 1: Ενεργειακό διάγραμμα μίας αντίδρασης με ή χωρίς την παρουσία ενός καταλυτικού συστήματος..... | 24 |
| Σχήμα 2: Σχηματική αναπαράσταση ενός απλού καταλυτικού κύκλου. | 25 |
| Σχήμα 3. Διάγραμμα χάσματος ζώνης αγωγών, ημιαγωγών και μονωτών. | 35 |
| Σχήμα 4. Δομή μικκυλίου. | 37 |
| Σχήμα 5. Γραφική Απεικόνιση της εξίσωσης του Arrhenius..... | 38 |
| Σχήμα 6. Αντίδραση McMurry..... | 42 |
| Σχήμα 7. Αντίδραση υδροφορμυλίωσης προπενίου από FeNPs προς την παραγωγή 2-προπυλο-1,3-διοξολάνη και 2-ισοπροπυλο-1,3-διοξολάνη | 42 |
| Σχήμα 8. Αντίδραση υδρογόνωσης της κινναμαλδεΐδης καταλυόμενη από RuNPs..... | 43 |
| Σχήμα 9. Αντίδραση σύζευξης Heck..... | 44 |
| Σχήμα 10. Αντίδραση σύζευξης Suzuki..... | 44 |
| Σχήμα 11. Διαγραμματική απεικόνιση της μεταβολής της καταλυτικής δραστηριότητας των RuNPs με τη μεταβολή της διαμέτρου τους στην αντίδραση Fischer-Tropsch..... | 46 |
| Σχήμα 12. Διεργασίες μετατροπής της βιομάζας σε καύσιμα και πρόσθετα καυσίμων. [31]..... | 50 |
| Σχήμα 13. Υδρογόνωση λεβουλινικού οξέος προς γ-βαλερολακτόνη..... | 52 |
| Σχήμα 14. Διαγραμματική απεικόνιση των τύπων των βιοδιυλιστηρίων που θα αναπτυχθούν έως το 2030..... | 55 |
| Σχήμα 15. Καταλυτικός κύκλος της υδρογόνωσης ολεφινών παρουσία του καταλύτη $RhCl(PPh_3)_3$ σύμφωνα με το μηχανισμό Halpern. □ : κενή θέση στη σφαίρα σύνταξης. | 58 |
| Σχήμα 16. Αντίδραση μετεστεροποίησης φυτικών ελαίων..... | 59 |

| | |
|---|-----|
| Σχήμα 17. Υδρογονόλυση μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου προς λιπαρές αλκοόλες. | 59 |
| Σχήμα 18. Προτεινόμενος μηχανισμός σύνθεσης του βαλερικού οξέος από το λεβουλινικό οξύ παρουσία Pt/HMFI. | 63 |
| Σχήμα 19.Υδρογόνωση λεβουλινικού οξέος προς MTHF, 1,4-PDO, GVL, 2-POL και 1-POL. | 64 |
| Σχήμα 20. Οι δομές των υδατοδιαλυτών αζωτούχων και φωσφινούχων υποκαταστατών. | 66 |
| Σχήμα 21. Αντίδραση υδρογόνωσης φουρφουράλης προς φουρφουρόλη από το καταλυτικό σύστημα Pt/NC-BS-500. | 77 |
| Σχήμα 22. Προτεινόμενος μηχανισμός της υδρογόνωσης της φουρφουράλης προς κυκλοπεντανόνη, κυκλοπεντανόλη και υδροξυκυκλοπεντενόνη από το καταλυτικό σύστημα Pt/NC-BS-800. | 77 |
| Σχήμα 23. Διάγραμμα οργάνων ενός αέριου χρωματογράφου. | 90 |
| Σχήμα 24. Υδρογόνωση LA προς GVL, 1,4-PDO και VA. | 107 |
| Σχήμα 25. Η δομή του σταθεροποιητή πολύ-4-βινυλοπυριδίνη (P4VP). | 108 |
| Σχήμα 26. Γραφική αναπαράσταση της δραστηριότητας ως προς τον χρόνο. | 110 |
| Σχήμα 27. Γραφική αναπαράσταση της μετατροπής ως προς τον χρόνο. | 110 |
| Σχήμα 28. Γραφική αναπαράσταση της δραστηριότητας ως προς τον μοριακό λόγο υποστρώματος/πρόδρομου καταλυτικού συστήματος. | 113 |
| Σχήμα 29. Γραφική αναπαράσταση της μετατροπής ως προς τον μοριακό λόγο υποστρώματος/πρόδρομου καταλυτικού συστήματος. | 113 |
| Σχήμα 30. Γραφική αναπαράσταση της δραστηριότητας ως προς την θερμοκρασία. | 115 |
| Σχήμα 31. Γραφική αναπαράσταση της μετατροπής ως προς την θερμοκρασία. | 116 |
| Σχήμα 32. Γραφική αναπαράσταση της δραστηριότητας ως προς την πίεση. | 117 |

| | |
|--|-----|
| Σχήμα 33. Γραφική αναπαράσταση της μετατροπής ως προς την πίεση. ... | 118 |
| Σχήμα 34. Γραφική αναπαράσταση της δραστικότητας ως την προσθήκη του νερού..... | 120 |
| Σχήμα 35. Γραφική αναπαράσταση της μετατροπής ως προς την ποσότητα ύδατος..... | 120 |
| Σχήμα 36. Γραφική αναπαράσταση της δραστικότητας ως προς το μοριακό λόγο $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Pt}$ | 122 |
| Σχήμα 37. Γραφική αναπαράσταση της μετατροπής ως προς το μοριακό λόγο $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Pt}$ | 122 |
| Σχήμα 38. Γραφική αναπαράσταση της δραστικότητας ως προς το pH. | 124 |
| Σχήμα 39. Γραφική αναπαράσταση της μετατροπής ως προς το pH. | 125 |
| Σχήμα 40. Προϊόντα υδρογόνωσης φουρφουράλης..... | 128 |

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

| | |
|---|-----|
| Εικόνα 1. Απεικόνιση της λιγνίνης, της ημικυτταρίνης και της κυτταρίνης..... | 49 |
| Εικόνα 2. Απεικόνιση της αξιοποίησης της βιομάζας μέσω των βιοδιυλιστηρίων. | 53 |
| Εικόνα 3. Διάφοροι τύποι μικροσκοπίων TEM. Αριστερά: JEM 1.25 MeV HVEM. Δεξιά: Zeiss HRTEM..... | 82 |
| Εικόνα 4. Αυτόκλειστος Αντιδραστήρας της Autoclave Engineers..... | 84 |
| Εικόνα 5. Πύργος ελέγχου του αντιδραστήρα. | 84 |
| Εικόνα 6. Μεταλλικό δοχείο του αντιδραστήρα..... | 85 |
| Εικόνα 7. Διάταξη παρασκευής απαερωμένου υδατικού διαλύτη. | 85 |
| Εικόνα 8. Αέριος Χρωματογράφος, Shimatzu GC-14B. | 92 |
| Εικόνα 9. Αέριο χρωματογράφημα του υποστρώματος LA. | 96 |
| Εικόνα 10. Αέριο χρωματογράφημα του GVL. | 97 |
| Εικόνα 11. Αέριο χρωματογράφημα του VA..... | 97 |
| Εικόνα 12. Αέριο χρωματογράφημα του 1,4-PDO..... | 98 |
| Εικόνα 13. Αέριο χρωματογράφημα τυπικού μείγματος της υδρογόνωσης του LA..... | 98 |
| Εικόνα 14. Αέριο χρωματογράφημα της φουρφουρόλης..... | 100 |
| Εικόνα 15. Αέριο χρωματογράφημα της φουρφουράλης..... | 100 |
| Εικόνα 16. Αέριο χρωματογράφημα των προϊόντων της υδρογόνωσης της φουρφουράλης σε όξινο περιβάλλον (pH=2,34)..... | 104 |
| Εικόνα 17. Αέριο χρωματογράφημα των προϊόντων της υδρογόνωσης της φουρφουράλης σε ουδέτερο περιβάλλον (pH=7,0). | 105 |
| Εικόνα 18. Ανάλυση TEM: Μορφολογία των καταλυτικών νανοσωματιδίων του λευκοχρύσου. | 127 |
| Εικόνα 19. Ανάλυση TEM: Πλήθος και μέση διάμετρος των νανοσωματιδίων του λευκοχρύσου..... | 127 |

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

| | |
|--|-----|
| Πίνακας 1. Πίνακας συντελεστών απόκρισης των προϊόντων υδρογόνωσης της φουρφουράλης που βασίζονται στο 1,4-διοξάνιο. | 101 |
| Πίνακας 2. Πίνακας θραυσμάτων μορίων των προϊόντων υδρογόνωσης της φουρφουράλης. | 103 |
| Πίνακας 3. Επίδραση του χρόνου αντίδρασης στην εκλεκτική υδρογόνωση του LA καταλυόμενη από $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{P4VP}$ ($M_w=60000$) σε υδατικό περιβάλλον ^α | 108 |
| Πίνακας 4. Επίδραση του μοριακού λόγου υποστρώματος/πρόδρομου καταλυτικού συστήματος στην εκλεκτική υδρογόνωση του LA καταλυόμενη από $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{P4VP}$ ($M_w=60000$) σε υδατικό περιβάλλον ^α | 111 |
| Πίνακας 5. Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτική υδρογόνωση του LA καταλυόμενη από $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{P4VP}$ ($M_w=60000$) σε υδατικό περιβάλλον ^α | 114 |
| Πίνακας 6. Επίδραση της πίεσης στην εκλεκτική υδρογόνωση του LA καταλυόμενη από $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{P4VP}$ ($M_w=60000$) σε υδατικό περιβάλλον ^α | 116 |
| Πίνακας 7. Επίδραση της προσθήκης του υδατικού διαλύτη στην εκλεκτική υδρογόνωση του LA καταλυόμενη από $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{P4VP}$ ($M_w=60000$) σε υδατικό περιβάλλον ^α | 118 |
| Πίνακας 8. Επίδραση της προσθήκης $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ στην εκλεκτική υδρογόνωση του LA καταλυόμενη από $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{P4VP}$ ($M_w=60000$) σε υδατικό περιβάλλον ^α | 121 |
| Πίνακας 9. Επίδραση του pH στην εκλεκτική υδρογόνωση του LA καταλυόμενη από $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{P4VP}$ ($M_w=60000$) σε υδατικό περιβάλλον ^α | 123 |
| Πίνακας 10. Ανάκτηση και ανακύκλωση του καταλύτη Pt/P4VP ^α | 125 |

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η εκπόνηση του πειραματικού μέρους αυτής της εργασίας πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας, στο Τμήμα Χημείας της Σχολής Θετικών Επιστημών του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών. Για τη διεκπεραίωση της πειραματικής μου εργασίας στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών «Κατάλυση και Εφαρμογές της στη Βιομηχανία», θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου, Γεώργιο Παπαδογιαννάκη, Καθηγητή του Τμήματος Χημείας, καθώς και όλους τους διδάσκοντες και τους συμφοιτητές που συμμετείχαν σε αυτό το Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα, για τις γνώσεις που αποκτήσαμε και την εξαιρετική συνεργασία που είχαμε.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η μετάβαση από πόρους που βασίζονται σε ορυκτές πρώτες ύλες όπως είναι το αργό πετρέλαιο σε ανανεώσιμες και εναλλακτικές πηγές ενέργειας αποτελεί μία από τις μεγαλύτερες προκλήσεις της βιομηχανίας, προκειμένου να καταφέρει να ανταποκριθεί στις απαιτήσεις και τις ανάγκες του ταχέως αυξανόμενου παγκόσμιου πληθυσμού και της παγκόσμιας οικονομίας ενώ παράλληλα να επιτευχθεί και ο στόχος της βιώσιμης βιομηχανικής ανάπτυξης. Επιπλέον, οι συνέπειες που έχουν οι εκπομπές του διοξειδίου του άνθρακα στην κλιματική αλλαγή καθώς και οι ανησυχίες σχετικά με την ενεργειακή ασφάλεια και την απρόβλεπτη τιμολόγηση του πετρελαίου, καθιστούν ακόμα πιο επιτακτική την ανάγκη της ελάττωσης της εξάρτησης αρχικά και τελικά την αποδέσμευση της κοινωνίας από τα ορυκτά καύσιμα. Η λύση σε όλες αυτές τις προκλήσεις και τις ανάγκες της βιομηχανίας και της κοινωνίας είναι η βιομάζα. Η βιομάζα είναι η πιο άφθονη και διαθέσιμη ανανεώσιμη πηγή άνθρακα στη φύση, παρέχοντας μια λύση χαμηλού κόστους για την παραγωγή καυσίμων «μηδενικού» φορτίου άνθρακα και το μοναδικό τρόπο για την παραγωγή σημαντικών και πολύτιμων χημικών προϊόντων και υλικών μη πετρελαϊκής προέλευσης εξολοκλήρου. Όλο το εύρος αυτών των προϊόντων μπορεί να παρασκευαστεί σε χώρους οι οποίοι ονομάζονται βιοδιυλιστήρια, δηλαδή διυλιστήρια εξειδικευμένα στις διεργασίες επεξεργασίας και τροποποίησης της βιομάζας αυξάνοντας ακόμα περισσότερο την οικονομική βιωσιμότητα αυτών των διεργασιών. Το μέρος της βιομάζας που προσφέρει τις μεγαλύτερες δυνατότητες για βιώσιμη παραγωγή καυσίμων και χημικών προϊόντων είναι η λιγνοκυτταρινική βιομάζα.

Μία από τις χημικές ουσίες πλατφόρμας λιγνοκυτταρινικής προέλευσης είναι το λεβουλινικό οξύ (Levulinic Acid, LA). Το λεβουλινικό οξύ θεωρήθηκε ως μία από τις πιο ελπιδοφόρες ενώσεις στην πρόκληση της ανεξαρτητοποίησης της κοινωνίας από τα ορυκτά καύσιμα. Το λεβουλινικό οξύ μπορεί να παρασκευαστεί από δύο διαφορετικές πορείες εκ των οποίων η μία περιλαμβάνει ως πρώτη ύλη την κυτταρίνη ενώ η άλλη την ημικυτταρίνη κάτι το

οποίο είναι πολύ σημαντικό, αλλά ακόμα σημαντικότερο είναι το γεγονός ότι μέσω της υδρογόνωσης του μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για τη σύνθεση της γ-βαλερολακτόνης (g-Valerolactone, GVL) . Η γ-βαλερολακτόνη είναι μία ανανεώσιμη και ευέλικτη χημική ένωση πλατφόρμας για την οποία το ενδιαφέρον της χημικής βιομηχανίας έχει αυξηθεί αρκετά λόγω της εφαρμογής της ως πρόδρομη ένωση για την παραγωγή υγρών καυσίμων προηγμένης τεχνολογίας, χημικών προϊόντων υψηλής αξίας, ως πράσινος διαλύτης για την επεξεργασία βιομάζας, καθώς και ως εγκεκριμένο πρόσθετο καυσίμου.

Από την άλλη πλευρά μία ακόμα χημική ένωση πλατφόρμας μεγάλου ενδιαφέροντος είναι η φουρφουράλη (Furfural, FAL). Η φουρφουράλη μπορεί να παραχθεί από την ημικυτταρίνη και η υδρογόνωσή της FAL προς φουρφουρόλη αποτελεί ενδιάμεσο της πορείας παραγωγής του λεβουλινικού οξέος.

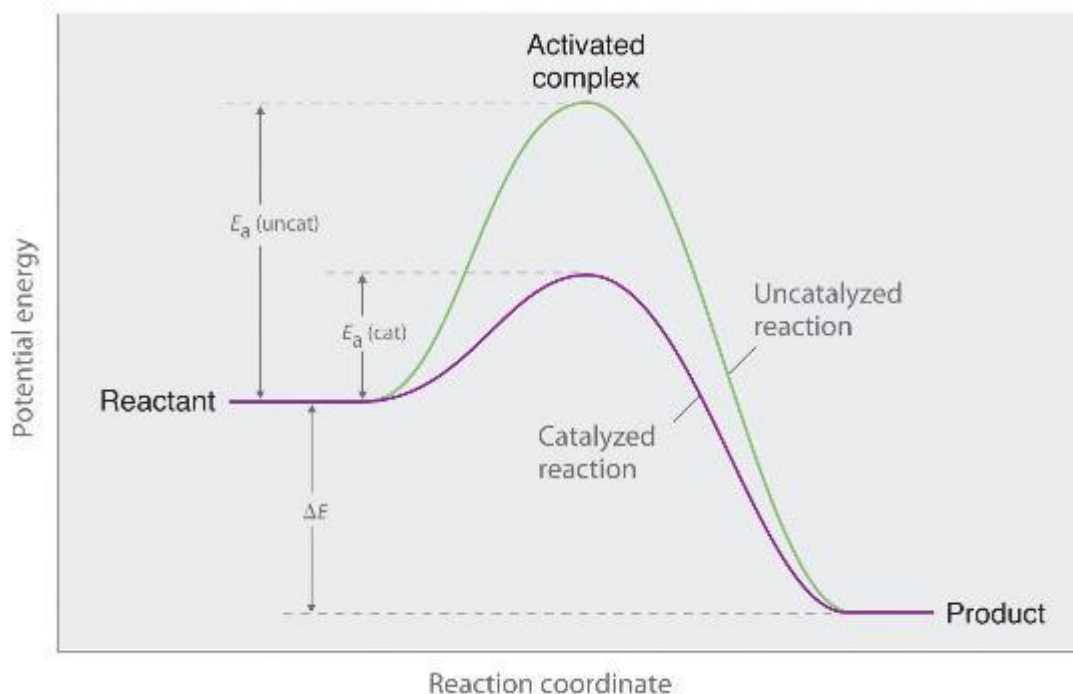
Σκοπός της εργασίας αυτής είναι η εκλεκτική καταλυτική υδρογόνωση του LA προς GVL και της φουρφουράλης προς ένα ευρύ φάσμα χημικών ενώσεων υψηλής προστιθέμενης αξίας παρουσία νανοσωματιδίων του λευκοχρύσου με αζωτούχους σταθεροποιητές σε υδατικό περιβάλλον.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Γενικά για την κατάλυση

Κατάλυση είναι η διαδικασία αύξησης της ταχύτητας μίας χημικής αντίδρασης με την προσθήκη χημικών ουσιών, οι οποίες ονομάζονται καταλύτες. Για να συμβεί μία χημική αντίδραση πρέπει να διασπαστούν ορισμένοι δεσμοί των αντιδρώντων σωμάτων, γεγονός που απαιτεί δαπάνη ενέργειας. Στη συνέχεια, αναπτύσσονται νέοι δεσμοί για τον σχηματισμό των προϊόντων και απελευθερώνεται ενέργεια. Η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για την πραγματοποίηση μιας χημικής αντίδρασης ονομάζεται ενέργεια ενεργοποίησης, E_a . Γενικότερα, οι αντιδράσεις παρουσία καταλυτών πραγματοποιούνται ταχύτερα, επειδή οι καταλύτες προσφέρουν σε αυτές μία εναλλακτική οδό χαμηλότερης ενέργειας ενεργοποίησης E_a απ' ό,τι στην περίπτωση κατά την οποία απουσιάζουν τα καταλυτικά συστήματα από τις ίδιες αντιδράσεις (Σχήμα 1). Με άλλα λόγια, ουσιαστικά οι καταλύτες μεταβάλλουν τον μηχανισμό της αντίδρασης μέσω διαφορετικών μεταβατικών καταστάσεων, που απαιτούν μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης για το σχηματισμό τους. Οι καταλύτες ή καταλυτικά συστήματα, που συμμετέχουν στις χημικές αντιδράσεις, δεν καταναλώνονται και παραμένουν αμετάβλητοι σε ποσότητα και σύσταση κατά το τέλος της αντίδρασης γεγονός που τους προσφέρει τη δυνατότητα να δρουν επαναλαμβανόμενα πραγματοποιώντας πολλούς καταλυτικούς κύκλους. Γενικότερα, σε πολλές χημικές αντιδράσεις έχει παρατηρηθεί θεματική αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης κατά χιλιάδες φορές παρουσία καταλυτών και έχει παρατηρηθεί ότι αντιδράσεις, οι οποίες φυσιολογικά προχωρούσαν πολύ αργά, με πολύ αποτελεσματικά καταλυτικά συστήματα πραγματοποιούνται ταχύτατα στην ίδια θερμοκρασία.

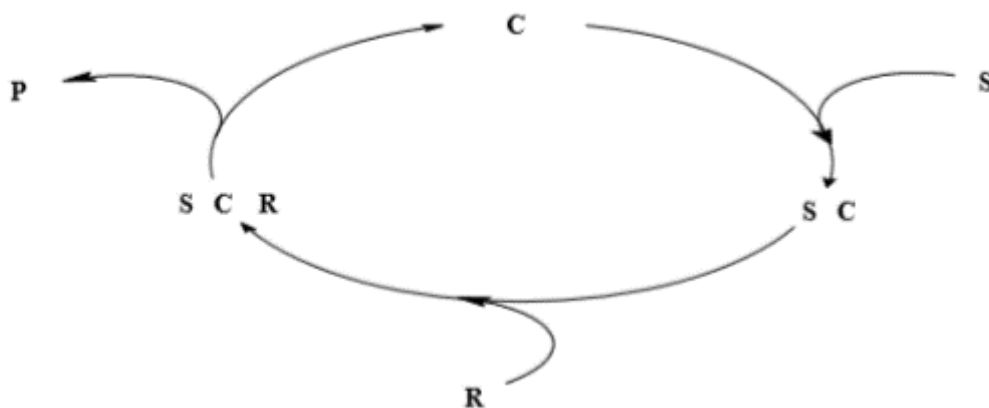


Σχήμα 1: Ενεργειακό διάγραμμα μίας αντίδρασης με ή χωρίς την παρουσία ενός καταλυτικού συστήματος.

Επιπλέον μπορεί να παρατηρηθεί ότι οι καταλύτες δεν μεταβάλλουν ούτε την ενέργεια των αντιδρώντων ούτε των προϊόντων και συνεπώς δεν επηρεάζεται ούτε και η θέση της θερμοδυναμικής ισορροπίας της αντίδρασης. Θεωρητικά, ένας καταλύτης δεν μπορεί να προκαλέσει μια αντίδραση που θερμοδυναμικά είναι αδύνατον να συμβεί.

Σε γενικές γραμμές, ο μηχανισμός δράσης ενός καταλύτη αρχίζει με την αντίδρασή του προς το σχηματισμό ενός προσωρινού ενδιάμεσου ενεργοποιημένου συμπλόκου και στο τέλος της αντίδρασης αναγεννάται ο καταλύτης στην αρχική του μορφή δίνοντας έτσι τέλος σε μία κυκλική διαδικασία.

Πιο ειδικά ο παραπάνω μηχανισμός μπορεί να περιγραφεί στο Σχήμα 2.



Σχήμα 2: Σχηματική αναπαράσταση ενός απλού καταλυτικού κύκλου.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2 σε ένα από τα ενεργά κέντρα του καταλύτη C το υποστρώμα S σχηματίζει την ενδιάμεση ένωση SC και επιτελείται το κλείσιμο του καταλυτικού κύκλου με την προσθήκη του αντιδραστήριου R έχοντας ως αποτέλεσμα το σχηματισμό του ενδιάμεσου συστήματος SCR. Τελικά, το ενεργό κέντρο του καταλύτη C αναγεννάται και έτσι το καταλυτικό σύστημα είναι έτοιμο για να υποδεχθεί εκ νέου μόρια του υποστρώματος S και να αρχίσει ο νέος κύκλος της καταλυτικής αντίδρασης. Τέλος, στην πραγματικότητα είναι πρακτικά αδύνατο τα καταλυτικά συστήματα να παραμένουν αμετάβλητα και αναλλοίωτα σε σύσταση και ποσότητα μετά το πέρας των χημικών αντιδράσεων στις οποίες συμμετέχουν λόγω διαφόρων φαινομένων όπως είναι οι διάφορες ανταγωνιστικές αντιδράσεις ή ενώσεις που τα “δηλητηριάζουν”. Το αποτέλεσμα είναι η πτώση της δραστηριότητας των καταλυτών με την πάροδο του χρόνου και σταδιακά επέρχεται η απενεργοποίησή τους. [1-5]

2.2 Πράσινη Χημεία και Βιώσιμη Χημεία

Η Πράσινη Χημεία περιλαμβάνει όλες τις πρακτικές και τις ενέργειες, οι οποίες προάγουν την πρόληψη και την αποτροπή της ρύπανσης του περιβάλλοντος και ενθαρρύνοντας κατ’ αυτόν τον τρόπο τη σχεδίαση διεργασιών σύνθεσης προϊόντων που ελαχιστοποιούν τη χρήση και τη δημιουργία επικίνδυνων ουσιών και συνεπώς είναι φιλικότερες προς το περιβάλλον.

Με τον όρο Βιώσιμη Χημεία (Sustainable Chemistry) ορίζεται ο σχεδιασμός, η παραγωγή και η χρήση αποδοτικών, αποτελεσματικών, ασφαλών και περισσότερο φιλικών προς στο περιβάλλον χημικών προϊόντων και χημικών διεργασιών.

Η Πράσινη Χημεία βασίζεται στις 12 αρχές της που αναφέρονται παρακάτω.

- **Πρόληψη:** Είναι καλύτερα να προλαμβάνεται η δημιουργία αποβλήτων παρά να επιδιώκεται η εκ των υστέρων επεξεργασία τους.
- **Οικονομία ατόμων:** Οι συνθετικές μέθοδοι πρέπει να σχεδιάζονται έτσι, ώστε να μεγιστοποιείται η ενσωμάτωση στο τελικό προϊόν όλων των χρησιμοποιούμενων στη διεργασία υλικών.
- **Λιγότερο επικίνδυνες ουσίες:** Όπου είναι πρακτικά εφικτό, οι συνθετικές μεθοδολογίες πρέπει να χρησιμοποιούν ή να παράγουν χημικές ουσίες με μικρή ή μηδενική τοξικότητα για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον.
- **Σχεδιασμός ασφαλέστερων χημικών προϊόντων:** Τα χημικά προϊόντα πρέπει να σχεδιάζονται κατά τρόπο που να διατηρεί τη λειτουργικότητα αλλά και να μειώνει την τοξικότητά τους.
- **Ασφαλέστεροι διαλύτες και βοηθητικά μέσα:** Η χρήση διαλυτών να αποφεύγεται ή όπου χρησιμοποιούνται να είναι ασφαλείς και μη τοξικοί, όπως είναι το νερό ή το υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα κ.λπ.
- **Σχεδιασμός για ενεργειακή αποτελεσματικότητα:** Μείωση της απαιτούμενης ενέργειας στις διεργασίες.
- **Χρήση ανανεώσιμων πρώτων υλών:** Οι πρώτες ύλες πρέπει να είναι ανανεώσιμες.
- **Μείωση ενδιάμεσων παραγώγων:** Η άσκοπη παραγωγοποίηση (μη απαραίτητα παράγωγα) πρέπει κατά το δυνατόν να αποφεύγεται, διότι δημιουργούνται απόβλητα.
- **Κατάλυση:** Τα καταλυτικά αντιδραστήρια είναι ανώτερα από τα στοιχειομετρικά.

- **Σχεδιασμός αποικοδομήσιμων και/ή ανακυκλώσιμων προϊόντων:** Τα χημικά προϊόντα πρέπει να σχεδιάζονται έτσι, ώστε στο τέλος της χρήσης τους να αποικοδομούνται προς αβλαβή προϊόντα ή να ανακυκλώνονται.
- **Ανάλυση πραγματικού χρόνου για πρόληψη της ρύπανσης:** Οι αναλυτικές μεθοδολογίες χρειάζονται περαιτέρω ανάπτυξη στην κατεύθυνση της παρακολούθησης μιας διεργασίας σε πραγματικό χρόνο και του έγκαιρου ελέγχου πριν από τον σχηματισμό επικίνδυνων ουσιών.
- **Ασφαλέστερη χημεία για πρόληψη ατυχημάτων:** Οι ουσίες που συμμετέχουν σε κάποια χημική διεργασία πρέπει να επιλέγονται έτσι, ώστε να ελαχιστοποιείται το ενδεχόμενο χημικών ατυχημάτων. [1]

2.3 Είδη Κατάλυσης

Η Κατάλυση διακρίνεται σε δύο μεγάλες κατηγορίες την ομογενή (Homogenous Catalysis) και την ετερογενή κατάλυση (Heterogenous Catalysis). Στην ομογενή κατάλυση τόσο ο καταλύτης όσο και οι χημικές ουσίες που αντιδρούν βρίσκονται στην ίδια φάση η οποία συνήθως είναι η υγρή φάση, σε αντίθεση με την ετερογενή κατάλυση όπου ο καταλύτης και τα αντιδρώντα βρίσκονται σε διαφορετικές φάσεις με τον καταλύτη να βρίσκεται συνήθως στη στερεή φάση και τις αντιδρώσες ουσίες στην υγρή ή την αέρια φάση. Εκτός όμως από αυτά τα δύο είδη κατάλυσης υπάρχουν και μερικά ακόμη σημαντικά είδη κατάλυσης τα οποία είναι η βιοκατάλυση, η φωτοκατάλυση και η νανοκατάλυση. Σε αυτά τα είδη κατάλυσης η κύρια διαφορά με την ομογενή και την ετερογενή κατάλυση έχει να κάνει με τη φύση του καταλύτη που χρησιμοποιείται. Στη βιοκατάλυση (Biocatalysis) χρησιμοποιούνται ως καταλύτες βιολογικά συστήματα, γνωστά ως ένζυμα, οι οποίοι καταλύουν τη μετατροπή ενός συστατικού σε ένα συγκεκριμένο προϊόν. Στην περίπτωση της φωτοκατάλυσης (Photocatalysis) χρησιμοποιούνται φωτοκαταλύτες, οι οποίοι συνήθως είναι ημιαγωγοί, ενώ στη νανοκατάλυση (Nanocatalysis) χρησιμοποιούνται καταλύτες, όπου οι δομές τους ανήκουν στην κλίμακα του νανομέτρου. Τέλος, ένα ιδιαίτερο είδος κατάλυσης είναι η μικκυλιακή κατάλυση (Micellar Catalysis), δηλαδή συστήματα

όπου χρησιμοποιούνται μικκύλια όπου καθιστούν διάφορες αντιδράσεις εφικτές σε υδατικό περιβάλλον. [1-5, 7-9, 24, 25, 27, 31, 33, 39, 49]

2.3.1 Σύγκριση ομογενούς και ετερογενούς κατάλυσης

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω ομογενής ονομάζεται το είδος της κατάλυσης όπου το υπόστρωμα και ο καταλύτης είναι στην ίδια φάση, συνήθως υγρή, ενώ στην ετερογενή κατάλυση υπάρχουν περισσότερες από μία φάσεις, όπου το καταλυτικό σύστημα είναι στερεό και το υπόστρωμα στην υγρή ή αέρια φάση. Το πολύ μεγάλο πλεονέκτημα της ομογενούς κατάλυσης είναι η πολύ καλή επαφή των μορίων του καταλύτη και των αντιδρώντων λόγω της φύσης αυτού του είδους κατάλυσης (καθώς καταλύτης και αντιδρώντα βρίσκονται στην ίδια φάση) και επιτυγχάνονται υψηλοί βαθμοί μετατροπής σε ήπιες συνθήκες αντίδρασης και υψηλές εκλεκτικότητες ως προς τα επιθυμητά προϊόντα αποφεύγοντας σε μεγάλο βαθμό ανεπιθύμητα παραπροϊόντα λόγω εύκολης ρύθμισης των δεσμικών ιδιοτήτων του καταλύτη χρησιμοποιώντας ένα ευρύ φάσμα υποκαταστατών. Ωστόσο, το μεγαλύτερο μειονέκτημα της ομογενούς κατάλυσης είναι η δυσκολία του διαχωρισμού του καταλύτη από τα αντιδρώντα και τα προϊόντα καθώς βρίσκονται στην ίδια φάση και η διαδικασία αυτή τις περισσότερες φορές είναι χρονοβόρα και δαπανηρή και επιπλέον μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την καταστροφή του καταλύτη. Από την άλλη πλευρά όμως ο διαχωρισμός του καταλύτη από τα προϊόντα και τα αντιδρώντα αποτελεί και το μεγαλύτερο πλεονέκτημα της ετερογενούς κατάλυσης εφόσον ο ετερογενής καταλύτης βρίσκεται συνήθως στη στερεή φάση και διαχωρίζεται αρκετά εύκολα από τα αέρια ή υγρά προϊόντα και αντιδρώντα. Ο διαχωρισμός τους συνήθως περιλαμβάνει κλασικές φυσικές ή μηχανικές μεθόδους, ενώ πριν επαναχρησιμοποιηθούν οι ετερογενείς καταλύτες συνήθως περνούν από διεργασίες αναγέννησης και αυτή η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησής τους αυξάνει σημαντικά τον χρόνο ζωής τους έναντι των ομογενών καταλυτών τους και τους καθιστά ιδιαίτερα ελκυστικούς σε διεργασίες βιομηχανικής κλίμακας. Παρόλα αυτά το μεγάλο μειονέκτημα της ετερογενούς κατάλυσης είναι οι μεγάλες ποσότητες καταλύτη που πρέπει να προστεθούν, ώστε η συγκέντρωση των διαθέσιμων ενεργών κέντρων των καταλυτών να είναι τέτοια ώστε να είναι συγκρίσιμη η δραστηριότητα τους με τους ομογενείς καταλύτες

όπου όλα τους τα ενεργά κέντρα είναι προσιτά και μπορούν να πάρουν μέρος στην αντίδραση. Αυτή η δυσκολία προσέγγισης των ενεργών κέντρων των ετερογενών καταλυτών από τα αντιδραστήρια οδηγεί στη σημαντική επίδραση των φαινομένων διάχυσης στην ταχύτητα της αντίδρασης, φαινόμενα τα οποία απουσιάζουν πλήρως από τα ομογενή συστήματα λόγω της ανεμπόδιστης μεταφοράς μάζας των αντιδρώντων στα ιδιαίτερα προσιτά ενεργά τους κέντρα. Ως εκ τούτου, οι ετερογενείς καταλύτες στερούνται καταλυτικής δραστηριότητας σε σχέση με τους ομογενείς και συνεπώς απαιτούνται πιο δραστικές συνθήκες διεξαγωγής χημικών διεργασιών για να φτάσει η δραστηριότητα τους παρόμοια επίπεδα με αυτή των ομογενών. Ακόμα, και η εκλεκτικότητα ως προς τα επιθυμητά προϊόντα μπορεί να κυμανθεί σε χαμηλά επίπεδα, όμως μπορεί να αυξηθεί σημαντικά με τη χρήση ετερογενών καταλυτών πιο σύνθετων δομών όπως είναι οι ζεόλιθοι και τα μεσοπορώδη υλικά. [1-9, 24-27, 31, 33, 34, 39]

2.3.2 Βιοκατάλυση

Η βιοκατάλυση γνωστή και ως ενζυματική κατάλυση (Enzymatic Catalysis) είναι το είδος της κατάλυσης όπου ως καταλυτικά συστήματα χρησιμοποιούνται τα ένζυμα και μπορεί να είναι σε μία φάση με το διαλύτη και τα αντιδραστήρια ή και σε διαφορετικές φάσεις συνήθως με μεθόδους ακινητοποίησης των ενζύμων. Τα ένζυμα είναι μόρια μεγάλου μεγέθους συνήθως πρωτεϊνικής φύσεως και παρουσιάζουν ένα μεγάλο αριθμό πλεονεκτημάτων καθιστώντας τα τους πιθανούς καταλύτες του μέλλοντος, ωστόσο είναι περιορισμένα αρκετές φορές λόγω κάποιων σοβαρών μειονεκτημάτων τους και μέσω αυτών μπορεί να περιγραφούν αρκετά ικανοποιητικά.

Ορισμένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα των ενζύμων είναι τα κάτωθι:

- Τα ένζυμα είναι πολύ αποδοτικοί καταλύτες και μάλιστα πολλές φορές πολύ αποδοτικότεροι καταλύτες από τους χημικούς καταλύτες καθώς απαιτούν πολλές φορές μέχρι και εκατοντάδες φορές μικρότερο καταλυτικό φορτίο για την διεξαγωγή μίας αντίδρασης.
- Τα ένζυμα είναι φιλικά προς το περιβάλλον εφόσον είναι πλήρως βιοαποικοδομήσιμα.

- Η καταλυτική τους δράση πραγματοποιείται υπό ήπιες συνθήκες θερμοκρασίας (συνήθως κοντά στους 30°C) και pH (συνήθως κοντά στο ουδέτερο pH) ελαχιστοποιώντας έτσι την εμφάνιση ανεπιθύμητων παράπλευρων αντιδράσεων και παραπροϊόντων.
- Τα ένζυμα είναι ιδιαίτερα εξειδικευμένοι καταλύτες και συνεπώς μία σειρά από βιοκαταλυτικές αντιδράσεις μπορούν να πραγματοποιηθούν η μία μετά από την άλλη στον ίδιο αντιδραστήρα αφού λόγω της τεράστιας εξειδίκευσης τους τα ένζυμα δεν επεμβαίνουν στη δράση των άλλων ενζύμων κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων και επιπλέον όλα τα ένζυμα λειτουργούν αποδοτικά στις ίδιες συνθήκες.
- Τέλος τα ένζυμα μπορούν να συμμετάσχουν και να καταλύσουν αντιδράσεις πέραν του φυσικού τους ρόλου γεγονός πολύ σημαντικό για τη συμμετοχή τους σε αντιδράσεις για παραγωγή προϊόντων μεγάλου ενδιαφέροντος για τον άνθρωπο.

Εκτός όμως από αυτό το μεγάλο εύρος πλεονεκτημάτων των ενζύμων, δυστυχώς τα ένζυμα έχουν και ορισμένα μειονεκτήματα τα οποία μπορούν να τα περιορίσουν τουλάχιστον προς το παρόν αρκετά και ειδικά στο επίπεδο των βιομηχανικών εφαρμογών. Επομένως ορισμένα από αυτά τα μειονεκτήματα είναι τα εξής:

- Τα ένζυμα λόγω της φύσης τους υπάρχουν μόνο σε μία εναντιομερική μορφή με αποτέλεσμα να καταλύουν μόνο την αντίδραση του αντίστοιχου εναντιομερικού προϊόντος. Η διαδικασία παρασκευής και εύρεσης του άλλου εναντιομερούς του ενζύμου είναι μια διαδικασία ιδιαίτερα χρονοβόρα, δαπανηρή και πολλές φορές αμφίβολη και σε αυτό το σημείο πρέπει να τονιστεί ότι η διαδικασία αυτή είναι πολύ πιο εφικτή και εύκολη στους χειρόμορφους χημικούς καταλύτες.
- Ένα από τα μεγαλύτερα πλεονεκτήματα των ενζύμων που αναφέρθηκε προηγουμένως ήταν η λειτουργία τους σε ήπιες συνθήκες θερμοκρασίας και pH. Ωστόσο, όταν η ενζυμική αντίδραση εξελίσσεται αργά και τα περιθώρια μεταβολής των λειτουργικών παραμέτρων είναι πολύ στενά, οι ήπιες συνθήκες λειτουργίας τους αποδεικνύονται αρκετά

περιοριστικές και μετατρέπονται σε μεγάλο μειονέκτημα και μάλιστα όσο μεγαλύτερη γίνεται η απομάκρυνση από τα στενά αυτά όρια τόσο μεγαλύτερος κίνδυνος απενεργοποίησης του ενζύμου υπάρχει.

- Επίσης, τα ένζυμα παρουσιάζουν τη μέγιστη καταλυτική τους δραστηριότητα στο νερό το οποίο από τη μία πλευρά αποτελεί πλεονέκτημα καθώς το νερό είναι ο πιο φιλικός περιβαλλοντικά διαλύτης, αλλά από την άλλη πλευρά το νερό δεν είναι ιδανικός διαλύτης για όλες τις ενώσεις. Συγκεκριμένα πολλές χημικές ενώσεις μεγάλου ενδιαφέροντος είναι οργανικές ενώσεις και οι περισσότερες είναι ελάχιστα έως καθόλου διαλυτές στο νερό και γι' αυτό το λόγο είναι αναγκαία η χρήση οργανικών διαλυτών στους οποίους παρουσιάζουν ελαττωμένη δραστηριότητα τα ένζυμα.
- Τέλος, ένα ακόμα πολύ μεγάλο μειονέκτημα των ενζύμων είναι η ισχυρή πρόσδεση τους στο υπόστρωμα ή/και στο προϊόν με αποτέλεσμα την επιβράδυνση της αντίδρασης λόγω φαινομένων αναστολής. Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι για την απομάκρυνση του υποστρώματος και του προϊόντος, αλλά οι διαδικασίες είναι συνήθως πολύπλοκες, σύνθετες και δαπανηρές. [2-5, 28]

2.3.3 Νανοκατάλυση

Με τον όρο νανοτεχνολογία (Nanotechnology) ορίζεται το πεδίο των εφαρμογών της επιστήμης και της τεχνολογίας που χρησιμοποιεί δομές μεγέθους μορίου. Η κλίμακα μέτρησης των δομών αυτών είναι η νανοκλίμακα με μονάδα μέτρησης το νανόμετρο, δηλαδή κλίμακα του ενός δισεκατομμυριοστού του μέτρου. Συνήθως στα πλαίσια της νανοτεχνολογίας οι δομές που απασχολούν το αντικείμενο αυτό έχουν μέγεθος μικρότερο των 100-300 νανομέτρων. Ο σχεδιασμός των νανοϋλικών σε μοριακό ή και ακόμα ατομικό επίπεδο είναι αυτός που δίνει τη δυνατότητα δράσης τους σε διάφορες εφαρμογές σε πολλούς τομείς. Οι μοναδικές αυτές ικανότητες των νανοϋλικών οφείλονται σε δύο κυρίως παράγοντες:

- την αυξημένη ειδική επιφάνεια των νανοϋλικών

- τα διάφορα κβαντικά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα.

Στον κλάδο της χημείας η νανοτεχνολογία οι εφαρμογές της τεχνολογίας αφορούν κυρίως στην κατάλυση και αναφέρονται με τον όρο νανοκατάλυση. Ωστόσο, οι καταλυτικές αντιδράσεις πάντα συμβαίνουν σε επίπεδο ατόμου ή και μορίου, δηλαδή πάντα συμβαίνουν στην νανοκλίμακα. Γι' αυτόν τον λόγο, η επικράτηση του όρου νανοκατάλυση αναφέρεται σε διακριτά στερεά σωματίδια μετάλλων μεγέθους 1-1000 νανόμετρα τα οποία είναι μικρότερα σε σύγκριση με κλασικούς στερεούς καταλύτες των οποίων τα σωματίδια είναι μεγαλύτερα από 1000 νανόμετρα ή και παραπάνω. Τα σωματίδια αυτά αναφέρονται στη βιβλιογραφία ως νανοσωματίδια ή νανοκαταλύτες.

Η νανοκατάλυση ή αλλιώς κατάλυση με νανοσωματίδια ανήκει στην κατηγορία της ετερογενούς κατάλυσης, ωστόσο σε αντίθεση με τους συμβατικούς ετερογενείς καταλύτες, τα νανοσωματίδια ενεργούν με τη χρήση σταθεροποιητών ή υποστηρικτικών υλικών. Συνήθως, η σύνθεση τους πραγματοποιείται από πρόδρομες ενώσεις μετάλλων με την ανάγκη ύπαρξης ενός αναγωγικού μέσου και ενός σταθεροποιητή. Εκτός από μονομεταλλικά σωματίδια, έχουν συντεθεί και διμεταλλικά και τριμεταλλικά.

Γενικά, η νανοκατάλυση συνδυάζει τα περισσότερα εκ των πλεονεκτημάτων της ομογενούς και της ετερογενούς κατάλυσης, ενώ δεν φέρει πολλά από τα μειονεκτήματά τους. Από τη μία πλευρά, οι νανοκαταλύτες λόγω της ιδιότητας του πολύ μικρού μεγέθους τους και της σφαιρικής επιφάνειάς τους μπορούν να επιτύχουν πολύ μεγάλη αύξηση της αναλογίας επιφάνειας προς τον όγκο, η οποία με τη σειρά της τους επιτρέπει την ομαλή πρόσβαση των αντιδρώντων στην επιφάνεια του καταλύτη, σε σύγκριση με την ετερογενή κατάλυση όπου τα σωματίδια έχουν μεγάλο μέγεθος και άρα μειωμένο αριθμό δραστηκών θέσεων. Από την άλλη πλευρά, λόγω της φύσης τους (η οποία θυμίζει αρκετά αυτήν των ετερογενών καταλυτών όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη παράγραφο) διαχωρίζονται σχετικά εύκολα από το επιθυμητό προϊόν σε αντίθεση με ότι συμβαίνει στην ομογενή κατάλυση. Οι νανοκαταλύτες αναμένεται να συνεισφέρουν στην εξοικονόμηση ενέργειας, στη μεγαλύτερη διάρκεια ζωής των καταλυόμενων συστημάτων, καθώς και στην απομόνωση και

επαναχρησιμοποίηση ενεργών νανοϋλικών, συμβάλλουν δηλαδή σημαντικά στην επίτευξη των στόχων της Πράσινης Χημείας. [5, 7-9]

2.3.4 Φωτοκατάλυση

Η φωτοκατάλυση είναι ο κλάδος της χημείας που ασχολείται με τις χημικές αντιδράσεις, οι οποίες λαμβάνουν χώρα παρουσία ενός φωτοκαταλύτη και φωτός.

Η περίπτωση της φωτοκατάλυσης διαφέρει ως προς ένα βαθμό από την κλασική κατάλυση που γνωρίζουμε. Αρχικά, το φως δεν παίζει το ρόλο του καταλύτη στην φωτοκατάλυση, αλλά η μόνη του συνεισφορά είναι η διέγερση του φωτοκαταλύτη. Ο φωτοκαταλύτης συνήθως είναι κάποιος ημιαγωγός, ο οποίος μέσω της διέγερσης που υφίσταται λόγω της παρουσίας του φωτός, δημιουργεί ελεύθερα ιόντα και καταλύει τις αντιδράσεις, ενώ ο ίδιος άλλες φορές είναι μέρος του καταλυτικού κύκλου και άλλες όχι.

Βασικά χαρακτηριστικά της φωτοκατάλυσης τα οποία πρέπει να λάβουμε υπόψιν μας είναι:

- Η κβαντική απόδοση μπορεί να ξεπεράσει την μονάδα καθώς στις περισσότερες περιπτώσεις το φωτόνιο δε συμμετέχει άμεσα στον καταλυτικό κύκλο μίας διεργασίας φωτοκατάλυσης
- Υπάρχει πιθανότητα να περάσει ένα χρονικό διάστημα λίγων λεπτών έως και ωρών μέχρι να ξεκινήσει μία φωτοκαταλυτική αντίδραση.
- Υπάρχει μεγάλη πιθανότητα μία φωτοκαταλυτική διεργασία να συνεχιστεί για αρκετή ώρα μετά αφού διακοπεί η ακτινοβολία.

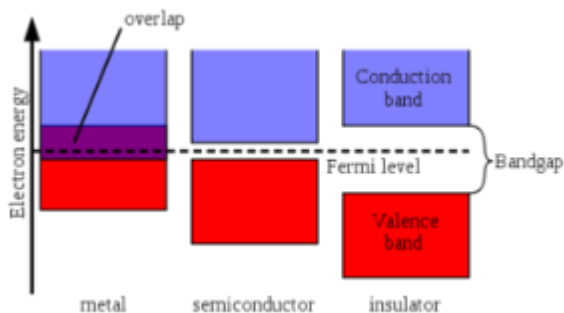
Η φωτοκατάλυση χωρίζεται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, την ομογενή και την ετερογενή κατάλυση.

Στην περίπτωση της ομογενούς φωτοκατάλυσης τα αντιδρώντα και ο φωτοκαταλύτης ανήκουν στην ίδια φάση και οι πιο συνηθισμένοι τύποι της είναι αυτοί που περιλαμβάνουν το όζον και τα συστήματα photo-Fenton. Σε κάθε περίπτωση έχουμε σχηματισμό ανιόντων υδροξυλίου (OH^\cdot) (από το υπεροξειδίο του υδρογόνου (H_2O_2)), ωστόσο στην πρώτη περίπτωση έχουμε

διέγερση του όζοντος (Ozone, O_3) ενώ στη δεύτερη του σιδήρου (Ferum, Fe) σε κατιόντα Fe^{3+} μέσω υπεριώδους ακτινοβολίας έως και 450nm. Το αντιδραστήριο Fenton (μίγμα Fe^{2+} και H_2O_2) είναι γνωστό για την ικανότητά του να οξειδώνει μία σειρά οργανικών ρύπων στα υγρά απόβλητα μέσω της δημιουργίας των ελευθέρων ριζών του OH^- οποίες προσβάλλουν τις ανεπιθύμητες οργανικές ουσίες. Ωστόσο, η μέθοδος αυτή μειονεκτεί στη μεγάλη κατανάλωση αντιδραστηρίου, στη μερική μόνο οξείδωση των ρύπων και στο σχηματισμό ανεπιθύμητης ποσότητας λάσπης.

Στην ετερογενή φωτοκατάλυση τα αντιδρώντα και ο φωτοκαταλύτης βρίσκονται σε διαφορετικές φάσεις. Οι πιο συνηθισμένοι τύποι αντιδράσεων είναι οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις (που περιλαμβάνουν το H_2O_2 και παραγωγή ανιόντων υδροξυλίου) με μεγάλες εφαρμογές στην απορρύπανση υδάτων και την απομάκρυνση αέριων ρύπων. Οι καταλύτες σε αυτήν την κατηγορία είναι συνήθως ενώσεις που αποτελούνται είτε από ημιαγώγιμα υλικά είτε από μέταλλα μετάπτωσης (όπως TiO_2 , ZnO , WO_3 , CdS). Οι ετερογενείς φωτοκαταλύτες βρίσκονται συνήθως σε μορφή κόνεων και με την παρουσία τεχνητού ή φυσικού φωτισμού, επιφέρουν την πλήρη οξείδωση διαφόρων οργανικών και ανόργανων ρύπων, καθώς και την απενεργοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών χωρίς την περαιτέρω επιβάρυνση του περιβάλλοντος.

Γενικά, στις οξειδοαναγωγικές διεργασίες της ετερογενούς φωτοκατάλυσης τον κύριο ρόλο τον κατέχει ο φωτοκαταλύτης και συγκεκριμένα η φύση του, καθώς είναι ημιαγωγός. Είναι γνωστό ότι η ηλεκτρική αγωγιμότητα εξαρτάται σημαντικά από ενεργειακή διαφορά μεταξύ της υψηλότερης κατειλημμένης ενεργειακής κατάστασης της ζώνης σθένους και της χαμηλότερης μη καταλαμβανόμενης κατάστασης της ζώνης αγωγιμότητας, η οποία ονομάζεται χάσμα ζώνης. Με άλλα λόγια όσο πιο μεγάλο είναι το κενό μεταξύ των δύο ζωνών ή όσο μικρότερη είναι η αλληλοεπικάλυψη τόσο λιγότερο αγωγίμο είναι, επειδή είναι λιγότερο εύκολο να μεταπηδήσουν τα ηλεκτρόνια όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.



Σχήμα 3. Διάγραμμα χάσματος ζώνης αγωγών, ημιαγωγών και μονωτών.

Επομένως, όταν η ενέργεια που προσφέρουν τα φωτόνια είναι ίση ή μεγαλύτερη από την ενέργεια του ενεργειακού χάσματος τότε τα ηλεκτρόνια δέχονται ενέργεια από τα φωτόνια και διεγείρεται ο φωτοκαταλύτης.

Η αντίδραση της διέγερσης του φωτοκαταλύτη πραγματοποιείται στην επιφάνεια του καταλύτη ταχύτατα με την παραγωγή ενέργειας υπό τη μορφή θερμότητας ή φωτονίων μέσω του ανασυνδυασμού κάποιων ζευγών ηλεκτρονίων και θετικά φορτισμένων θέσεων ή αλλιώς οπές (e^- και h^+). Όσα δεν ανασυνδυάζονται στην επιφάνεια του καταλύτη συμμετέχουν στις αντιδράσεις οξειδωσης και αναγωγής των αντιδρώντων που βρίσκονται πάνω σε αυτήν.

Γνωρίζοντας τα παραπάνω το απόβλητο αναμειγνύεται με έναν ετερογενή φωτοκαταλύτη, ο οποίος δρα σαν μια μικροφωτοηλεκτροχημική κυψέλη όπου συνυπάρχουν η άνοδος και η κάθοδος, και ο φωτισμός του συστήματος με τεχνητό ή ηλιακό φως με συγκεκριμένο μήκος κύματος δημιουργεί τις οπές και τα ηλεκτρόνια, τα οποία προαναφέρθηκαν. Έπειτα, οι οπές αντιδρούν με τα ιόντα OH^- ή με τα μόρια του H_2O που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του ημιαγωγού και τα οξειδώνουν προς τις αντίστοιχες ρίζες του υδροξυλίου, οι οποίες αποτελούν το κύριο μέσο οξειδωσης, των οργανικών ρύπων και μέσω ριζών των υπεροξειδίων, αυτοί οι οργανικοί ρύποι αποικοδομούνται προς διοξείδιο του άνθρακα και ανόργανα άλατα.

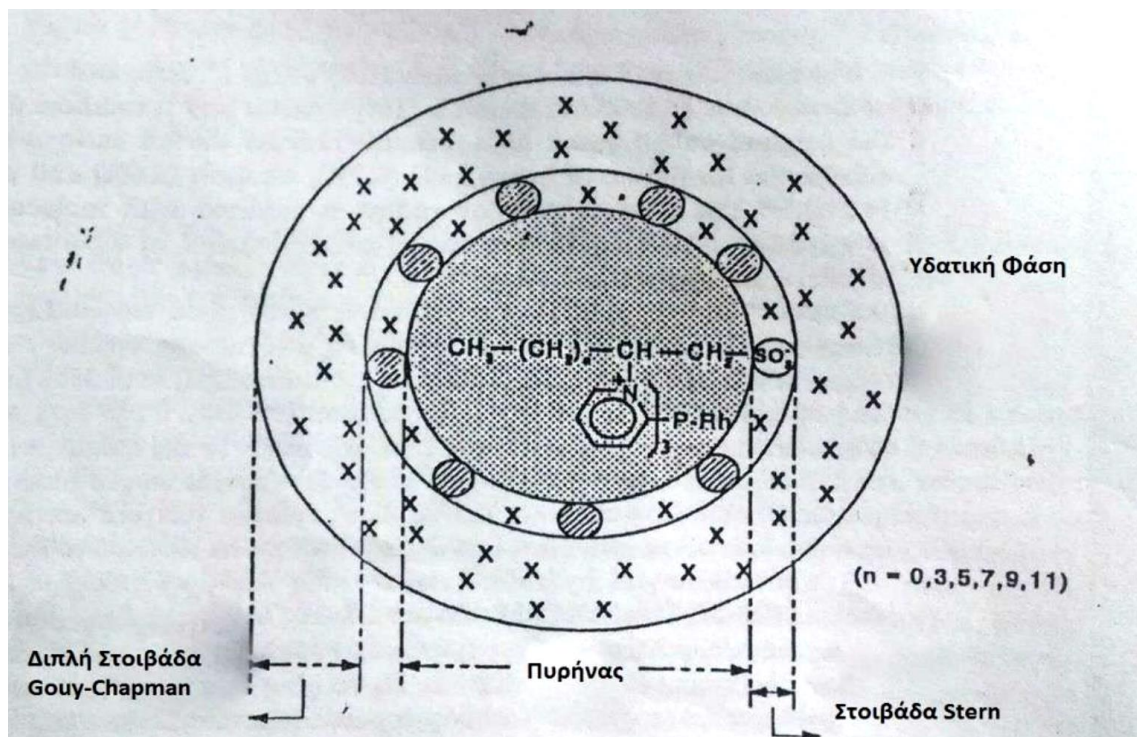
Τέλος, η αύξηση της καταλυτικής δραστηριότητας των φωτοκαταλυτών μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάφορους τρόπους, εκ των οποίων οι κύριοι είναι:

- Προσθήκη χημικών πρόσθετων δηλαδή οργανικών ενώσεων, οι οποίες είναι πολλοί καλοί δότες ηλεκτρονίων καθώς μπορούν να οξειδώσουν τις σπές των φωτοκαταλυτών.
- Χρήση ευγενών μετάλλων όπως τα Pt, Au και Pd τα προσκολλώνται με διάφορες μεθόδους στην επιφάνεια του καταλύτη να ελαττώνοντας σημαντικά τον ανασυνδυασμό των ηλεκτρονίων και των σπών.
- Προσθήκη ιόντων μετάλλων μετάπτωσης ή ευαισθητοποιητών για την αύξηση της ευαισθησίας του φωτοκαταλύτη στην ακτινοβολία. [5, 10]

2.3.5 Μικκυλιακή Κατάλυση

Μικκυλιακή κατάλυση ονομάζεται η επιτάχυνση μιας καταλυτικής χημικής αντίδρασης με την προσθήκη επιφανειοδραστικών ουσιών και τον παράλληλο σχηματισμό υπερμοριακών συγκροτημάτων, τα μικκύλια. Τα μικκύλια είναι μικρά σφαιρικά σωματίδια στην τάξη των νανομέτρων χάρη στην παρουσία μη πολικά αντιδρώντα μπορούν να διαλυθούν στο νερό και να πραγματοποιηθούν αντιδράσεις, οι οποίες υπό άλλες συνθήκες θα ήταν αδύνατες. Η μορφολογία των υπερμοριακών συγκροτημάτων που σχηματίζονται από επιφανειοδραστικές ουσίες, ποικίλουν ανάλογα τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση. Ένας πολύ σημαντικός όρος στη μικκυλιακή κατάλυση είναι η κρίσιμη μικκυλιακή συγκέντρωση (CMC), μία σημαντική παράμετρος για τις επιφανειοδραστικές ουσίες, η τιμή της οποίας καθορίζει το σχηματισμό ή μη του μικκυλίου (η CMC είναι μοναδική για το σχηματισμό κάθε μικκυλίου και κάτω από αυτήν την τιμή δε σχηματίζεται). Ακόμη μία έννοια είναι ο λόγος υδρόφιλης/λιπόφιλης ισορροπίας (HLB) της επιφανειοδραστικής ουσίας, ο οποίος καθορίζει την ακριβή θέση των ατόμων του μετάλλου εντός του μικκυλίου. Το ιδανικό μέγεθος της υδρογονανθρακικής αλυσίδας είναι $n=5$ για να επιτευχθεί μέγιστη καταλυτική δραστηριότητα, στην από ρόδιο καταλυόμενη υδροφορμυλίωση του 1-τετραδεκενίου (1-tetradecane) παρουσία της επιφανειοδραστικής φωσφίνης όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 4 στον υδατικό διαλύτη. Για $n<5$ ο υποκαταστάτης έχει πολύ μικρό μοριακό μέγεθος για να διαλυτοποιήσει την ολεφίνη, και για $n>5$ το μέταλλο βρίσκεται πολύ μακριά από την πολική βαθμίδωση μεταξύ της στοιβάδας του Stern και του

πυρήνα του μικυλλίου, οπότε μειώνεται η καταλυτική δραστηριότητα. Έπειτα, γύρω από τον πυρήνα βρίσκεται η στοιβάδα του Stern, όπου υπάρχουν οι φορτισμένες ομάδες SO_3^- του ιοντικού μικυλλίου (Σχήμα 4). Τέλος, στην περίπτωση όπου η οργανική φάση υπερτερεί της υδατικής, δεν δημιουργούνται τα συνήθη μικκύλια, αλλά τα αντίστροφα μικκύλια. [1, 15]



Σχήμα 4. Δομή μικκυλίου.

2.4 Καταλυτική Δραστηριότητα

Συνήθως με τον όρο καταλυτική δραστηριότητα αναφερόμαστε στην ικανότητα του καταλύτη να αυξάνει την ταχύτητα μιας αντίδρασης. Η καταλυτική δραστηριότητα υπολογίζεται με διάφορους τρόπους. Ένα πολύ χαρακτηριστικό μέτρο της καταλυτικής δραστηριότητας είναι η ενέργεια ενεργοποίησης E_a , το ύψος του ενεργειακού δυναμικού φράγματος μεταξύ του δυναμικού ενέργειας των αντιδρώντων και των προϊόντων. Η ενέργεια ενεργοποίησης έχει τυπικές μονάδες τα kilojoules ανά mole (kJ/mol). Η εξίσωση Arrhenius σχετίζεται με την ενέργεια ενεργοποίησης και τη σταθερά της ταχύτητας μίας χημικής αντίδρασης και η έκφρασή της είναι:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right)$$

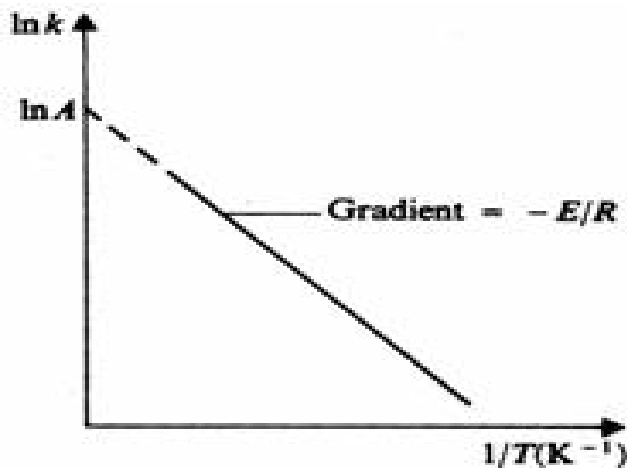
όπου k είναι η σταθερά της ταχύτητας, το A είναι ο προεκθετικός παράγοντας (pre-exponential factor), το R είναι η παγκόσμια σταθερά των ιδανικών αερίων και T είναι η απόλυτη θερμοκρασία.

Με λογαρίθμηση της εξίσωσης του Arrhenius:

$$\ln k = \ln A - \left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right)$$

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A$$

και από την κατασκευή του διαγράμματος $\ln k = f(1/T)$ μπορούμε να βρούμε την τιμή E_a , όπως και του προεκθετικού παράγοντα A .



Σχήμα 5. Γραφική Απεικόνιση της εξίσωσης του Arrhenius.

Από την εξίσωση του Arrhenius φαίνεται ότι μια μείωση της E_a έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της τιμής της k και συνεπώς της δραστηριότητας.

Επιπρόσθετα, ένα από τα σημαντικότερα μέτρα υπολογισμού της καταλυτικής δραστηριότητας είναι η TOF (turnover frequency) δηλαδή η συχνότητα επανάληψης του καταλυτικού κύκλου.

Η TOF δηλώνει πόσες φορές γίνεται η συνολική καταλυτική αντίδραση ανά ενεργό κέντρο του καταλυτικού συστήματος στη μονάδα του χρόνου υπό καθορισμένες συνθήκες αντίδρασης (θερμοκρασία, πίεση ή συγκέντρωση, αναλογία αντιδρώντων, ποσοστό μετατροπής των αντιδρώντων):

$$TOF = \frac{\text{αριθμός μορίων ενός προϊόντος}}{(\text{αριθμός ενεργών κέντρων του καταλύτη}) \times (\text{μονάδα του χρόνου})}$$

Ο όρος TOF χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά στην ενζυματική κατάλυση. Ωστόσο, η χρησιμότητα του τον κατέστησε σε ένα από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα μέτρα εκτίμησης της καταλυτικής δραστηριότητας στα πλαίσια της βιομηχανίας. Στην ετερογενή κατάλυση επειδή είναι δύσκολο να οριστεί ο αριθμός των καταλυτικών ενεργών κέντρων, χρησιμοποιείται η επιφάνεια του καταλύτη και όχι ο αριθμός των ενεργών κέντρων για τον υπολογισμό της TOF.

Στη βιομηχανία ως μέση δραστηριότητα για την παραγωγή προϊόντων μεγάλης κλίμακας ορίζεται η τιμή $TOF_{\text{average}} = 2000 \text{ h}^{-1}$ κι αν η καταλυτική δραστηριότητα ενός καταλυτικού συστήματος δε μπορεί να ξεπεράσει αυτήν την τιμή τότε συνήθως απορρίπτεται εκτός κι αν πρόκειται για προϊόντας μικρότερης κλίμακας όπως συμβαίνει συνήθως στην φαρμακοβιομηχανία. Η μέση δραστηριότητα TOF_{average} , είναι η τιμή TOF που παρατηρείται για μετατροπή υποστρώματος αντίδρασης μεγαλύτερης του 95%.

Τέλος, ένα μέτρο σημαντικό στον κλάδο της κατάλυσης είναι το TON (turnover number) και δηλώνει τον αριθμό επανάληψης του καταλυτικού κύκλου:

$$TON = \frac{\text{αριθμός μορίων ενός προϊόντος}}{\text{αριθμός ενεργών κέντρων του καταλύτη}}$$

Ο TON προσδιορίζει την παραγωγικότητα ενός καταλυτικού συστήματος και επομένως το κόστος του καταλύτη. Στη βιομηχανία, όπως και στην περίπτωση του TOF, για την παραγωγή προϊόντων μεγάλης κλίμακας ορίζεται ο αριθμός TON με εύρος τιμών από 20000 έως 50000, όπου πρέπει να έχει κάθε καταλύτης ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί. [1-5]

2.5 Νανοσωματίδια

Τα νανοσωματίδια (Nanoparticles, NPs) αποτελούν ένα νεαρό κλάδο της σύγχρονης χημείας, οποίος ωστόσο αποκτά όλο και πιο αυξανόμενο ενδιαφέρον. Η εποχή στην οποία τα νανοσωματίδια αποτελούσαν κάτι ανεξερεύνητο και άγνωστο δεν απέχει παρά μόνο λίγες δεκαετίες και παρόλα αυτά η ανθρωπότητα τα χρησιμοποιούσε εν αγνοία της από την αρχαιότητα.

Μία από τις πιο παλιές εφαρμογές τους τοποθετείται στην αρχαία Ρώμη, όπου η κατασκευή υάλινων βιτρό πραγματοποιούνταν από τους αρχαίους Ρωμαίους με την χρήση νανοσωματιδίων χρυσού. Επίσης, το 1850 ο Michael Farady με την χρήση νανοσωματιδίων παρασκεύασε κolloειδές χρυσό. Εκτός από τα παραπάνω τα χρώματα και οι βαφές ή και για τα διάφορα κατασκευαστικά υλικά, δηλαδή κλάδοι της βιομηχανίας, χρησιμοποιούσαν νανοσωματίδια για την παρασκευή των προϊόντων τους πολύ καιρό πριν ανακαλυφθούν. [53]

Ωστόσο, τα τελευταία 25 χρόνια η ραγδαία ανάπτυξη της επιστήμης και της τεχνολογίας έδωσε νέα εργαλεία στην ανθρωπότητα όπως το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, το οποίο επέτρεψε τη μελέτη σε νανομεγέθη επιτρέποντας τη διαπίστωση της ύπαρξης των νανοσωματιδίων. Επιπλέον, η ανάπτυξη μεθόδων και τεχνικών μελέτης και χαρακτηρισμο υ σε συνθήκες *ex situ*, *in situ* και *in vivo* έδωσαν τη δυνατότητα της ανακάλυψης των χαρακτηριστικών και των ιδιοτήτων τους. Με αυτόν τον τρόπο γνωρίζουμε σήμερα ότι τα νανοσωματίδια ανάλογα με το είδος τους διαθέτουν διαφορετικά μεγέθη, σχήματα, δομές, διαφορετικές κρυσταλλικές επιφάνειες, τα οποία με τη σειρά τους προσδίδουν διαφορετικές ιδιότητες καθιστώντας τους εξαιρετικούς καταλύτες με υψηλή δραστηριότητα και εκλεκτικότητα ως προς τα επιθυμητά προϊόντα.

Μετά την ανακάλυψη των νανοσωματιδίων η έρευνα και η μελέτη πάνω σε αυτά ήταν εκτενής και σήμερα αποτελούν έναν από τα πιο πολύτιμα και υποσχόμενα υλικά που απασχολούν το ενδιαφέρον τόσο της ακαδημαϊκής όσο και της βιομηχανικής κοινότητας. Σήμερα, τα νανοσωματίδια χρησιμοποιούνται στην ιατρική, στην ψηφιακή τεχνολογία και στη νανοτεχνολογία, βελτιώνοντας την ποιότητα ζωής των ανθρώπων και παράλληλα προσφέροντας τεράστια κέρδη στις βιομηχανικές εταιρείες που επενδύουν σε αυτά. [51]

2.5.1 Τα νανοσωματίδια ως καταλύτες

Η νανοκατάλυση έχει αναπτυχθεί πάρα πολύ στις μέρες μας λόγω των όσων έχει προσφέρει και ακόμα περισσότερο για όσα μπορεί να προσφέρει. Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενη παράγραφο, το μεγάλο μειονέκτημα της ομογενοϋς κατάλυσης είναι η δυσκολία του διαχωρισμού του καταλύτη από τα

αντιδρώντα και της ετερογενούς κατάλυσης είναι οι μεγάλες ποσότητες καταλύτη που πρέπει να προστεθούν, ώστε η συγκέντρωση των διαθέσιμων ενεργών κέντρων των καταλυτών να είναι τέτοια ώστε να είναι συγκρίσιμη η δραστηριότητα τους με τους ομογενείς καταλύτες. Οι νανοκαταλύτες αποτελούν συνδυαστικό κρίκο της ομογενούς και ετερογενούς κατάλυσης παρουσιάζοντας υψηλή δραστηριότητα και εκλεκτικότητα υπό ήπιες συνθήκες.

Τα καταλυτικά συστήματα των νανοσωματιδίων για να παρασκευαστούν χρειάζονται τα εξής:

- ένα άλας μετάλλου
- ένα αναγωγικό μέσο
- ένα σταθεροποιητή και
- ένα διαλύτη

Τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται στα νανοσωματίδια είναι συνήθως τα μέταλλα μετάπτωσης. Η καταλυτική τους δραστηριότητα εξαρτάται από τις ιδιότητες του d τροχιακού τους και κυρίως στα ηλεκτρόνια που βρίσκονται σε αυτά. Υπάρχουν πέντε βασικές ομάδες μετάλλων [61]:

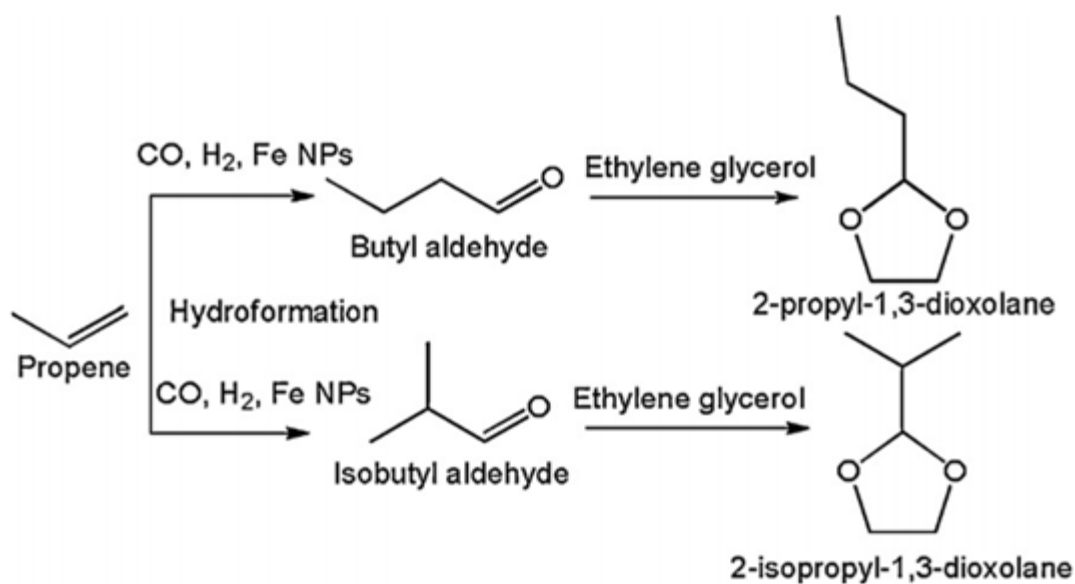
- 1η ομάδα: Ti, Zr, Nb, Mn, V, Cr, Mo και W
- 2η ομάδα: Fe, Co και Ni
- 3η ομάδα: Cu, Ag και Au
- 4η ομάδα: Ru, Rh, Pt και Ir
- 5η ομάδα: Pd

Η πρώτη ομάδα μετάλλων έχει το πλεονέκτημα του χαμηλού κόστους των μετάλλων. Τα νανοσωματίδια τους έχουν βρει διάφορες εφαρμογές κυρίως όμως τα Ti NPs τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στην αντίδραση σύζευξης του McMurry (Σχήμα. 6).



Σχήμα 6. Αντίδραση McMurry

Η δεύτερη ομάδα αποτελείται από μέταλλα τα οποία βρίσκονται σε αφθονία, είναι φθηνά, και έχουν μεγάλη σημασία στην κατάλυση. Τα νανοσωματίδια τους NPs χρησιμοποιούνται σε πληθώρα αντιδράσεων συμπεριλαμβανομένων των υδρογονώσεων, υδροπυριτίωσης, σύζευξης C – C και αντιδράσεις οξείδωσης. Τα νανοσωματίδια του Fe ξεχωρίζουν σε αυτήν την κατηγορία κυρίως για τις αντιδράσεις υδροφορμυλίωσης προς την παραγωγή 2-πρότυλο-1,3-διοξολάνη (2-propyl-1,3-dioxolane) και 2-ισοπρότυλο-1,3-διοξολάνη (2-isopropyl-1,3-dioxolane) (Σχήμα. 7).

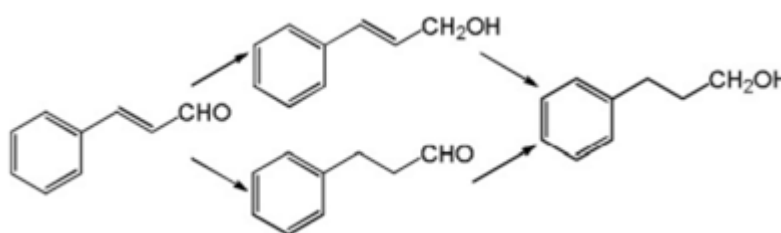


Σχήμα 7. Αντίδραση υδροφορμυλίωσης προπενίου από FeNPs προς την παραγωγή 2-πρότυλο-1,3-διοξολάνη και 2-ισοπρότυλο-1,3-διοξολάνη

Η τρίτη ομάδα αποτελείται από μέταλλα των οποίων τα νανοσωματίδια χρησιμοποιούνται κυρίως σε αντιδράσεις οξειδοαναγωγής. Τα νανοσωματίδια του Ag χρησιμοποιούνται συνήθως σε αντιδράσεις οξείδωσης-αφυδρογόνωσης ή και σε εποξειδώσεις.

Η τέταρτη ομάδα αποτελείται από μέταλλα με εξαιρετικές ικανότητες υδρογόνωσης. Για την υδρογόνωση του δεσμού C=C τυπικά η δραστηριότητα των νανοσωματιδίων των μετάλλων αυτής της ομάδας ακολουθεί τη σειρά Rh>Ru>Pt>Ir, η οποία ισχύει και στην ετερογενή κατάλυση. Τα νανοσωματίδια του Rh και του Ru παρουσιάζουν αναμφισβήτη τη μεγαλύτερη ικανότητα υδρογόνωσης του δεσμού C=C, κάτι τι οποίο έχει αποδειχθεί μετά από πολλές έρευνες, Επίσης, το Rh είναι πιο δραστικό από το Ru, όμως το δεύτερο έχει ως πλεονέκτημα ότι είναι φθηνότερο. Μία από τις πιο σημαντικές αντιδράσεις είναι η υδρογόνωση του βενζολίου, όπου χρησιμοποιώντας RuNPs η αντίδραση αυτή φτάνει τα 20000 TON's.

Για το δεσμό C=O τα μέταλλα Ir, Pt και Ru παρουσιάζουν εξαιρετική δραστηριότητα. Ωστόσο, όταν εμφανίζονται και ο δεσμός C=O και ο C=C, τότε παρουσιάζονται θέματα εκλεκτικότητας. Μεταξύ αυτών των δύο δεσμών υδρογονώνεται ευκολότερα ο C=C, αλλά υπάρχουν πολλές περιπτώσεις που το επιθυμητό προϊόν προέρχεται από την υδρογόνωση του C=O. Σε αυτήν την περίπτωση προτιμώνται τα νανοσωματίδια του Pt και του Ru. Σε αυτήν την περίπτωση τα νανοσωματίδια του Pt παρουσιάζουν μεγαλύτερη δραστηριότητα αλλά του Ru καλύτερη εκλεκτικότητα με αντιπροσωπευτικό παράδειγμα την υδρογόνωση της κινναμαλδεΐδης (Σχήμα. 8).

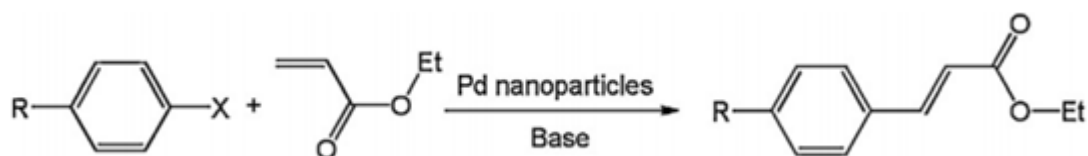


Σχήμα 8. Αντίδραση υδρογόνωσης της κινναμαλδεΐδης καταλυόμενη από RuNPs

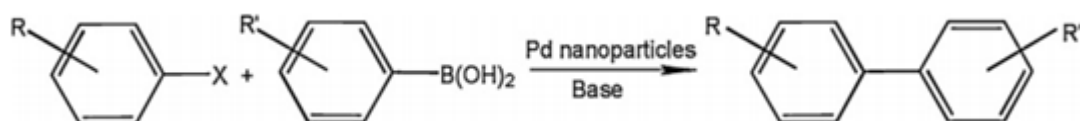
Επιπλέον, η αναγωγή των N=O δεσμών είναι μία πολύ σημαντική αντίδραση για την χημική βιομηχανία με μεγάλες εφαρμογές στους τομείς των χρωστικών ουσιών και των βαφών. Και σε αυτήν την περίπτωση προτιμώνται τα νανοσωματίδια του Pt και του Ru, όπου και πάλι τα νανοσωματίδια του Pt παρουσιάζουν μεγαλύτερη δραστηριότητα αλλά του Ru καλύτερη εκλεκτικότητα. Η προσθήκη των ιόντων μετάλλου αυξάνει σημαντικά την εκλεκτικότητα ως

προς το κύριο προϊόν, επειδή η παρουσία του μετάλλου εξασθενεί το δεσμό N=O.

Στην πέμπτη ομάδα μετάλλων ανήκει το Pd, του οποίου τα νανοσωματίδια παρουσιάζουν εξαιρετική καταλυτική δραστηριότητα στις αντιδράσεις υδρογόνωσης και αφυδρογόνωσης όπως επίσης και σε αντιδράσεις C-C σύζευξης. Χαρακτηριστικό παράδειγμα χρήσης των νανοσωματιδίων του Pd είναι η αντίδραση σύζευξης Heck (Σχήμα. 9) και Suzuki. (Σχήμα. 10). [61]



Σχήμα 9. Αντίδραση σύζευξης Heck



Σχήμα 10. Αντίδραση σύζευξης Suzuki

2.5.2 Διμεταλλικά συστήματα νανοσωματιδίων

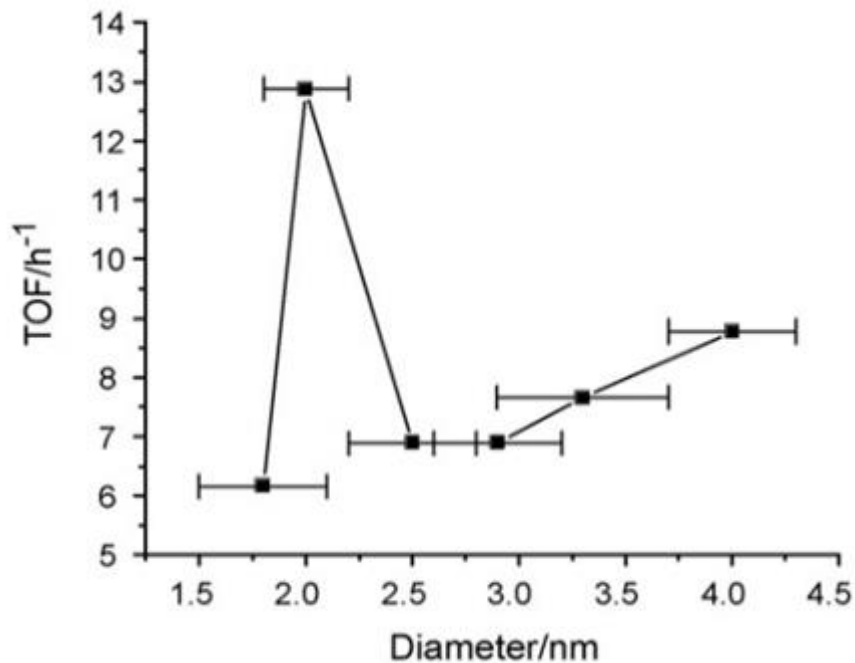
Τα διμεταλλικά καταλυτικά συστήματα νανοσωματιδίων αποτελούνται από δύο διαφορετικά μέταλλα και πολλές φορές παρουσιάζουν μεγαλύτερο ενδιαφέρον από τα μονομεταλλικά καταλυτικά συστήματα, επειδή παρουσιάζουν βελτιωμένες καταλυτικές ιδιότητες. Αυτό συμβαίνει γιατί η εισαγωγή ενός δεύτερου μετάλλου στο νανοσωματίδιο προσδίδει νέες ιδιότητες στο διμεταλλικό σύστημα. Συγκεκριμένα, ο Sinfelt [54] αναφέρει πως τα διμεταλλικά συστήματα Ru-Cu οδηγούν σε αυξημένη εκλεκτικότητα για τις αντιδράσεις ισομερείωσης των αλκανίων και για αντιδράσεις στις οποίες οι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες μετατρέπονται σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες, ενώ οι Harada et al. [55] εξέτασαν επισταμένα διμεταλλικά NPs από Au/Pd. Οι Schroter et al. [56] μελέτησαν τη σύνθεση της μεθανόλης με τη χρήση Cu NPs και Cu-ZnO NPs και απέδειξαν ότι τα πρώτα δεν παρουσίαζαν καμία

δραστικότητα, ενώ το διμεταλλικό καταλυτικό σύστημα παρουσίαζε έντονη δραστηριότητα, η οποία αυξανόταν με την αύξηση της αναλογίας της ZnO/Cu.

2.5.3 Μέγεθος, μορφολογία και χαρακτηριστικά νανοσωματιδίων

Δύο από τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά των νανοσωματιδίων είναι το μέγεθός τους και η μορφολογία τους. Το μέγεθος των νανοσωματιδίων και η καταλυτική τους δραστικότητα είναι άμεσα συνδεδεμένα. Το μέγεθος των νανοσωματιδίων του χρυσού είναι ένα πολύ μελετημένο θέμα. Σε μεγάλο πλήθος αντιδράσεων τους όπως η οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα, οι οξειδώσεις αλκοολών και οι εποξειδώση του προπυλενίου έχει αποδειχθεί ότι το μέγεθος των σωματιδίων συμβάλλει σημαντικά στη δραστικότητα και η οποία μάλιστα μεγιστοποιείται σε μία συγκεκριμένη τιμή. Ωστόσο, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των νανοσωματιδίων και του φορέα είναι ιδιαίτερα σύνθετες και αυτό έχει ως αποτέλεσμα να είναι πολύ δύσκολο να εξηγηθεί ο ακριβής μηχανισμός.

Επιπλέον, οι Yan et al. [61] μελέτησαν τον τρόπο με τον οποίο επηρεάζεται η διεργασία Fischer-Tropsch στην υδατική φάση από το μέγεθος των νανοσωματιδίων του Ru. Συγκεκριμένα, συνέθεσαν νανοσωματίδια Ru μεγεθών από 1.7 έως 4.0 nm και απέδειξαν ότι η καταλυτική δραστικότητα επηρεάζεται από τη διάμετρο των σωματιδίων και ότι υπάρχει τιμή στην οποία επιτυγχάνεται η μέγιστη καταλυτική δραστικότητα.



Σχήμα 11. Διαγραμματική απεικόνιση της μεταβολής της καταλυτικής δραστηριότητας των RuNPs με τη μεταβολή της διαμέτρου τους στην αντίδραση Fischer-Tropsch

Ειδικότερα, όπως φαίνεται και στο Σχήμα. 11 ελαττώνοντας το μέγεθος των Ru NPs από 4.0 σε 2.5 nm παρατηρείται μείωση της δραστηριότητας οποία σταθεροποιείται στο εύρος τιμών 3.0 έως 2.5 nm. Στην τιμή διαμέτρου 2.0 nm η δραστηριότητα αυξάνεται κατακόρυφα και μεγιστοποιείται λαμβάνοντας την τιμή των 12.9 h^{-1} TOF's και τελικά ελαττώνοντας το μέγεθος στα 2.0 nm η δραστηριότητα ελαχιστοποιείται.

Από την άλλη πλευρά, το εξίσου σημαντική είναι και η μορφολογία ή το σχήμα των νανοσωματιδίων. Οι Ahmadi et al. [57] ήταν από τους πρώτους, οι οποίοι μελέτησαν την εξάρτηση της μορφολογίας του νανοσωματιδίου με την καταλυτική του δραστηριότητα. Με διάφορες μεθόδους η ομάδα του κατάφερε να συνθέσει Pt NPs με σφαιρικό, κυβικό και τετραεδρικό σχήμα. Στη συνέχεια, μελέτησαν τη δραστηριότητα των νανοσωματιδίων διαφορετικών σχημάτων μέσω της αντίδρασης ηλεκτρονίων μεταξύ σιδηροκυανιούχων ιόντων και θειοθειικών ιόντων και συνέκριναν την ενέργεια ενεργοποίησης της κάθε αντίδρασης. Το αποτέλεσμα των πειραμάτων έδειξε ότι οι τιμές ήταν διαφορετικές και συγκεκριμένα η ενέργεια ενεργοποίησης ακολουθεί την εξής σειρά: κυβικό > σφαιρικό > τετραεδρικό. Το συμπέρασμα της ερευνητικής

ομάδας ήταν ότι η δραστηριότητα αυξάνεται με την αύξηση του ποσοστού των ατόμων στις γωνίες και στις αιχμές.

2.6 Ανανεώσιμη Βιομάζα

Με τον όρο βιομάζα ορίζεται η λιγνοκυτταρίνη, το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα προϊόντων, αποβλήτων και καταλοίπων βιολογικής προέλευσης από τη γεωργία (συμπεριλαμβανομένων των φυτικών και των ζωικών υλών), τη δασοκομία και τους συναφείς κλάδους, συμπεριλαμβανομένης της αλιείας και της υδατοκαλλιέργειας, καθώς και το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα των βιομηχανικών αποβλήτων και των οικιακών απορριμμάτων. Ουσιαστικά η βιομάζα αποτελεί την ύλη που έχει άμεση ή έμμεση βιολογική (οργανική) προέλευση. Πιο συγκεκριμένα:

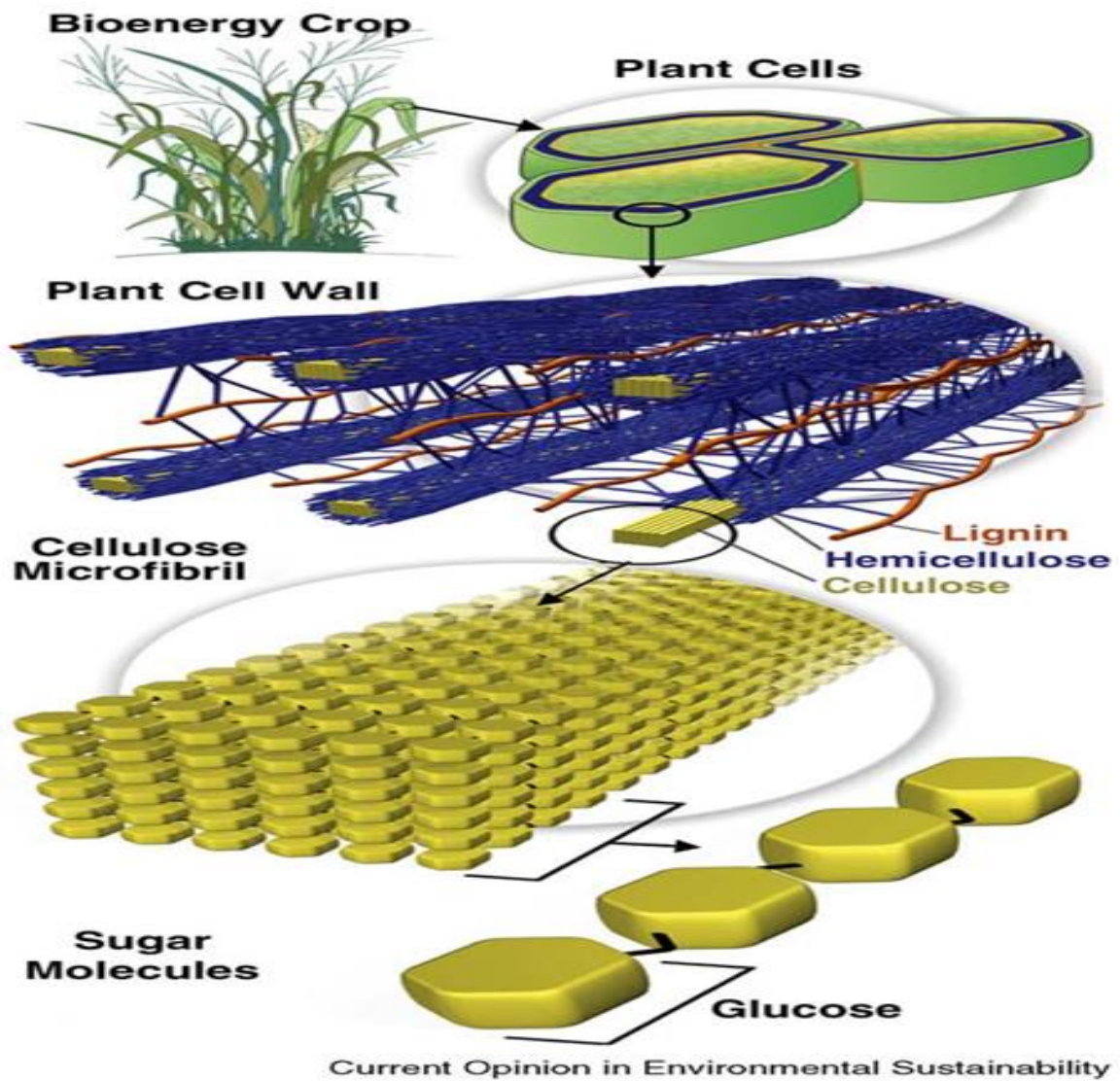
- Οι φυτικές ύλες που προέρχονται είτε από φυσικά οικοσυστήματα, όπως μπορεί να προέρχονται από τα αυτοφυή φυτά και δάση, είτε από τις ενεργειακές καλλιέργειες.
- Τα υποπροϊόντα και κατάλοιπα της φυτικής, ζωικής, δασικής και αλιευτικής παραγωγής μπορούν να είναι για παράδειγμα τα άχυρα, τα στελέχη αραβόσιτου, τα στελέχη βαμβακιάς, τα κλαδοδέματα, τα κλαδιά δένδρων, τα φύκια, τα κτηνοτροφικά απόβλητα, οι κληματίδες κι άλλα.
- Τα υποπροϊόντα που προέρχονται από τη μεταποίηση ή επεξεργασία των υλικών αυτών ή και τη βιομηχανία μπορούν για παράδειγμα να είναι τα ελαιοπυρηνόξυλα, τα υπολείμματα εκκοκκισμού βαμβακιού, το πριονίδι καθώς και το βιολογικής προέλευσης μέρος των αστικών λυμάτων και απορριμμάτων.

Η ανανεώσιμη βιομάζα αποτελεί μία δεσμευμένη και αποθηκευμένη μορφή της ηλιακής ενέργειας και είναι αποτέλεσμα της φωτοσυνθετικής δραστηριότητας των φυτικών οργανισμών. Η χωρητικότητα παραγωγής της βιομάζας εκτιμάται στους 2×10^{11} τόννους ετησίως. Με τα παραπάνω δεδομένα γίνεται αντιληπτό ότι η βιομάζα αποτελεί μια σημαντική, ανεξάντλητη και φιλική προς το περιβάλλον πηγή ενέργειας, η οποία είναι δυνατό να συμβάλλει σημαντικά στην ενεργειακή επάρκεια, αντικαθιστώντας τα συνεχώς εξαντλούμενα αποθέματα

ορυκτών καυσίμων και καθίσταται επιτακτική η χρησιμοποίηση της από τη βιομηχανία για τη σύνθεση μεγάλης ποικιλίας προϊόντων όπως είναι τα καύσιμα, τα διάφορα χημικά προϊόντα, τα τρόφιμα, τα φάρμακα και πολλά άλλα.

Η λιγνοκυτταρίνη είναι η πιο άφθονη μορφή βιομάζας, η οποία υπάρχει στον πλανήτη. Τα μεγαλύτερα πλεονεκτήματα της εκτός από την τεράστια αφθονία της είναι το χαμηλό κόστος διαθεσιμότητας της και το γεγονός ότι δεν αποτελεί εδώδιμη βιομάζα (συνεπώς τα προϊόντα της επεξεργασίας της δεν ανταγωνίζονται τα εδώδιμα και το τελικό κόστος του παραμένει σε χαμηλότερα επίπεδα).

Η λιγνοκυτταρίνη αποτελείται από τη λιγνίνη (15-20%), η οποία είναι μια τρισδιάστατη δομή μεθοξυλιωμένου φαινυλοπροπανίου και η οποία είναι υπεύθυνη για τη δομική ακαμψία των φυτών και περιβάλλει την ημικυτταρίνη (25-35%) και την κυτταρίνη (40-50%) (Εικόνα 1). Το πολυμερές της ημικυτταρίνης σχηματίζεται από μονομερή σακχάρων πέντε και έξι ατόμων άνθρακα στο μόριο τους όπως η D-ξυλόζη, η D-γαλακτόζη, η D-αραβινόζη, η D-γλυκόζη και η D-μανόζη, εκ των οποίων η ξυλόζη είναι η πλέον άφθονη. Ο πολυσακχαρίτης κυτταρίνη αποτελούμενος από μονάδες D-γλυκόζης συνδεδεμένες μέσω β-1,4-γλυκοζιτικών δεσμών είναι η πλέον διαδεδομένη οργανική ένωση στην φύση. Η επεξεργασία αυτών των άφθονων συστατικών της βιομάζας αποτελεί ένα από τα αντικείμενα έρευνας της βιομηχανίας και της πανεπιστημιακής κοινότητας τα τελευταία χρόνια με σκοπό την χρήση αυτών των πρώτων υλών, οι οποίες δύνανται να αξιοποιηθούν για τη σύνθεση χρήσιμων και πολύτιμων προϊόντων. Μέχρι σήμερα, έχει βρεθεί μεγάλη ποικιλία προϊόντων από την επεξεργασία της λιγνοκυτταρινικής βιομάζας, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως χημικές ενώσεις πλατφόρμας και ορισμένες από τις σημαντικότερες είναι το λεβουλινικό οξύ, η φουρφουράλη και η γ-βαλερολακτόνη. [1, 31, 36, 41, 47]

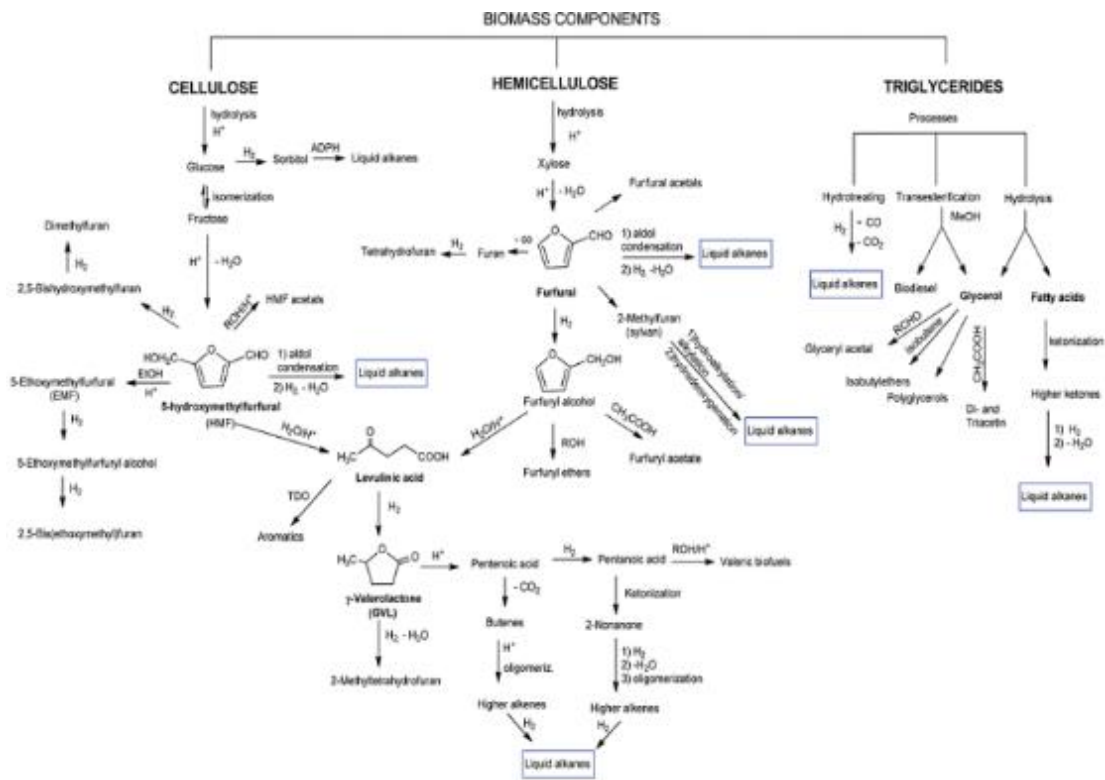


Εικόνα 1. Απεικόνιση της λιγνίνης, της ημικυτταρίνης και της κυτταρίνης.

2.6.1 Λεβουλινικό Οξύ

Το λεβουλινικό οξύ (Levulinic Acid, LA), το οποίο παράγεται είτε από την κυτταρίνη ή είτε από την ημικυτταρίνη, είναι μία από τις σημαντικότερες ανανεώσιμες χημικές ουσίες πλατφόρμας καθώς αποτελεί πηγή για τη σύνθεση ενώσεων πέντε ατόμων άνθρακα και όχι μόνο. Το λεβουλινικό οξύ διαθέτει δύο γνωστές πορείες βιομηχανικής σύνθεσης του από τη λιγνοκυτταρινική βιομάζα, μία στην οποία χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη η κυτταρίνη και μία στην οποία χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη η ημικυτταρίνη. [31]

Παρακάτω ακολουθεί το σχήμα 12, το οποίο περιγράφει αυτές τις πορείες.



Σχήμα 12. Διεργασίες μετατροπής της βιομάζας σε καύσιμα και πρόσθετα καυσίμων. [31]

Η πρώτη πορεία σύνθεσης του λεβουλινικού οξέος ξεκινάει με την υδρόλυση της κυτταρίνης σε όξινο περιβάλλον προς γλυκόζη, όπου ακολουθεί η ισομερείωσή της σε φρουκτόζη. Η φρουκτόζη με τη σειρά της αφυδατώνεται σε όξινο περιβάλλον παρουσία διμεθυλοσουλφοξειδίου (Dimethyl sulfoxide, DMSO) και παράγεται η 5-υδροξυμεθυλοφουρφουράλη (5-hydroxymethylfurfural, 5-HMF) μία πολύ σημαντική ένωση από την οποία μπορούν να ληφθούν αλκάνια. Τέλος, μέσω της ενυδάτωσης της 5-υδροξυμεθυλοφουρφουράλης σε όξινο περιβάλλον συντίθεται η επιθυμητή ένωση πλατφόρμας, το λεβουλινικό οξύ (Σχήμα 12).

Η δεύτερη πορεία αφορά στην ημικυτταρίνη η υδρόλυση της οποίας σε όξινο περιβάλλον συνεπάγεται με το σχηματισμό της ξυλόζης. Στη συνέχεια ακολουθεί η αφυδάτωση της ξυλόζης για ακόμα μια φορά σε όξινο περιβάλλον προς τη σύνθεση της φουρφουράλης (Furfural, FAL), μίας πολύ σημαντικής ένωσης πλατφόρμας για την οποία θα γίνει αναλυτικότερη επέκταση παρακάτω. Η υδρογόνωση της φουρφουράλης οδηγεί στο σχηματισμό της

φουρφουρόλης (Furfuryl Alcohol, FOL), η οποία με τη σειρά της ενυδατώνεται σε όξινο περιβάλλον και λαμβάνεται το λεβουλινικό οξύ (Σχήμα 12).

Ο λόγος για τον οποίο το λεβουλινικό οξύ θεωρείται μία σημαντική ένωση πλατφόρμας είναι το γεγονός ότι αποτελεί την πρώτη ύλη για τη σύνθεσης μίας σημαντικής ένωσης πλατφόρμας, της γ-βαλερολακτόνης, η οποία χρησιμοποιείται για τη σύνθεση πολύτιμων προϊόντων τα οποία είναι βιοκαύσιμα προηγούμενης τεχνολογίας και χημικά προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας. [1, 44, 47, 77]

2.6.2 Φουρφουράλη

Η σύνθεση της φουρφουράλης είναι ένα πεδίο το οποίο έχει απασχολήσει αρκετά τη βιομηχανία καθώς η ένωση αυτή δύναται να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για τις διεργασίες παραγωγής διαφόρων προϊόντων αλλά κυρίως βιοκαυσίμων. Όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη παράγραφο, η φουρφουράλη είναι μία πολύ σημαντική χημική ένωση πλατφόρμας που παράγεται από την αφυδάτωση της ξυλόζης σε όξινο περιβάλλον,

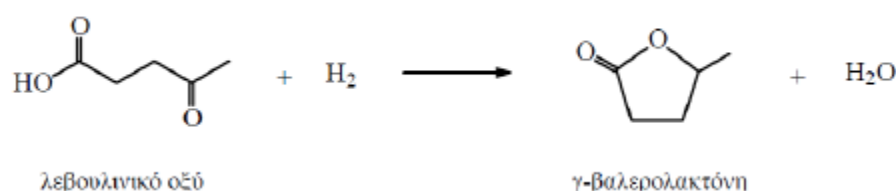
Η φουρφουράλη θεωρείται σημαντική ένωση γιατί αποτελεί την πρώτη ύλη για τη σύνθεση της φουρφουρόλης μέσω μίας απλής διεργασίας υδρογόνωσης με κατάλληλα καταλυτικά συστήματα που να αυξάνουν την εκλεκτικότητα ως προς αυτό το προϊόν υπό ήπιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.

Η φουρφουρυλική αλκοόλη χρησιμοποιείται κυρίως στην βιομηχανία πολυμερών μαζί με την παραγωγή συνθετικών ινών, καουτσούκ, ρητινών και γεωργικών χημικών ουσιών. Χρησιμοποιείται στην κατασκευή λυσίνης, βιταμίνης C και λιπαντικών, στη βιομηχανία χύτευσης μετάλλων και ως πρώτη ύλη για τη σύνθεση φαρμάκων. Η φουρφουρόλη χρησιμοποιείται επίσης στην παραγωγή πολλών άλλων χημικών προϊόντων και βιοκαυσίμων στη βιομηχανία. Μερικά μόνο από τα παράγωγα της φουρφουρόλης είναι το τετραϋδροφουράνιο (Tetrahydrofuran, THF), 2-μεθυλοφουράνιο (2-methylfuran, 2-MF), το φουράνιο (Furane) , πολλές αλκοόλες όπως η 1-βουτανόλη (1-Butanol, 1-BOL), 2-βουτανόλη (2-Butanol, 2-BOL), η 1,5-πεντανοδιόλη (1,5-Pentenediol, 1,5-PDO) και διάφορες ρητίνες. Πολλά από αυτά τα προϊόντα σχηματίζονται μέσω υδρογόνωσης φουρφουράλης με μια ποικιλία

επιπρόσθετων αντιδράσεων που περιλαμβάνουν την αποκαρβοξυλίωση και την οξειδωση της φουρφουρόλης. Συνεπώς, είναι πολύ σημαντική η επιλογή του κατάλληλου καταλύτη, ώστε να επιτευχθεί η εκλεκτικότητα για το επιθυμητό προϊόν. [50]

2.6.3 γ-Βαλερολακτόνη

Η γ-βαλερολακτόνη είναι μία χημική ένωση πλατφόρμας μεγάλης σημασίας και αυτό επειδή παράγεται από το λεβουλινικό οξύ, το οποίο λαμβάνεται από βιομάζα λιγνοκυτταρινικής προέλευσης όπως είναι ο σπόρος καλαμποκιού ή το ξύλο. Παρουσιάζει εξαιρετικές φυσικοχημικές ιδιότητες και μοναδικά χαρακτηριστικά και είναι σταθερή στο νερό σε ουδέτερο pH και παρουσία αέρα. Ο πράσινος χαρακτήρας και οι ιδιότητές της της επιτρέπουν να μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετο τροφίμων, να χρησιμοποιηθεί ως πράσινος διαλύτης ή ακόμα ως πρώτη ύλη για την παραγωγή ενέργειας. Ακόμη, η γ-βαλερολακτόνη δεν υδρολύεται υπό ουδέτερες συνθήκες και δεν σχηματίζει υπεροξειδία, καθιστώντας τη μία ασφαλής ένωση για βιομηχανική εφαρμογή. Επίσης, επειδή προέρχεται από τη γλυκόζη έχει αναγνωριστεί ως «πράσινο» καύσιμο και επειδή διατηρεί μέχρι το 97% της ενέργειας της γλυκόζης και μπορεί να αναμειχθεί βενζίνη έχοντας συγκρίσιμα αποτελέσματα με το μείγμα αιθανόλης-βενζίνης. Μία από τις πορείες σύνθεσης της επιτυγχάνεται μέσω της υδρογόνωσης του λεβουλινικού οξέος σε υδατικό περιβάλλον (Σχήμα 13).



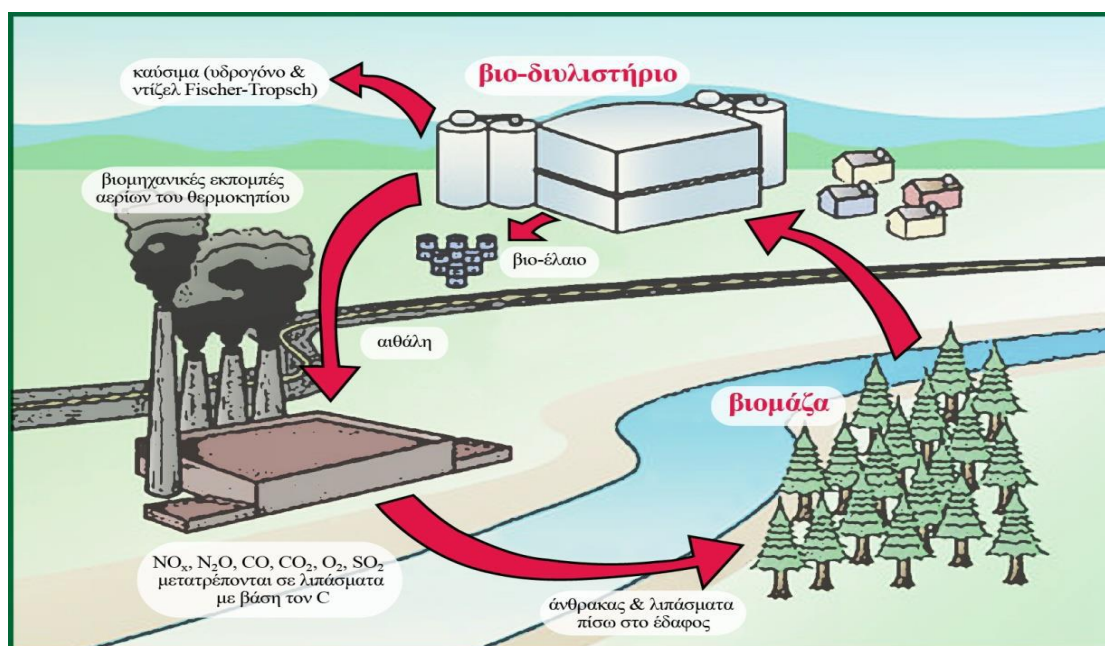
Σχήμα 13. Υδρογόνωση λεβουλινικού οξέος προς γ-βαλερολακτόνη.

Οι συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας καθώς και τα καταλυτικά συστήματα που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεσή της ποικίλουν και καθορίζουν αν θα είναι το κύριο προϊόν της αντίδρασης ή αν θα συνεχιστούν διεργασίες βαθιάς υδρογόνωσης της και θα αποτελέσει το ενδιάμεσο για τη σύνθεση προϊόντων μεγάλης αξίας όπως το 2-μεθυλοτετραϋδροφουράνιο (2-methyltetrahydrofuran,

2-MTHF), βαλερικά οξέα, 1,4-πεντανοδιόλη (1,4-Pentanediol, 1,4-PDO) κι άλλα. Αναλυτικότερη αναφορά σε αυτές τις διεργασίες γίνεται στην παράγραφο «Υδρογόνωση Λεβουλινικού Οξέος». [44, 77]

2.6.4 Βιοδιυλιστήρια

Η έννοια του βιοδιυλιστηρίου αποτελεί ένα ευρύ διεπιστημονικό ερευνητικό και τεχνολογικό πεδίο με απώτερο στόχο την επεξεργασία διαφόρων ειδών βιομάζας προς την παραγωγή ενός εύρους ποικίλων βιο-προϊόντων. Στο βιοδιυλιστήριο η ανανεώσιμη βιομάζα μετατρέπεται σε ένα «φάσμα» πολύτιμων χημικών προϊόντων, καυσίμων, ενέργειας, τροφίμων, φαρμακευτικών υλών και υλικών.



Εικόνα 2. Απεικόνιση της αξιοποίησης της βιομάζας μέσω των βιοδιυλιστηρίων.

Η λογική του βιοδιυλιστηρίου είναι παρόμοια με εκείνη των διυλιστηρίων πετρελαίου. Τα βιοδιυλιστήρια αποτελούν τον πλέον υποσχόμενο δρόμο για τη δημιουργία τοπικής βιομηχανίας βασιζόμενης σε βιολογικούς πόρους και πολλές φορές είναι αρκετή η τροποποίηση ενός υπάρχοντος συμβατικού διυλιστηρίου για τη δημιουργία ενός βιοδιυλιστηρίου αντί τη δημιουργία του εκ του μηδενός. Ο σκοπός του βιοδιυλιστηρίου είναι η παραγωγή προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας, που προέρχονται από μικρής αξίας πρώτη ύλη, όπως είναι τα γεωργικά υπολείμματα και αυτή η πρώτη ύλη είναι η βιομάζα.

Ένα βιοδιυλιστήριο μπορεί να παράγει σε μικρές ποσότητες ένα ή και περισσότερα προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας και, παράλληλα, μεγαλύτερες ποσότητες προϊόντων χαμηλότερης αξίας, όπως είναι για παράδειγμα τα καύσιμα κίνησης ενώ, παράλληλα, μπορεί να παράγει ηλεκτρικό ρεύμα και θερμότητα σε τέτοιο βαθμό, ώστε να καλύψει τις δικές του ανάγκες ή να αποκομίσει κέρδος από αυτά. Τα υψηλής αξίας προϊόντα καθιστούν τα βιοδιυλιστήρια μία κερδοφόρα επένδυση, ενώ τα παραγόμενα προϊόντα βοηθούν στην κάλυψη των εθνικών αναγκών και περιορίζει πολύ τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου τονίζοντας τον πράσινο και οικολογικό χαρακτήρα του.

Ένας κύριος παράγοντας για τη δημιουργία των βιοδιυλιστηρίων είναι η επίτευξη της βιωσιμότητάς τους. Όλα τα βιοδιυλιστήρια θα πρέπει να αξιολογούνται για ολόκληρη την περιβαλλοντική, οικονομική και κοινωνική βιωσιμότητά τους που θα πρέπει καλύπτει ολόκληρο τον κύκλο ζωής τους.

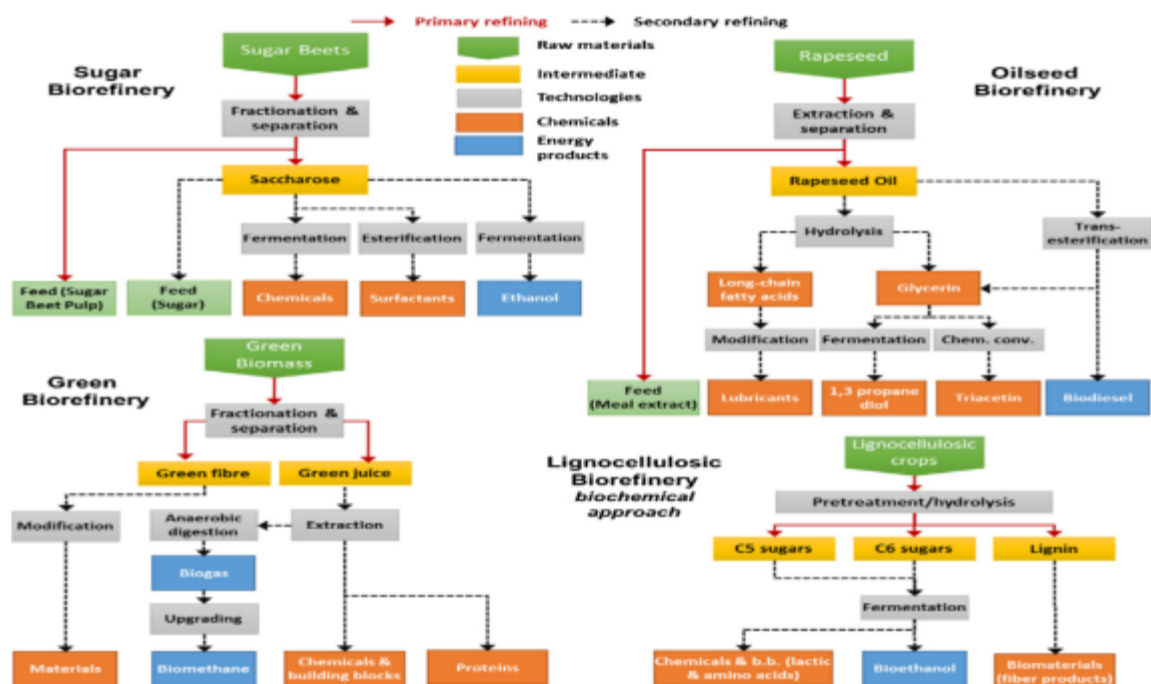
Η αξιολόγηση τους θα πρέπει να λαμβάνει υπόψιν τους παρακάτω παράγοντες:

- τον ανταγωνισμό για τα τρόφιμα και τους πόρους της βιομάζας
- τον αντίκτυπο στη χρήση και την ποιότητα του νερού
- τις αλλαγές στη χρήση της γης
- την ισορροπία του αποθέματος άνθρακα του εδάφους και τη γονιμότητα της γης
- την ισορροπία των αερίων του θερμοκηπίου
- τις επιπτώσεις στη βιοποικιλότητα
- τους πιθανούς τοξικολογικούς κινδύνους
- την ενεργειακή απόδοση

Οι δύο σημαντικότεροι παράγοντες που επηρεάζουν το μέλλον των βιοδιυλιστηρίων είναι η βιωσιμότητα και η διατήρηση των εκπομπών του άνθρακα σε χαμηλά επίπεδα. Μόνο αν εξασφαλιστούν αυτές οι δύο συνθήκες δύναται τα βιοδιυλιστήρια σε βάθος χρόνου να αντικαταστήσουν τα συμβατικά διυλιστήρια.

Τα βιοδιυλιστήρια έχουν πολλές πιθανές οδούς ανάπτυξης. Συνεπώς αναμένεται ότι μέχρι το 2030 θα υπάρχουν τα εξής είδη διυλιστηρίων (Σχήμα 14):

- Βιοδιυλιστήρια αμύλου και ζάχαρης, τα οποία επεξεργάζονται καλλιέργειες αμύλου, όπως δημητριακά, πατάτες ή καλλιέργειες ζάχαρης όπως τα ζαχαρότευτλα ή τα ζαχαροκάλαμα.
- Βιοδιυλιστήρια ελαιούχων σπόρων, τα οποία παράγουν κυρίως συστατικά τροφίμων και βιοντίζελ από ελαιούχους σπόρους όπως το κραμβέλαιο, ο ηλιάνθος και η σόγια.
- Πράσινα βιοδιυλιστήρια, τα οποία θα επεξεργάζονται την υγρή βιομάζα όπως το γρασίδι και το τριφύλλι.
- Λιγνοκυτταρικά βιοδιυλιστήρια, τα οποία θα επεξεργάζονται μεγάλη ποικιλία λιγνοκυτταρικής βιομάζας μέσω θερμοχημικών, καταλυτικών και βιοχημικών διεργασιών.
- Θαλάσσια βιοδιυλιστήρια, τα οποία επεξεργάζονται την υδάτινη βιομάζα, όπως τα φύκια και/ή άλγη. [1, 39, 40, 41]



Σχήμα 14. Διαγραμματική απεικόνιση των τύπων των βιοδιυλιστηρίων που θα αναπτυχθούν έως το 2030.

2.7 Υδρογόνωση

Η υδρογόνωση είναι οποιαδήποτε χημική αντίδραση μεταξύ του μοριακού υδρογόνου (H_2) και μιας άλλης χημικής ένωσης ή ενός χημικού στοιχείου, συνήθως παρουσία ενός καταλύτη όπως το νικέλιο, το παλλάδιο ή ο λευκόχρυσος. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η παρουσία καταλυτών για να μπορέσουν να πραγματοποιηθούν αντιδράσεις υδρογόνωσης είναι αναγκαία. Η πρώτη διεργασία υδρογόνωσης πραγματοποιήθηκε το 1897 από τον Sabatier, ο οποίος επέτυχε την προσθήκη υδρογόνου σε μόρια αιθυλενίου προς το σχηματισμών μορίων αιθανίου με τη χρήση καταλυτικών συστημάτων νικελίου. Από εκείνη την εποχή μέχρι και σήμερα, στη βιομηχανία έχει εξελιχθεί σημαντικά η καταλυτική υδρογόνωση και έχουν αναπτυχθεί πολλές εφαρμογές της που περιλαμβάνουν την παραγωγή καυσίμων, φαρμάκων, λιπασμάτων, πολυμερών και άλλων χημικών προϊόντων.

Στα πλαίσια της βιομηχανίας η υδρογόνωση αποτελεί μία από τις πιο σημαντικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε έναν πολύ μεγάλο αριθμό αντιδράσεων. Ορισμένες από αυτές περιγράφονται στις παρακάτω παραγράφους.

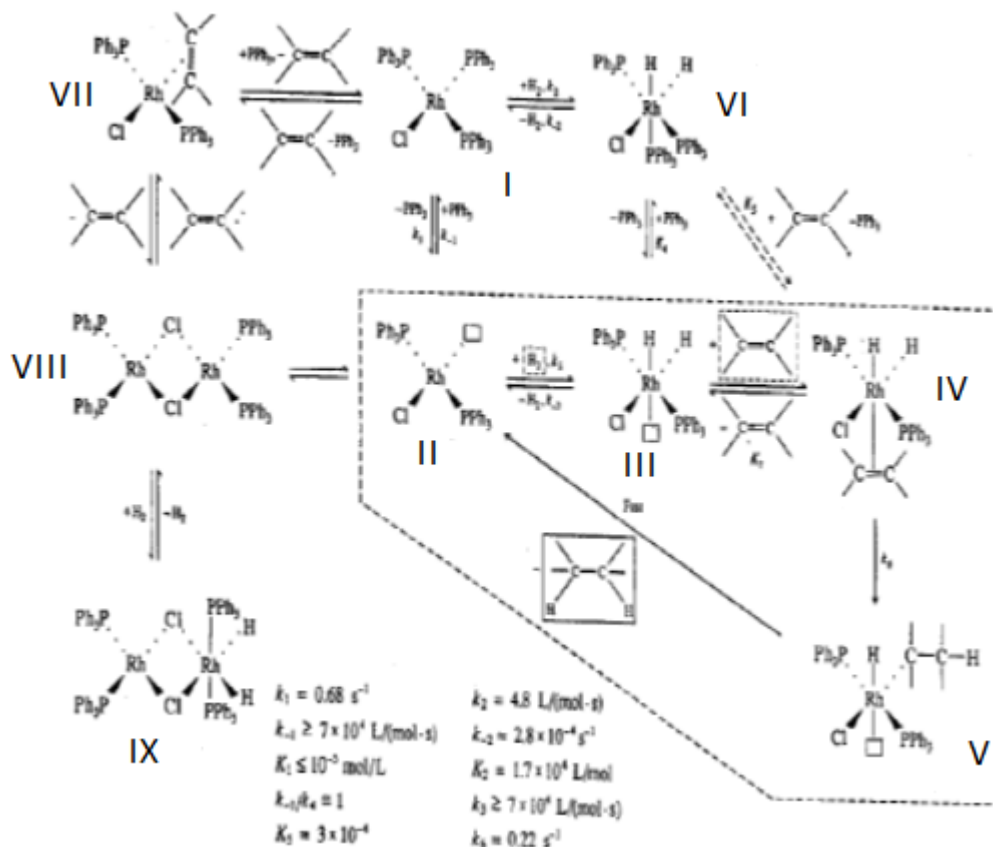
2.7.1 Υδρογόνωση ολεφινών

Οι ολεφίνες είναι μία από της πιο σημαντικές κατηγορίες χημικών ενώσεων της σύγχρονης χημείας και της βιομηχανίας. Στα τέλη του 19^{ου}, ο P. Sabatier και ο J.B. Senderens ανέπτυξαν την πρώτη ετερογενή καταλυτική διεργασία υδρογόνωσης ολεφινικού υποστρώματος με συστήματα νικελίου στην αέρια φάση για την οποία τιμήθηκε ο P. Sabatier με βραβείο Νόμπελ Χημείας το 1912. Η ανάπτυξη αυτής της διεργασίας ήταν αρχή για μία πληθώρα αντιδράσεων καταλυόμενες από ετερογενείς καταλύτες σε αέρια φάση, πολλές εκ των οποίων αναπτύχθηκαν και σε βιομηχανικό επίπεδο όπως είναι η σύνθεση της αμμωνίας (μέσω υδρογόνωσης αζώτου) και η διεργασία Fischer – Tropsch. Το έτος 1965, αναπτύχθηκε η διεργασία ομογενούς υδρογόνωσης ολεφινών καταλυόμενη από το σύστημα $RhCl(PPh_3)_3$, γνωστός ως ο καταλύτης του Wilkinson. Το σύστημα $RhCl(PPh_3)_3$ είναι ένας πολύ δραστήσιος καταλύτης της ομογενούς υδρογόνωσης ολεφινών και αλκινίων υπό ήπιες συνθήκες

(θερμοκρασία περιβάλλοντος και ατμοσφαιρική πίεση). Ο καταλύτης του Wilkinson αποτελεί ορόσημο στην ιστορία της ομογενούς κατάλυσης και υπάρχουν αρκετές μελέτες που αφορούν αυτό το σύστημα. Ο μηχανισμός αυτής της αντίδρασης μελετήθηκε και αναπτύχθηκε από τον Halpern και την ομάδα του (Σχήμα 15). Η έρευνά τους οδήγησε στον χαρακτηρισμό των ενδιάμεσων σωματιδίων της αντίδρασης και στον προσδιορισμό των σταδίων της αντίδρασης. Κατά τη μελέτη του μηχανισμού πραγματοποιήθηκε απομόνωση, χαρακτηρισμός και ταυτοποίηση ορισμένων σωματιδίων του ροδίου και προσδιορισμός των ταχυτήτων των διάφορων σταδίων υπό συνθήκες στοιχειομετρικών αντιδράσεων.

Κατά τη μελέτη του καταλυτικού κύκλου, παρατηρήθηκε ότι τα σύμπλοκα VI, VII, VIII και IX δεν παίρνουν μέρος στον καταλυτικό κύκλο της υδρογόνωσης και δρουν κάνοντας έκπλυση του ροδίου από τον καταλυτικό κύκλο της υδρογόνωσης της ολεφίνης. Σύμφωνα με το μηχανισμό του Halpern (Σχήμα 15), αρχικά αποσπάται ένας PPh_3 υποκαταστάτης από το σύμπλοκο I σχηματίζοντας το συμπλεκτικά ακόρεστο ενδιάμεσο $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2$ (II), με μια κενή θέση στη σφαίρα σύνταξης \square του συστήματος II που μπορεί να είναι ένα σωματίδιο ή μόρια διαλύτη που είναι υποκαταστάτες ασθενούς σύμπλεξης. Με οξειδωτική προσθήκη διυδρογόνου στο σύστημα II προκύπτει το ενδιάμεσο σωματίδιο του τρισθενούς ροδίου $\text{RhCl}(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_2$ (III), το οποίο έχει επίσης μια κενή θέση στη σφαίρα σύνταξης, όπου συμπλέκεται η ολεφίνη σχηματίζοντας το π-σύμπλοκο IV. Με μετανάστευση υδριδίου, πιθανότατα διαμέσου μιας μεταβατικής κατάστασης τεσσάρων κέντρων (και ισομερείωσης), προκύπτει το αλκυλοσύμπλοκο V. Με αναγωγική απόσπαση αλκανίου από το ενδιάμεσο σωματίδιο του τρισθενούς ροδίου V ολοκληρώνεται ο καταλυτικός κύκλος με αναγέννηση του αρχικού σωματιδίου κλειδί II το οποίο είναι έτοιμο και πάλι να δεχθεί ένα άλλο μόριο διυδρογόνου για τον επόμενο κύκλο. Η σύμπλεξη PPh_3 στο ακόρεστο σύστημα $\text{RhCl}(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_2$ (III) δίνει το σύστημα $\text{RhCl}(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_3$ (VI). Η έμμεση πορεία σχηματισμού του συστήματος VI ($\text{I} \rightarrow \text{II} \rightarrow \text{III} \rightarrow \text{VI}$) είναι πολύ πιο αποδοτική σε σύγκριση με την άμεση πορεία ($\text{I} \rightarrow \text{VI}$) δηλαδή την απευθείας υδρογόνωση του συμπλόκου $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ (I) . Η

δραστικότητα του συστήματος II με υδρογόνο H₂ είναι τουλάχιστον 10⁴ φορές υψηλότερη από εκείνη του συστήματος I. [1]

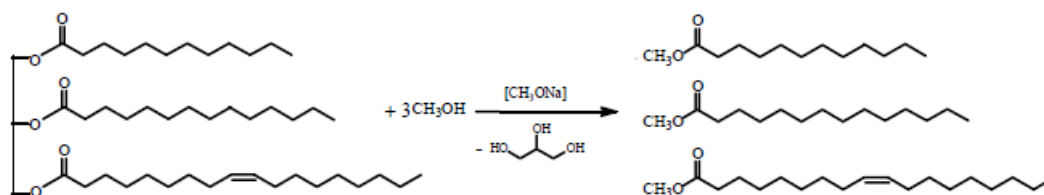


Σχήμα 15. Καταλυτικός κύκλος της υδρογόνωσης ολεφινών παρουσία του καταλύτη RhCl(PPh₃)₃ σύμφωνα με το μηχανισμό Halpern. □ : κενή θέση στη σφαίρα σύνταξης.

2.7.2 Υδρογόνωση λιπαρών οξέων προς λιπαρές αλκοόλες

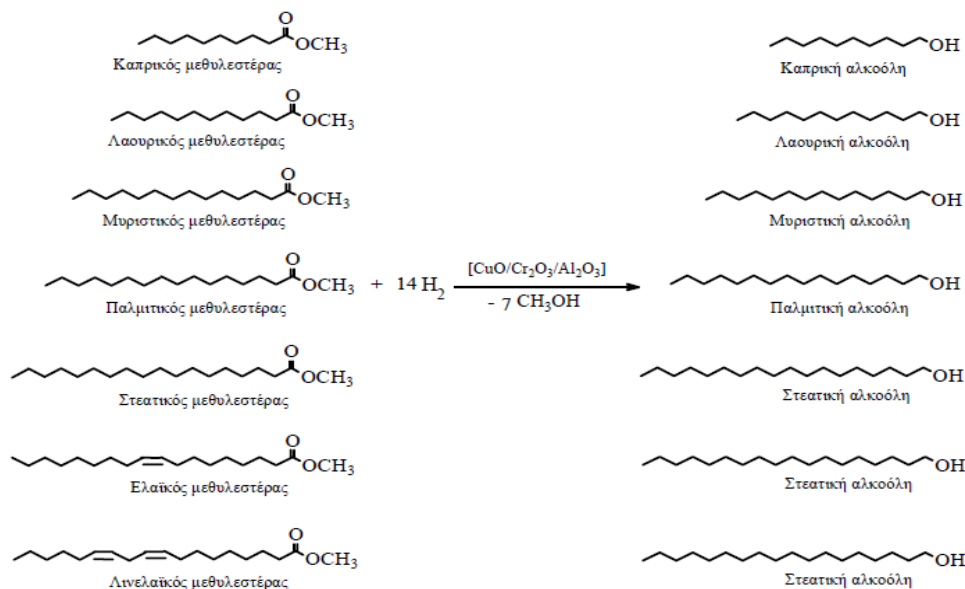
Μια σπουδαία βιομηχανική διεργασία, η οποία ήδη συμβαίνει σε βιοδιυλιστήρια, όπου χρησιμοποιείται η βιομάζα ως πρώτη ύλη είναι η καταλυτική υδρογόνωση ανανεώσιμων λιπαρών μεθυλεστέρων προς λιπαρές αλκοόλες. Το κύριο προϊόν είναι πρωτοταγείς αλκοόλες με μήκος ανθρακικής αλυσίδας C₁₀ –C₁₈, και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή μεγάλης ποικιλίας προϊόντων όπως είναι οι επιφανειοδραστικές ουσίες, γαλακτωματοποιητές, λιπαντικά, πλαστικοποιητές, βιομηχανικοί διαλύτες και επιπρόσθετα παίζει ρόλο στη βιομηχανία καλλυντικών και τροφίμων. Το πρώτο στάδιο αυτής της διεργασίας είναι η σύνθεση των λιπαρών μεθυλεστέρων, η οποία

πραγματοποιείται με τη μετεστεροποίηση τροπικών ελαίων όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 16).



Σχήμα 16. Αντίδραση μετεστεροποίησης φυτικών ελαίων.

Στη συνέχεια, ακολουθεί η βιομηχανική διεργασία της καταλυτικής υδρογονόλυσης του μείγματος τροφοδοσίας των λιπαρών μεθυλεστέρων προς λιπαρές αλκοόλες, υπό δραστικές συνθήκες που είναι υψηλές θερμοκρασίες, $T = 200 - 350 \text{ }^\circ\text{C}$, και υψηλές πιέσεις υδρογόνου $250 - 300 \text{ bar}$ με τη χρήση ετερογενών καταλυτικών συστημάτων $\text{CuO/Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ που ονομάζονται καταλύτες τύπου Adkins.



Σχήμα 17. Υδρογονόλυση μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου προς λιπαρές αλκοόλες.

Τέλος, πρέπει να αναφερθεί ότι οι μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων που λαμβάνονται από τη μετεστεροποίηση φυτικών ελαίων όπως είναι το έλαιο της ελαιοκράμβης, το σογέλαιο, το ηλιέλαιο κ.λπ., αποτελούν το βιοντίζελ 1ης γενιάς.

Η σύνθεση του αρχικά αποτέλεσε μεγάλη επιτυχία καθώς είναι προϊόν βιομάζας και γιατί παρουσιάζει τα εξής πλεονεκτήματα σε σχέση με το συμβατικό πετρελαϊκό ντίζελ:

- Είναι ανανεώσιμο καύσιμο με ουδέτερες εκπομπές σε CO₂ αφού αποδεσμεύει το CO₂ που είχε ήδη δεσμευτεί από τα φυτά.
- Ενισχύει την εγχώρια παραγωγή και συμβάλλει στην αποδέσμευση της χώρας από το αργό πετρέλαιο και στην ανάπτυξη της γεωργίας.
- Είναι μη τοξικό και βιοαποικοδομήσιμο.
- Έχει χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο και αρωματικές ενώσεις.
- Ως καύσιμο έχει υψηλό αριθμό κετανίου, έχει καλύτερες λιπαντικές ιδιότητες από το πετρελαϊκό ντίζελ, χαμηλότερης περιεκτικότητας σε θείο και έχει μειωμένες εκπομπές ρύπων.
- Είναι ασφαλές καύσιμο διότι έχει υψηλό σημείο ανάφλεξης.

Ωστόσο, το βιοντίζελ 1^{ης} γενιάς παρουσιάζει δύο πολύ μεγάλα μειονεκτήματα:

- Το κόστος παραγωγής του είναι πολύ υψηλό καθώς προέρχεται από εδώδιμα φυτικά έλαια, όπου το κόστος προμήθειας του ελαίου ανέρχεται στο 70% - 95% του συνολικού κόστους παραγωγής.
- Το είδος του ελαίου που χρησιμοποιείται για τη σύνθεσή του καθορίζει σημαντικά το βαθμό της οξειδωτικής του αστάθειας και το πρόβλημα αυτό λύνεται συνήθως με αντιοξειδωτικά, τα οποία επιφέρουν επιπλέον κόστος στη διεργασία σύνθεσής του.

Λόγω αυτών των μειονεκτημάτων του βιοντίζελ 1^{ης} γενιάς ήταν αναγκαία η εύρεση μιας καλύτερης λύσης. [1, 35, 36, 40, 43]

2.7.3 Υδρογονοεπεξεργασία ανανεώσιμων φυτικών ελαίων για την παραγωγή βιοντίζελ 2^{ης} γενιάς

Η ανάγκη για την εύρεση ενός βιοκαυσίμου καταλληλότερο από το βιοντίζελ 1^{ης} γενιάς οδήγησε σε μία μέθοδο υδρογονοεπεξεργασίας των φυτικών ελαίων με κύριο προϊόν ένα μείγμα γραμμικών και διακλαδισμένων αλκανίων από C₁₁ έως

και C₁₈, το οποίο ονομάζεται βιοαεριέλαιο ή αλλιώς γνωστό ως βιοντίζελ 2^{ης} γενιάς. Η διεργασία παραγωγής του πραγματοποιείται σε βιομηχανική κλίμακα και καταλύτης επιλογής είναι το σύστημα θειούχων καταλυτών NiMo/γ-Al₂O₃ ή CoS-MoS₂/γ-Al₂O₃ σε θερμοκρασίες 350 – 450°C και μερικές πιέσεις υδρογόνου 35 – 170 bar. Το βιοντίζελ 2^{ης} γενιάς είναι ένα εξαιρετικό προϊόν το οποίο παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα τα σημαντικότερα εκ των οποίων είναι τα κάτωθι:

- Έχει πολύ χαμηλότερο κόστος παραγωγής από το βιοντίζελ 1^{ης} γενιάς.
- Η σύσταση του είναι ίδια με εκείνη του πετρελαϊκού αεριελαίου και συνεπώς παρουσιάζει συμβατότητα και με τις υπάρχουσες εγκαταστάσεις υδρογονοεπεξεργασίας των πετρελαϊκών κλασμάτων αλλά και με τους κινητήρες των οχημάτων.
- Παρουσιάζει πολύ υψηλό αριθμό κετανίου από 80-99.
- Είναι ελεύθερο από θειούχες, οξυγονούχες και αρωματικές ενώσεις λόγω της φυτικής του προέλευσής και δεν παρουσιάζει οξειδωτική αστάθεια. [1, 35, 36, 40, 43]

2.7.4 Υδρογόνωση Λεβουλινικού Οξέος

Στις μέρες μας, η ανανεώσιμη βιομάζα και πιο συγκεκριμένα ένα παράγωγο των ανανεώσιμων υδατανθράκων, το LA αξιοποιείται ολοένα και περισσότερο. Το LA μπορεί να ληφθεί όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη παράγραφο είτε από την κυτταρίνη ή είτε από την ημικυτταρίνη. Μία πορεία αξιοποίησης του LA είναι η αντίδραση της υδρογόνωσής του προς GVL, μία ένωση που κατατάσσεται στους κυκλικούς εστέρες και ως προϊόν αυτής της υδρογόνωσης έχει ένα πολύ μεγάλο δυναμικό για τη μελλοντική βιώσιμη 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. Τέλος, άλλες εμπορικές ενώσεις που μπορούν να παραχθούν μέσω της υδρογόνωσης του LA είναι η 1,4-PDO, το VA και το 2-MTHF.

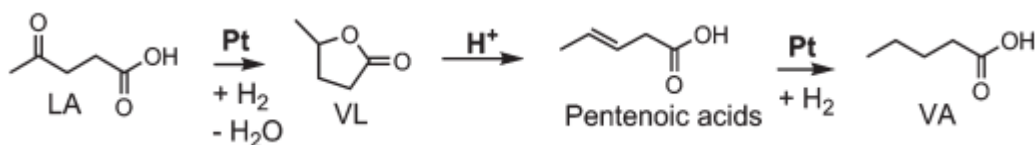
Γενικά, στην υδρογόνωση του LA χρησιμοποιείται μία πληθώρα καταλυτικών συστημάτων με διαφορετικά κύρια προϊόντα. Παρακάτω αναφέρονται τα ευρήματα διαφόρων ερευνητικών ομάδων με αξιοσημείωτα αποτελέσματα στο σχετικό πεδίο.

2.7.4.1 Υδρογόνωση λεβουλινικού οξέος καταλυόμενη από σύμπλοκα και νανοσωματίδια λευκοχρύσου σε υδατικό περιβάλλον

Το 2010 οι Lange et al. [33] μελέτησαν τη σύνθεση βαλερικών βιοκαυσίμων από υποστρώματα λιγνοκυτταρικής προέλευσης. Συγκεκριμένα, ασχολήθηκαν με την υδρογόνωση του λεβουλινικού οξέος προς γ-βαλερολακτόνη με την χρήση καταλυτικών συστημάτων λευκοχρύσου. Μετά από αξιολόγηση περίπου 50 καταλυτικών συστημάτων κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι αυτά με την καλύτερη απόδοση ήταν τα συστήματα του λευκοχρύσου με τα οξειδία του τιτανίου και του ζirkονίου (Pt/TiO_2 και Pt/ZrO_2). Τα πειράματά τους πραγματοποιήθηκαν στους $200^\circ C$ και πίεση 40 bar H_2 και συνολικής διάρκειας 9 ωρών σε υδατικό περιβάλλον. Το Pt/TiO_2 παρουσίασε πλήρη μετατροπή του λεβουλινικού οξέος με περισσότερο από 95% εκλεκτικότητα στη γ-βαλερολακτόνη, ενώ τα κύρια παραπροϊόντα ήταν τα 2-μεθυλοτετραϋδροφουράνιο και βαλερικό οξύ που παρατηρήθηκαν σε μικρές ποσότητες. Παρόμοια αποτελέσματα διαπιστώθηκαν και για το Pt/ZrO_2 .

Το 2014 οι Kon et al. [58] του ανέπτυξαν μία μέθοδο υδρογόνωσης του λεβουλινικού οξέος με τη μετατροπή του σε βαλερικό οξύ και βαλερικούς εστέρες χρησιμοποιώντας καταλυτικά συστήματα λευκοχρύσου. Το αναφερόμενο καταλυτικό σύστημα ακινητοποιήθηκε επί ζεόλιθου HMF1, όπου το τελικό καταλυτικό σύστημα ήταν το $Pt/HMF1$, το οποίο παρουσίασε πολύ υψηλή εκλεκτικότητα ως προς το βαλερικό οξύ της τάξης του 99% απουσία διαλυτών, ενώ σε επόμενα πειράματα απέδειξαν ότι η παρουσία μεθανόλης ή αιθανόλης ως διαλύτες ελαττώνουν την εκλεκτικότητα του συστήματος ως προς τα βαλερικά προϊόντα. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι οι συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας ήταν ήπιες με τιμές 2-8 bar H_2 και $200^\circ C$ αντίστοιχα. Ο μηχανισμός σύνθεσης του βαλερικού οξέος από το λεβουλινικό οξύ που προτείνεται από την ερευνητική ομάδα περιλαμβάνει την υδρογόνωση του LA σε γ-βαλερολακτόνη και έπειτα ακολουθεί η πρωτονίωση και η διάνοξη του

δακτυλίου της στον ζεόλιθο HMF1 και τελικά με υδρογόνωση μέσω του λευκοχρύσου παραλαμβάνονται τα βαλερικά προϊόντα.

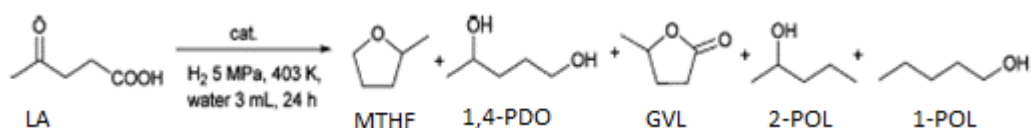


Σχήμα 18. Προτεινόμενος μηχανισμός σύνθεσης του βαλερικού οξέος από το λεβουλιτικό οξύ παρουσία Pt/HMF1.

Το 2016 οι Kubo et al. [70] ασχολήθηκαν με την υδρογόνωση του λεβουλιτικού οξέος προς γ-βαλερολακτόνη με τη χρήση νανοσωματιδίων λευκοχρύσου και άλλων ευγενών μετάλλων σε υδατικό περιβάλλον. Το καταλυτικό σύστημα που χρησιμοποιήθηκε ήταν νανοσωματίδια λευκοχρύσου ακινητοποιημένα σε πολυαιθυλενοϊμίνη η οποία περιέβαλλε βορονικά νανοσωματίδια, των οποίων η ύπαρξη επιβεβαιώθηκε μέσω της ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM). Οι συνθήκες της αντίδρασης ήταν ήπιες στους 100°C, 8 bar H₂, σε υδατικό περιβάλλον και χρόνο αντίδρασης τις 4 ώρες. Μετά το πέρας του πειράματος παρατηρήθηκε μετατροπή του υποστρώματος της τάξεως του 46,9% και εκλεκτικότητα ως προς το GVL περισσότερη από 99%.

Το 2015 οι Mizugaki et al. [59] και οι συνεργάτες τους ανέφεραν την ανάπτυξη μιας ενδιαφέρουσας μεθόδου για την παραγωγή της 1,4-πεντανοδιόλης από λεβουλιτικό οξύ χρησιμοποιώντας ήπιες συνθήκες αντίδρασης στους 130°C και πίεσης υδρογόνου στα 50 bar H₂. Σε αυτή τη μέθοδο, χρησιμοποιήθηκε το διμεταλλικό καταλυτικό σύστημα λευκόχρυσου-μολυβδαινίου που ακινητοποιήθηκε σε υδροξυαπατίτη ή μονομεταλλικός Pt σε MoO₃ σε υδατικό περιβάλλον και μετά από 6 ώρες αντίδρασης έδωσε ως κύριο προϊόν την 1,4-πεντανοδιόλη με εκλεκτικότητα 74% ενώ παράλληλα παράχθηκαν και άλλα προϊόντα σε μικρότερες ποσότητες με τα σημαντικότερα να είναι η γ-βαλερολακτόνη, 2-πεντανόλη και 1-πεντανόλη. Με αύξηση του χρόνου αντίδρασης στις 12 ώρες παρατηρήθηκε αύξηση της εκλεκτικότητας ως προς το κύριο προϊόν από 74% σε 83%. Παράλληλα, έγινε και δοκιμή με άλλα οξειδία μετάλλων όπως τα WO₃, Nb₂O₅, V₂O₅ και το SiO₂ χωρίς όμως κανένα να μπορεί να φτάσει τις τιμές εκλεκτικότητας που επιτεύχθηκαν με το Pt/MoO₃.

Ακολούθησαν και άλλες μελέτες παραγόντων που επηρέαζαν τη δραστηριότητα του καταλυτικού συστήματος όπως ήταν η αναλογία λευκοχρύσου και μολυβδαίνιου στο σύστημα και το είδος του διαλύτη. Τα πειραματικά δεδομένα απέδειξαν ότι η βέλτιστη αναλογία λευκοχρύσου και μολυβδαίνιου βρίσκεται στην τιμή 4 και ότι ο διαλύτης όπου το σύστημα παρουσίαζε τη βέλτιστη δραστηριότητα ήταν το νερό. Τέλος, αποδείχθηκε ότι το καταλυτικό σύστημα ήταν πλήρως ανακυκλώσιμο, ενώ παράλληλα διατηρούσε σχεδόν όλη την καταλυτική του δραστηριότητα μετά από τρεις κύκλους αντιδράσεων.



Σχήμα 19.Υδρογόνωση λεβουλινικού οξέος προς MTHF, 1,4-PDO, GVL, 2-POL και 1-POL.

Επίσης, η ίδια ομάδα το 2016 [17] ανέφερε την ανάπτυξη μίας ακόμα ενδιαφέρουσας μεθόδου παραγωγής του 2-μεθυλοτετραϋδροφουρανίου από λεβουλινικό οξύ χρησιμοποιώντας νερό ως πράσινο διαλύτη σε ήπιες συνθήκες αντίδρασης. Για ακόμη μία φορά χρησιμοποιήθηκε το διμεταλλικό καταλυτικό σύστημα λευκοχρύσου και μολυβδαίνιου ακινητοποιημένα σε ζεόλιθους χρησιμοποιήθηκε σε υδατικό περιβάλλον. Σύμφωνα με την έρευνά τους, η μετατροπή του λεβουλινικού οξέος σε 2-μεθυλοτετραϋδροφουράνιο πραγματοποιείται σε τρία στάδια :

- την υδρογόνωση του λεβουλινικού οξέος σε 4-υδροξυπεντανοϊκό οξύ (4-hydroxypentanoic acid) και τη διευκόλυνση της αφυδάτωσης του 4-υδροξυπεντανοϊκού οξέος σε γ-βαλερολακτόνη,
- την υδρογόνωση της γ-βαλερολακτόνης σε 1,4-πεντανοδιόλη
- την αφυδάτωση της 1,4-πεντανοδιόλης σε 2-μεθυλοτετραϋδροφουράνιο.

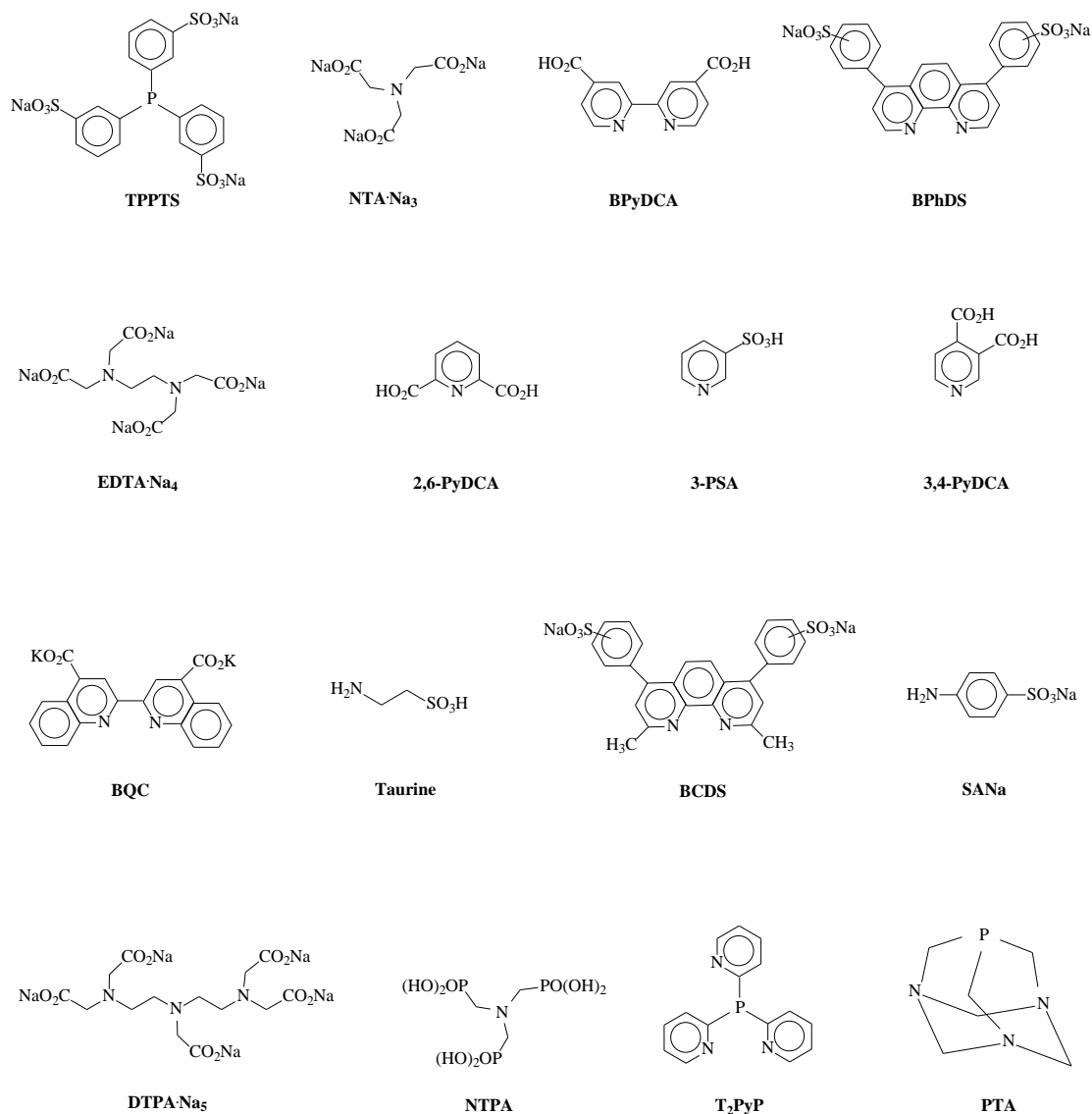
Τα τελικά καταλυτικά συστήματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα Pt-Mo/H-β, Pt-Mo/H-ZSM-5, Pt-Mo/H-USY, Pt-Mo/SiO₂, Pt-Mo/SO₄²⁻/ZrO₂ Pt-Mo/SiO₂-Al₂O₃. Τα αποτελέσματα αυτής της εργασίας ήταν εντυπωσιακά λαμβάνοντας υπόψιν ότι η μετατροπή του λεβουλινικού οξέος ξεπερνούσε το 99% και η εκλεκτικότητα του 2-μεθυλοτετραϋδροφουρανίου ήταν στο 86% με

την παρουσία κι άλλων πολύτιμων προϊόντων όπως η 1,4-πεντανοδιόλη, η 2-πεντανόλη και η 1-πεντανόλη σε μικρότερες ποσότητες (Σχήμα 19) με τη χρήση του ζεόλιθου H-β. Επίσης, το στάδιο της αφυδάτωσης της 1,4-πεντανοδιόλης σε 2-μεθυλοτετραϋδροφουράνιο μπόρεσε να ωθηθεί ακόμη περισσότερο με εκλεκτικότητα του 2-μεθυλοτετραϋδροφουρανίου να φτάνει το 93% με την χρήση του συστήματος Pt-Mo/H-β, το οποίο είχε αποδειχθεί ότι διαθέτει τη μεγαλύτερη δραστικότητα από τα υπόλοιπα. Οι Misugaki et al. [17] απέδειξαν ότι το καταλυτικό σύστημα ήταν πλήρως ανακυκλώσιμο, ενώ παράλληλα διατηρούσε σχεδόν όλη την καταλυτική του δραστικότητα παρότι επαναχρησιμοποιήθηκε δύο φορές. Αναμφισβήτητα, η επιτυχία της μεθόδου τους οφειλόταν τόσο στις ιδιότητες του ζεόλιθου H-β, όσο και στα υψηλή καταλυτική δραστικότητα των νανοσωματιδίων του λευκοχρύσου.

Το 2018 οι Nemashi et al. [66] ανέπτυξαν μία δική τους μέθοδο για την παραγωγή βιοκαυσίμων. Συγκεκριμένα, χρησιμοποίησαν δενδριμερή νανοσωματίδια λευκοχρύσου (Pt-DENs) για τη σύνθεση γ-βαλερολακτόνης από λεβουλινικό οξύ. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε σχετικά ήπιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας (10 bar H₂ και 150°C). Τα πειράματα είχαν χρονική διάρκεια 5 ωρών και πραγματοποιήθηκαν τόσο σε υδατικό περιβάλλον όσο και σε μείγμα νερού και διοξάνιου. Στην πρώτη περίπτωση το καταλυτικό σύστημα παρουσίασε εκλεκτικότητα ως προς τη γ-βαλερολακτόνη 97% και 2952 TOF's, ενώ στη δεύτερη 98% και 3955 TOF's. Επίσης, και τις δύο περιπτώσεις παράχθηκαν σε μικρές ποσότητες 1,4-πεντανοδιόλη και 2-μεθυλοτετραϋδροφουράνιο ως παραπροϊόντα. Σε κάθε περίπτωση η μετατροπή του λεβουλινικού οξέος ήταν πλήρης. Παράλληλα πραγματοποιήθηκαν και πειράματα όπου σαν καταλύτης χρησιμοποιήθηκε ο Pt-DEN ακινητοποιημένος σε οξειδία τιτανίου ή πυριτίου με παρόμοιες τιμές εκλεκτικότητας ως προς τη γ-βαλερολακτόνη, αλλά σε καμία περίπτωση η μετατροπή του λεβουλινικού οξέος δεν ξεπέρασε το 90%. Τέλος, αποδείχθηκε ότι το καταλυτικό σύστημα διατηρούσε την καταλυτική του δραστικότητα έπειτα από τρεις καταλυτικούς κύκλους.

Το 2019 οι Krommyda et al. [71] και η ομάδα της μελέτησαν την υδρογόνωση του λεβουλινικού οξέος προς γ-βαλερολακτόνη καταλυόμενη από

υδατοδιαλυτά καταλυτικά συστήματα λευκοχρύσου τροποποιημένα με πλήθος αζωτούχων και φωσφινούχων υποκαταστατών. Συγκεκριμένα, το πρόδρομο καταλυτικό σύστημα που χρησιμοποιήθηκε σε αυτήν την εργασία ήταν το $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ενώ οι υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν για συμπλοκοποίηση ήταν οι BPhDS, $\text{NTA} \cdot \text{Na}_3$, BPyDCA, $\text{EDTA} \cdot \text{Na}_4$, 2,6-PyDCA, 3-PSA, 3,4-PyDCA, BQC, Taurine, BCDS, SANa, $\text{DTPA} \cdot \text{Na}_4$, TPPTS, T_2PyP και PTA (Σχήμα 20).



Σχήμα 20. Οι δομές των υδατοδιαλυτών αζωτούχων και φωσφινούχων υποκαταστατών.

Όλα τα πειράματα σύγκρισης των υποκαταστατών πραγματοποιήθηκαν σε ήπιες συνθήκες με μοριακό λόγο $\text{LA}/\text{Pt}=300$ και υδατικό διαλύτη 20 mL. Αρχικά, πραγματοποιήθηκαν πειράματα με το καταλυτικό σύστημα

PtNaCl₆·6H₂O/BPhDS σε θερμοκρασία 140°C, πίεση 50 bar H₂ και διάρκεια μίας ώρας και παρατηρήθηκε μετατροπή LA 50 mol%, εκλεκτικότητα ως προς το GVL 99,6 mol% και καταλυτική δραστηριότητα 151 TOF's ανά ώρα. Με μικρή αύξηση του χρόνου αντίδρασης σε 1,6 ώρες παρατηρήθηκε αύξηση της μετατροπής του LA στο 75 mol%, ελάχιστη πτώση της εκλεκτικότητας ως προς το GVL στο 99,5 mol% και χαμηλότερη καταλυτική δραστηριότητα στα 136 TOF's ανά ώρα. Επίσης με περαιτέρω αύξηση του χρόνου αντίδρασης στις τρεις ώρες επιτυγχάνεται μετατροπή LA 100 mol%, αμελητέα πτώση της εκλεκτικότητας ως προς το GVL στο 99,3 mol%, αλλά μεγάλη της δραστηριότητας στα 100 TOF's ανά ώρα. Σε μεγαλύτερη διάρκεια αντίδρασης 6 ωρών και υψηλότερη πίεση 60 bar η εκλεκτικότητα σε GVL παρέμενε 99,2 mol% σε ποσοτική μετατροπή υποστρώματος. Με αύξηση της θερμοκρασίας στους 150°C και της πίεσης στα 60 bar H₂ παρατηρήθηκε αύξηση της μετατροπής του LA σε 91 mol%, πτώση της εκλεκτικότητας της GVL στο 98,5 mol%, αλλά μεγάλη αύξηση της δραστηριότητας στα 273 TOF's ανά ώρα. Επίσης, καλά αποτελέσματα παρατηρήθηκαν με τα σύμπλοκα του λευκοχρύσου των NTA·Na₃, BPyDCA, EDTA·Na₄, 2,6-PyDCA, 3-PSA, 3,4-PyDCA, BQC και Taurine σε θερμοκρασία 150°C, πίεση 60 bar H₂ και διάρκεια μίας ώρας. Πιο συγκεκριμένα, το σύμπλοκο PtNaCl₆·6H₂O/NTA·Na₃ εμφάνισε μετατροπή LA 96 mol%, εκλεκτικότητα ως προς το GVL 97,4 mol% και καταλυτική δραστηριότητα 287 TOF's ανά ώρα, το σύμπλοκο PtNaCl₆·6H₂O/BPyDCA εμφάνισε μετατροπή LA 92 mol%, εκλεκτικότητα ως προς το GVL 99,6 mol% και καταλυτική δραστηριότητα 277 TOF's ανά ώρα, το σύμπλοκο PtNaCl₆·6H₂O/EDTA·Na₄ εμφάνισε μετατροπή LA 76 mol%, εκλεκτικότητα ως προς το GVL 98,07 mol% και καταλυτική δραστηριότητα 227 TOF's ανά ώρα, το σύμπλοκο PtNaCl₆·6H₂O/2,6-PyDCA εμφάνισε μετατροπή LA 74 mol%, εκλεκτικότητα ως προς το GVL 98,2 mol% και καταλυτική δραστηριότητα 222 TOF's ανά ώρα και το σύμπλοκο PtNaCl₆·6H₂O/3-PSA εμφάνισε μετατροπή LA 56 mol%, εκλεκτικότητα ως προς το GVL 98,92 mol% και καταλυτική δραστηριότητα 167 TOF's ανά ώρα. Ωστόσο, το πιο σημαντικό εύρημα αυτής της εργασίας είναι τα θεαματικά αποτελέσματα τα οποία παρατηρήθηκαν κατά την χρήση των συμπλόκων PtNaCl₆·6H₂O/NTA·Na₃ και PtNaCl₆·6H₂O/BPhDS μαζί με άλατα και

συγκεκριμένα το $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Στη περίπτωση του συμπλόκου $\text{PtNaCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{NTA} \cdot \text{Na}_3$ οι συνθήκες πειράματος, οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν ήταν θερμοκρασία 150°C , πίεση 50 bar H_2 , μοριακού λόγου $\text{LA}/\text{Pt}=2000$, όγκου υδατικού διαλύτη 40 mL και διάρκεια αντίδρασης μίας ώρας. Στο αρχικό πείραμα παρατηρήθηκε μετατροπή υποστρώματος 67 mol%, εκλεκτικότητα ως προς τη GVL 99,1 mol% και καταλυτική δραστηριότητα 1338 TOF's ανά ώρα. Κατά τη χρήση του άλατος $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Al}/\text{Pt}=17$) παρατηρήθηκε θεαματική αύξηση της μετατροπής του LA σε 100 mol% και της καταλυτικής δραστηριότητας στα 2000 TOF's ανά ώρα, ενώ η εκλεκτικότητα ως προς το GVL αυξήθηκε στο 99,7 mol%. Στη περίπτωση του συμπλόκου $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{BPhDS}$ ακολούθησαν πειράματα κατά τα οποία μελετήθηκε η μεταβολή του λόγου Al/Pt . Οι συνθήκες των πειραμάτων ήταν 150°C , πίεση 60 bar H_2 , μοριακού λόγου $\text{LA}/\text{Pt}=4000$, υδατικού διαλύτη 20 mL και διάρκεια μίας ώρας. Στο αρχικό πείραμα ο λόγος Al/Pt ήταν ίσος με 17 και παρατηρήθηκε μετατροπή υποστρώματος 23 mol%, εκλεκτικότητα ως προς το GVL 99,1% και καταλυτική δραστηριότητα 910 TOF's ανά ώρα. Ωστόσο, με την ελάττωση του μοριακού λόγου Al/Pt σε 0,17, παρατηρήθηκε κατακόρυφη αύξηση της μετατροπής του LA στο 98 mol%, της εκλεκτικότητας ως προς το GVL στο 100 mol% και της καταλυτικής δραστηριότητας στα 3540 TOF's ανά ώρα. Τέλος, ακολούθησαν πειράματα ανακτησιμότητας του καταλυτικού συστήματος $\text{PtNaCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{BPhDS}$, όπου παρατηρήθηκε μηδενική πτώση της δραστηριότητάς του και αμελητέα πτώση της εκλεκτικότητας ως προς το επιθυμητό προϊόν.

2.7.4.2 Υδρογόνωση λεβουλικού οξέος καταλυόμενη από σύμπλοκα και νανοσωματίδια ρουθηνίου σε υδατικό περιβάλλον

Το 2008 οι Mehdi et al. [49] του ερεύνησαν την υδρογόνωση του λεβουλικού οξέος προς γ -βαλερολακτόνη με καταλυτικά συστήματα του ρουθηνίου. Το πρόδρομο σύστημα ήταν το $\text{Ru}(\text{acac})_3$ μαζί με τον υδατοδιαλυτό υποκαταστάτη TPPTS και ξεκίνησαν μία σειρά πειραμάτων σε συνθήκες πίεσης υδρογόνου 69 bar και θερμοκρασίας αρχικά δωματίου μέχρι και τους 140°C . Η μέγιστη δραστηριότητα επιτεύχθηκε στους 140°C με απόδοση 95 mol% GVL. Ακόμη, η ίδια ομάδα μελέτησε κι άλλα καταλυτικά συστήματα, όπως το $\text{Ru}(\text{acac})_3$ με τρι-βουτυλοφωσφίνη μαζί με εξαφθοροφωσφορικό αμμώνιο ($[(\eta^6-$

$C_6Me_6Ru(bpy)(H_2O)[SO_4]$ και το $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ με PPh_3 . Με την χρήση του πρώτου καταλυτικού συστήματος επιτεύχθηκε μετατροπή του LA σε GVL και 1,4-PDO (το μυρμηκικό οξύ χρησιμοποιήθηκε ως μέσο για την υδρογόνωση μεταφοράς (transfer hydrogenation)), ενώ με το δεύτερο σύστημα παρουσιάστηκε υψηλή μετατροπή της GVL σε 2-MTHF (με την χρήση NH_4PF_6).

Το 2013 οι Delhomme et al. [62] μελέτησαν το 2013 την υδρογόνωση του λεβουλινικού χρησιμοποιώντας ομογενή καταλυτικά συστήματα του ρουθηνίου $[Ru(acac)_3]$ και $RuCl_3$, τα οποία τροποποιήθηκαν με πλήθος υδατοδιαλυτών φωσφινικών υποκαταστατών σε υδατικό περιβάλλον σε συνθήκες θερμοκρασίας $140^\circ C$ και πίεσης υδρογόνου $P_{H_2}=50$ bar. Συνολικά χρησιμοποιήθηκαν 6 υποκαταστάτες: η τρις (2-καρβοξυαιθυλο) φωσφίνη, το PTA, το [2-(δικυκλοεξυλοφωσφίνο)αιθυλο] τριμεθυλοαμμώνιο χλωρίδιο, το THTPS, το TPPMS και το TPPTS και η καταλυτική δραστηριότητα τους ήταν αντίστοιχα 10, 13, 117, 135, 194 και 202 TOF's ανά ώρα. Συνεπώς, το δραστικότερο καταλυτικό σύστημα ήταν εκείνο στο οποίο χρησιμοποιήθηκε ως υποκαταστάτης το TPPTS με το πρόδρομο σύστημα $Ru(acac)_3$. Επίσης, χρησιμοποιήθηκε και το ετερογενές Ru/Al_2O_3 (5% κ.β.), το οποίο παρουσίασε μια καταλυτική δραστηριότητα 575 TOF's ανά ώρα.

Το 2013, οι Ortiz-Cervantes et al. [63] συνέθεσαν νανοσωματίδια ρουθηνίου *in situ* χρησιμοποιώντας ως πρόδρομο καταλυτικό σύστημα το $Ru_3(CO)_{12}$. Τα νανοσωματίδια είχαν μέγεθος μικρότερο των πέντε νανομέτρων και η αντίδραση υδρογόνωσης του LA έλαβε χώρα σε υδατικό περιβάλλον και σε συνθήκες θερμοκρασίας $130^\circ C$ και πίεσης υδρογόνου 5 bar με τη δραστηριότητα να ανέρχεται στα 143 TOF's ανά ώρα με ποσοτική εκλεκτικότητα σε GVL.

Το 2016 οι Patil και Bhanage [76] μελέτησαν την υδρογόνωση του λεβουλινικού οξέος προς γ -βαλερολακτόνη χρησιμοποιώντας ως καταλύτες νανοσωματίδια του ρουθηνίου. Στα συγκεκριμένα πειράματα χρησιμοποιήθηκε ως πρόδρομο καταλυτικό σύστημα $RuCl_3$ και ως σταθεροποιητής και διαλύτης το PEG-400. Τα αρχικά πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία $110^\circ C$, πίεσης 20 bar H_2 , χρονικής διάρκειας 4 ωρών, 10 mL όγκου διαλύτη και εξετάστηκε η καταλυτική δραστηριότητα των συστημάτων με διαφορετικά είδη διαλυτών. Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν το νερό, μείγμα PEG-400 – νερού

(αναλογία 7:3) και διάφοροι οργανικοί διαλύτες. Η μετατροπή του LA δεν ξεπέρασε το 52 mol% με τη χρήση των περισσοτέρων οργανικών διαλυτών με μοναδική εξαίρεση την περίπτωση της αιθανόλης όπου η μετατροπή του LA έφτασε το 99 mol% αλλά με χαμηλή εκλεκτικότητα ως προς το GVL στο 42 mol% και την περίπτωση του PEG-400 όπου η μετατροπή του LA ήταν 64 mol% και η εκλεκτικότητα ως προς το GVL άγγιξε το 99 mol%. Ωστόσο, η χρήση του νερού ως διαλύτη και του μείγματος PEG-400 – νερού (αναλογία 7:3) είχε θεαματικά αποτελέσματα καθώς και στα δύο πειράματα παρατηρήθηκε μετατροπή του LA 99 mol% και εκλεκτικότητα ως προς το GVL 99 mol% με το δεύτερο να παρουσιάζει καταλυτική δραστικότητα 10 TOF's ανά ώρα. Το καταλυτικό σύστημα $\text{RuCl}_3/\text{PEG-400}/\text{H}_2\text{O}$ δοκιμάστηκε σε επιπρόσθετα πειράματα λόγω του μεγάλου ενδιαφέροντος που παρουσίασε. Αρχικά, ακολούθησε αύξηση της θερμοκρασίας στους 130°C και ελάττωση του χρόνου πειράματος στη μία ώρα, όπου διατηρήθηκε η μετατροπή του LA (99 mol%) και η εκλεκτικότητα ως προς το GVL (99 mol%), και αυξήθηκε η καταλυτική δραστικότητα στα 40 TOF's ανά ώρα. Στη συνέχεια, στο ίδιο σύστημα μελετήθηκε η επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας, της πίεσης και του χρόνου. Η θερμοκρασία δοκιμάστηκε σε ένα εύρος τιμών 50°C - 110°C (με σταθερή πίεση 20 bar H_2 , χρονική διάρκεια 4 ωρών, 10 mL όγκος διαλύτη) και αποδείχθηκε ότι η μέγιστη μετατροπή του LA και καταλυτική δραστικότητα επιτυγχανόταν σε θερμοκρασία 110°C . Στο ίδιο συμπέρασμα με την θερμοκρασία, οδήγησε και η αύξηση της πίεσης από 5 σε 20 bar και της χρονικής διάρκειας της αντίδρασης από 1 σε 4 ώρες. Επίσης, μελετήθηκε και η δραστικότητα κι άλλων πρόδρομων καταλυτικών συστημάτων όπως είναι τα PdCl_2 , $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (θερμοκρασία 110°C , πίεση 20 bar H_2 , χρονική διάρκεια αντίδρασης 4 ωρών, 10 mL όγκου διαλύτη μείγματος PEG-400 – νερού σε αναλογία 7/3), αλλά αποδείχθηκε ότι το καταλυτικό σύστημα RuCl_3 ήταν με διαφορά το πιο δραστικό. Επιπλέον, επιβεβαιώθηκε η ύπαρξη νανοσωματιδίων ρουθηνίου διαμέτρου 100 έως 200 νανομέτρων με τη βοήθεια της ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM). Η ύπαρξη του ρουθηνίου σε μηδενικό σθένος επιβεβαιώνεται με τη βοήθεια της φωτοηλεκτρονιακής φασματοσκοπίας με ακτίνες X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS).

Τέλος, διερευνήθηκε η ανακυκλωσιμότητα και η ανακτησιμότητα του Ru/PEG-400/H₂O και αποδείχθηκε ότι το συγκεκριμένο σύστημα είναι πλήρως ανακυκλώσιμο και ανακτήσιμο καθώς μετά την έκτη επαναχρησιμοποίησή του διατηρεί πλήρως τη δραστηρότητά του.

Το 2016 οι Tay et al. [73] ασχολήθηκαν με την υδρογόνωση του λεβουλινικού οξέος σε γ-βαλερολακτόνη με τη χρήση νανοσωματιδίων ρουθηνίου που παρασκευάστηκαν in situ από N-ετεροκυκλικά καρβένια του ρουθηνίου (Ru-NHC). Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε ήπιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας (130°C και 12 bar H₂) και χρησιμοποιήθηκε ένα μεγάλο εύρος διαλυτών (10 mL) και συγκρίθηκαν οι δραστηρότητές τους. Από τα αποτελέσματα φάνηκε ότι η χρήση οργανικών διαλυτών παρουσίασε πολύ χαμηλές δραστηρότητες έως 19 TOF's ανά ώρα. Αντίθετα η χρήση του νερού ως διαλύτη και το μείγμα μεθανόλης-νερού (σε αναλογία 50-50) παρουσίασαν εξαιρετικά μεγαλύτερες δραστηρότητες. Συγκεκριμένα, όταν χρησιμοποιήθηκε το νερό ως διαλύτης η καταλυτική δραστηρότητα έφτασε την τιμή 361 TOF's ανά ώρα (με μετατροπή LA 99 mol% και εκλεκτικότητα ως προς το GVL 96%), ενώ στο μείγμα μεθανόλης-νερού η καταλυτική δραστηρότητα ήταν χαμηλότερη στα 191 TOF's ανά ώρα (με μετατροπή LA 75 mol% και εκλεκτικότητα ως προς το GVL 51%). Τέλος, μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης αποδείχθηκε ότι στα πειράματα, όπου χρησιμοποιήθηκε το νερό ως διαλύτης, υπήρχαν νανοσωματίδια ρουθηνίου κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων, ενώ στην περίπτωση των οργανικών διαλυτών τα σύμπλοκα του ρουθηνίου με μονοσχιδή N-ετεροκυκλικά καρβένια μετατρέπονταν σε νανοσωματίδια με χαμηλές δραστηρότητες ενώ τα δισχιδή καρβένια σχημάτιζαν σταθερά ομογενή σύμπλοκα χωρίς την παρουσία RuNPs.

Το 2017 οι Chen et al. [73] μελέτησαν την υδρογόνωση του λεβουλινικού οξέος προς γ-βαλερολακτόνη με τη χρήση νανοσωματιδίων ρουθηνίου. Στην εργασία αυτή παρασκευάστηκαν νανοσωματίδια ρουθηνίου και για τη σταθεροποίησή τους χρησιμοποιήθηκαν τροποποιημένες κυκλοδεξτρίνες. Η σύνθεση των υδατοδιαλυτών πολυμερικών κυκλοδεξτρινών (PEGCD) πραγματοποιήθηκε με τη σύζευξη β-CD με διγλυκιδυλικό αιθέρα της πολυαιθυλενογλυκόλης (PEGDE). Επίσης, η μοριακή αναλογία PEGDE/β-CD ρυθμίστηκε στην τιμή 4,5

προκειμένου το πολυμερές να παραμείνει υδατοδιαλυτό διατηρώντας και υψηλή δραστικότητα. Το καταλυτικό σύστημα Ru/PEG-CD χρησιμοποιήθηκε σε ήπιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης (80°C και 40 bar H₂), χρονική διάρκεια αντίδρασης 4 ωρών σε υδατικό διαλύτη 10 mL. Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων διαπιστώθηκε ότι η μετατροπή λεβουλινικού οξέος ήταν 97 mol% και εκλεκτικότητα ως προς το GVL 99 mol%. Τέλος, στο καταλυτικό σύστημα επιβεβαιώθηκε η ύπαρξη νανοσωματιδίων ρουθηνίου διαμέτρου 1,67 nm μέσω της ανάλυσης του TEM και επιπλέον αποδείχθηκε η ανακυκλωσιμότητα του χωρίς απώλεια της καταλυτικής του δραστικότητας μετά από πέντε επαναχρησιμοποιήσεις.

Το 2017 οι Protsenko et al. [74, 75] ανέπτυξαν νανοσωματίδια του RuO₂ σταθεροποιημένα με πολυμερικά πλέγματα πολυστυρενίου (HPS). Οι πολυμερικοί υποκαταστάτες του πολυστυρενίου παρασκευάστηκαν είτε με λειτουργικές αμινομάδες (MN100) ή είτε χωρίς λειτουργικές ομάδες (MN270) όπου με συμπλοκοποίηση λήφθηκαν τα καταλυτικά συστήματα Ru/MN100 και Ru/MN270 αντίστοιχα. Οι δύο καταλύτες δοκιμάστηκαν σε θερμοκρασία 100°C, πίεσης 20 bar H₂, 120 λεπτών σε υδατικό περιβάλλον. Με τη χρήση του καταλυτικού συστήματος Ru/MN100 παρουσιάστηκε μετατροπή LA 100 mol% και με το Ru/MN270 83 mol%, ενώ και στις δύο περιπτώσεις η εκλεκτικότητα ως προς το GVL 98 mol%. Τέλος, και στα δύο καταλυτικά συστήματα επιβεβαιώθηκε η ύπαρξη νανοσωματιδίων του οξειδίου του ρουθηνίου διαμέτρου 4,3 για το Ru/MN270 nm και 1,2 nm για το Ru/MN100 μέσω της ανάλυσης του TEM.

Το 2018 οι Moustani et al. [44] μελέτησαν την υδρογόνωση του λεβουλινικού οξέος προς γ-βαλερολακτόνη καταλυόμενη από υδατοδιαλυτά καταλυτικά συστήματα ρουθηνίου τροποποιημένα με πλήθος υδατοδιαλυτών υποκαταστατών. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν διάφορα πρόδρομα συστήματα του ρουθηνίου σε αυτήν την εργασία, ενώ οι υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν για συμπλοκοποίηση ήταν οι BPhDS, Taurine, T₂PyP, BQC, 3-PSA, EDTA·Na₄·3H₂O, 2,6-PyDCA, DTPA·Na₅, 3,4-PyDCA, BCDS, NTPA, NTA·Na₃, SANA, TSTPP, TPPTS, BPyDCA και PTA (Σχήμα 20). Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε ήπιες συνθήκες και μελετήθηκε η

καταλυτική δραστηριότητα του πρόδρομου καταλύτη συμπλοκοποιημένου με τους υποκαταστάτες που προαναφέρθηκαν καθώς και η επίδραση των παραγόντων της θερμοκρασίας, της πίεσης και το μοριακού λόγου LA/Ru. Αρχικά, πραγματοποιήθηκαν πειράματα με καταλυτικό σύστημα το σύμπλοκο $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ /BPhDS σε θερμοκρασία 120°C , πίεση 40 bar H_2 και διάρκεια μίας ώρας και παρατηρήθηκε μετατροπή του LA 52 mol%, εκλεκτικότητα ως προς το GVL 100 mol% και καταλυτική δραστηριότητα 390 TOF's ανά ώρα. Με αύξηση του χρόνου αντίδρασης παρατηρήθηκε αύξηση της μετατροπής του LA ελάχιστη πτώση της εκλεκτικότητας ως προς το GVL και χαμηλότερη καταλυτική δραστηριότητα, όπου στις 6 ώρες πειράματος η μετατροπή του LA μεγιστοποιείται στο 100 mol%, η εκλεκτικότητα ως προς το GVL 99,6 mol% και χαμηλότερη καταλυτική δραστηριότητα 125 TOF's ανά ώρα. Επίσης, με αύξηση του μοριακού λόγου LA/Ru ελαττώνεται τόσο η μετατροπή του LA, όσο και η δραστηριότητα. Επιπλέον, με αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρήθηκε δραματική αύξηση της μετατροπής του LA, ελάχιστη πτώση της εκλεκτικότητας ως προς το GVL και θεαματική αύξηση της καταλυτικής δραστηριότητας με τους 160°C να είναι η τιμή όπου η μετατροπή του LA φτάνει στο 100 mol% και η καταλυτική δραστηριότητα στην τιμή των 1200 TOF's ανά ώρα. Επιπλέον, με την χρήση $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ /Taurine παρατηρήθηκε μετατροπή του LA 98,5 mol%, εκλεκτικότητα ως προς το GVL 98,8 mol% και καταλυτική δραστηριότητα 1170 TOF's ανά ώρα σε συνθήκες θερμοκρασίας 140°C , πίεσης 40 bar H_2 , προσθήκη 20 mL υδατικού διαλύτη, χρονικής διάρκειας αντίδρασης μίας ώρας και μοριακού λόγου LA/Ru=1200. Στη συνέχεια, διερευνήθηκε η αύξηση του μοριακού λόγου LA/Ru, όπου στην τιμή LA/Ru=1600 πτώση της μετατροπής του LA (92 mol%), σταθερή τιμή εκλεκτικότητας ως προς το GVL (98,7 mol%) και αύξηση της καταλυτικής δραστηριότητας στην τιμή 1470 TOF's ανά ώρα. Τα καταλυτικά συστήματα του $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ με τους υποκαταστάτες T_2PyP , BQC, 3-PSA, $\text{EDTA} \cdot \text{Na}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 2,6-PyDCA, $\text{DTPA} \cdot \text{Na}_5$, 3,4-PyDCA, BCDS αποδείχθηκε ότι παρουσιάζουν ελαφρώς χαμηλότερη καταλυτική δραστηριότητα σε σχέση με το $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ /Taurine, ενώ με τους υπόλοιπους υποκαταστάτες ήταν εξαιρετικά χαμηλότερη. Υψηλή καταλυτική δραστηριότητα ($\text{TOF}=3000 \text{ h}^{-1}$) με ποσοτική μετατροπή LA και υψηλή εκλεκτικότητα σε GVL (99,9 mol%)

παρουσίασε ο καταλύτης $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{BPhDS}$ παρουσία 5 mL υδατικού διαλύτη σε θερμοκρασία 140°C . Τέλος, ακολούθησαν πειράματα ανακτησιμότητας του καταλυτικού συστήματος $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{BPhDS}$, όπου παρατηρήθηκε αμελητέα πτώση της δραστηρότητάς του, της μετατροπής του LA και της εκλεκτικότητας ως προς το επιθυμητό προϊόν.

2.7.4.3 Υδρογόνωση λεβουλινικού οξέος καταλυόμενη από νικέλιο σε ζεόλιθους

Οι Sun et al. [19] συνέθεσαν καταλυτικά συστήματα νικελίου ακινητοποιώντας αυτά σε ζεόλιθους HZSM-5. Το συνολικό καταλυτικό σύστημα ήταν της μορφής Ni/HZSM-5 και χρησιμοποιήθηκε για την απευθείας υδρογόνωση του λεβουλινικού οξέος προς βαλερικούς εστέρες σε ένα αντιδραστήρα σταθερής κλίνης. Για τη ρύθμιση της οξύτητας των ζεόλιθων χρησιμοποιήθηκε το κάλιο. Η αντίδραση της υδρογόνωσης συνεχούς λειτουργίας πραγματοποιήθηκε σε έναν αντιδραστήρα από ανοξείδωτο χάλυβα με μείγμα τροφοδοσίας 16% κ.β λεβουλινικού οξέος σε αιθανόλη υπό θερμοκρασία 240°C και πίεση υδρογόνου 30 bar. Η απόδοση της υδρογόνωσης του LA προς βαλερικό οξύ έφτασε περίπου 90 mol%.

2.7.4.4 Υδρογόνωση λεβουλινικού οξέος καταλυόμενη από διμεταλλικά συστήματα σε υδατικό περιβάλλον

Το 2017 οι Pinto et al. [65] μελέτησαν την υδρογόνωση του λεβουλινικού οξέος με μία ποικιλία διμεταλλικών καταλυτικών συστημάτων χρησιμοποιώντας διαλύτες όπως το 1,4-διοξάνιο, το νερό και μείγμα νερού και διοξάνιου. Οι συνθήκες του πειράματος περιλάμβαναν θερμοκρασίες 200°C , πίεσης υδρογόνου 100 bar και διάρκειας 2 ωρών ενώ τα καταλυτικά συστήματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα Ni–Mo/C, Cu–Mo/C, Zn–Mo/C και Fe–Mo/C. Τα συστήματα Zn–Mo/C και Fe–Mo/C παρουσίασαν μηδενική μετατροπή στις συνθήκες αυτές ενώ τα συστήματα Ni–Mo/C, εμφάνισαν 100% μετατροπή και εκλεκτικότητα στη γ-βαλερολακτόνη με προτιμώμενο διαλύτη το διοξάνιο. Η αντίστοιχη εκλεκτικότητα σε γ-βαλερολακτόνη και η μετατροπή του LA με το σύστημα Ni–Mo/C με διαλύτη προτίμησης το νερό ήταν 84 mol% και 94 mol% αντίστοιχα με κύριο παραπροϊόν της αντίδρασης την 1,4-πεντανοδιόλη.

2.7.5 Υδρογόνωση Φουρφουράλης

Το 2015 οι Yuan et al. [80] διερεύνησαν την υδρογόνωση της φουρφουράλης με νανοσωματίδια ρουθηνίου υποστηριζόμενα από μεταλλο-οργανικές κατασκευές ανοικτής δομής (metal-organic frameworks, MOFs). Οι MOFs δομές που παρασκευάστηκαν για να υποδεχτούν τα νανοσωματίδια του Ru ήταν οι UiO-66, UiO-67, Zr₆-NDC και MIL-140A, MIL-140B και MIL-140C. Τα πειράματα εκτελέστηκαν σε πολύ ήπιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης (20°C and 5 bar H₂), 10 mL υδατικού διαλύτη και 4 ώρες χρόνο αντίδρασης. Τα καλύτερα αποτελέσματα δόθηκαν από τα συστήματα Ru/UiO-66 και Ru/UiO-67 με την μετατροπή της φουρφουράλης να λαμβάνει τις τιμές 94,9 mol% και 88,4 mol% αντίστοιχα και τη καταλυτική δραστηριότητα 11 TOF's ανά ώρα και στις δύο περιπτώσεις με ποσοτική εκλεκτικότητα προς την φουρφουρόλη. Επιπλέον, το σύστημα Ru/UiO-66 διατήρησε την καταλυτική του δραστηριότητα μετά από πέντε κύκλους αντιδράσεων.

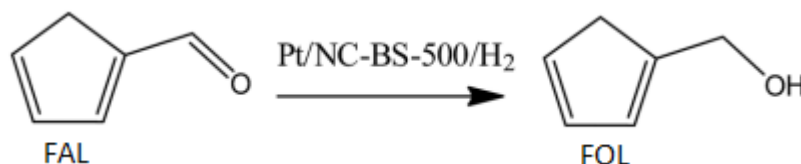
Το 2015 οι Fulajtárova et al. [81] πραγματοποίησαν μία σειρά από πειράματα με σκοπό τη μελέτη της εκλεκτικής υδρογόνωσης της φουρφουράλης σε φουρφουρόλη με μονομεταλλικά συστήματα Pd, Cu και διμεταλλικά καταλυτικά συστήματα Pd-Cu ακινητοποιημένα σε MgO and Mg(OH)₂. Αρχικά, τα διάφορα καταλυτικά συστήματα μελετήθηκαν με τη μεταβολή της θερμοκρασίας της αντίδρασης και αποδείχθηκε ότι το σύστημα 5%Pd–5%Cu/MgO παρουσίαζε 100 mol% μετατροπή της FAL και εκλεκτικότητα σε φουρφουρόλη 98,7 mol% στα 30 λεπτά αντίδρασης, ενώ με αύξηση στα 55 λεπτά παρουσιάστηκε μέγιστη αύξηση της εκλεκτικότητας στο 99 mol% στους 130°C, και 8 bar H₂. Επίσης, μελετήθηκε η επίδραση της αύξησης της συγκέντρωσης του Cu. Όμως όλα τα πειράματα εμφάνισαν χαμηλότερη εκλεκτικότητα σε FOL παρότι χρησιμοποιήθηκε αυξημένος χρόνος αντίδρασης. Ακόμα, μελετήθηκε η επίδραση ενός πλήθους οργανικών διαλυτών, ωστόσο σε κανένα δεν παρατηρήθηκαν τόσο υψηλές τιμές μετατροπής της FAL και της εκλεκτικότητας σε FOL όσο στο νερό. Τέλος διαπιστώθηκε η ανακυκλωσιμότητα του καταλύτη 5%Pd–5%Cu/MgO καθώς μετά την τέταρτη επαναχρησιμοποίησή του παρουσίασε μικρή πτώση της δραστηριότητάς του.

Το 2016 οι Dohade και Dhere [68] μελέτησαν την ανάπτυξη ενός διμεταλλικού καταλυτικού συστήματος Pt-CO ακινητοποιημένο σε C με σκοπό την αντίδραση της υδρογόνωσης της φουρφουράλης ως προς φουρφουρόλη. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε πολύ ήπιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης δηλαδή στους 35°C και 1 atm H₂ και στους 50°C και 10 bar H₂ σε υδατικό περιβάλλον. Στο πρώτο πείραμα διαπιστώθηκε πλήρης μετατροπή της φουρφουράλης σε συγκέντρωση 20%wt και 100% εκλεκτικότητα ως προς την φουρφουρόλη σε 5 ώρες. Στο δεύτερο πείραμα διπλασιάστηκε η συγκέντρωση της φουρφουράλης (40%wt) και παρατηρήθηκε 86 mol% απόδοση ως προς το επιθυμητό προϊόν σε διάρκεια αντίδρασης 6 ώρες. Τέλος, το καταλυτικό σύστημα Pt-Co/C είναι ανακυκλώσιμο εφόσον διατήρησε την καταλυτική δραστηριότητά του σχεδόν στα ίδια επίπεδα μετά από τέσσερις καταλυτικούς κύκλους.

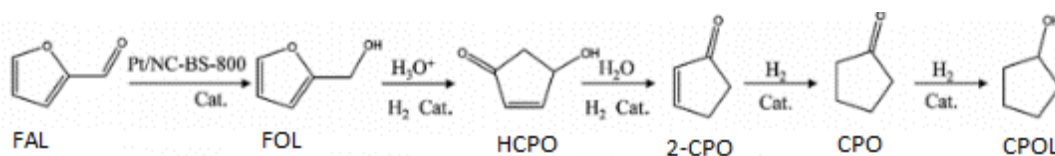
Το 2017 οι O'Driscoll et al. [67] μελέτησαν την αντίδραση της υδρογόνωσης της φουρφουράλης προς φουρφουρόλη συγκρίνοντας διαφορετικά καταλυτικά συστήματα. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε ήπιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης (100°C and 20 bar H₂) και χρόνο πειράματος τις 5 ώρες σε αιθανόλη. Χρησιμοποιήθηκαν τα μέταλλα Cu, Ni, Pd και Pt με SiO₂ με τα πιο αξιοσημείωτα αποτελέσματα να τα έχουμε στις περιπτώσεις του Pd με τη μετατροπή της φουρφουράλης στο 45% αλλά μόλις 8% εκλεκτικότητα στην φουρφουρόλη, ενώ στην περίπτωση του Pt η μετατροπή ήταν ελαφρώς μικρότερη στο 41%, αλλά η εκλεκτικότητα ως προς την φουρφουρόλη ήταν σαφώς μεγαλύτερη στο 35%. Έπειτα, μετά τα παραπάνω αποτελέσματα, η ερευνητική ομάδα προχώρησε στη σύνθεση του καταλυτικού συστήματος Pt-Sn/SiO₂, το οποίο πέτυχε μετατροπή του υποστρώματος 47 mol% και εκλεκτικότητα ως προς την φουρφουρόλη 100 mol%.

Το 2017 οι Liu et al. [69] μελέτησαν την εκλεκτική υδρογόνωση της φουρφουράλης προς φουρφουρόλη. Τα καταλυτικά συστήματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν νανοσωματίδια λευκοχρύσου ακινητοποιημένα σε πορώδη υλικά από άνθρακα από ρίζες μπαμπού με εμπλουτισμό ετεροατόμων που η φρύξη (calcination) έγινε στους 500°C (Pt/NC-BS-500) και με φρύξη στους 800°C (Pt/NC-BS-800). Το καταλυτικό σύστημα 5%wt Pt/NC-BS-500

στην υδρογόνωση της φουρφουράλης σε υδατικό διαλύτη στους 100°C, 10 bar πίεσης H₂ εντός 4 ωρών είχε ως αποτέλεσμα τη σχεδόν ποσοτική μετατροπή της φουρφουράλης και εκλεκτικότητα 99 mol% ως προς την φουρφουρόλη (Σχήμα. 21). Το καταλυτικό σύστημα Pt/NC-BS-800 στην υδρογόνωση της φουρφουράλης σε πιο δραστικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης (150°C και 30 bar H₂) στο νερό είχε ως αποτέλεσμα και πάλι 99 mol% μετατροπή φουρφουράλης και ως κύριο προϊόν λήφθηκε η κυκλοπεντανόνη με εκλεκτικότητα 76 mol%, ενώ ως παραπροϊόντα λήφθηκαν η κυκλοπεντανόλη (Cyclopentanol, CPOL), η 2-κυκλοπεντενόνη (2-Cyclopentenone, 2-CPO) και 4-υδροξυ-2-κυκλοπεντενόνη (4-Hydroxy-2-cyclopentenone, HCPO) με εκλεκτικότητες 8.6 mol%, 5.4 mol% και 6.5 mol% αντίστοιχα (Σχήμα. 22). Τέλος διαπιστώθηκε η ανακυκλωσιμότητα του Pt/NC-BS-500 καταλύτη καθώς και η σταθερότητα του μετά την επαναχρησιμοποίηση του σε πέντε επαναληπτικά πειράματα.



Σχήμα 21. Αντίδραση υδρογόνωσης φουρφουράλης προς φουρφουρόλη από το καταλυτικό σύστημα Pt/NC-BS-500.



Σχήμα 22. Προτεινόμενος μηχανισμός της υδρογόνωσης της φουρφουράλης προς κυκλοπεντανόνη, κυκλοπεντανόλη και υδροξυκυκλοπεντενόνη από το καταλυτικό σύστημα Pt/NC-BS-800.

Το 2018 οι Ramirez-Barria et al. [64] απασχολήθηκαν με την ανάπτυξη μίας μεθόδου καταλυτικής υδρογόνωσης της φουρφουράλης προς φουρφουρόλη. Ο καταλύτης που παρασκευάστηκε για αυτό το πείραμα ήταν το δωδεκακαρβονύλιο του ρουθηνίου (Ru₃(CO)₁₂) με ανηγμένα οξείδια του γραφενίου (rGO). Το σύστημα Ru(CO)/rGO χρησιμοποιήθηκε για την υδρογόνωση της φουρφουράλης στους 20°C και 10 bar H₂ για 5 ώρες σε

υδατικό περιβάλλον και επιτεύχθηκε μετατροπή του υποστρώματος της τάξης του 93 mol%, εκλεκτικότητα ως προς την φουρφουρόλη 98 mol% και 2 mol% σε τετραϋδροφουράνιο (THFOL). Τέλος, επιβεβαιώθηκε ότι ο καταλύτης Ru(CO)/rGO είναι επαναχρησιμοποιήσιμος σε 4 πειράματα ανακύκλωσης χωρίς απώλεια της δραστηριότητας και της εκλεκτικότητάς του.

Το 2018 οι Gong et al. [78] μελέτησαν την υδρογόνωση της φουρφουράλης με νανοσωματίδια διμεταλλικού συστήματος χαλκού-κοβαλτίου σε υδατικό περιβάλλον. Παρασκευάστηκαν διμεταλλικά καταλυτικά συστήματα Cu-Co διαφορετικών αναλογιών μάζας Cu και Co, τα οποία μαζί με τη γλυκόζη ως πηγή του φορέα C πυρολύθηκαν στους 500°C για 2 ώρες, αφού πρώτα πέρασαν από διαδικασία ξήρανσης στους 60°C για 12 ώρες. Έτσι, τα καταλυτικά σύστημα που παρασκευάστηκε ήταν της μορφής Cu_xCo_y/C-z (όπου x και y οι μάζες των πρόδρομων καταλυτικών συστημάτων των Cu και Co και z η θερμοκρασία φρύξης). Οι συνθήκες αντίδρασης που χρησιμοποιήθηκαν ήταν θερμοκρασία 150°C, πίεσης 5 bar H₂, υδατικός διαλύτης 10 mL και χρονική διάρκεια αντίδρασης 3 ωρών. Το σύστημα CuCo_{0,8}/C-500 παρουσίασε μεγάλη μετατροπή FAL στο 89,9 mol%, και εκλεκτικότητες ως προς τα CPO, CPOL, FOL 37,3 mol%, 2,2 mol% και 47,1 mol% αντίστοιχα. Τέλος, ακολούθησαν πειράματα ελέγχου της ανακυκλωσιμότητας του καταλύτη και αποδείχθηκε ότι ο καταλύτης διατηρούσε πλήρως την καταλυτική του δραστηριότητα μετά από πέντε κύκλους ανάκτησης και ανακύκλωσης.

Το 2018 οι Yin et al. [79] ερεύνησαν την καταλυτική υδρογόνωση της φουρφουράλης με νανοσωματίδια παλλαδίου σε υδατικό περιβάλλον. Τα καταλυτικά νανοσωματίδια παλλαδίου υποστηριζόμενα σε μεταλλο-οργανικές κατασκευές ανοικτής δομής (MOFs) περιείχαν αμινομάδες (Pd@MIL-101(Cr)-NH₂). Μελετήθηκε η καταλυτική δραστηριότητα του συστήματος Pd@MIL-101(Cr)-NH₂ σε θερμοκρασία 40°C, πίεση 20 bar H₂, προσθήκη υδατικού διαλύτη 10 mL και χρονική διάρκεια αντίδρασης 240 λεπτών και από τα αποτελέσματα παρατηρήθηκε πλήρης μετατροπή της FAL και 100% εκλεκτικότητα ως προς την τετραϋδροφουρφουρόλη (Tetrahydrofurfurol, THFOL). Η υψηλή μετατροπή και εκλεκτικότητα που παρουσιάζεται στο πείραμα οφείλεται στην ισχύ των δεσμών υδρογόνου μεταξύ των αμινομάδων

του MOF και του ενδιάμεσου προϊόντος της φουρφουρόλης (FOL), η οποία υδρογονώνεται έτσι στο τελικό προϊόν την τετραϋδροφουρφουρόλη (THFOL). Ο καταλύτης Pd@MIL-101(Cr)-NH₂ διατηρούσε την καταλυτική του δραστηριότητα μετά από τέσσερις κύκλους ανακύκλωσης.

Το 2019 οι Zhao et al. [11] μελέτησαν την υδρογόνωση της φουρφουράλης προς φουρφουρόλη με την χρήση καταλυτικού συστήματος Pd ακινητοποιημένο σε α -Al₂O₃ (Pd/ α -Al₂O₃). Στη συνέχεια ακολούθησαν πειράματα σύγκρισης της δραστηριότητας του καταλυτικού συστήματος ανάλογα με το είδος του διαλύτη. Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν το κυκλοεξάνιο και το νερό και οι πειραματικές συνθήκες που εφαρμόστηκαν ήταν θερμοκρασία 40°C, πίεση 5,5 bar H₂, και χρονική διάρκεια αντίδρασης 48 λεπτά. Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων αποδείχθηκε ότι η μετατροπή της φουρφουράλης ήταν σχεδόν 2,5 φορές μεγαλύτερη στο πείραμα με το νερό ως διαλύτη σε αντίθεση με εκείνο που χρησιμοποιήθηκε κυκλοεξάνιο ως διαλύτης. Επιπλέον, στο νερό ήταν αισθητά μεγαλύτερη η εκλεκτικότητα ως προς την φουρφουρόλη και στην τετραϋδροφουρφουρόλη, ενώ στο κυκλοεξάνιο ήταν υψηλότερη η εκλεκτικότητα ως προς την τετραϋδροφουρφουράλη. Τέλος, επιβεβαιώθηκε η ύπαρξη νανοσωματιδίων Pd διαμέτρου 4,4 nm για το Pd/ α -Al₂O₃ μέσω ανάλυσης ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM). Θεωρητικές μελέτες έδειξαν ότι το νερό συμμετέχει στο στάδιο της ενεργοποίησης του υποστρώματος FAL με σχηματισμό δεσμών υδρογόνου και μειώνοντας την ενέργεια ενεργοποίησης της υδρογόνωσης της C=O ομάδας.

Το 2019 οι Mironenko et al. [38] διερεύνησαν την υδρογόνωση της φουρφουράλης με την χρήση καταλυτικών συστημάτων Pd. Σκοπός της έρευνάς τους είναι η μελέτη της επίδρασης υποστηρικτικών μέσων στην καταλυτική δραστηριότητα των νανοσωματιδίων του Pd. Τα μέσα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν νανοσφαιρίδια του άνθρακα (carbon nanoglobules, CNGs), νανοσωλήνες του άνθρακα (carbon nanotubes, CNTs), οξειδία του αργιλίου (γ -Al₂O₃), και μεικτά οξειδία μαγνησίου-αργιλίου (MgAlO_x). Τα πειράματα διεξήχθησαν σε θερμοκρασία 150°C, πίεση 30 bar H₂, προσθήκη υδατικού διαλύτη 95 mL και διάρκεια αντίδρασης 1 ώρα. Τα πιο δραστικά

καταλυτικά συστήματα ήταν τα νανοσωματίδια του Pd σε φορείς από άνθρακα με ποσοτική μετατροπή φουρφουράλης και έδωσαν προϊόντα, όπου το νερό συμμετέχει ως αντιδραστήριο. Το Pd ακινητοποιημένο σε νανοσφαιρίδια του άνθρακα έδινε κυρίως 4-οξοπεντανάλη με εκλεκτικότητα 63 mol% ενώ σε νανοσωλήνες έδινε κυρίως κυκλοπεντανόνη με εκλεκτικότητα μέχρι 57 mol%. Αντίθετα, Pd ακινητοποιημένο σε $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ και MgAlO_x έδινε κυρίως φουρφουρόλη και τετραϋδροφουρφουρόλη ως προϊόντα.

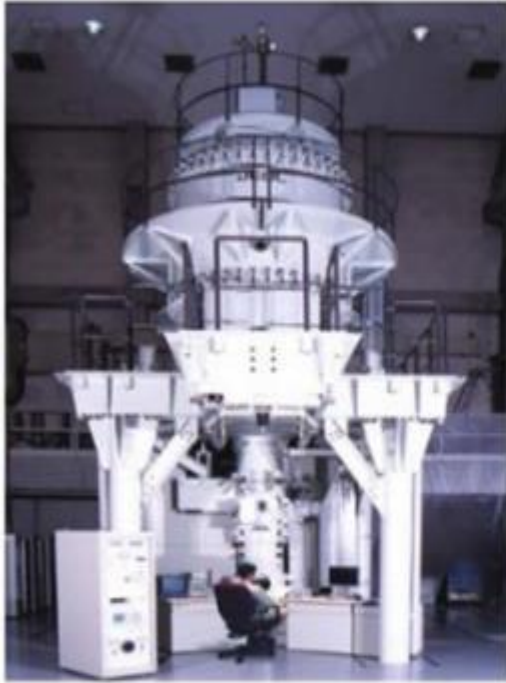
2.8 Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM)

Το μικροσκόπιο TEM αποτελεί ένα επιστημονικό εργαλείο, το οποίο επιτρέπει στους ερευνητές να μελετήσουν και να χαρακτηρίσουν με υψηλή ευκρίνεια υλικά της τάξης του νανόμετρου. Συνήθως, χρησιμοποιείται για την εξέταση διάφορων υλικών όπως είναι τα μέταλλα, τα κράματα, τα κεραμικά, τα γυαλιά, τα πολυμερή, οι ημιαγωγοί και τα σύνθετα μείγματα αυτών των υλικών, τα υφάσματα και το σκυρόδεμα. Η έννοια και η ύπαρξη των μικροσκοπίων TEM συνδέεται άρρηκτα με την έννοια της νανοτεχνολογίας. Ως νανοτεχνολογία ορίζεται η ικανότητα κατανόησης μεγεθών της τάξης του 1-100 nm. Συνεπώς, είναι εύκολα κατανοητό ότι χωρίς την ύπαρξη αυτών των μικροσκοπίων θα ήταν αδύνατη η ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας και η κατανόηση των φαινομένων που συμβαίνουν σε αυτά τα μεγέθη.

Ο τρόπος με τον οποίο λειτουργεί ένα μικροσκόπιο TEM βασίζεται σε μια πηγή ηλεκτρονίων στην κορυφή του μικροσκοπίου από την οποία εκπέμπεται μία δέσμη ηλεκτρονίων που ταξιδεύει μέσω κενού στη στήλη του μικροσκοπίου. Οι ηλεκτρομαγνητικοί φακοί χρησιμοποιούνται για να εστιάσουν τα ηλεκτρόνια σε μια πολύ λεπτή δέσμη και στη συνέχεια κατευθύνεται μέσω του δείγματος που μας ενδιαφέρει. Τα ηλεκτρόνια που διέρχονται από το δείγμα προσκρούουν στη συνέχεια σε έναν ανιχνευτή. Η παραδοσιακή απεικόνιση φωτεινού πεδίου βασίζεται στα προσπίπτοντα ηλεκτρόνια που περιθλώνται και εξαφανίζονται από τη δέσμη ανάλογα με την πυκνότητα σύνθεσης και τον κρυσταλλικό προσανατολισμό του δείγματος. Η ένταση των μη διασκορπισμένων ηλεκτρονίων δημιουργεί μια «εικόνα σκιάς» του δείγματος, με διαφορετικά μέρη

ενός δείγματος να εμφανίζονται σε ποικίλες σκοτεινές αποχρώσεις ανάλογα με την πυκνότητα. Επίσης, πρέπει να αναφερθεί ότι το μέγεθος της εκπεμπόμενης δέσμης ηλεκτρονίων πρέπει να είναι πολύ μικρό, ώστε να μπορεί να εντοπιστεί από τον ανιχνευτή (διάμετρος <5 nm ή $<0,1$ nm) . Επιπλέον η περίθλαση των ηλεκτρονίων που λαμβάνει χώρα κατά τη λειτουργία των μικροσκοπίων TEM αποτελεί πολύ σημαντικό πλεονέκτημα τους, γιατί δίνονται πληροφορίες για την κρυσταλλική δομή των υλικών (ειδικά των ατελειών τους). Όμως, επειδή πραγματοποιεί υψηλές αναλύσεις στην τάξη του νανομέτρου, αναλύει κάθε φορά μόνο ένα πολύ μικρό μέρος του δείγματος και εκ του αποτελέσματος η πλήρης ανάλυση του μπορεί να γίνει ιδιαίτερα χρονοβόρα διαδικασία για τον ερευνητή. Ακόμη, η κατάλληλη προετοιμασία του δείγματος (λεπτό πάχος) είναι απαραίτητη για την ανάλυση του από το μικροσκόπιο TEM και συνεπώς αυτή η διαδικασία μπορεί να είναι δύσκολη για τον ερευνητή. Τέλος, ένα ακόμα μειονέκτημα των μικροσκοπίων TEM είναι η απεικόνιση του δείγματος σε εικόνες δυο διαστάσεων, ενώ τα δείγματα είναι τρισδιάστατα και για αυτόν το λόγο είναι εύκολο να παρερμηνευτούν τα τελικά αποτελέσματα. Ωστόσο, στα πιο σύγχρονα μικροσκόπια TEM είναι εφικτή η περιστροφή ενός δείγματος λαμβάνοντας κατά αυτόν τον τρόπο πολλές εικόνες σε κάθε περιστροφή καθιστώντας εφικτή την τρισδιάστατη αναπαράσταση του δείγματος, διαδικασία όμως που απαιτεί επιπλέον χρόνο και κόστος για την αγορά ενός τέτοιου μικροσκοπίου.

Τέλος, όπως αναφέρθηκε και από πριν υπάρχουν διαφορετικοί τύποι μικροσκοπίων TEM, τα οποία αποτελούν παραλλαγές του κλασικού TEM. Ορισμένοι από αυτούς τους τύπους είναι τα HRTEM, HVEM, IVEM, STEM και AEM (Εικόνα 3). [20]



Εικόνα 3. Διάφοροι τύποι μικροσκοπίων TEM. Αριστερά: JEM 1.25 MeV HVEM. Δεξιά: Zeiss HRTEM.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Αντιδραστήρια

Στο πειραματικό μέρος της εργασίας χρησιμοποιήθηκαν αντιδραστήρια, υποστρώματα, πρόδρομα συστήματα καταλυτών, σταθεροποιητές, διαλύτες, αέρια και άλλες ουσίες.

- **Υποστρώματα:**

Λεβουλινικό οξύ (98% καθαρότητα, Alfa Aesar) και Φουρφουράλη (98%)

- **Πρόδρομο Καταλυτικό Σύστημα:**

$\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (100%, Alfa Aesar)

- **Σταθεροποιητής:**

P4-VP ($M_w=60000$)

- **Διαλύτες:**

Απιονισμένο και Απεαρωμένο Νερό, Et_2O (99,5%, Sigma Aldrich), Acetone(99%, Sigma Aldrich), Ethyl Acetate (99,98%, Sigma Aldrich)

- **Αέρια:**

H_2 (5.0, Air Liquide) και Ar (5.0, Air Liquide)

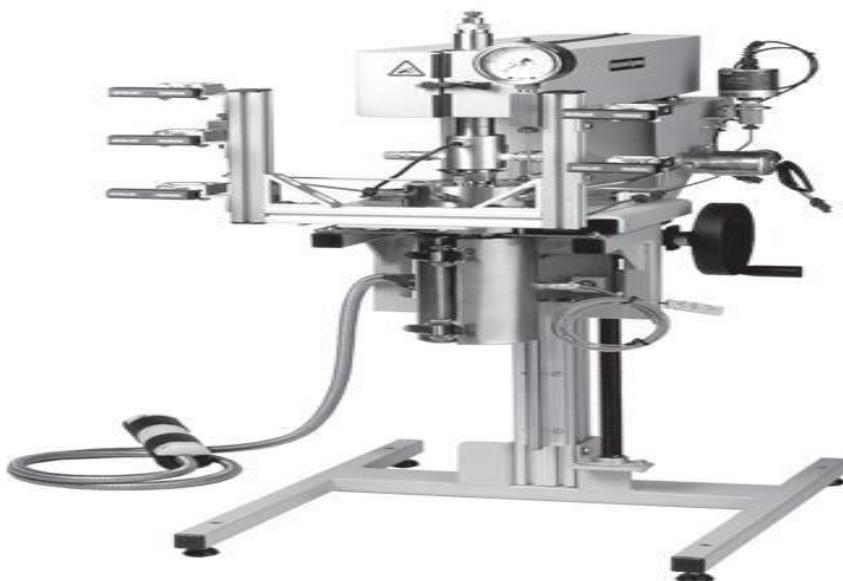
- **Άλλες Ουσίες:**

Na_2SO_4 (άνυδρο, 99.5%, ως ξηραντικό), $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (100%, Merck), NaCl (100%, Carlo ERBA), DMF (99.9+%, Biotech grade solvent, εσωτερικό πρότυπο), Dioxane (εσωτερικό πρότυπο), VA (100%, Alfa Aesar), GVL (100%, Alfa Aesar), 1,4-PDO (100%, Aldrich), NaOH (άνυδρο 99,5%), Απιονισμένο Νερό.

3.2 Αντιδραστήρας

Η εκτέλεση όλων των πειραμάτων έγινε σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα 100mL ασυνεχούς λειτουργίας υπό ελεγχόμενη ανάδευση της εταιρείας Autoclave Engineers (Εικόνες 4-6). Ο αντιδραστήρας αυτός αποτελείται από ένα

θερμαντικό μανδύα με εσωτερική επένδυση κεραμικού υλικού για τη ρύθμιση της θερμοκρασίας της εκάστοτε αντίδρασης, από ένα σύστημα εισαγωγής και εξαγωγής αερίων και τη μηχανική ανάδευση.



Εικόνα 4. Αυτόκλειστος Αντιδραστήρας της Autoclave Engineers.

Οι συνθήκες και οι παράμετροι της αντίδρασης μέσα στον αντιδραστήρα ρυθμίζονται με τη βοήθεια ενός πύργου ελέγχου, κατασκευή της ίδιας εταιρείας, που ονομάζεται Universal Reactor Controller (Εικόνα 5).



Εικόνα 5. Πύργος ελέγχου του αντιδραστήρα.

Για τη διατήρηση της σταθερότητας των συνθηκών πίεσης και θερμοκρασίας το μεταλλικό δοχείο του αντιδραστήρα προσαρμόζεται με τη βοήθεια ενός μεταλλικού δακτυλίου, ο οποίος συγκρατείται με έξι βίδες και σφραγίζεται αεροστεγώς.



Εικόνα 6. Μεταλλικό δοχείο του αντιδραστήρα.

3.3 Παρασκευή απαερωμένου υδατικού διαλύτη



Εικόνα 7. Διάταξη παρασκευής απαερωμένου υδατικού διαλύτη.

Ένα από τα πιο απαραίτητα συστατικά για την επιτυχή διεξαγωγή των πειραμάτων είναι το απιονισμένο και απαερωμένο νερό. Η χρήση του είναι απαραίτητη καθώς η παρουσία οξυγόνου στα μείγμα της αντίδρασης μπορεί να ελαττώσει σημαντικά τη δραστηριότητα των καταλυτικών συστημάτων. Η διαδικασία παρασκευής του περιλαμβάνει τα παρακάτω βήματα (Εικόνα 7)

- Αρχικά, σε μία τρίλαιμη σφαιρική φιάλη τους ενός λίτρου προστίθεται απιονισμένο νερό ποσότητας περίπου 500 – 600 mL.
- Στους λαιμούς τις τρίλαιμης σφαιρικής φιάλης και στα πώματα τοποθετείται λίπος για την παρεμπόδιση της εισόδου του ατμοσφαιρικού αέρα στην φιάλη κατά τη διάρκεια της απαέρωσης του απιονισμένου νερού και μετά το πέρας της διαδικασίας.
- Η φιάλη τοποθετείται σε ένα λουτρό υπερήχων (Ultrasonic bath, Grant) και με ένα σωλήνα κενού συνδέεται με μία γυάλινη παγίδα που είναι τοποθετημένη μέσα σε ένα δοχείο Dewar, το οποίο περιέχει υγρό άζωτο για να ψύχεται και ενώνεται με μία αντλία κενού. Η παγίδα ουσιαστικά ψύχει τα σταγονίδια του απιονισμένου νερού που συμπαρασύρει η αντλία κενού, ώστε να την προστατέψει.
- Μετά από σαράντα λεπτά η σφαιρική φιάλη σφραγίζεται, αποσυνδέεται από τη διάταξη και υποβάλλεται σε κορεσμό με αργό.
- Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται τουλάχιστον δύο φορές για είκοσι λεπτά και θεωρείται ότι έχει ολοκληρωθεί όταν στην τελευταία απαέρωση δεν παράγονται φυσαλίδες στην επιφάνεια του νερού.

3.4 Πειραματική διαδικασία υδρογόνωσης

Παρακάτω ακολουθεί η αναλυτική περιγραφή των διαδικασιών υδρογόνωσης του λεβουλινικού οξέος και της φουρφουράλης.

3.4.1 Υδρογόνωση λεβουλινικού οξέος

Στα πειράματα υδρογόνωσης του λεβουλινικού οξέος, σκοπός είναι η πλήρης μετατροπή του σε γ-βαλερολακτόνη. Συνήθως λαμβάνεται η γ-βαλερολακτόνη

ως κύριο προϊόν και το βαλερικό οξύ και η 1,4-πεντανοδιόλη ως δευτερεύοντα προϊόντα.

Αρχικά, σε έναν αναλυτικό ζυγό ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων γίνεται η ζύγιση της κατάλληλης ποσότητας του πρόδρομου καταλυτικού συστήματος, του σταθεροποιητή P4VP και ορισμένες φορές και κάποιο τρίτο συστατικό, ένα άλας, μέσα σε ένα ποτήρι ζέσεως. Στο ποτήρι ζέσεως, το οποίο περιέχει τα παραπάνω συστατικά, γίνεται προσθήκη 20 – 70 mL απαερωμένου νερού και ακολουθεί μαγνητική ανάδευση για πέντε λεπτά, ώστε να πραγματοποιηθεί η απαραίτητη διαλυτοποίηση. Επιπλέον, ακολουθεί η ρύθμιση του pH του διαλύματος στον οποίο περιέχεται ο καταλύτης όταν αυτό απαιτείται. Έπειτα, σε ένα δεύτερο ποτήρι ζέσεως ζυγίζεται η κατάλληλη ποσότητα υποστρώματος – λεβουλινικού οξέος και ακολουθεί απόχυση του υδατικού διαλύματος καταλύτη – σταθεροποιητή στο ποτήρι ζέσεως όπου περιέχεται το λεβουλινικό οξύ. Η απόχυση γίνεται κατά αυτόν τον τρόπο και όχι αντίστροφα, επειδή λόγω της φύσης του το λεβουλινικό οξύ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι πιο παχύρευστο και θα υπήρχε σημαντική απώλεια μάζας στα τοιχώματα του ποτηριού ζέσεως. Στη συνέχεια, ακολουθεί η ανάδευση του μείγματος αυτού μόνο για ένα λεπτό, ώστε να πραγματοποιηθεί διαλυτοποίηση του λεβουλινικού οξέος. Το τελικό αυτό μείγμα προστίθεται στο μεταλλικό δοχείο του αντιδραστήρα, το οποίο προσαρμόζεται στον αντιδραστήρα. Έπειτα, πραγματοποιούνται τρεις εκπλύσεις του μείγματος με υδρογόνο. Κατά την έκπλυση γίνεται συμπίεση του συστήματος με εισαγωγή υδρογόνου στον αντιδραστήρα μέχρι την πίεση των 10 bar περίπου, ενεργοποιείται η μηχανική ανάδευση για 30 δευτερόλεπτα και μετά απενεργοποιείται και ακολουθεί εκτόνωση με σκοπό την απομάκρυνση του οξυγόνου της ατμόσφαιρας από τον αντιδραστήρα. Μόλις, ολοκληρωθούν οι συμπίεσεις-εκτονώσεις, στο μεταλλικό δοχείο προσαρμόζεται ο θερμαντικός μανδύας, ρυθμίζεται η κατάλληλη θερμοκρασία αντίδρασης και η πίεση υδρογόνου. Από τον πύργο ελέγχου πραγματοποιείται η ενεργοποίηση του θερμαντικού μανδύα και της μηχανικής ανάδευσης, η οποία πρέπει να παραμένει σταθερή στα 880 rpm (στροφές ανά λεπτό) καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Ως έναρξη του πειράματος σηματοδοτείται η στιγμή που επιτυγχάνεται η επιθυμητή θερμοκρασία μέσα

στον αντιδραστήρα και όχι όταν ενεργοποιηθεί ο θερμαντικός μανδύας. Η χρόνος που χρειάζεται για να επιτευχθεί η θερμοκρασία αντίδρασης εξαρτάται από τις συνθήκες διεξαγωγής του πειράματος που έχουν αποφασιστεί. Όταν η αντίδραση ολοκληρωθεί, η θέρμανση απενεργοποιείται κι ο αντιδραστήρας ψύχεται μέσω του ψυκτικού συστήματος (το ψυκτικό μέσο είναι νερό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος) που διαθέτει στο εσωτερικό του. Ο θερμαντικός μανδύας αφαιρείται από το σύστημα σε θερμοκρασία μικρότερη των 80°C, ενώ κάτω από αυτήν την θερμοκρασία το μεταλλικό δοχείο του αντιδραστήρα ψύχεται με ένα επιπλέον λουτρό ύδατος εξωτερικά. Όταν η θερμοκρασία φτάσει τους 30°C απενεργοποιείται η ανάδευση και γίνεται εκτόνωση του αερίου υδρογόνου. Το υδατικό μίγμα της αντίδρασης μεταφέρεται σε ένα ποτήρι ζέσεως και μετριέται το pH. Τα προϊόντα της αντίδρασης αναλύονται με αέρια χρωματογραφία (GC) και ως εσωτερικό πρότυπο χρησιμοποιείται το DMF, που προστίθεται στο δείγμα προς ανάλυση.

Εκτός από τα πειράματα που αναφέρθηκαν παραπάνω, πραγματοποιήθηκαν και πειράματα ανάκτησης του καταλύτη. Η διαδικασία που ακολουθείται για τα πειράματα αυτά δε διαφέρει σε τίποτα με την προηγούμενη πειραματική διαδικασία με μόνη διαφορά την εισαγωγή του μείγματος της αντίδρασης σε διαχωριστική χοάνη των 250 mL και εκχύλιση με διαιθυλαιθέρα. Στη διαχωριστική χοάνη, υπάρχουν δύο φάσεις, η ανώτερη – οργανική φάση και η κατώτερη – υδατική φάση. Οι δύο φάσεις διαχωρίζονται και έπειτα δείγμα της οργανικής φάσης αναλύεται στον αέριο χρωματογράφο αφού ξηραθεί και προστεθεί το εσωτερικό πρότυπο, DMF. Η υδατική φάση, η οποία περιέχει το καταλυτικό σύστημα, επαναχρησιμοποιείται με την προσθήκη νέας ποσότητας λεβουλινικού οξέος.

3.4.2 Υδρογόνωση φουρφουράλης

Στα πρώτα πειράματα υδρογόνωσης της φουρφουράλης, σκοπός είναι η ταυτοποίηση των πιθανών προϊόντων της αντίδρασης της και η ρύθμιση της εκλεκτικότητας της προς την φουρφουρόλη.

Η πειραματική διαδικασία στην περίπτωση της αντίδρασης υδρογόνωσης της φουρφουράλης δεν παρουσιάζει ιδιαίτερες διαφορές με αυτήν της

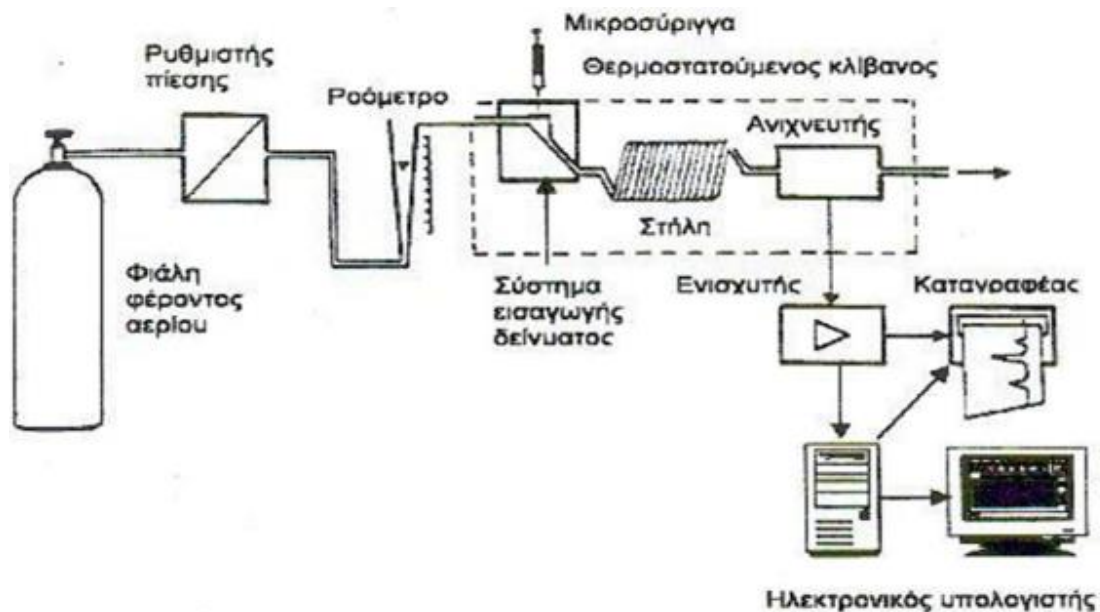
υδρογόνωσης του λεβουλικού οξέος στα περισσότερα στάδια. Η πρώτη μεγάλη διαφορά είναι στο στάδιο της ψύξης του περιεχομένου του αντιδραστήρα μετά το πέρας της αντίδρασης με τη χρήση πάγου και άλατος, καθώς διαπιστώθηκε η παρουσία πτητικών προϊόντων όπως είναι το n-πεντάνιο. Επίσης, γίνεται εκχύλιση του υδατικού μείγματος της αντίδρασης με διαιθυλαιθέρα σε διαχωριστική χοάνη των 250 mL. Στη διαχωριστική χοάνη, υπάρχουν δύο φάσεις, η ανώτερη – οργανική φάση, στην οποία περιέχονται διαλυμένα τα οργανικά προϊόντα της αντίδρασης, και η κατώτερη – υδατική φάση, στην οποία περιέχεται το καταλυτικό σύστημα. Οι δύο φάσεις διαχωρίζονται και έπειτα δείγμα της οργανικής φάσης μετά από ξήρανση αναλύεται στον αέριο χρωματογράφο αφού προστεθεί πρώτα το εσωτερικό πρότυπο, το οποίο σε αυτήν την περίπτωση είναι το 1,4-διοξάνιο.

3.5 Αέρια Χρωματογραφία

Μία από τις βασικότερες τεχνικές ανάλυσης ενός μείγματος ενώσεων είναι η αέρια χρωματογραφία (Gas Chromatography). Αυτή η τεχνική ανάλυσης είναι ιδιαίτερα δημοφιλής λόγω της ανάπτυξης της τεχνολογίας, η οποία της προσέφερε μεγάλη αναλυτική ακρίβεια σε ελάχιστο χρόνο και πολύ καλή εφαρμογή σε παρασκευαστικούς σκοπούς. Υπάρχουν δύο τύποι αέριας χρωματογραφίας:

- η χρωματογραφία κατανομής αέριου-υγρού (gas-liquid chromatography, GLC), όπου η στατική φάση είναι ένα μη πτητικό υγρό συνδεδεμένο στο εσωτερικό της στήλης
- η χρωματογραφία προσρόφησης αέριου-στερεού (gas-solid chromatography, GSC), όπου ο αναλύτης προσροφάται απευθείας στα στερεά σωματίδια της στατικής φάσης.

Ο πιο διαδεδομένος τύπος αέριας χρωματογραφίας είναι η χρωματογραφία κατανομής αέριου-υγρού.



Σχήμα 23. Διάγραμμα οργάνων ενός αέριου χρωματογράφου.

Στην αέρια χρωματογραφία υπάρχουν δύο φάσεις, μία κινητή και μία στατική. Η κινητή φάση είναι ένα αέριο, το οποίο αναφέρεται ως φέρον αέριο και συνήθως προτιμώνται γι' αυτόν το ρόλο αέρια όπως το άζωτο, το υδρογόνο, το αργό ή το ήλιο. Η στατική ή σταθερή φάση είναι κάποιο υγρό ή στερεό ανάλογα με το αν χρησιμοποιείται χρωματογραφία κατανομής αέριου-υγρού ή αέριου-στερεού.

Στην τεχνική της αέριας-υγρής χρωματογραφίας ο διαχωρισμός των συστατικών βασίζεται στην κατανομή τους μεταξύ ενός μη πτητικού υγρού (στατική φάση), καθηλωμένου σε στερεό φορέα ή στα τοιχώματα ανοικτών τριχοειδών στηλών και του φέροντος αερίου (κινητή φάση). Ο διαχωρισμός οφείλεται στις διαφορετικές δυνάμεις συγκράτησης και έκλουσης μεταξύ των συστατικών του μείγματος και του υλικού πλήρωσης της στήλης κατά τη ροή του φέροντος αερίου.

Η επιτυχής χρησιμοποίηση του αερίου ως κινητή φάση σ' ένα χρωματογραφικό σύστημα οφείλεται στα εξής πλεονεκτήματα:

- Το χαμηλό ιξώδες των αερίων επιτρέπει τη χρήση στηλών μεγάλου μήκους, αυξάνοντας έτσι την αποτελεσματικότητα της στήλης.

- Η αδράνεια των αερίων όσον αφορά την αλληλεπίδραση τους με τα προς προσδιορισμό συστατικά καθιστά την ισορροπία κατανομής μεταξύ των δύο φάσεων πρακτικώς ανεξάρτητη από το αέριο.

Στην αέρια χρωματογραφία χρησιμοποιούνται δύο είδη στηλών, οι τριχοειδείς στήλες και οι πληρωμένες στήλες. Οι πληρωμένες στήλες έχουν μεγάλη χωρητικότητα και χρόνο ζωής. Έχουν μήκος μέχρι και 5m και διάμετρο από 3 έως και 7mm. Έχουν μεγαλύτερη χωρητικότητα δείγματος από τις τριχοειδείς στήλες, αλλά έχουν μικρότερη διαχωριστική ικανότητα, μεγαλύτερους χρόνους κατακράτησης και δίνουν πλατιές κορυφές. Κατασκευάζονται από χαλκό, χάλυβα ή γυαλί και συνήθως έχουν μικρό μήκος και μεγάλη εσωτερική διάμετρο. Οι τριχοειδείς έχουν μήκος από 10 έως 100m και διάμετρο από 0,2 έως 0,53mm. Συνήθως κατασκευάζονται από τηγμένα πυρίτια σε πολυϊμίδιο, έχουν πολύ μικρή χωρητικότητα αλλά παρέχουν υψηλό διαχωρισμό. Οι στήλες λόγω του μήκους τους συνήθως έχουν τη μορφή σπειράματος, ώστε να καταλαμβάνουν κατά το δυνατόν μικρότερο χώρο. Γενικότερα, η κατάλληλη επιλογή στήλης είναι κάτι πολύ σημαντικό για τη διαδικασία της ανάλυσης.

Πιο συγκεκριμένα, όπως φαίνεται στο σχήμα 23 το φέρον αέριο εισάγεται από τη φιάλη στη στήλη, ενώ η παροχή του ρυθμίζεται από ένα ή περισσότερους ρυθμιστές πίεσης και από ένα ροόμετρο. Παράλληλα από τη βαλβίδα εισαγωγής του δείγματος εισάγεται το υγρό δείγμα μέσω μίας μικροσύριγγας στον εισαγωγέα, αεριοποιείται και συμπαρασύρεται από το φέρον αέριο κατά μήκος της στήλης. Επειδή, η στήλη βρίσκεται στο εσωτερικό ενός κλίβανου, τα συστατικά του αναλύτη διαχωρίζονται και ανιχνεύονται από τον ανιχνευτή. Τα σήματα του ανιχνευτή ενισχύονται μέσω ενός ενισχυτή και τελικά απεικονίζονται στην οθόνη ενός ηλεκτρονικού υπολογιστή.

Τα σήματα που λαμβάνει ο ηλεκτρονικός υπολογιστής εμφανίζονται μέσω εξειδικευμένου λογισμικού ως κορυφές. Ισχύει ότι κάθε κορυφή στο αέριο χρωματογράφημα αντιστοιχεί σε μία συγκεκριμένη χημική ένωση και το εμβαδόν κάθε κορυφής προσδιορίζει ποσοτικά την ένωση αυτή. Ακόμη, ο χρόνος έκλουσης εξαρτάται από την πολικότητα της κάθε ένωσης, όταν η στήλη διαχωρίζει συναρτήσει της πολικότητας. Πιο γρήγορα εκλούνται ενώσεις που είναι λιγότερο πολικές και στη συνέχεια οι περισσότερες πολικές ενώσεις.

Η GLC χρησιμοποιείται ευρύτατα στην ποιοτική και ποσοτική ανάλυση, κυρίως για την ανίχνευση, την ταυτοποίηση και τον προσδιορισμό οργανικών ουσιών σε πολύπλοκα δείγματα, όπως επίσης και στον προσδιορισμό διαφόρων φυσικοχημικών μεγεθών. Οι κυριότερες αναλυτικές εφαρμογές της GLC είναι οι αναλύσεις πετρελαιοειδών, φυσικών προϊόντων, βιολογικών δειγμάτων, τροφίμων, αιθέριων ελαίων, εντομοκτόνων, παρασιτοκτόνων, στεροειδών ορμονών, ναρκωτικών και αναλύσεις ρυπογόνων ουσιών για τον έλεγχο της ρύπανσης το περιβάλλοντος. [21-23]



Εικόνα 8. Αέριος Χρωματογράφος, Shimadzu GC-14B.

3.5.1 Ταυτοποίηση χημικών ενώσεων και υπολογισμός συντελεστών απόκρισης (Response factor, R_f)

Η ταυτοποίηση των χημικών ενώσεων αποτελεί μια απαραίτητη διαδικασία στην οποία πρέπει να προβεί κάθε ερευνητής, ώστε να είναι σε θέση ανά πάσα στιγμή να γνωρίζει ποια κορυφή αντιστοιχεί σε κάθε χημική ένωση. Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι για να ταυτοποιηθούν χημικές ενώσεις και στη συγκεκριμένη εργασία εφαρμόστηκαν η μέθοδος του εμπλουτισμού με την αυθεντική ένωση και η ταυτοποίηση με τη βοήθεια GC/MS. Για την πραγματοποίηση της μεθόδου του εμπλουτισμού παρασκευάζεται διάλυμα, το οποίο περιέχει σε όσο δυνατόν

μεγαλύτερη καθαρότητα την αυθεντική ένωση που πιθανόν να υπάρχει στο μείγμα και μεγάλη ποσότητα διαλύτη. Από αυτό το διάλυμα προσθέτουμε δυο με τρεις σταγόνες στο διάλυμα του μείγματος της αντίδρασης, το οποίο έχει ήδη αναλυθεί μία φορά πριν γίνει ο εμπλουτισμός, και αναλύεται στον αέριο χρωματογράφο. Κατά την ανάλυση παρατηρείται στο GC αν εμφανίστηκε κάποια νέα κορυφή ή αν αυξήθηκε το ύψος κάποιας προϋπάρχουσας κορυφής. Στην πρώτη περίπτωση η συγκεκριμένη ένωση δεν αποτελεί προϊόν της αντίδρασης, ενώ στη δεύτερη αποτελεί. Σε αυτό το σημείο πρέπει να τονιστεί ότι η διαδικασία του εμπλουτισμού μπορεί να χρειαστεί να πραγματοποιηθεί πολλές φορές με ιδιαίτερη προσοχή και πάντα με προσθήκη πολύ μικρών ποσοτήτων διαλύματος καθαρής ένωσης – διαλύτη, ώστε να μην υπάρξει η πιθανότητα επικάλυψης της μίας κορυφής από την άλλη, το οποίο με τη σειρά του θα μπορούσε να οδηγήσει στο συμπέρασμα ότι υπάρχει ως προϊόν η συγκεκριμένη χημική ένωση, ενώ κάτι τέτοιο μπορεί να μη συμβαίνει.

Ένα ακόμα απαραίτητο εργαλείο για την ανάλυση των αερίων χρωματογραφημάτων είναι οι συντελεστές απόκρισης R_f . Ο συντελεστής απόκρισης βοηθάει στους υπολογισμούς για την ποσοτική ανάλυση του δείγματος. Για τον υπολογισμό του R_f κάθε ένωσης ακολουθούνται τα εξής βήματα:

- Σε ένα ποτήρι ζέσεως ζυγίζεται με αναλυτικό ζυγό μικρή ποσότητα του εσωτερικού προτύπου και της ζητούμενης ένωσης υψηλής καθαρότητας.
- Στο δοχείο με το δείγμα προστίθεται ποσότητα διαλύτη τέτοια ώστε η ένωση να βρίσκεται σε χαμηλή συγκέντρωση.
- Το δείγμα αναλύεται στον αέριο χρωματογράφο.
- Ο R_f υπολογίζεται σύμφωνα με την εξής εξίσωση $R_f = \frac{A_{ist} \cdot W_i}{A_i \cdot W_{ist}}$, όπου

W_{ist} : η μάζα του εσωτερικού προτύπου

A_i : το εμβαδό της ένωσης

R_f : ο συντελεστής απόκρισης της ένωσης

W_i : η μάζα της ένωσης

A_{ist} : το εμβαδό του εσωτερικού προτύπου

- Για κάθε ένωση πραγματοποιούνται επιπλέον 3 έως 5 αναλύσεις για την αύξηση της αξιοπιστίας αλλά και της ακρίβειας του συντελεστή απόκρισης μέχρι και το τρίτο δεκαδικό ψηφίο.
- Ο τελικός R_f προκύπτει ως ο μέσος όρος όλων των R_f των αναλύσεων που έγιναν για την κάθε ένωση.

3.5.2 Ανάλυση αέριων χρωματογραφημάτων

Σε κάθε αέριο χρωματογράφημα απεικονίζονται κορυφές που αντιστοιχούν στις ενώσεις που ανιχνεύτηκαν. Στις κορυφές αυτές αντιστοιχούν εμβαδά για την κάθε χημική ουσία, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό της % περιεκτικότητας κατά βάρος της κάθε ένωσης σύμφωνα

$$\text{με τον τύπο } i(\%wt) = \frac{W_{st} \cdot A_i \cdot R_f \cdot 100}{W \cdot A_{st}}$$

Όπου,

W_{st} : το βάρος του εσωτερικού προτύπου

A_i : το εμβαδό της κάθε ένωσης

R_f : ο συντελεστής απόκρισης της κάθε ένωσης

W : το βάρος του κάθε δείγματος πριν την προσθήκη εσωτερικού προτύπου

A_{st} : το εμβαδό της κορυφής του εσωτερικού προτύπου

Με τις παραπάνω πληροφορίες είναι εφικτός ο υπολογισμός των moles όλων των ενώσεων του δείγματος και έπειτα μπορούν να υπολογιστούν οι εκλεκτικότητες των προϊόντων και η μετατροπή του υποστρώματος σύμφωνα με τους τύπους:

$$\text{Μετατροπή}(\%) = \frac{\text{Αρχικά moles υποστρώματος} - \text{Τελικά moles υποστρώματος}}{\text{Αρχικά moles υποστρώματος}}$$

$$\text{Εκλεκτικότητα}(\%) = \frac{\text{moles προϊόντος}}{\text{Αρχικά moles υποστρώματος} - \text{Τελικά moles υποστρώματος}}$$

3.5.3 Ανάλυση αέριων χρωματογραφημάτων λεβουλινικού οξέος, γ-βαλερολακτόνης, 1,4-πεντανοδιόλης και βαλερικού οξέος

Σε ένα τυπικό αέριο χρωματογράφημα της αντίδρασης υδρογόνωσης του λεβουλινικού οξέος αναμένεται να εμφανιστούν πέντε διαφορετικές κορυφές: μία για το εσωτερικό πρότυπο DMF, μία για το λεβουλινικό οξύ, μία για τη γ-βαλερολακτόνη, μία για την 1,4-πεντανοδιόλη και μία για το βαλερικό οξύ. Η σειρά με την οποία εμφανίζονται οι κορυφές ακολουθεί το εξής μοτίβο: πρώτα εμφανίζεται το DMF (4,53 min), έπειτα ακολουθούν η γ-βαλερολακτόνη (7,03 min), το βαλερικό οξύ (11,53 min), η 1,4-πεντανοδιόλη (12,12 min) και τελευταίο εμφανίζεται το λεβουλινικό οξύ (16,27 min) (Εικόνα 13). Το ύψος της κορυφής της γ-βαλερολακτόνης και του λεβουλινικού οξέος εξαρτάται σημαντικά από τη μετατροπή του δεύτερου, ωστόσο ενδέχεται η τελευταία κορυφή να μην υπάρχει λόγω πλήρους μετατροπής. Οι κορυφές της 1,4-πεντανοδιόλης και του βαλερικού οξέος επειδή είναι προϊόντα βαθιάς υδρογόνωσης και σχηματίζονται στο τέλος της αντίδρασης είναι συνήθως πολύ μικρές και ενδέχεται κάποια από τις δύο ή και οι δύο να μην εμφανιστούν.

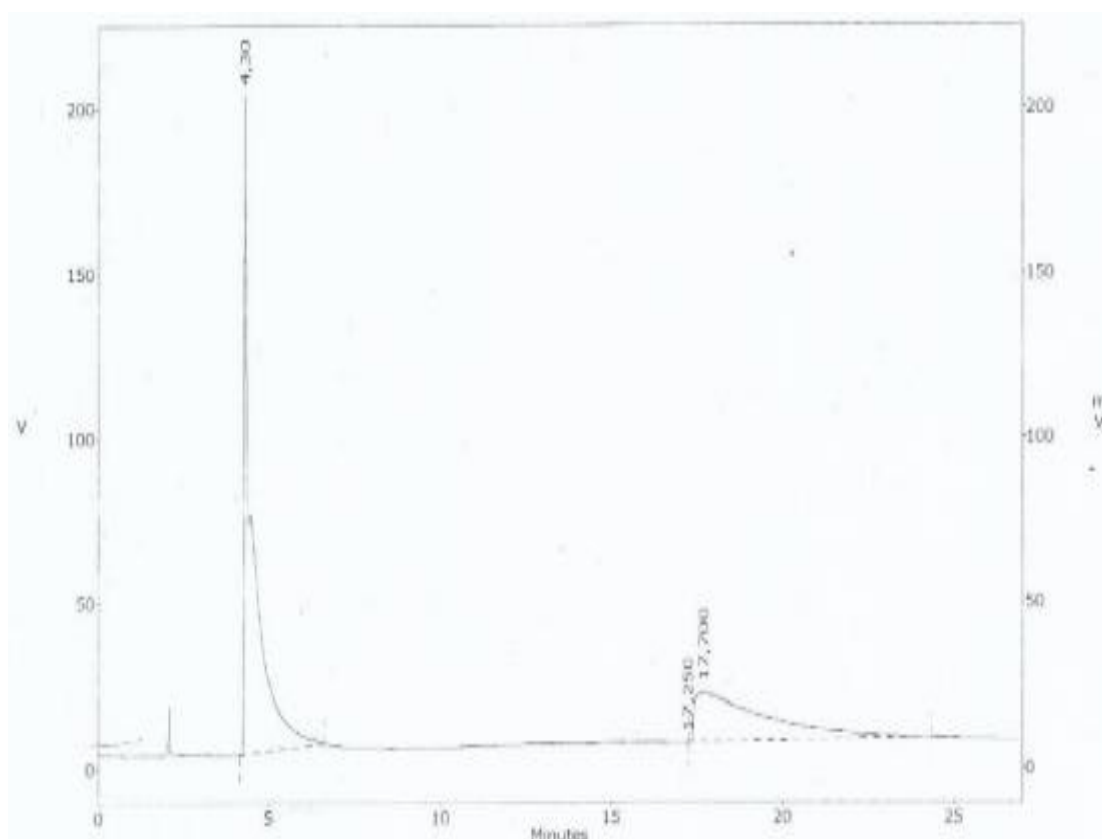
Οι αναλύσεις διεξήχθησαν σε αέριο χρωματογράφο Shimatzu GC-14B, η στήλη είναι τύπου τριχοειδούς στήλης HP-Innowax (30m x 0.251mm i.d. x 0.50μm film thickness) της εταιρείας Agilent Technologies. Ως φέρον αέριο επιλέχθηκε το άζωτο και ο ανιχνευτής είναι τύπου FID που χρησιμοποιεί μείγμα υδρογόνου και αέρα.

Για την επίτευξη των άρτιων αέριων χρωματογραφημάτων στα οποία τα ύψη των κορυφών δεν ξεπερνούν τα ανώτατα όρια και οι κορυφές δεν τέμνουν η μία την άλλη χρειάζεται να οριστούν οι κατάλληλες συνθήκες του λειτουργίας του αέριου χρωματογράφου Shimatzu GC-14B. Οι συνθήκες που εφαρμόστηκαν είναι οι ακόλουθες:

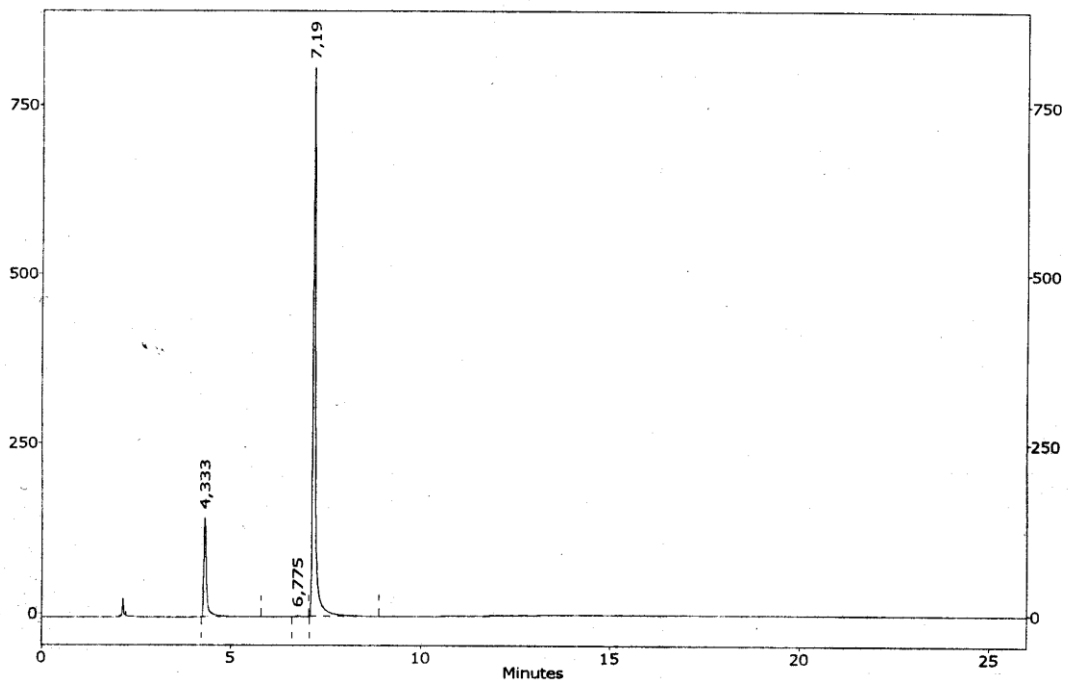
- Αρχική Θερμοκρασία (Initial Temperature): 120°C
- Τελική Θερμοκρασία (Final Temperature): 240°C
- Θερμοκρασία εισαγωγή (Injector): 240°C
- Θερμοκρασία ανιχνευτή (Detector): 240°C

- Ρυθμός Προγράμματος (Progress Rate): 10°C/min
- Αρχικός Χρόνος (Initial Time): 0 min
- Τελικός Χρόνος (Final Time): 38 min
- Πίεση Φέροντος Αερίου (P_{carrier}): 100kPa
- $P_{\text{make up}}$: 80kPa

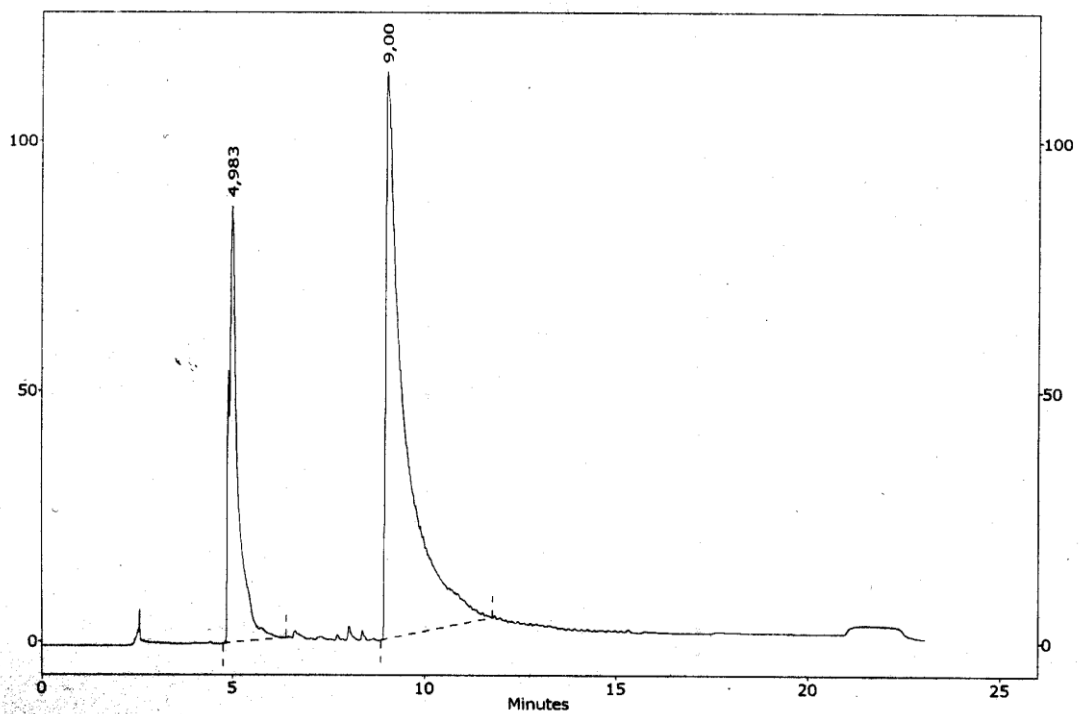
Παρακάτω παρουσιάζονται οι εικόνες των αερίων χρωματογραφημάτων του LA και των προϊόντων της υδρογόνωσής του.



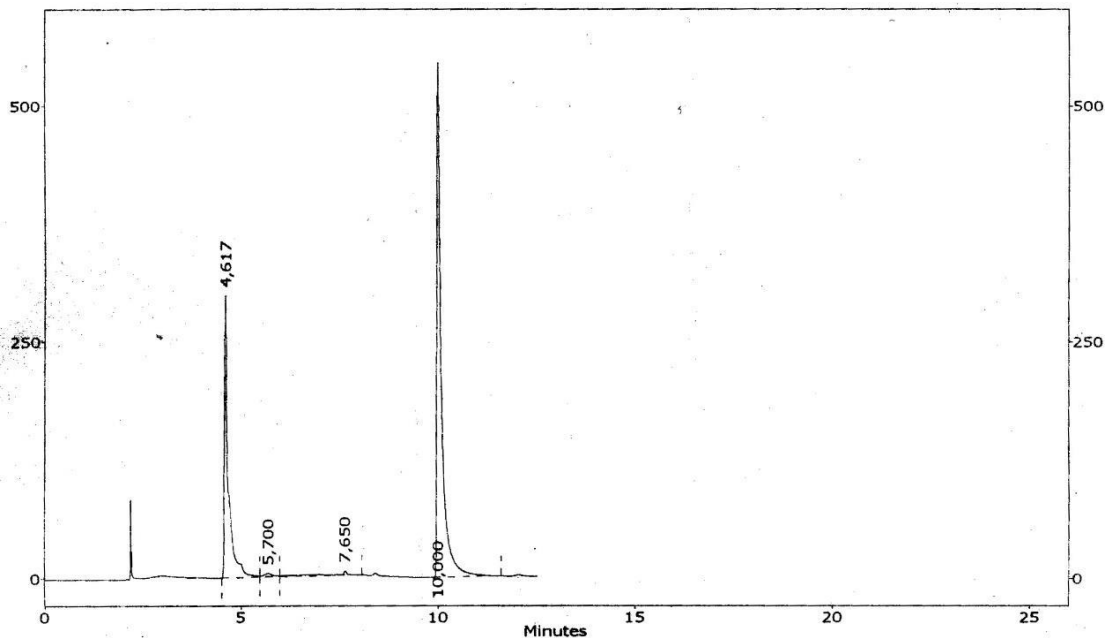
Εικόνα 9. Αέριο χρωματογράφημα του υποστρώματος LA.



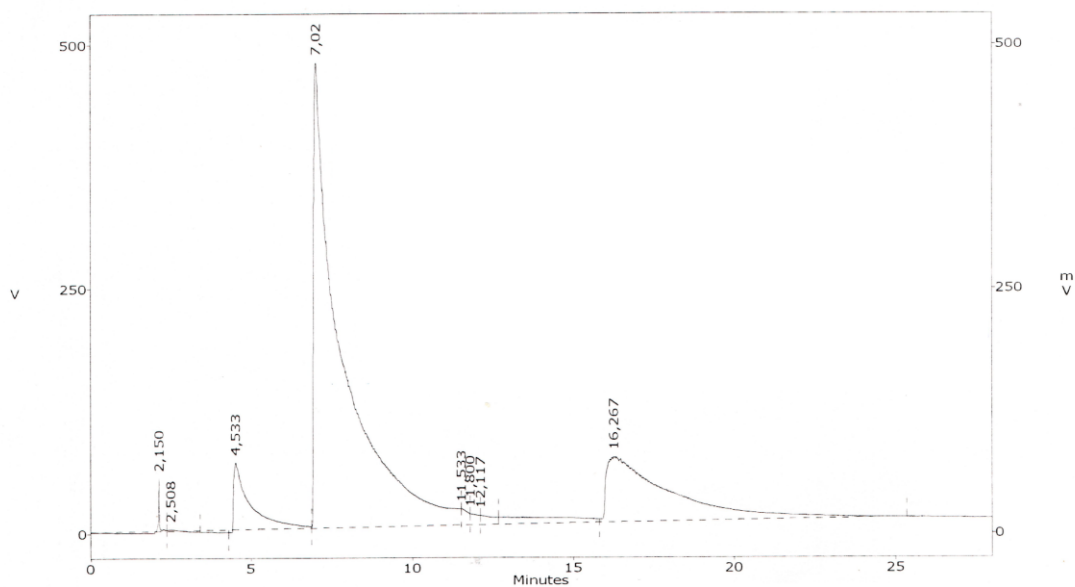
Εικόνα 10. Αέριο χρωματογράφημα του GVL.



Εικόνα 11. Αέριο χρωματογράφημα του VA.



Εικόνα 12. Αέριο χρωματογράφημα του 1,4-PDO.



Εικόνα 13. Αέριο χρωματογράφημα τυπικού μείγματος της υδρογόνωσης του LA.

Στην Εικόνα 9 παρουσιάζεται το χρωματογράφημα του υποστρώματος LA (καθαρή ένωση) για τον υπολογισμό του συντελεστή απόκρισης $R_f = 1,27398$. Στην Εικόνα 10 αποτυπώνεται το χρωματογράφημα της γ-βαλερολακτόνης (καθαρή ένωση) για τον υπολογισμό του συντελεστή απόκρισης $R_f = 0,41785$. Στην Εικόνα 11 εμφανίζεται το χρωματογράφημα του βαλερικού οξέος (καθαρή ένωση) για τον υπολογισμό του συντελεστή απόκρισης $R_f = 0,59127$.

Στην Εικόνα 12 παραθέεται το χρωματογράφημα της 1,4-πεντανοδιόλης (καθαρή ένωση) για τον υπολογισμό του συντελεστή απόκρισης $R_f = 0,67726$. Και στα τέσσερα χρωματογραφήματα χρησιμοποιείται ως εσωτερικό πρότυπο το DMF, το οποίο εμφανίζεται στα 4,33-4,98 min.

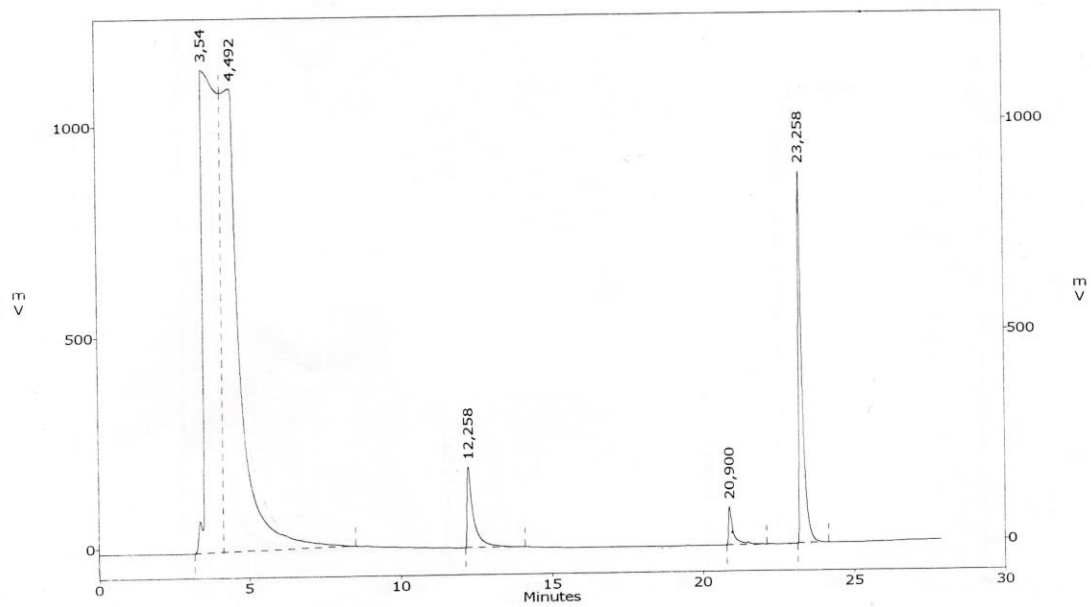
Στην εικόνα 13 παρουσιάζεται το GC ενός τυπικού μείγματος της υδρογόνωσης του LA.

3.5.4 Ανάλυση αέριων χρωματογραφημάτων της φουρφουράλης και των προϊόντων της υδρογόνωσης της

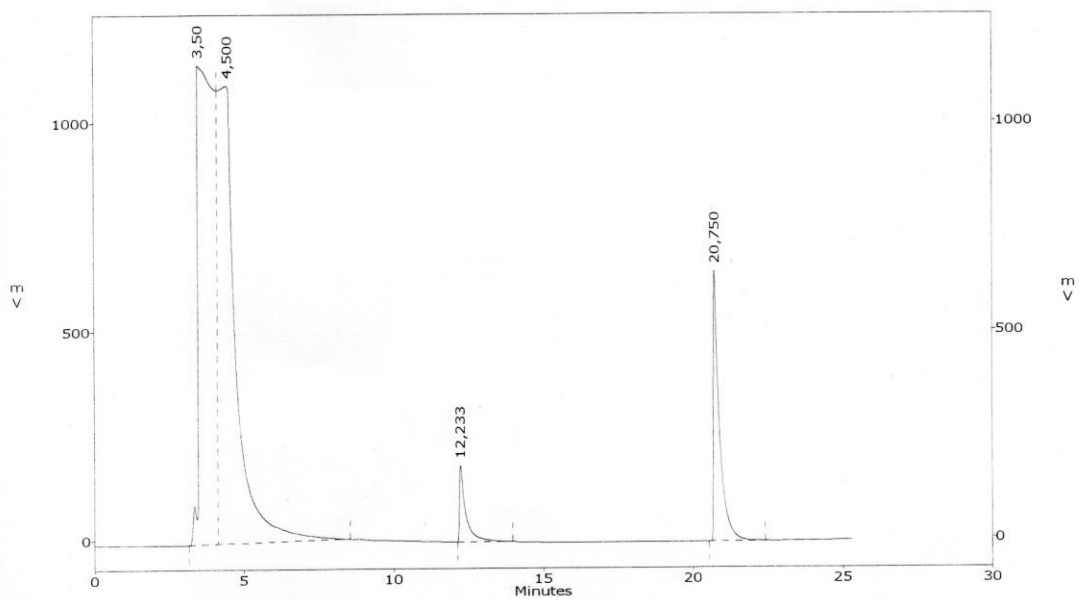
Για την ανάλυση της φουρφουράλης και των προϊόντων της υδρογόνωσής της χρησιμοποιήθηκε η αέρια χρωματογραφία όπως και στην περίπτωση του λεβουλινικού οξέος. Η μόνη διαφορά εμφανίστηκε στις συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν στον αέριο χρωματογράφο οι οποίες είναι:

- Αρχική Θερμοκρασία (Initial Temperature): 35°C
- Τελική Θερμοκρασία (Final Temperature): 240°C
- Θερμοκρασία εισαγωγή (Injector): 240°C
- Θερμοκρασία ανιχνευτή (Detector): 240°C
- Ρυθμός Προγράμματος (Progress Rate): 10°C/min
- Αρχικός Χρόνος (Initial Time): 6min
- Τελικός Χρόνος (Final Time): 50min
- Πίεση Φέροντος Αερίου (P_{carrier}): 40kPa
- $P_{\text{make up}}$: 40kPa

Παρακάτω παρουσιάζονται οι εικόνες των αέριων χρωματογραφημάτων της φουρφουράλης και της φουρφουρόλης:



Εικόνα 14. Αέριο χρωματογράφημα της φουρφουρόλης.



Εικόνα 15. Αέριο χρωματογράφημα της φουρφουράλης.

Πίνακας 1. Πίνακας συντελεστών απόκρισης των προϊόντων υδρογόνωσης της φουρφουράλης που βασίζονται στο 1,4-διοξάνιο.

| Χημική Ένωση | Συντελεστής Απόκρισης (R _f) |
|---------------------------|---|
| 1,2-πεντανοδιόλη | 0,57532 |
| 1,4-πεντανοδιόλη | 0,69137 |
| 1,5-πεντανοδιόλη | 0,94808. |
| 1-βουτανόλη | 0,41562 |
| 1-πεντανόλη | 0,42630 |
| 2-βουτανόλη | 0,66921 |
| 2-πεντανόλη | 0,39055 |
| 2-πεντανόνη | 0,41943 |
| κυκλοπεντανόλη | 0,42556 |
| κυκλοπεντανόνη | 0,44365 |
| Φουρφουράλη | 0,71422 |
| Φουρφουρόλη | 0,71827 |
| γ-βαλερολακτόνη | 0,0,54339 |
| Λεβουλινικό οξύ | 0,76418 |
| 2-μεθυλοφουράνιο | 0,39292 |
| 2-μεθυλοτετραϋδροφουράνιο | 0,40351 |
| n-πεντάνιο | 0,41886 |
| Τετραϋδροφουράνιο | 0,45616 |

| | |
|----------------------|---------|
| Τετραϋδροφουρφουρόλη | 0,63276 |
|----------------------|---------|

| | |
|--------------|---------|
| Βαλερικό οξύ | 0,57067 |
|--------------|---------|

Ένας άλλος τρόπος που χρησιμοποιήθηκε για την ανίχνευση και την ταυτοποίηση των προϊόντων της υδρογόνωσης της φουρφουράλης είναι το σύστημα GC-MS (αέριος χρωματογράφος της Agilent 6890N συζευγμένος με φασματογράφο μάζας της Hewlett-Packard 5975B). Οι συνθήκες λειτουργίας είναι οι εξής:

Ροή φέροντος αερίου He: 2.0 mL/min

Σύστημα εισαγωγής: pulsed splitless

Θερμοκρασία εισαγωγέα: 250°C

Πίεση εισαγωγής: 107.6kPa

Θερμοκρασία ανιχνευτή: 250°C

- ms quad: 35°C
- ms source: 240°C

Όγκος έγχυσης δείγματος: 1μL

Στήλη HP-5MS, 30m μήκος, διάμετρος 250μm, πάχος film 0,25μm

Θερμοκρασιακό πρόγραμμα:

Αρχική T: 35°C για 3,0 min

Τελική T: 240°C

Ramp time: 10°C/min.

Συνολικός χρόνος: 8min.

Η μέθοδος αυτή απέδειξε την ύπαρξη των παρακάτω ενώσεων στις οποίες αντιστοιχούν θραύσματα μορίου με τους εξής λόγους μάζας προς φορτίο (m/z):

Πίνακας 2. Πίνακας θραυσμάτων μορίων των προϊόντων υδρογόνωσης της φουρφουράλης.

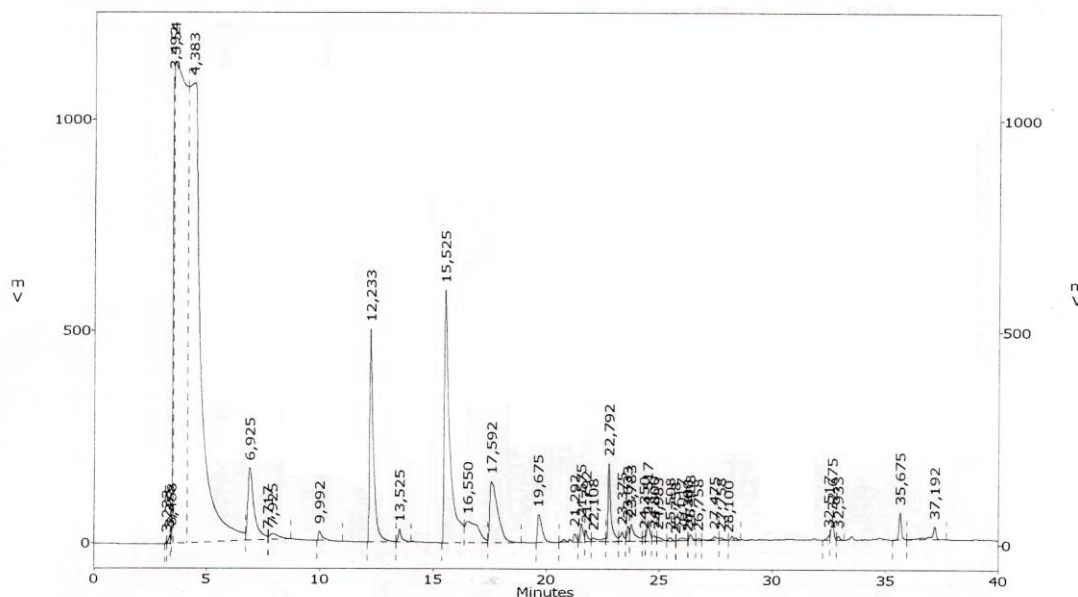
| Χημική Ένωση | Κύριο Ιόν | Λοιπά Θραύσματα (m/z) |
|---------------------------|-----------|--------------------------|
| Φουρφουράλη | 96 | 95,39,38,29 |
| Φουρφουρόλη | 98 | 41,53,81,39 |
| Τετραϋδροφουρφουρόλη | 71 | 43,41,27,31 |
| 2-μεθυλοφουράνιο | 82 | 53,81,54,51 |
| 2-μεθυλοτετραϋδροφουράνιο | 71 | 43,41,42,27 |
| 1,5-πεντανοδιόλη | 31 | 56,41,57,55 |
| 1,2-πεντανοδιόλη | 55 | 73,43,61,31 |
| 1,4-πεντανοδιόλη | 71 | 45,42,43,41 |
| 1-βουτανόλη | 45 | 31,59,27,41 |
| 2-βουτανόλη | 56 | 31,41,43,42 |
| 1-πεντανόλη | 42 | 55,41,70,31 |
| 2-πεντανόλη | 45 | 55,43,27,73 |
| Πεντάνιο | 43 | 42,41,57,39 |
| Κυκλοπεντανόνη | 55 | 55,28,84,41,56 |
| Κυκλοπεντανόλη | 57 | 44,41,58,39 |
| γ-Βαλερολακτόνη | 56 | 85,41,43,29 |

| | | |
|-------------------|----|-------------|
| Βαλερικό οξύ | 60 | 73,41,45,55 |
| Τετραϋδροφουράνιο | 42 | 41,72,71,43 |

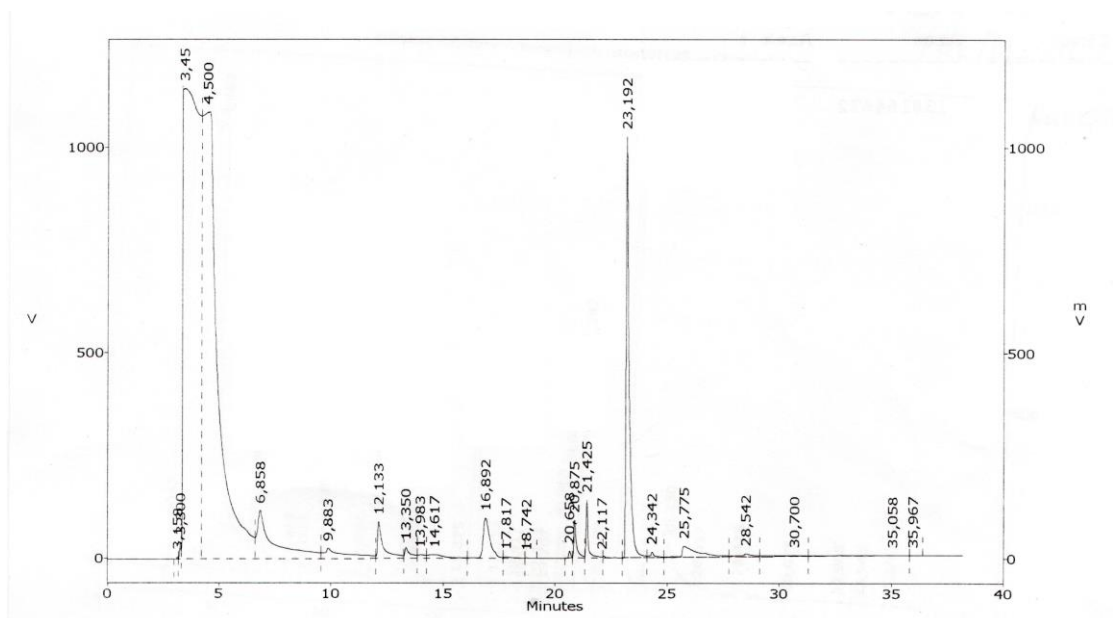
Το αέριο χρωματογράφημα των προϊόντων υδρογόνωσης της φουρφουράλης παρουσιάζεται παρακάτω στην Εικόνα 16. Γενικά κατά τα πειράματα ανάλυσης των προϊόντων υδρογόνωσης της φουρφουράλης ως εσωτερικό πρότυπο χρησιμοποιήθηκε η 1-οκτανόλη, αλλά αποδείχθηκε ότι υπήρχε επικάλυψη με ορισμένα από τα προϊόντα και γι' αυτόν το λόγο αντικαταστάθηκε με το 1,4-διοξάνιο, στο οποίο έγινε και αναφορά σε προηγούμενη παράγραφο.

Παρουσία του πρόδρομου καταλυτικού συστήματος $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{P4VP}$ ($M_w=60000$), σε όξινο περιβάλλον ($\text{pH}=2,34$) σχηματίζεται ένα ευρύ φάσμα προϊόντων με κυρίαρχα συστήματα την 1-πεντανόλη (16,550 min), την κυκλοπεντανόλη (17,592 min), την κυκλοπεντανόνη (15,525 min) (Εικόνα 16).

Σε ουδέτερο περιβάλλον ($\text{pH}=7,0$) η εκλεκτικότητα του καταλυτικού συστήματος αυξάνεται ριζικά με σχηματισμό κυρίως φουρφουρόλης (23,102 min) (Εικόνα 17)



Εικόνα 16. Αέριο χρωματογράφημα των προϊόντων της υδρογόνωσης της φουρφουράλης σε όξινο περιβάλλον ($\text{pH}=2,34$).



Εικόνα 17. Αέριο χρωματογράφημα των προϊόντων της υδρογόνωσης της φουρφουράλης σε ουδέτερο περιβάλλον (pH=7,0).

3.6 Σύνθεση και ανάλυση καταλυτικών νανοσωματιδίων λευκοχρύσου τροποποιημένα με P4VP σε υδατικό περιβάλλον

Τα νανοσωματίδια λευκοχρύσου συντέθηκαν με τη διαλυτοποίηση 2,81 mg (0,005 mmol) $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και 5,24 mg (0,05 mmol) πολυ-4-βινυλοπυριδίνης (P4VP, $M_w = 60000$) (μοριακή αναλογία P4VP, $M_w = 60000 / \text{Pt} = 10$) σε 20 mL απαερωμένου απιονισμένου νερού υπό ανάδευση για χρονικό διάστημα 5 λεπτών. Αυτό το υδατικό διάλυμα προστέθηκε σε 2,903 g (25 mmol) LA υπό ανάδευση για ακόμη 1 λεπτό και το μείγμα της αντίδρασης προστέθηκε σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα Autoclave Engineers χωρητικότητας 100 mL. Στο μείγμα αντίδρασης ο μοριακός λόγος LA/Pt ήταν 5000 και η συγκέντρωση του λευκοχρύσου 42 ppm. Μετά από μερικούς κύκλους συμπίεσης-εκτόνωσης με υδρογόνο για την απομάκρυνση των τελευταίων ιχνών ατμοσφαιρικού οξυγόνου, στο εσωτερικό του αυτοκλείστου αντιδραστήρα εφαρμόστηκε πίεση H_2 και το περιεχόμενο θερμάνθηκε (εντός 40 λεπτών για να ρυθμιστεί η θερμοκρασία των 140°C) υπό ανάδευση με αναδευτήρα τύπου MagneDrive III (ρυθμός ανάδευσης = 860 στροφές ανά λεπτό). Σε θερμοκρασία 140°C η πίεση διυδρογόνου ήταν 50 bar και διάρκεια αντίδρασης 30 λεπτά. Μετά την αντίδραση, το αυτόκλειστο ψύχθηκε (εντός χρονικού διαστήματος 40 λεπτών)

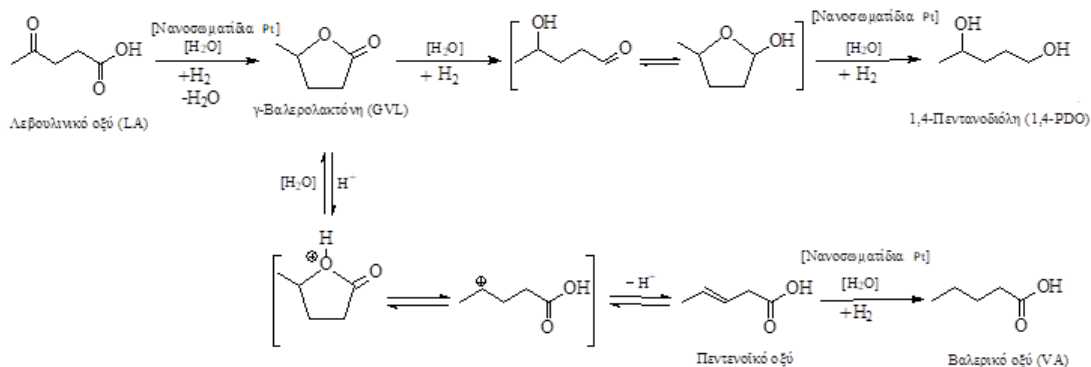
σε θερμοκρασία δωματίου και εκτονώθηκε το υδρογόνο. Το υδατικό μείγμα της αντίδρασης με $\text{pH}=2,77$ προστέθηκε σε μία διαχωριστική χοάνη μαζί με 10 mL διαιθυλαιθέρα, όπου έγινε έντονη εκχύλιση για 5 λεπτά και σχηματίστηκαν δύο φάσεις, μία υπερκείμενη οργανική φάση και μία κατώτερη υδατική φάση. Ένα δείγμα 6 mL από την κατώτερη υδατική φάση, με φωτεινό καστανό χρώμα, που περιέχει τα καταλυτικά νανοσωματίδια του Pt εστάλη για ανάλυση με TEM στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πολυτεχνείου της Λωζάνης (EPFL) της Ελβετίας και πραγματοποιήθηκε από την ομάδα του P. Dyson. Η προετοιμασία του δείγματος για ανάλυση με TEM περιλάμβανε τη λήψη 3 mL του υδατικού δείγματος με τα καταλυτικά νανοσωματίδια του Pt το οποίο συμπυκνώθηκε σε 1 mL. Ακολούθως, 200 μL του συμπυκνωμένου δείγματος διαλυτοποιήθηκαν σε 400 μL απόλυτης αιθανόλης. Μια σταγόνα του διαλύματος της αιθανόλης τοποθετήθηκε πάνω στο πλέγμα του TEM.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1 Εκλεκτική υδρογόνωση του λεβουλινικού οξέος καταλυόμενη από νανοσωματίδια του λευκοχρύσου τροποποιημένα με P4VP σε υδατικό περιβάλλον

Το κύριο προϊόν της υδρογόνωσης του λεβουλινικού οξέος είναι η γ-βαλερολακτόνη (Σχήμα 24). Η αυξημένη απόδοση της αντίδρασης αυτής σε συνδυασμό με την επίτευξη υψηλής εκλεκτικότητας προς τη γ-βαλερολακτόνη είναι και ο κύριος στόχος αυτής της εργασίας. Η περαιτέρω υδρογόνωση της GVL οδηγεί σε σχηματισμό βαλερικού οξέος ή/και 1,4-πεντανολίου. Όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 24, τα δύο αυτά προϊόντα λαμβάνονται λόγω διάνοιξης του δακτυλίου της γ-βαλερολακτόνης όπου ευνοείται είτε η παραγωγή της 1,4-πεντανολίου, είτε του βαλερικού οξέος. Όταν συντελείται η διάνοιξη δακτυλίου της GVL μεταξύ του ατόμου -O- και της καρβonyλομάδας, τότε σχηματίζεται 1,4-PDO και όταν η διάνοιξη πραγματοποιείται μεταξύ της -O- και της CH-CH₃- ομάδας τότε σχηματίζεται VA (Σχήμα 24).



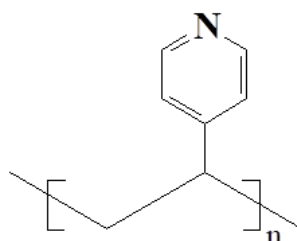
Σχήμα 24. Υδρογόνωση LA προς GVL, 1,4-PDO και VA

Παρακάτω ακολουθεί η συζήτηση των αποτελεσμάτων των πειραμάτων υδρογόνωσης του LA προς GVL, 1,4-PDO και VA σε υδατικό περιβάλλον με καταλυτικά νανοσωματίδια λευκοχρύσου μελετώντας την επίδραση των παραμέτρων όπως του χρόνου αντίδρασης, του μοριακού λόγου

υποστρώματος/πρόδρομου καταλυτικού συστήματος, της προσθήκης υδατικού διαλύτη, της θερμοκρασίας, της πίεσης, του pH και της παρουσίας του άλατος $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Επιπλέον, γίνεται συζήτηση των πειραμάτων της ανακύκλωσης των καταλυτικών NPs.

4.1.1 Επίδραση του χρόνου αντίδρασης

Στην υδρογόνωση του λεβουλινικού οξέος ως καταλύτης χρησιμοποιήθηκε το πρόδρομο άλας του τετρασθενούς (IV) λευκοχρύσου $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ με σταθεροποιητή το P4VP ($M_w=60000$) (Σχήμα 25). Οι καταλυτικές αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία $T=140^\circ\text{C}$, πίεση υδρογόνου $P_{\text{H}_2}=50$ bar, με 20mL απαερωμένου, απιονισμένου νερού και συγκέντρωση του μετάλλου $[\text{Pt}]=41$ ppm. Πραγματοποιήθηκε μία σειρά πειραμάτων, ώστε να βρεθεί ο βέλτιστος χρόνος αντίδρασης για την πλήρη μετατροπή του υποστρώματος και να προσδιοριστεί σε μεγαλύτερους χρόνους η εκλεκτικότητα της αντίδρασης. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.



Σχήμα 25. Η δομή του σταθεροποιητή πολύ-4-βινυλοπυριδίνη (P4VP).

Πίνακας 3. Επίδραση του χρόνου αντίδρασης στην εκλεκτική υδρογόνωση του LA καταλυόμενη από $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{P4VP}$ ($M_w=60000$) σε υδατικό περιβάλλον^α.

| Πείραμα | Πρόδρομο Καταλυτικό Σύστημα | Χρόνος (min) | Μετατροπή LA (mol%) | Εκλεκτ. GVL (mol%) | Εκλεκτ. 1,4-PDO (mol%) | Εκλεκτ. VA (mol%) | TOF ^β (h ⁻¹) |
|---------|---|-----------------|------------------------|--------------------------|------------------------------|-------------------------|--|
| 3/1 | $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{P4VP}$ ($M_w=60000$) | 60 | 81 | 97.1 | 1.8 | 1.1 | 4860 |

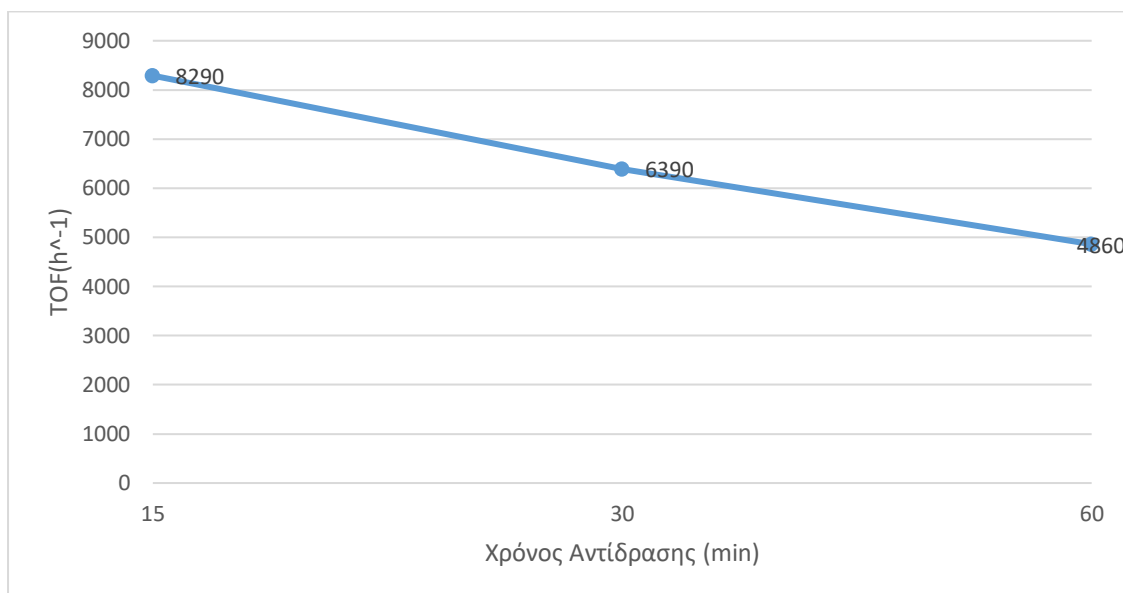
| | | | | | | | |
|------------|--|----|----|------|-----|-----|------|
| 3/2 | Na ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O/P4VP (M _w =60000) | 30 | 53 | 98.3 | 0.9 | 0.8 | 6390 |
| 3/3 | Na ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O/P4VP (M _w =60000) | 15 | 35 | 99.7 | 0.2 | 0.1 | 8290 |

^a Συνθήκες αντίδρασης: T=140°C, P_{H₂}=50 bar, 2.81 mg (0.005 mmol) Na₂PtCl₆·6H₂O, 5.24 mg (0.05 mmol μονάδων 4-βινυλοπυριδίνης) P4VP M_w=60000 (μοριακός λόγος P4VP M_w=60000/Pt=10), 3.484 g (30 mmol) λεβουλινικού οξέος (μοριακός λόγος LA/Pt=6000), [Pt]=41 ppm, 20 mL απαερωμένου, απιονισμένου νερού, pH υδατικής φάσης μετά την αντίδραση=2.34–2.48, ελάχιστη ποσότητα μαύρου ιζήματος μεταλλικού λευκοχρύσου, ταχύτητα ανάδευσης=860 rpm.

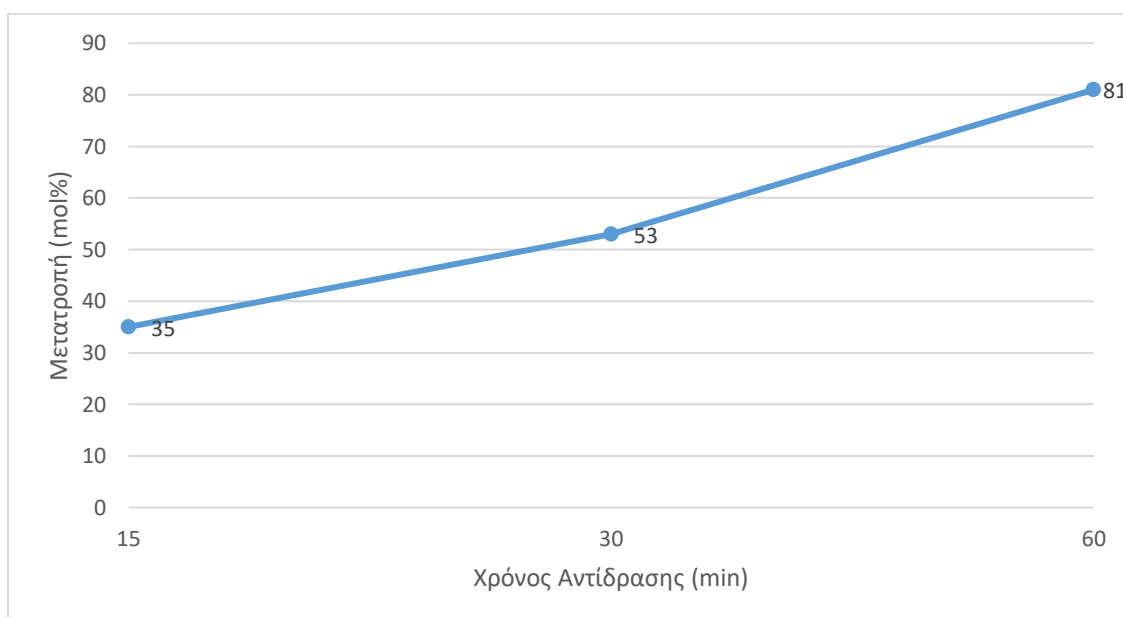
^b Ορίζεται ως παραγόμενα mole της GVL, 1,4-PDO και VA ανά mole του λευκοχρύσου ανά ώρα.

Από τον πίνακα 3 παρατηρείται ότι σε χρόνο αντίδρασης 60 λεπτών επιτυγχάνεται μετατροπή λεβουλινικού οξέος 81 mol%, με την εκλεκτικότητα της GVL να είναι στα 97.1 mol% ενώ ακολουθούν οι εκλεκτικότητες της 1,4-PDO και του VA με 1.8 mol% και 1.1 mol% αντίστοιχα. Με ελάττωση του χρόνου αντίδρασης στα 30 λεπτά παρατηρείται πτώση της μετατροπής του LA σε 53%, αύξηση της εκλεκτικότητας της GVL σε 98.3 mol% και πτώση των εκλεκτικότητων της 1,4-PDO και του VA σε 0.9 mol% και 0.8 mol% αντίστοιχα. Με ελάττωση του χρόνου αντίδρασης στα 15 λεπτά συνεχίζεται η ελάττωση της μετατροπής του LA σε 35 mol%, αύξηση της εκλεκτικότητας της GVL σε 99.7 mol% και πτώση των εκλεκτικότητων της 1,4-PDO και του VA σε 0.2 mol% και 0,1 mol% αντίστοιχα. Επίσης, με την ελάττωση του χρόνου αντίδρασης από 60 λεπτά σε 30 λεπτά παρατηρείται αύξηση των TOFs ανά ώρα από 4860 σε 6390, ενώ σε χρόνο αντίδρασης 15 λεπτών η αύξηση των TOFs ανά ώρα ήταν αντίστοιχα μεγάλη στα 8290. Γενικά, η ελάττωση του χρόνου αντίδρασης οδηγεί σε μικρή ελάττωση της εκλεκτικότητας της 1,4-PDO και του VA, καθώς είναι προϊόντα περαιτέρω (ή βαθιάς) υδρογόνωσης της GVL, η οποία είναι δύσκολη αντίδραση επειδή προηγείται η διάνοιξη του δακτυλίου της GVL και απαιτεί μεγαλύτερη χρονική διάρκεια για να πραγματοποιηθεί. Πιο συγκεκριμένα, όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 4.1, τα δύο παραπροϊόντα της υδρογόνωσης του LA, η 1,4-PDO και το VA σχηματίζονται με διάνοιξη του δακτυλίου της GVL μεταξύ

του ατόμου -O- και της καρβονυλομάδας ή με διάνοιξη μεταξύ της -O- και της CH-CH₃- ομάδας αντίστοιχα όπως φαίνεται και στο σχήμα 24. Επιπλέον, από τα δεδομένα του πίνακα 3 διαπιστώνεται ότι η εκλεκτικότητα ως προς την 1,4-PDO είναι μεγαλύτερη σε σχέση με το VA αφού ο ενεργειακός φραγμός για τη διάνοιξη του δακτυλίου της GVL μεταξύ του ατόμου -O- και της καρβονυλομάδας είναι χαμηλότερος σε σχέση με αυτόν μεταξύ της -O- και της CH-CH₃- ομάδας.



Σχήμα 26. Γραφική αναπαράσταση της δραστηριότητας ως προς τον χρόνο.



Σχήμα 27. Γραφική αναπαράσταση της μετατροπής ως προς τον χρόνο.

4.1.2 Επίδραση του μοριακού λόγου υποστρώματος/πρόδρομου καταλυτικού συστήματος

Η μελέτη της επίδρασης του μοριακού λόγου πραγματοποιήθηκε υπό σταθερές συνθήκες πίεσης $P_{H_2}=50$ bar, θερμοκρασίας $T=170^\circ\text{C}$, όγκου νερού 20mL και λόγου καταλύτη/υποκαταστάτη $P4VP/Pt=10$, ώστε να μην επηρεαστεί το φαινόμενο από κανένα άλλο παράγοντα. Το καταλυτικό σύστημα που χρησιμοποιήθηκε ήταν το $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{P4VP}$ και η διάρκεια εκτέλεσης των πειραμάτων ήταν 1 ώρα.

Πίνακας 4. Επίδραση του μοριακού λόγου υποστρώματος/πρόδρομου καταλυτικού συστήματος στην εκλεκτική υδρογόνωση του LA καταλυόμενη από $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{P4VP}$ ($M_w=60000$) σε υδατικό περιβάλλον^α.

| Πείραμα | Πρόδρομο Καταλυτικό Σύστημα | Μοριακός Λόγος LA/Pt | Μετατροπή ή LA (mol%) | Εκλεκτ. GVL (mol%) | Εκλεκτ. 1,4-PDO (mol%) | Εκλεκτ. VA (mol%) | TOF ^β (h^{-1}) |
|---------|---|----------------------|-----------------------|--------------------|------------------------|-------------------|--------------------------------------|
| 4/1 | $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{P4VP}$ ($M_w=60000$) | 6500 | 81 | 99.5 | 0.2 | 0.3 | 5230 |
| 4/2 | $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{P4VP}$ ($M_w=60000$) | 7000 | 60 | 99.5 | 0.1 | 0.4 | 4210 |
| 4/3 | $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{P4VP}$ ($M_w=60000$) | 8000 | 60 | 99.6 | 0.2 | 0.2 | 4790 |
| 4/4 | $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{P4VP}$ ($M_w=60000$) | 9000 | 52 | 99.5 | 0.2 | 0.3 | 4710 |
| 4/5 | $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{P4VP}$ ($M_w=60000$) | 10000 | 41 | 99.7 | 0.1 | 0.2 | 4090 |
| 4/6 | $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{P4VP}$ ($M_w=60000$) | 11000 | 26 | 99.4 | 0.2 | 0.4 | 2850 |
| 4/7 | $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{P4VP}$ ($M_w=60000$) | 12000 | 18 | 98.9 | 0.3 | 0.8 | 2120 |

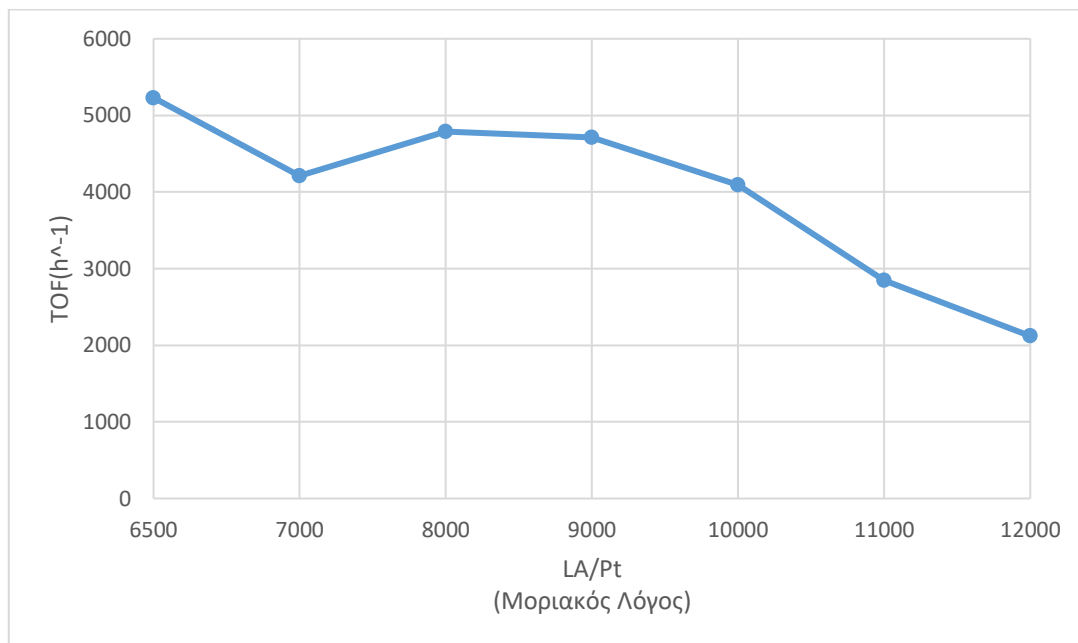
^α Συνθήκες αντίδρασης: $T=170^\circ\text{C}$, $P_{H_2}=50$ bar, 2.81 mg (0.005 mmol) $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 5.24 mg (0.05 mmol μονάδων 4-βινυλοπυριδίνης) P4VP $M_w=60000$ (μοριακός λόγος P4VP

$M_w=60000/Pt=10$), 20 mL απαερωμένου, απιονισμένου νερού, χρόνος αντίδρασης πειραμάτων $t=60$ min, pH υδατικής φάσης μετά την αντίδραση=2.19–2.62, πείραμα 4/1 $[Pt]=41$ ppm, πείραμα 4/7 $[Pt]=36$ ελάχιστη ποσότητα μαύρου ιζήματος μεταλλικού λευκοχρύσου, ταχύτητα ανάδευσης=860 rpm.

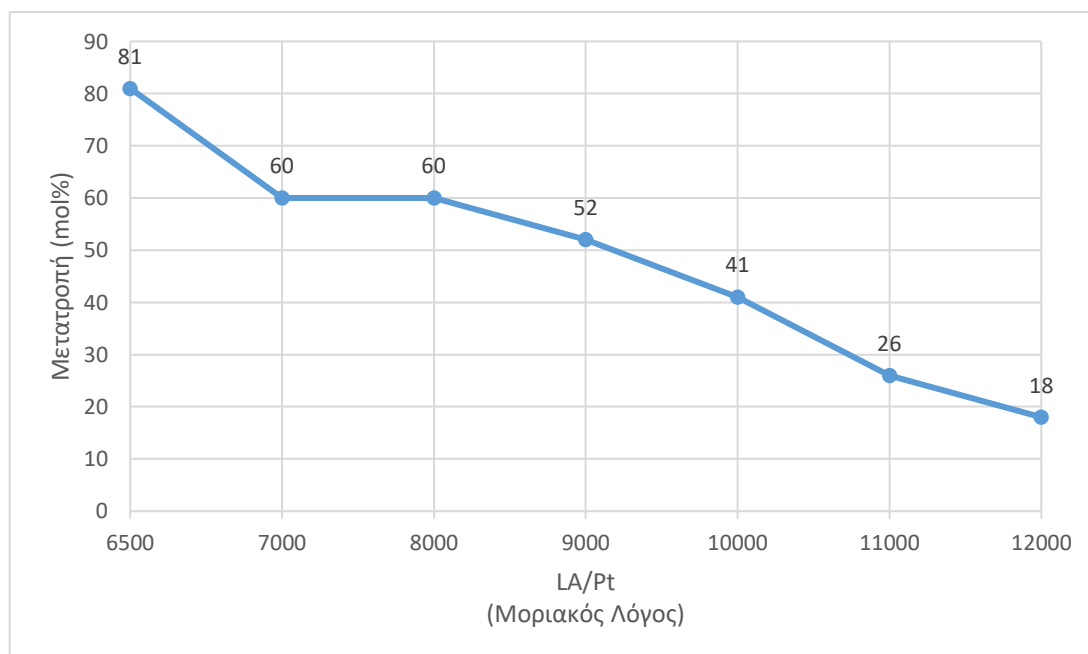
^β Ορίζεται ως παραγόμενα mole της GVL, 1,4-PDO και VA ανά mole του λευκόχρυσου ανά ώρα.

Από τον Πίνακα 4 παρατηρώντας τα αποτελέσματα των πειραμάτων κατά αυξανόμενο μοριακό λόγο υποστρώματος/ Pt παρατηρούμε ότι στο μικρότερο μοριακό λόγο υποστρώματος/μετάλλου=6500, το καταλυτικό σύστημα επιτυγχάνει μετατροπή LA 81 mol% και εκλεκτικότητες GVL, 1,4-PDO και VA, 99.5 mol%, 0.2 mol% και 0.3 mol% αντίστοιχα, με καταλυτική δραστηριότητα 5230 TOF's ανά ώρα. Με αύξηση του μοριακού λόγου σε LA/ $Pt=7000$, σημειώθηκε 60 mol% μετατροπή του LA προς GVL, 1,4-PDO και VA, με εκλεκτικότητες 99.5 mol%, 0.1 mol% και 0.4 mol% αντίστοιχα και καταλυτική δραστηριότητα TOF = 4210 h⁻¹. Έπειτα, πραγματοποιήθηκε το πείραμα με μοριακό λόγο LA/ $Pt=8000$, σημειώνοντας καταλυτική δραστηριότητα 4790 TOFs ανά ώρα, με σταθερή μετατροπή του LA στο 60 mol% και εκλεκτικότητες GVL, 1,4-PDO και VA 99.6 mol%, 0.2 mol% και 0.2 mol% αντίστοιχα. Στη συνέχεια αυξάνοντας τον μοριακό λόγο LA/ Pt σε 9000, η καταλυτική δραστηριότητα μειώθηκε ελάχιστα φθάνοντας στα 4710 TOFs ανά ώρα και 52 mol% μετατροπή του LA. Οι εκλεκτικότητες ήταν 99.5 mol% GVL, 0.2 mol% 1,4-PDO και 0.3 mol% VA. Με μοριακό λόγο LA/ $Pt=10000$, η καταλυτική δραστηριότητα είναι ίση με 4090 TOFs ανά ώρα και μετατροπή του υποστρώματος στο 41 mol%. Οι εκλεκτικότητες της GVL, της 1,4-PDO και VA ήταν 99.7 mol%, 0.1 mol% και 0.2 mol% αντίστοιχα. Στο μοριακό λόγο υποστρώματος/μετάλλου=11000, το καταλυτικό σύστημα επιτυγχάνει μετατροπή LA 26 mol% και εκλεκτικότητες GVL, 1,4-PDO και VA, 99.4 mol%, 0.2 mol% και 0.4 mol% αντίστοιχα, με καταλυτική δραστηριότητα 2850 TOFs ανά ώρα. Με τον υψηλότερο μοριακό λόγο υποστρώματος/μετάλλου να φθάνει τα 12000, η μετατροπή του LA μειώθηκε αισθητά στο 18 mol%, με καταλυτική δραστηριότητα 2120 TOFs ανά ώρα και εκλεκτικότητες GVL, 1,4-PDO και VA 98.9 mol%, 0.3 mol% και 0.8 mol% αντίστοιχα. Η ελάττωση της δραστηριότητας του καταλυτικού συστήματος

οφείλεται στα φαινόμενα συνωστισμού στη σφαίρα σύνταξης του λόγω της αυξανόμενης ποσότητας του υποστρώματος στα πειράματα.



Σχήμα 28. Γραφική αναπαράσταση της δραστικότητας ως προς τον μοριακό λόγο υποστρώματος/πρόδρομου καταλυτικού συστήματος.



Σχήμα 29. Γραφική αναπαράσταση της μετατροπής ως προς τον μοριακό λόγο υποστρώματος/πρόδρομου καταλυτικού συστήματος.

4.1.3 Επίδραση της θερμοκρασίας

Η μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας πραγματοποιήθηκε υπό σταθερές συνθήκες πίεσης $P_{H_2}=50$ bar, μοριακού λόγου σταθεροποιητή/καταλύτη, P4VP /Pt=10, ποσότητα ύδατος 20mL, μοριακού λόγου LA/Pt=6500 και διάρκεια αντίδρασης 60 λεπτών σε ένα εύρος θερμοκρασιών από 140°C μέχρι 170°C αυξάνοντας την κάθε φορά ανά 10°C και επιπλέον ο χρόνος προθέρμανσης του συστήματος μέχρι τη σταθεροποίηση της θερμοκρασίας στις τιμές διεξαγωγής των πειραμάτων ήταν ίσος με 45 λεπτά.

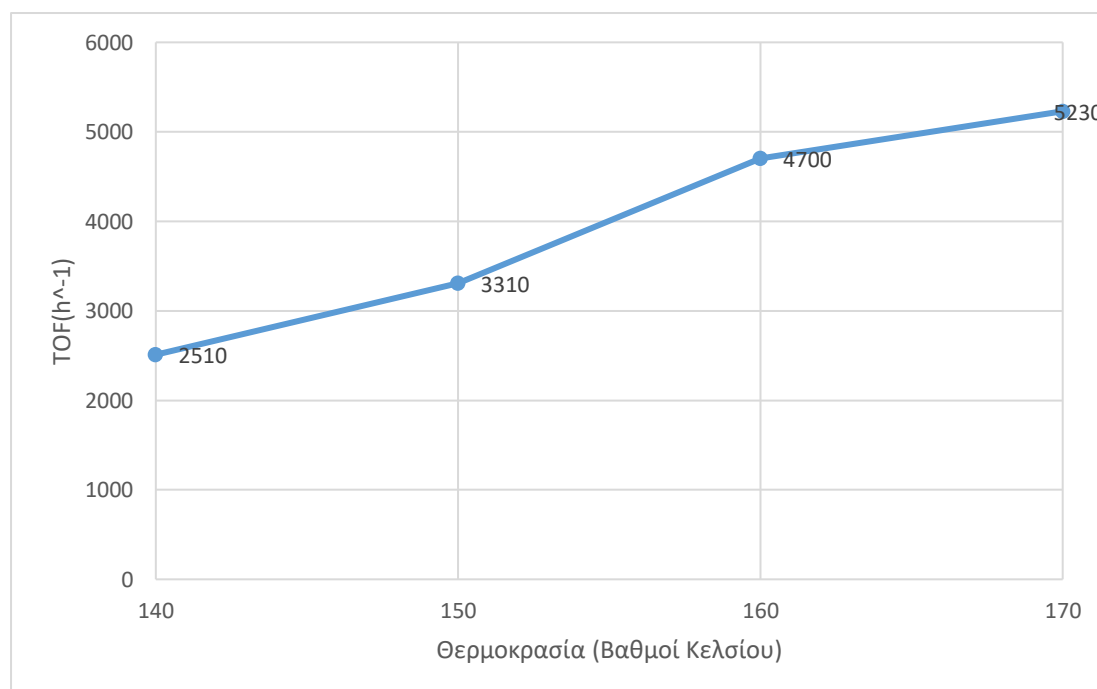
Πίνακας 5. Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτική υδρογόνωση του LA καταλυόμενη από $Na_2PtCl_6 \cdot 6H_2O/P4VP$ ($M_w=60000$) σε υδατικό περιβάλλον ^α.

| Πείραμα | Πρόδρομο Καταλυτικό Σύστημα | Θερμοκρασία T (°C) | Μετατροπή LA (mol%) | Εκλεκτ. GVL (mol%) | Εκλεκτ. 1,4-PDO (mol%) | Εκλεκτ. VA (mol%) | TOF ^β (h ⁻¹) |
|---------|--|--------------------|---------------------|--------------------|------------------------|-------------------|-------------------------------------|
| 5/1 | $Na_2PtCl_6 \cdot 6H_2O/P4VP$ ($M_w=60000$) | 140 | 39 | 98.2 | 0.7 | 1.1 | 2510 |
| 5/2 | $Na_2PtCl_6 \cdot 6H_2O/P4VP$ ($M_w=60000$) | 150 | 51 | 98.9 | 0.5 | 0.6 | 3310 |
| 5/3 | $Na_2PtCl_6 \cdot 6H_2O/P4VP$ ($M_w=60000$) | 160 | 72 | 99.2 | 0.3 | 0.5 | 4700 |
| 5/4 | $Na_2PtCl_6 \cdot 6H_2O/P4VP$ ($M_w=60000$) | 170 | 81 | 99.5 | 0.2 | 0.3 | 5230 |

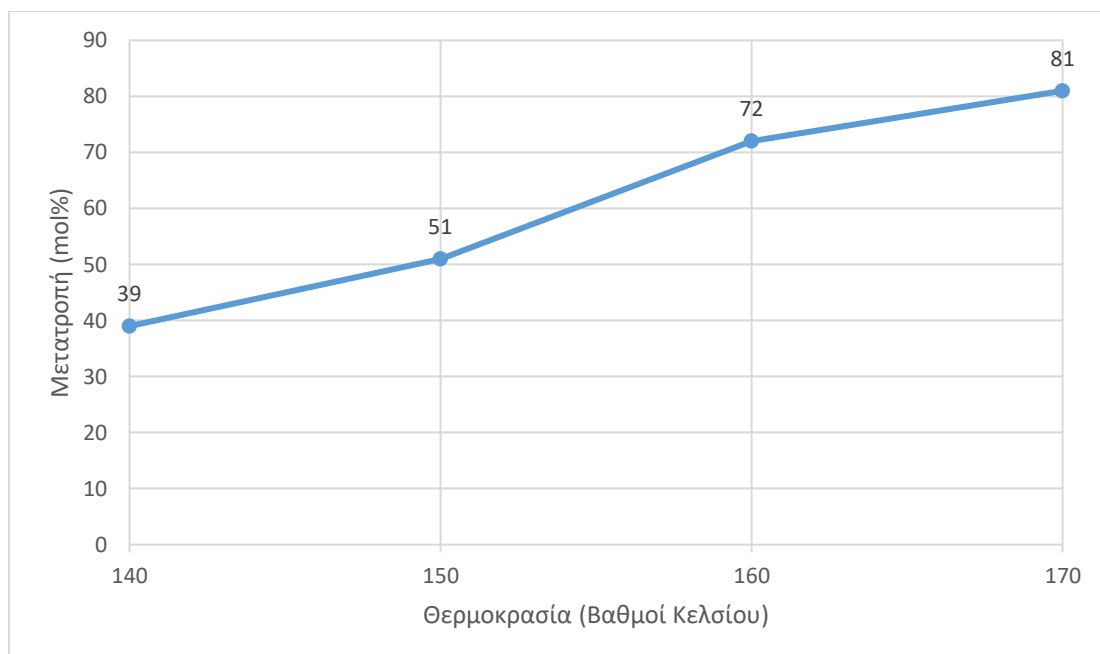
^α Συνθήκες αντίδρασης: $P_{H_2}=50$ bar, 2.81 mg (0.005 mmol) $Na_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, 5.24 mg (0.05 mmol μονάδων 4-βινυλοπυριδίνης) P4VP $M_w=60000$ (μοριακός λόγος P4VP $M_w=60000/Pt=10$), 3.774 g (32.5 mmol) λεβουλινικού οξέος (μοριακός λόγος LA/Pt=6500), [Pt]=41 ppm, χρόνος αντίδρασης πειραμάτων $t=60$ min, 20 mL απαερωμένου, απιονισμένου νερού, pH υδατικής φάσης μετά την αντίδραση=2.19–2.62, ελάχιστη ποσότητα μαύρου ιζήματος μεταλλικού λευκοχρυσού, ταχύτητα ανάδευσης=860 rpm.

^β Ορίζεται ως παραγόμενα mole της GVL, 1,4-PDO και VA ανά mole του λευκόχρυσου ανά ώρα.

Από τα στοιχεία του Πίνακα 5 συμπεραίνεται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας ανά 10°C, από τους 140°C έως τους 170°C, οδηγεί σε αύξηση της μετατροπής του LA, της εκλεκτικότητας της GVL και αύξηση της καταλυτικής δραστηριότητας. Συγκεκριμένα, στους 140°C η μετατροπή του LA είναι 39 mol%, η εκλεκτικότητα της GVL 98.2 mol%, 1,4-PDO 0.7 mol% και VA 1.1 mol% με καταλυτική δραστηριότητα 2510 TOFs ανά ώρα. Με αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 170°C αυξάνονται η μετατροπή του LA στο 81 mol% και η εκλεκτικότητα της GVL στο 99.5 mol% και η καταλυτική δραστηριότητα να είναι ίση με 5230 TOFs ανά ώρα. Γενικότερα συμπεραίνεται ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται αύξηση της καταλυτικής δραστηριότητας καθώς η θερμοκρασία αποτελεί μέτρο της κινητικής ενέργειας ενός συστήματος, επομένως η υψηλότερη θερμοκρασία συνεπάγεται υψηλότερη μέση κινητική ενέργεια των μορίων και περισσότερες συγκρούσεις ανά μονάδα χρόνου και συνεπώς μεγαλύτερη πιθανότητα να πραγματοποιηθεί αντίδραση.



Σχήμα 30. Γραφική αναπαράσταση της δραστηριότητας ως προς την θερμοκρασία.



Σχήμα 31. Γραφική αναπαράσταση της μετατροπής ως προς την θερμοκρασία.

4.1.4 Επίδραση της πίεσης

Η μελέτη της επίδρασης της πίεσης πραγματοποιήθηκε υπό σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας, μοριακού λόγου υποστρώματος/καταλύτη, ποσότητας νερού και μοριακού λόγου καταλύτη/υποκαταστάτη σε ένα εύρος πιέσεων από 30 bar μέχρι 70 bar αυξάνοντας την κάθε φορά ανά 20 bar όπως φαίνεται και στον πίνακα 6.

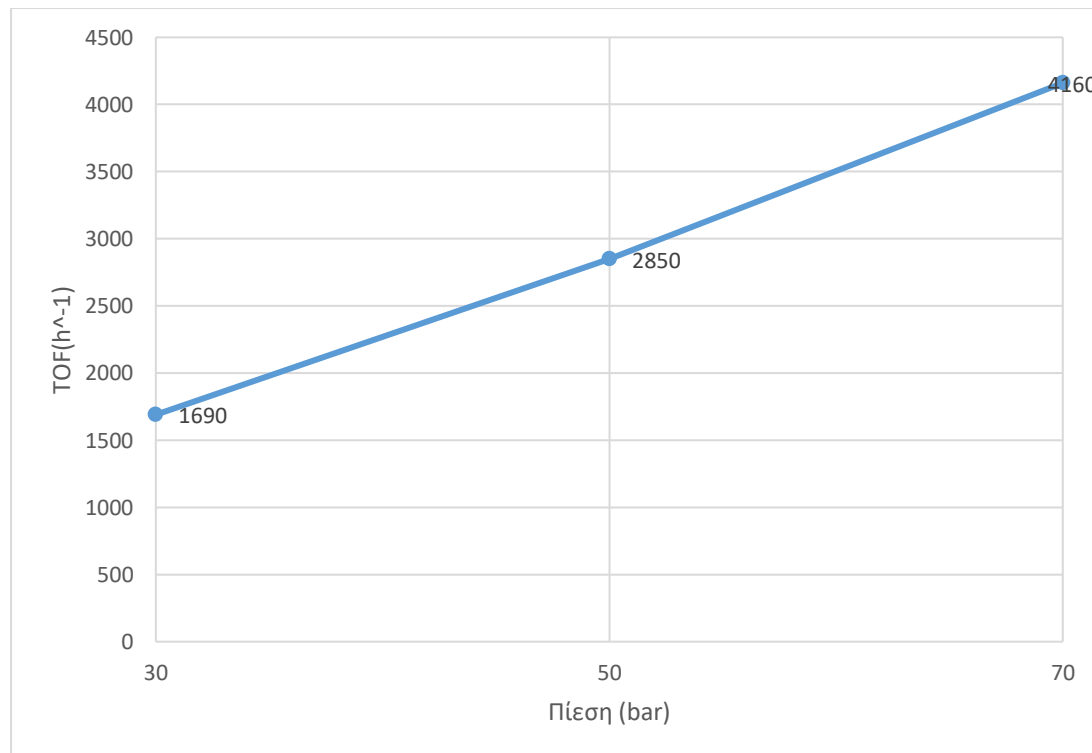
Πίνακας 6. Επίδραση της πίεσης στην εκλεκτική υδρογόνωση του LA καταλυόμενη από $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{P4VP}$ ($M_w=60000$) σε υδατικό περιβάλλον^α.

| Πείραμα | Πρόδρομο Καταλυτικό Σύστημα | Πίεση P (min) | Μετατροπή LA (mol%) | Εκλεκτ. GVL (mol%) | Εκλεκτικ. 1,4-PDO (mol%) | Εκλεκτ. VA (mol%) | TOF ^β (h ⁻¹) |
|---------|--|---------------|---------------------|--------------------|--------------------------|-------------------|-------------------------------------|
| 6/1 | $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{P4VP}$ ($M_w=60000$) | 30 | 15 | 98.7 | 0.6 | 0.7 | 1690 |
| 6/2 | $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{P4VP}$ ($M_w=60000$) | 50 | 26 | 99.4 | 0.2 | 0.4 | 2850 |
| 6/3 | $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{P4VP}$ ($M_w=60000$) | 70 | 38 | 99.5 | 0.2 | 0.3 | 4160 |

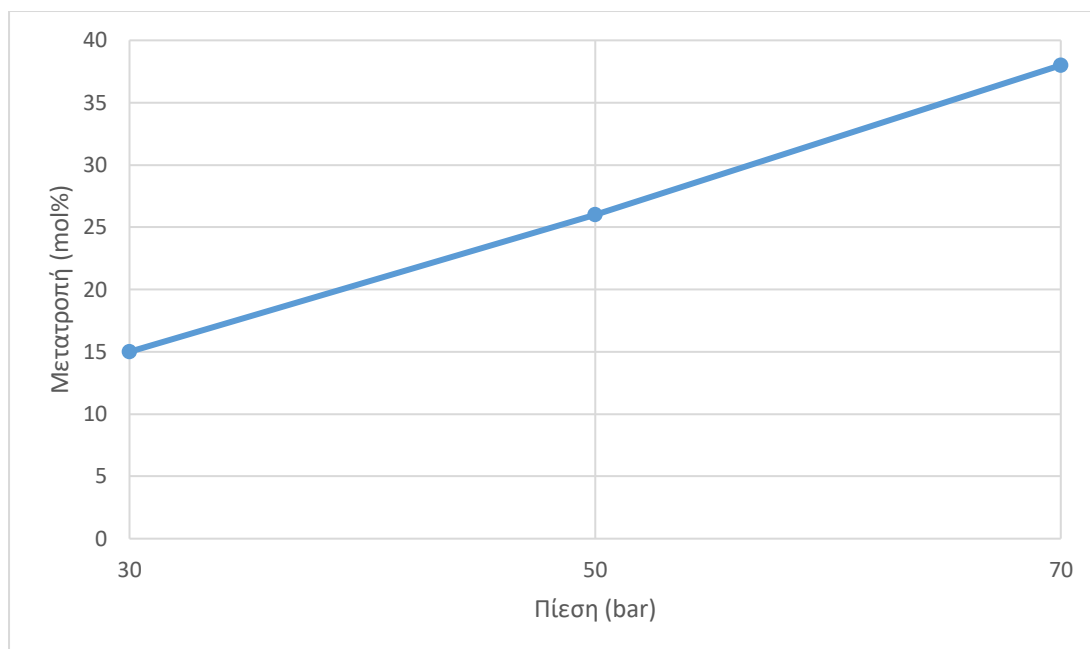
^α Συνθήκες αντίδρασης: T=170°C, 2.81 mg (0.005 mmol) Na₂PtCl₆·6H₂O, 5.24 mg (0.05 mmol μονάδων 4-βινυλοπυριδίνης) P4VP M_w=60000 (μοριακός λόγος P4VP M_w=60000/Pt=10), 6.387 g (55 mmol) λεβουλινικού οξέος (μοριακός λόγος LA/Pt=11000), 20 mL απαερωμένου, απιονισμένου νερού, pH υδατικής φάσης μετά την αντίδραση=2.19–2.62, t=60 min ελάχιστη ποσότητα μαύρου ιζήματος μεταλλικού λευκοχρύσου, ταχύτητα ανάδευσης=860 rpm.

^β Ορίζεται ως παραγόμενα mole της GVL, 1,4-PDO και VA ανά mole του λευκοχρύσου ανά ώρα.

Από τα παραπάνω στοιχεία παρατηρείται ότι στα 30 bar πίεσης H₂ το καταλυτικό σύστημα έδωσε 1690 TOFs ανά ώρα και παρουσίασε εκλεκτικότητες με 98.7 mol% GVL, 0.6 mol% 1,4-PDO και 0.7 mol% VA. Καθώς αυξάνεται η πίεση του υδρογόνου, αυξάνεται και η καταλυτική δραστηριότητα, η οποία στα 70 bar φτάνει στα 4169 TOFs ανά ώρα, με εκλεκτικότητες 99.5 mol% GVL, 0.2 mol% 1,4-PDO και 0.3 mol% VA. Συμπερασματικά, η αύξηση της πίεσης του διυδρογόνου αυξάνει τη δραστηριότητα του καταλύτη, με την επίδρασή της στο σύστημα ωστόσο να είναι μικρότερη από εκείνη της θερμοκρασίας.



Σχήμα 32. Γραφική αναπαράσταση της δραστηριότητας ως προς την πίεση.



Σχήμα 33. Γραφική αναπαράσταση της μετατροπής ως προς την πίεση.

4.1.5 Επίδραση της προσθήκης υδατικού διαλύτη

Όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα, πραγματοποιήθηκε η διεξαγωγή πειραμάτων με σκοπό τη μελέτη της επίδρασης της προσθήκης του υδατικού διαλύτη υπό σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας $T=140^{\circ}\text{C}$, πίεσης $P_{\text{H}_2}=50\text{ bar}$, μοριακού λόγου υποστρώματος/καταλύτη $\text{LA}/\text{Pt}=6000$ και μοριακού λόγου $\text{P4VP}/\text{Pt}=10$. Διεξήχθησαν δύο πειράματα: ένα με όγκο υδατικού διαλύτη 20mL και συγκέντρωση $[\text{Pt}]=41\text{ ppm}$ και ένα με όγκο υδατικού διαλύτη 40mL και συγκέντρωση $[\text{Pt}]=22\text{ ppm}$ (τα πειράματα 7/1 και 7/2 αντίστοιχα).

Πίνακας 7. Επίδραση της προσθήκης του υδατικού διαλύτη στην εκλεκτική υδρογόνωση του LA καταλυόμενη από $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{P4VP}$ ($M_w=60000$) σε υδατικό περιβάλλον^α.

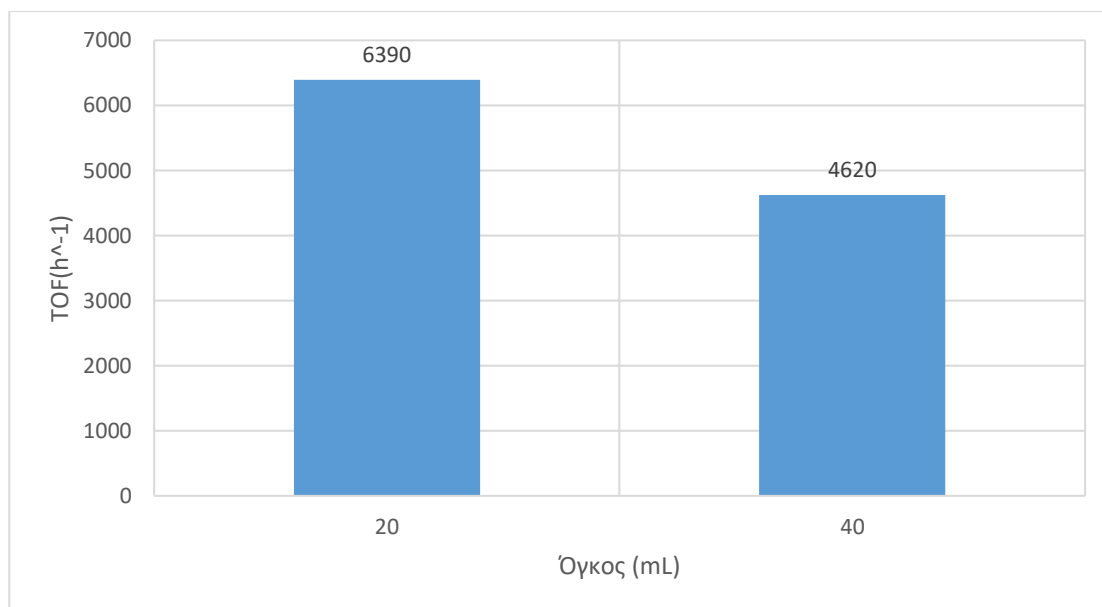
| Πείραμα | Πρόδρομο Καταλυτικό Σύστημα | Νερό V (mL) | Μετατροπή LA (mol%) | Εκλεκτ. GVL (mol%) | Εκλεκτ. 1,4-PDO (mol%) | Εκλεκτ. VA (mol%) | TOF ^β (h ⁻¹) |
|---------|-----------------------------------|----------------|------------------------|--------------------------|------------------------------|-------------------------|--|
|---------|-----------------------------------|----------------|------------------------|--------------------------|------------------------------|-------------------------|--|

| | | | | | | | |
|------------|--|----|----|------|-----|-----|------|
| 7/1 | Na ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O/P4VP (M _w =60000) | 20 | 53 | 98.3 | 0.9 | 0.8 | 6390 |
| 7/2 | Na ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O/P4VP (M _w =60000) | 40 | 39 | 99.5 | 0.3 | 0.2 | 4620 |

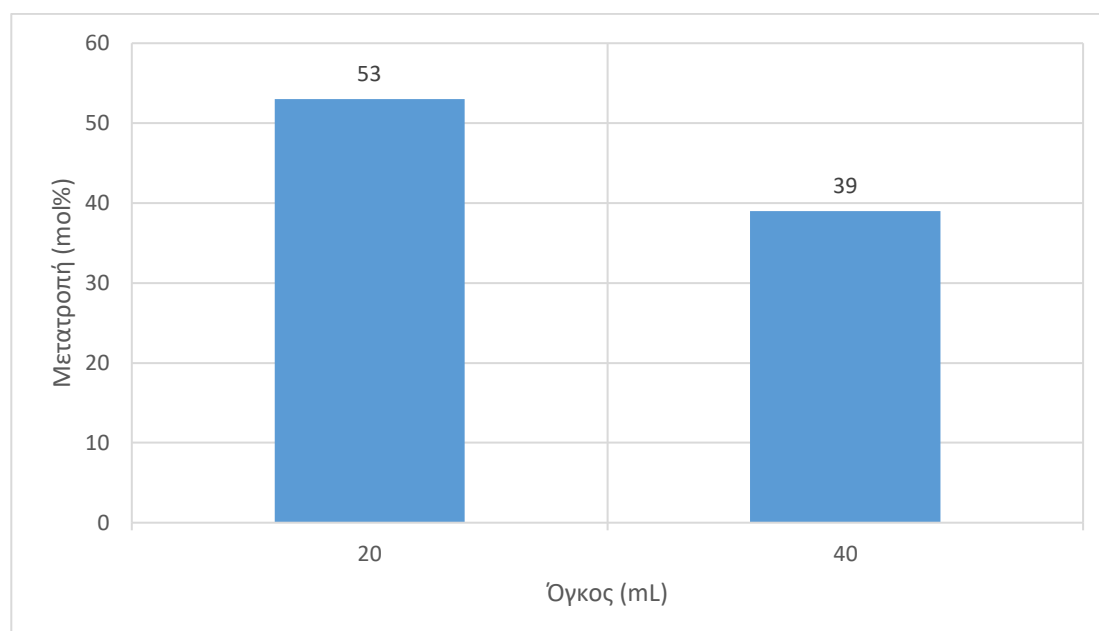
^α Συνθήκες αντίδρασης: T=140°C, P_{H₂}=50 bar, 2.81 mg (0.005 mmol) Na₂PtCl₆·6H₂O, 5.24 mg (0.05 mmol μονάδων 4-βινυλοπυριδίνης) P4VP M_w=60000 (μοριακός λόγος P4VP M_w=60000/Pt=10), 3.484 g (30 mmol) λεβουλινικού οξέος (μοριακός λόγος LA/Pt=6000), [Pt]=41 ppm για το 7/1 και [Pt]= 22 ppm για το 7/2, pH υδατικής φάσης μετά την αντίδραση=2.34–2.41, t=30 min, αμελητέα ποσότητα μαύρου ιζήματος μεταλλικού λευκόχρυσου, ταχύτητα ανάδευσης=860 rpm.

^β Ορίζεται ως παραγόμενα mole της GVL, 1,4-PDO και VA ανά mole του λευκοχρυσού ανά ώρα.

Το Πείραμα 7/1 με την μικρότερη ποσότητα διαλύτη (20 mL) και [Pt]=41 ppm παρουσίασε μετατροπή του LA ίση με 53 mol%, καταλυτική δραστηριότητα 6390 TOFs ανά ώρα και εκλεκτικότητες GVL, 1,4-PDO και VA, 98,3 mol%, 0,9 mol% και 0,8 mol% αντίστοιχα. Προσθέτοντας 20 mL νερό (συνολικός όγκος 40 mL) και διατηρώντας τις υπόλοιπες παραμέτρους ίδιες παρατηρήθηκε πτώση της καταλυτικής δραστηριότητας στα 4620 TOFs ανά ώρα και της μετατροπής στο 39 mol%. Παρόλα αυτά, αυξήθηκε η εκλεκτικότητα της GVL σε 99,5 mol%. Η πτώση της καταλυτικής δραστηριότητας του καταλυτικού συστήματος με την αύξηση της ποσότητας του υδατικού διαλύτη οφείλεται πιθανότητα σε φαινόμενα συμπλοκοποίησης των μορίων του νερού (διαλύτη) με τα ενεργά κέντρα του καταλύτη. Να αναφερθεί ότι πειράματα με μικρότερη ποσότητα διαλύτη δεν μπορούσαν να διεξαχθούν, διότι η κατάλληλη ποσότητα για τη σωστή λειτουργία του μηχανικού αναδευτήρα είναι από 15 mL και πάνω..



Σχήμα 34. Γραφική αναπαράσταση της δραστηριότητας ως την προσθήκη του νερού.



Σχήμα 35. Γραφική αναπαράσταση της μετατροπής ως προς την ποσότητα ύδατος.

4.1.6 Επίδραση της προσθήκης $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Στην ενότητα αυτή γίνεται μελέτη της επίδρασης του $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ στην καταλυτική δραστηριότητα του συστήματος $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{P4VP}$. Γενικότερα, η επίδραση του $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ σε καταλυτικά συστήματα λευκοχρύσου [71] έχει

αποδειχθεί ότι επιδρά ευνοϊκά στο σύστημα αυξάνοντας την καταλυτική μετατροπή.

Πίνακας 8. Επίδραση της προσθήκης $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ στην εκλεκτική υδρογόνωση του LA καταλυόμενη από $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{P4VP}$ ($M_w=60000$) σε υδατικό περιβάλλον^α.

| Πείραμα | Πρόδρομο Καταλυτικό Σύστημα | Άλατα | Άλας/Pt Μορ. Λόγος | Μετατροπή LA (mol%) | Εκλεκτ. GVL (mol%) | Εκλεκτ. 1,4-PDO (mol%) | Εκλεκτ. VA (mol%) | TOF ^β (h^{-1}) |
|------------------|---|---|--------------------|---------------------|--------------------|------------------------|-------------------|--------------------------------------|
| 8/1 | $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{P4VP}$ ($M_w=60000$) | - | - | 38 | 99.5 | 0.2 | 0.3 | 4160 |
| 8/2 ^γ | $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{P4VP}$ ($M_w=60000$) | $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 1 | 21 | 98.6 | 0.5 | 0.9 | 2320 |
| 8/3 ^δ | $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{P4VP}$ ($M_w=60000$) | $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 0.17 | 26 | 99.1 | 0.4 | 0.5 | 2880 |

^α Συνθήκες αντίδρασης: $T=170^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2}=70$ bar, $t=1\text{h}$, 2.81 mg (0.005 mmol) $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 5.24 mg (0.05 mmol μονάδων 4-βινυλοπυριδίνης) P4VP $M_w=60000$ (μοριακός λόγος P4VP $M_w=60000/\text{Pt}=10$), 6.387 g (55 mmol) λεβουλικού οξέος (μοριακός λόγος LA/Pt=11000), $[\text{Pt}]=36$ ppm, 20 mL απαερωμένου, απιονισμένου νερού, pH υδατικής φάσης μετά την αντίδραση=2.19–2.62, ελάχιστη ποσότητα μαύρου ιζήματος μεταλλικού λευκόχρυσου, ταχύτητα ανάδευσης=860 rpm.

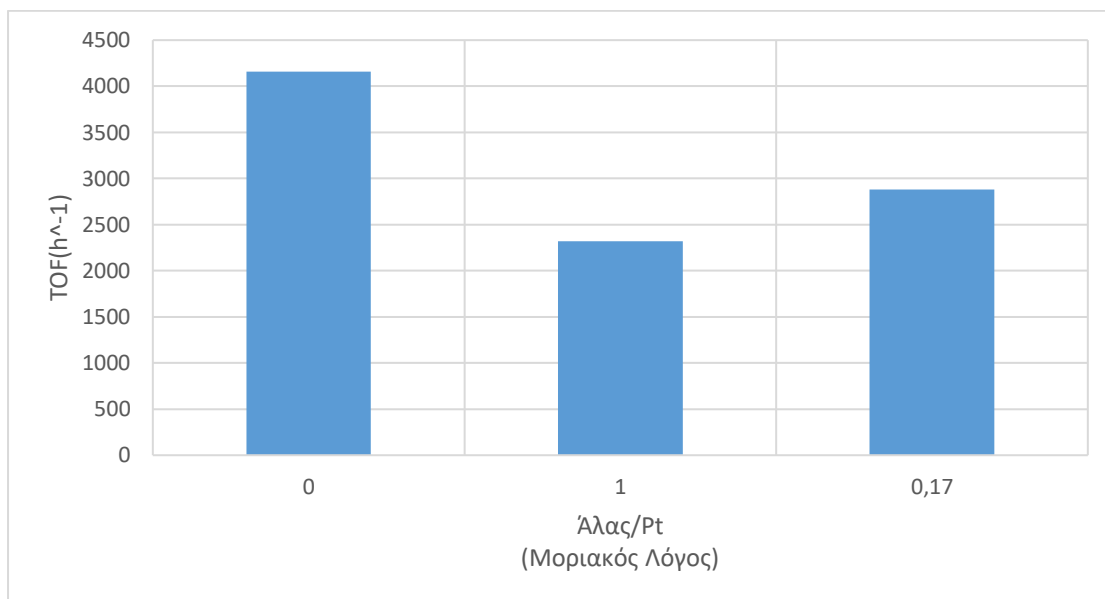
^β Ορίζεται ως παραγόμενα mole της GVL, 1,4-PDO και VA ανά mole του λευκόχρυσου ανά ώρα.

^γ Προσθήκη 1.12 mg (0.005 mmol) $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (μοριακός λόγος $\text{AlCl}_3/\text{Pt}=1$).

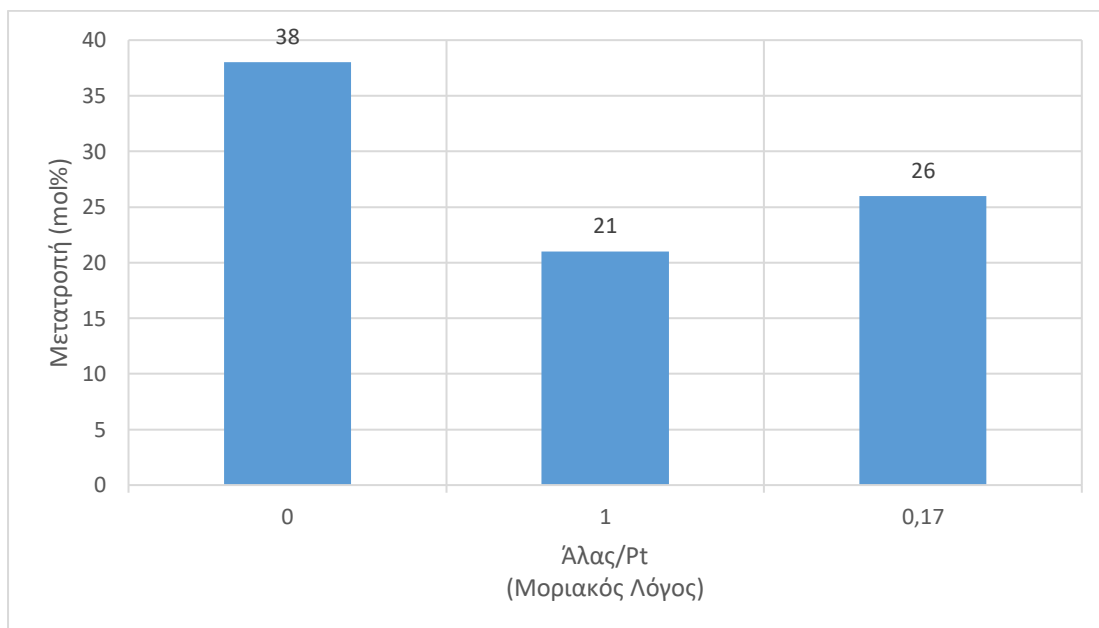
^δ Προσθήκη 0.19 mg (0.00085 mmol) $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (μοριακός λόγος $\text{AlCl}_3/\text{Pt}=0.17$).

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 8 πραγματοποιήθηκαν 2 πειράματα (8/2 και 8/3) στα οποία χρησιμοποιήθηκε το $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ σε διαφορετικές αναλογίες και συγκρίθηκαν με το πείραμα αναφοράς 8/1 στο οποίο δεν χρησιμοποιήθηκε $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Όλα τα πειράματα διεξήχθησαν υπό σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας $T=170^\circ\text{C}$, πίεσης $P_{\text{H}_2}=70$ bar, όγκου υδατικού διαλύτη $V=20\text{mL}$ μοριακού λόγου υποστρώματος/καταλύτη LA/Pt=11000 και μοριακού λόγου P4VP/Pt=10 χρονικής διάρκειας 60 λεπτών και αποδείχθηκε ότι η καταλυτική δραστηριότητα του συστήματος ελαττώνεται όλο και περισσότερο με την προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας του άλατος όπως και το ίδιο συμβαίνει με

την μετατροπή του υποστρώματος-λεβουλινικού οξέος. Συμπερασματικά, η προσθήκη του άλατος $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ελάττωσε την καταλυτική δραστηριότητα λόγω αύξησης της ιοντικής ισχύος (λόγω της παρουσίας του άλατος) του διαλύματος και δέσμευσης των ενεργών κέντρων του καταλύτη από αυτή.



Σχήμα 36. Γραφική αναπαράσταση της δραστηριότητας ως προς το μοριακό λόγο $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Pt}$.



Σχήμα 37. Γραφική αναπαράσταση της μετατροπής ως προς το μοριακό λόγο $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Pt}$.

4.1.7 Επίδραση του pH

Το πείραμα 9/1 πραγματοποιήθηκε χωρίς την προσθήκη ρυθμιστικού διαλύματος σε pH=2,41. Στο πείραμα 9/2 πραγματοποιήθηκε ρύθμιση του pH του μείγματος της αντίδρασης στην τιμή 7.18 (ουδέτερο) με τη χρήση υδατικού διαλύματος NaOH 1% w/w και του άλατος NaH₂PO₄·H₂O. Η υδρογόνωση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία T=140°C, πίεση υδρογόνου P_{H₂}=50 bar και μοριακό λόγο υποστρώματος μετάλλου LA/Pt=6000 σε χρονική διάρκεια 30 λεπτών. Η δραστηριότητα μειώθηκε από τα 4620 TOF's στα 2800 TOFs ανά ώρα, με 23 mol% μετατροπή του υποστρώματος. Εν τούτοις, οι εκλεκτικότητες της 1,4-PDO και του VA αυξήθηκαν και ήταν ίσες με 0.7 mol% και 0.6 mol% αντίστοιχα και της GVL μειώθηκε στην τιμή 98.7 mol% από 99,5 mol%.

Πίνακας 9. Επίδραση του pH στην εκλεκτική υδρογόνωση του LA καταλυόμενη από Na₂PtCl₆·6H₂O/P4VP (M_w=60000) σε υδατικό περιβάλλον^α.

| Πείραμα | Πρόδρομο Καταλυτικό Σύστημα | pH | Μετατροπή LA (mol%) | Εκλεκτ. GVL (mol%) | Εκλεκτ. 1,4-PDO (mol%) | Εκλεκτ. VA (mol%) | TOF ^β (h ⁻¹) |
|------------------|---|-------|---------------------|--------------------|------------------------|-------------------|-------------------------------------|
| 9/1 | Na ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O/P4VP (M _w =60000) | 2.41 | 39 | 99.5 | 0.3 | 0.2 | 4620 |
| 9/2 ^γ | Na ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O/P4VP (M _w =60000) | 7.18 | 23 | 98.7 | 0.7 | 0.6 | 2800 |
| 9/3 ^δ | Na ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O/P4VP (M _w =60000) | 10.04 | 12 | 97.8 | 1.5 | 0.7 | 1490 |

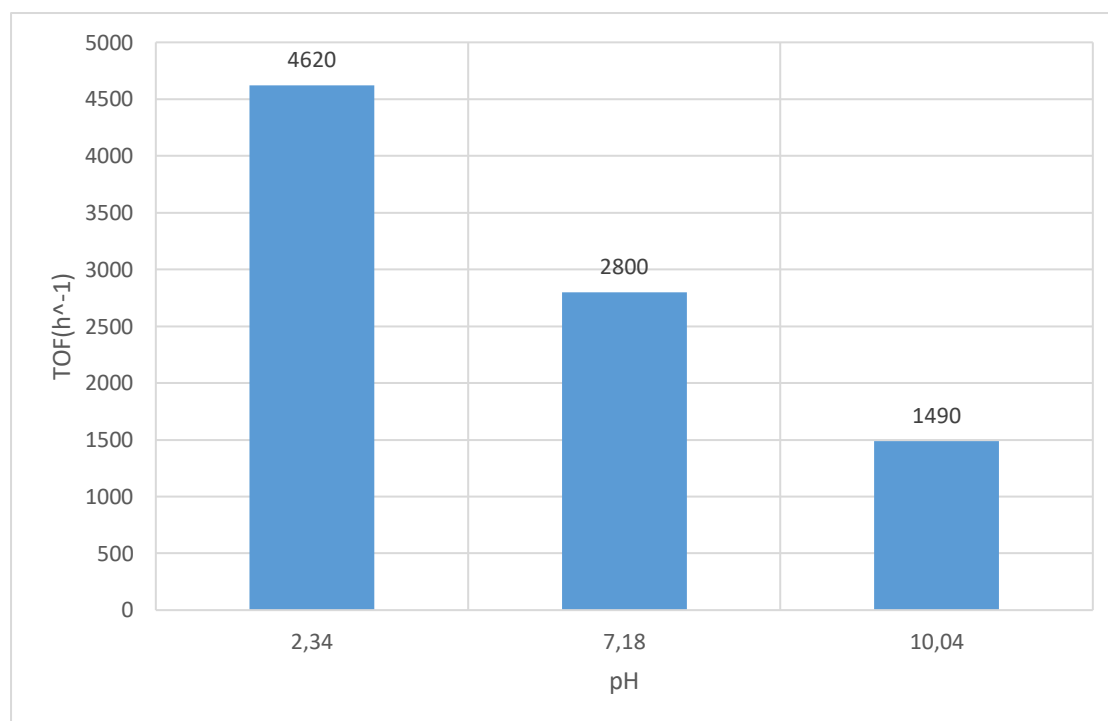
^α Συνθήκες αντίδρασης: T=140°C, P_{H₂}=50 bar, 2.81 mg (0.005 mmol) Na₂PtCl₆·6H₂O, 5.24 mg (0.05 mmol μονάδων 4-βινυλοπυριδίνης) P4VP M_w=60000 (μοριακός λόγος P4VP M_w=60000/Pt=10), 3.484 g (30 mmol) λεβουλικού οξέος (μοριακός λόγος LA/Pt=6000), [Pt]=22 ppm, 40 mL απαερωμένου, απιονισμένου νερού, t=30 min, ελάχιστη ποσότητα μαύρου ιζήματος μεταλλικού λευκοχρύσου, ταχύτητα ανάδευσης=880 rpm.

^β Ορίζεται ως παραγόμενα mole της GVL, 1,4-PDO και VA ανά mole του λευκοχρύσου ανά ώρα.

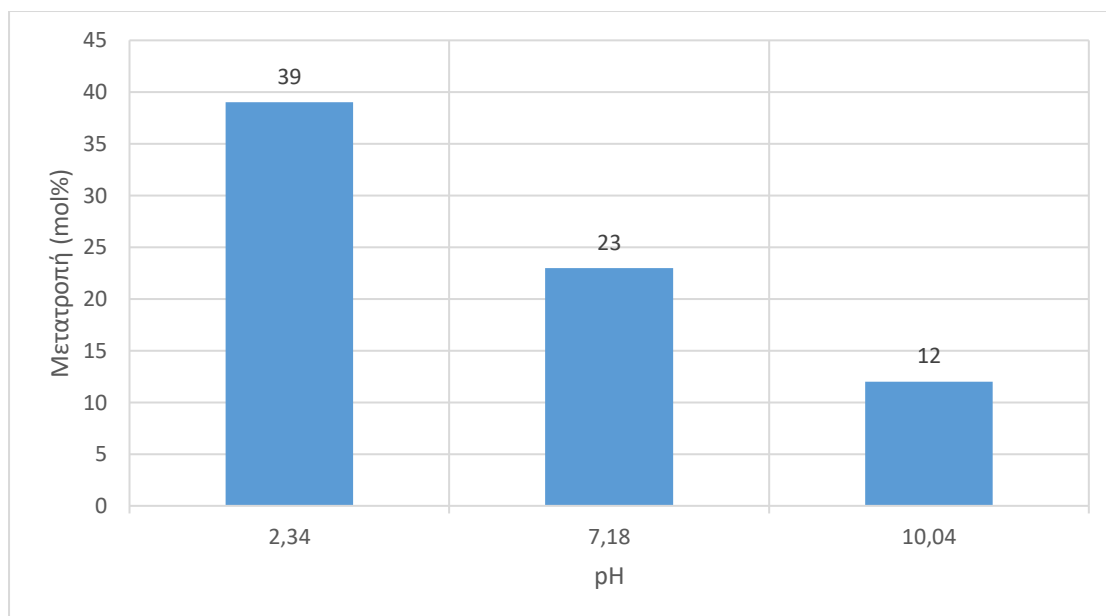
^γ Προσθήκη 4.14 mg (0.03 mmol) NaH₂PO₄·H₂O, η ρύθμιση του pH πραγματοποιήθηκε με υδατικό διάλυμα NaOH 1% w/w.

^δ Η ρύθμιση του pH πραγματοποιήθηκε με υδατικό διάλυμα NaOH 1% w/w.

Στο πείραμα 9/3 η ρύθμιση του pH του μείγματος της αντίδρασης στην τιμή 10.04 (αλκαλικό) πραγματοποιήθηκε με τη χρήση υδατικού διαλύματος NaOH 1% w/w σε συνθήκες υδρογόνωσης ακριβώς ίδιες με αυτές των πειραμάτων 9/1 και 9/2. Η καταλυτική δραστηριότητα μειώθηκε ακόμη περισσότερο στα 1490 TOFs ανά ώρα, με μόλις 12 mol% μετατροπή του υποστρώματος. Εν τούτοις, οι εκλεκτικότητες της 1,4-PDO και του VA αυξήθηκαν ακόμα περισσότερο και ήταν ίσες με 1.5 mol% και 0.7 mol% αντίστοιχα και της GVL μειώθηκε στην τιμή 97.8 mol%. Η ελάττωση της καταλυτικής δραστηριότητας με τη μετάβαση από όξινο περιβάλλον αντίδρασης σε ουδέτερο και αλκαλικό, συμβαίνει γιατί ο μηχανισμός του σχηματισμού της GVL από την υδρογόνωση του LA ευνοείται από την παρουσία των πρωτονίων (τα οποία βρίσκονται σε υψηλή συγκέντρωση σε όξινο περιβάλλον), τόσο κατά την αρχική πρωτονίωση της καρβοξυλομάδας του LA όσο και τις πρωτονιώσεις που συμβαίνουν κατά τη διαδικασία της λακτονοποίησης (lactonization) προς το σχηματισμό της GVL



Σχήμα 38. Γραφική αναπαράσταση της δραστηριότητας ως προς το pH.



Σχήμα 39. Γραφική αναπαράσταση της μετατροπής ως προς το pH.

4.1.8 Ανάκτηση και ανακύκλωση του καταλυτικού συστήματος Pt/P4VP

Πίνακας 10. Ανάκτηση και ανακύκλωση του καταλύτη Pt/P4VP^α.

| Πείραμα | Πρόδρομο Καταλυτικό Σύστημα | Μετατροπή LA (mol%) | Εκλεκτ. GVL (mol%) | Εκλεκτ. 1,4-PDO (mol%) | Εκλεκτ. VA (mol%) | TOF ^β (h ⁻¹) |
|-------------------|--|------------------------|--------------------------|------------------------------|-------------------------|--|
| 10/1 | Na ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O/P4VP (M _w =60000) | 61 | 98.5 | 0.7 | 0.8 | 3030 |
| 10/2 ^γ | Ανακυκλωμένος Καταλύτης | 57 | 98.6 | 0.6 | 0.8 | 2850 |

^α Συνθήκες αντίδρασης: T=130°C, P_{H₂}=50 bar, t=1h, 2.81 mg (0.005 mmol) Na₂PtCl₆·6H₂O, 5.24 mg (0.05 mmol μονάδων 4-βινυλοπυριδίνης) P4VP M_w=60000 (μοριακός λόγος P4VP M_w=60000/Pt=10), 2.903 g (25 mmol) λεβουλικού οξέος (μοριακός λόγος LA/Pt=5000), [Pt]=42 ppm, 20 mL απαερωμένου νερού, pH υδατικής φάσης μετά την αντίδραση=2.19–2.62, ελάχιστη ποσότητα μαύρου ιζήματος μεταλλικού λευκοχρύσου, ταχύτητα ανάδευσης=860 rpm.

^β Ορίζεται ως παραγόμενα mole της GVL, 1,4-PDO και VA ανά mole του λευκοχρύσου ανά ώρα.

^γ Η υδατική φάση του καταλύτη (20 mL) του πειράματος 10/1, μετά την εκχύλιση με 5 mL διαιθυλαιθέρα και το διαχωρισμό από την οργανική φάση, επαναχρησιμοποιήθηκε με την προσθήκη νέας ποσότητας 2.903 g (25 mmol) λεβουλικού οξέος.

Τα πειράματα 10/1 και 10/2 εκτελέστηκαν με σκοπό τη μελέτη της ανακτησιμότητας του καταλυτικού συστήματος $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{P4VP}$.

Το πείραμα 10/1 πραγματοποιήθηκε στους 130°C , πίεσης 50 bar H_2 και μοριακού λόγου $\text{LA}/\text{Pt}=5000$ συνολικής διάρκειας 60 λεπτών. Η δραστηριότητα του συστήματος έφτασε στα 3030 TOFs ανά ώρα, με 61 mol% μετατροπή του υποστρώματος. Οι εκλεκτικότητες της 1,4-PDO και του VA ήταν ίσες με 0.7 mol% και 0.8 mol% αντίστοιχα και της GVL 98.3 mol%.

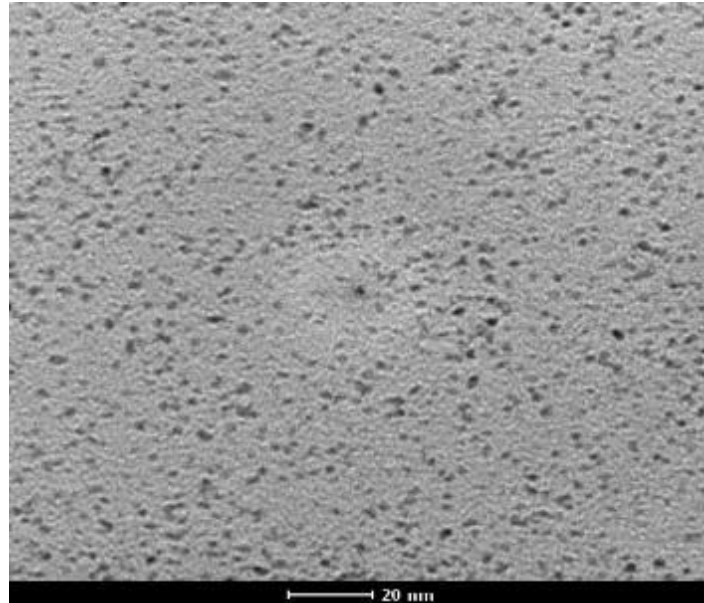
Το πείραμα 10/2 αποτελεί επανάληψη του πειράματος 10/1 επαναχρησιμοποιώντας το καταλυτικό του σύστημα. Συγκεκριμένα, γίνεται εκχύλιση του μείγματος της αντίδρασης του πειράματος 10/1 με 5 mL διαιθυλαιθέρα σε διαχωριστική χοάνη των 250 mL. Το μείγμα της χοάνης ανακινήθηκε καλά με τα χέρια για 5 λεπτά και έπειτα σχηματίστηκε διφασικό σύστημα. Στη διαχωριστική χοάνη, σχηματίστηκαν δύο φάσεις, η ανώτερη – οργανική φάση, στην οποία περιέχονται διαλυμένα όλα τα οργανικά προϊόντα της αντίδρασης, και η κατώτερη – υδατική φάση, στην οποία περιέχεται μόνο το καταλυτικό σύστημα και η οποία διαθέτει ανοικτό καστανό χρώμα. Η υδατική φάση διαχωρίστηκε πολύ απλά από την οργανική και έπειτα επαναχρησιμοποιήθηκε στο πείραμα 10/2 με την προσθήκη καινούριας ποσότητας 2.903 g (25 mmol) λεβουλικού οξέος. Παρατηρήθηκε μικρή πτώση της δραστηριότητας στα 2850 TOFs ανά ώρα και της μετατροπής του LA στο 57 mol%. Ακόμα, η εκλεκτικότητα του GVL ήταν 98,6 mol% του 1,4-PDO σε 0,6 mol% και του VA σε 0,8 mol%.

Από τα δύο πειράματα παρατηρείται ότι το καταλυτικό σύστημα $\text{Pt}/\text{P4VP}$ διατηρεί την καταλυτική του δραστηριότητα μετά από δύο κύκλους πειραμάτων και είναι ανακυκλώσιμο και ανακτήσιμο.

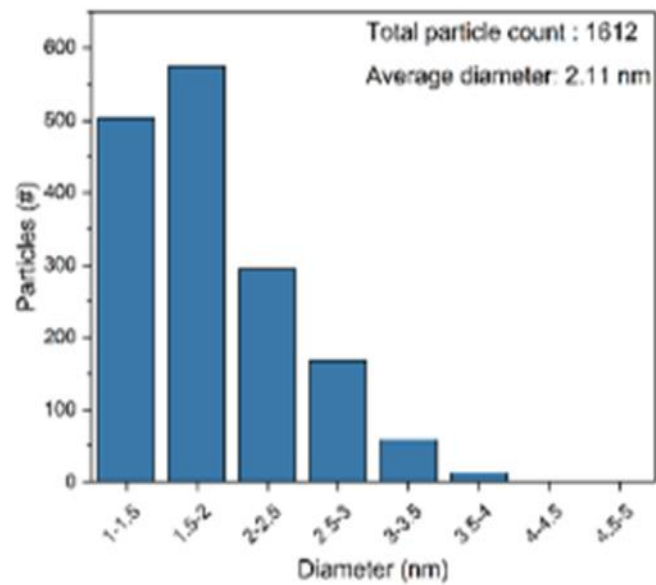
4.1.9 Ταυτοποίηση των νανοσωματιδίων του λευκοχρύσου σταθεροποιημένα με P4VP με τη μέθοδο TEM

Ο χαρακτηρισμός των καταλυτικών νανοσωματιδίων του λευκοχρύσου σταθεροποιημένα με P4VP στον υδατικό διαλύτη, όπως έχει δοθεί η σύνθεση και ανάλυσή τους στο Κεφάλαιο 3.6, έγινε με TEM και ταυτοποιήθηκε η

παρουσία 1612 νανοσωματιδίων με μία μέση διάμετρο 2,11 nm (Εικόνα 18 και 19).



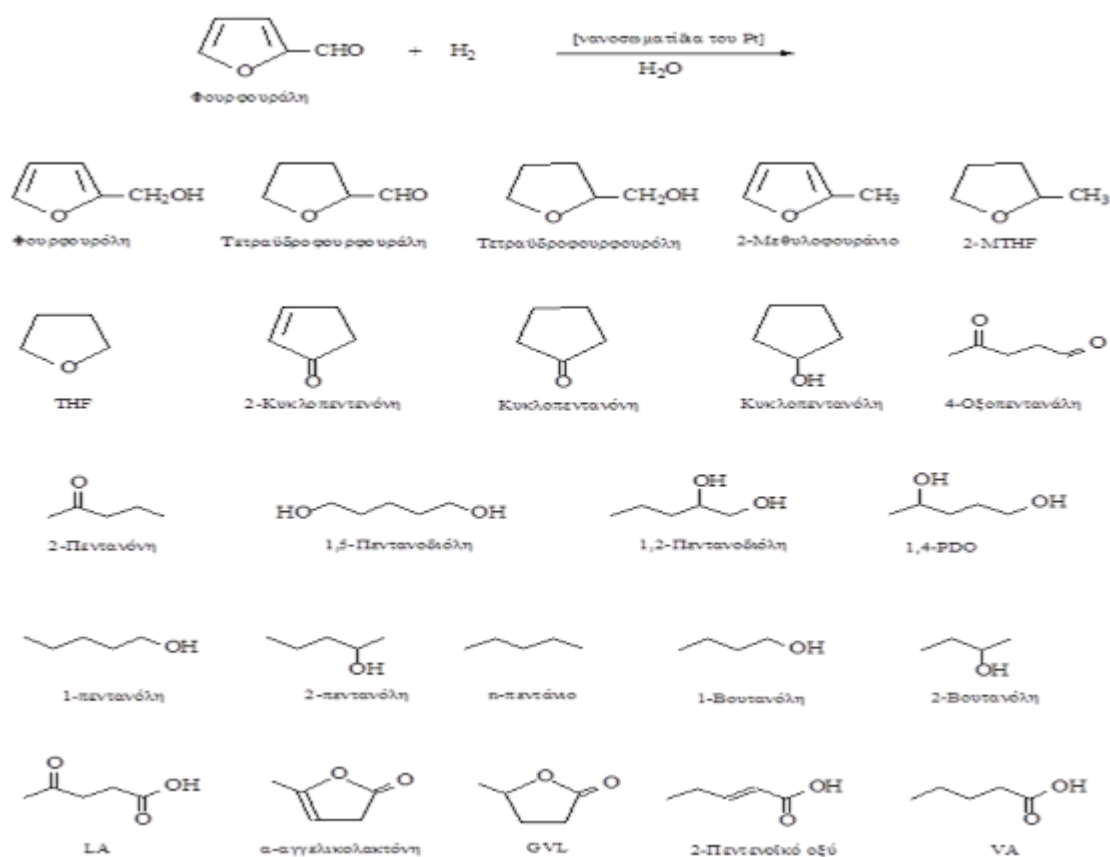
Εικόνα 18. Ανάλυση TEM: Μορφολογία των καταλυτικών νανοσωματιδίων του λευκοχρύσου.



Εικόνα 19. Ανάλυση TEM: Πλήθος και μέση διάμετρος των νανοσωματιδίων του λευκοχρύσου.

4.2 Μελέτη και ανάλυση πειραμάτων υδρογόνωσης φουρφουράλης (FAL) σε υδατικό περιβάλλον με νανοσωματίδια λευκοχρύσου

Παρακάτω ακολουθεί η συζήτηση των αποτελεσμάτων των πειραμάτων υδρογόνωσης της FAL σε υδατικό περιβάλλον με το πρόδρομο άλας του τετρασθενούς (IV) λευκόχρυσου $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ με σταθεροποιητή το P4VP ($M_w=60000$) σε ένα μοριακό λόγο P4VP/Pt=10 μελετώντας την επίδραση των παραμέτρων του χρόνου αντίδρασης, του μοριακού λόγου υποστρώματος/πρόδρομου καταλυτικού συστήματος και του pH. Τα προϊόντα που ταυτοποιήθηκαν δίδονται στο σχήμα 40.



Σχήμα 40. Προϊόντα υδρογόνωσης φουρφουράλης.

4.2.1 Επίδραση του χρόνου αντίδρασης

Η μελέτη της επίδρασης του χρόνου αντίδρασης στην καταλυτική υδρογόνωση της φουρφουράλης πραγματοποιήθηκε στα 60 λεπτά και στα 30 λεπτά. Οι συνθήκες που εφαρμόστηκαν σε όλα τα πειράματα ήταν θερμοκρασία 140°C , πίεση 50 bar H_2 , υδατικός διαλύτης 20 mL και μοριακός λόγος FAL/Pt ίσος με

1000 με καταλυτικό σύστημα το $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{P4VP}$ ($M_w=60000$). Στο πείραμα χρονικής διάρκειας 60 λεπτών, το μείγμα είχε χαρακτηριστικό θολό πορτοκαλί χρώμα και ήταν έντονη η παρουσία προϊόντων ολιγομερισμού (πορτοκαλί χρώματος), τα οποία είχαν τη μορφή στερεού προσκολλημένου κυρίως στον πυθμένα του αυτοκλείστου αντιδραστήρα και λιγότερο στα τοιχώματα του. Από την άλλη πλευρά, το πείραμα που διήρκησε 30 λεπτά είχε κίτρινο χρώμα και με μικρότερη παρουσία προϊόντων ολιγομερισμού, το οποίο οφείλεται στη μικρότερη διάρκεια του.

4.2.2 Επίδραση του μοριακού λόγου υποστρώματος/πρόδρομου καταλυτικού συστήματος

Στη συνέχεια ακολούθησε η μελέτη της επίδρασης του μοριακού λόγου του υποστρώματος ως προς το πρόδρομο καταλυτικό σύστημα $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{P4VP}$. Πραγματοποιήθηκαν δύο πειράματα, ένα στα 500 και ένα στα 1000 μοριακά ισοδύναμα. Οι συνθήκες που εφαρμόστηκαν σε όλα τα πειράματα ήταν θερμοκρασία 140°C , πίεση 50 bar H_2 , υδατικός διαλύτης 20 mL και χρόνος αντίδρασης 30 λεπτών. Και στα δύο πειράματα, το μείγμα είχε χαρακτηριστικό κίτρινο χρώμα (θολό) και εμφάνισαν μικρή ποσότητα προϊόντων ολιγομερισμού, τα οποία ήταν προσκολλημένα στα τοιχώματα και στον πυθμένα του αντιδραστήρα. Επίσης, από τη μελέτη των αέριων χρωματογραφημάτων διαπιστώθηκε η παρουσία λιγότερων προϊόντων στο πείραμα με μοριακό λόγο $\text{FAL}/\text{Pt}=1000$ σε σχέση με το πείραμα μοριακού λόγου $\text{FAL}/\text{Pt}=500$.

4.2.3 Επίδραση της ρύθμισης του pH του καταλυτικού συστήματος

Τα πειράματα της ρύθμισης του pH $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{P4VP}$ ($M_w=60000$), μοριακός λόγος $\text{P4VP}/\text{Pt}=10$, αποτέλεσαν τα πιο κομβικά και σημαντικά αποτελέσματα των πειραμάτων υδρογόνωσης της φουρφουράλης. Εκτελέστηκαν τρία πειράματα, ένα πείραμα αναφοράς όπου οι συνθήκες που εφαρμόστηκαν ήταν θερμοκρασία 140°C , πίεση 50 bar H_2 , υδατικός διαλύτης 20 mL, χρόνος αντίδρασης 30 λεπτών, μοριακός λόγος $\text{FAL}/\text{Pt}=500$ και όξινο $\text{pH}=2,34$. Σε αυτές τις συνθήκες σχηματίζεται ένα ευρύ φάσμα προϊόντων με κυρίαρχα συστατικά την 1-πεντανόλη, την κυκλοπεντανόλη και την

κυκλοπεντανόνη (Εικόνα 16). Τα δευτερεύοντα προϊόντα τα οποία εμφανίστηκαν ήταν το 2-μεθυλοφουράνιο (2-methylfuran, 2-MF), το 2-μεθυλοτετραϋδροφουράνιο (2-methyltetrahydrofuran, 2-MTHF), το τετραϋδροφουράνιο (tetrahydrofuran, THF), η 2-πεντανόλη (2-pentanol, 2-POL) και η τετραϋδροφουρουρόλη (Tetrahydrofurfurol, THFOL). Το pH και στα δύο επόμενα πειράματα ρυθμίστηκε στην τιμή 7,0 και επιτεύχθηκε με την χρήση διαλύματος NaOH 1% w/w και άλατος NaH₂PO₄·H₂O στο μοριακό λόγο NaH₂PO₄·H₂O/Pt=50 στο πρώτο πείραμα και NaH₂PO₄·H₂O/Pt=20 στο δεύτερο. Η πρώτη εμφανής διαφορά που εμφανίστηκε και στα δύο πειράματα μετά τη ρύθμιση του pH ήταν το χρώμα το τελικού μείγματος μετά το πέρας της αντίδρασης, το οποίο ήταν άχρωμο και διαυγές, ενώ παρατηρήθηκε πολύ μικρή ποσότητα προϊόντων ολιγομερισμού στον πυθμένα του αντιδραστήρα. Επιπλέον, πολύ σημαντικά συμπεράσματα εξήχθησαν από τη μελέτη των αερίων χρωματογραφημάτων, όπου φάνηκε ότι η επίδραση της ρύθμισης του pH οδήγησε σε θεαματική αύξηση της εκλεκτικότητας ως προς την φουρφουρόλη (Εικόνα 17) και επιπλέον ελαττώθηκαν σημαντικά τα παραπροϊόντα της αντίδρασης και κυρίως στο μοριακό λόγο NaH₂PO₄·H₂O/Pt =50. Ειδικότερα, η φουρφουρόλη αποτελεί το ενδιάμεσο προϊόν για το σχηματισμό του μεγαλύτερου μέρους των προϊόντων που προέρχονται από την αντίδραση υδρογόνωσης της φουρφουράλης και πιο συγκεκριμένα η θεαματική αύξηση της εκλεκτικότητας ως προς αυτήν την ένωση σε ουδέτερες συνθήκες οφείλεται στην ελάττωση της συγκέντρωσης των πρωτονίων στο διάλυμα. Ο ρόλος των πρωτονίων στην υδρογόνωση της φουρφουράλης συσχετίζεται σε πρώτο στάδιο με την πρωτονίωση των οξυγονούχων ομάδων της φουρφουρόλης και κυρίως της υδροξυλο-ομάδας της, ενώ σε δεύτερο στάδιο πραγματοποιείται η αντίδραση μεταξύ της πρωτονιωμένης φουρφουρόλης με τα μόρια του ύδατος δηλαδή του διαλύτη και κατά αυτόν τον τρόπο σχηματίζεται το μεγάλο εύρος των προϊόντων της υδρογόνωσης της φουρφουράλης σε όξινο περιβάλλον. Συνεπώς, η ελαττωμένη συγκέντρωση των πρωτονίων στις ουδέτερες τιμές pH δεν ευνοεί τη μετατροπή της φουρφουρόλης σε άλλες χημικές ενώσεις και εν τέλει αυξάνεται θεαματικά η εκλεκτικότητά της.

4.2.4 Επίδραση του μοριακού λόγου υποστρώματος/πρόδρομου καταλυτικού συστήματος με παράλληλη ρύθμιση του pH του καταλυτικού συστήματος

Τέλος, πραγματοποιήθηκαν πειράματα με επίδραση του μοριακού λόγου υποστρώματος/πρόδρομου καταλυτικού συστήματος με παράλληλη ρύθμιση του pH του καταλυτικού συστήματος $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{P4VP}$ ($M_w=60000$). Οι συνθήκες που εφαρμόστηκαν σε όλα τα πειράματα ήταν θερμοκρασία 140°C , πίεση 50 bar H_2 , υδατικός διαλύτης 20 mL, χρόνος αντίδρασης 30 λεπτά και μοριακός λόγος $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{Pt} = 50$. Πραγματοποιήθηκαν τρία πειράματα με μοριακούς λόγους FAL/Pt ίσους με 500, 1000 και 2000 αντίστοιχα, όπου το τελικό μείγμα και των τριών ήταν άχρωμο και διαυγές με μικρή μάζα προϊόντων ολιγομερισμού, αλλά ελαφρώς αυξημένη στο πείραμα με FAL/Pt=2000. Σε αυτό το σημείο είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι στο Κεφάλαιο 4.2.1 το αντίστοιχο πείραμα με μοριακό λόγο FAL/Pt=1000 είχε πορτοκαλί θολό χρώμα και μεγάλη ποσότητα προϊόντων ολιγομερισμού αποδεικνύοντας την επίδραση της ρύθμισης του pH. Από τα αέρια χρωματογραφήματα γίνεται εμφανές πως το κύριο προϊόν της αντίδρασης της υδρογόνωσης της FAL είναι η φουρφουρόλη (Furfural, FOL), όπου στα μοριακά ισοδύναμα 500 και 1000 είναι σαφής η παρουσία ορισμένων δευτερευόντων προϊόντων, ορισμένα εκ των οποίων με την αύξηση του μοριακού λόγου FAL/Pt στα 2000 μοριακά ισοδύναμα φαίνεται να απουσιάζουν και να γίνεται πιο έντονο το σήμα της φουρφουρόλης στο αέριο χρωματογράφημα. Τα δευτερεύοντα προϊόντα που υπάρχουν στα πειράματα με μοριακούς λόγους FAL/Pt ίσους με 500 και 1000 είναι το 2-MF, το 2-MTHF, το THF, η 1-POL, η 2-POL, η CPOL και η THFOL με τις αλκοόλες να μην παράγονται στο μοριακό λόγο FAL/Pt=2000 και να είναι αισθητά μικρότερες οι κορυφές των υπόλοιπων προϊόντων σε σχέση με αυτή της φουρφουρόλης, υποδεικνύοντας τη μεγάλη εκλεκτικότητα ως προς την παραγωγή του κύριου προϊόντος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην εργασία αυτή μελετήθηκε η εκλεκτική καταλυτική υδρογόνωση του λεβουλινικού οξέος (levulinic acid, LA) και της φουρφουράλης (furfural, FAL), δύο χημικές ενώσεις οι οποίες προέρχονται από την ανανεώσιμη βιομάζα, με τη χρήση του πρόδρομου καταλυτικού συστήματος $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ τροποποιημένο με τον αζωτούχο σταθεροποιητή, πολυ-4-βινυλοπυριδίνη (poly-4-vinylpyridine, P4VP) $M_w=60000$ προς το σχηματισμό νανοσωματιδίων για την επίτευξη υψηλής καταλυτικής δραστηριότητας σε υδατικό περιβάλλον. Σε όλα τα πειράματα ο μοριακός λόγος P4VP ($M_w=60000$) και μετάλλου διατηρήθηκε σταθερός στην τιμή 10. Στα πειράματα υδρογόνωσης του λεβουλινικού οξέος μελετήθηκε η επίδραση των παραμέτρων της θερμοκρασίας, της πίεσης, του όγκου του διαλύτη-νερού, του μοριακού λόγου υποστρώματος/καταλύτη, του χρόνου αντίδρασης και του pH του διαλύματος στην καταλυτική δραστηριότητα του συστήματος. Η μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας πραγματοποιήθηκε σε ένα εύρος θερμοκρασιών από 140°C μέχρι 170°C , υπό σταθερές συνθήκες πίεσης $P_{\text{H}_2}=50$ bar, μοριακού λόγου $\text{LA}/\text{Pt}=6500$ και χρόνο αντίδρασης μίας ώρας με τη μετατροπή του LA στους 170°C να φτάνει το 81 mol% και οι εκλεκτικότητες της GVL, της 1,4-PDO και του VA λαμβάνουν τις τιμές 99,5 mol%, 0,2 mol% και 0,3 mol% αντίστοιχα, ενώ η καταλυτική δραστηριότητα είναι ίση με 5230 TOFs ανά ώρα. Η επίδραση της πίεσης μελετήθηκε για ένα εύρος τιμών από 30 bar μέχρι 70 bar αυξάνοντας την κάθε φορά ανά 20 bar και θερμοκρασία $T=170^\circ\text{C}$ και μοριακό λόγο $\text{LA}/\text{Pt} = 11000$ διατηρώντας τις υπόλοιπες συνθήκες ίδιες με αυτές των πειραμάτων τις θερμοκρασίας. Καθώς αυξάνεται η πίεση του διυδρογόνου, αυξάνεται και η καταλυτική δραστηριότητα, η οποία στα 70 bar φτάνει στα 4160 TOF's ανά ώρα, με εκλεκτικότητες 99,5 mol% GVL, 0,2 mol% 1,4-PDO και 0,3 mol% VA. Γενικότερα, παρατηρήθηκε ότι η αύξηση της πίεσης και της θερμοκρασίας ευνοούν το σύστημα αυξάνοντας τη μετατροπή του υποστρώματος και την καταλυτική δραστηριότητα. Έπειτα, πραγματοποιήθηκαν πειράματα αύξησης του μοριακού λόγου υποστρώματος/καταλύτη ξεκινώντας από την τιμή 6500 και φτάνοντας μέχρι τη τιμή 12000, υπό σταθερές συνθήκες πίεσης $P_{\text{H}_2}=50$

bar, θερμοκρασίας $T=170^{\circ}\text{C}$ και η διάρκεια των πειραμάτων υδρογόνωσης ήταν 60 λεπτά παρουσιάζοντας στο μοριακό λόγο $\text{LA/Pt} = 12000$ μια μετατροπή του LA ίση με 18 mol%, με καταλυτική δραστηριότητα 2120 TOFs ανά ώρα και εκλεκτικότητες GVL, 1,4-PDO και VA 98,9 mol%, 0,3 mol% και 0,8 mol%, αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές ήταν αισθητά χαμηλότερες σε σχέση με αυτές των μικρότερων μοριακών λόγων LA/Pt όπως π.χ. 6500, που αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι αυτή η αύξηση της μάζας του υποστρώματος υπό αυτές τις συνθήκες δεν ευνοεί την καταλυτική δραστηριότητα. Τα πειράματα ρύθμισης του pH και της ποσότητας του υδατικού διαλύτη έδειξαν ότι το καταλυτικό σύστημα Pt/P4VP ($M_w=60000$) παρουσιάζει την υψηλότερη δραστηριότητα σε όξινο περιβάλλον ($\text{pH} = 2,41$) και μικρές ποσότητες ύδατος (20 mL). Ο καταλύτης Pt/P4VP ($M_w=60000$) σε θερμοκρασία 140°C , πίεση διϋδρογόνου 50 bar, μοριακό λόγο $\text{LA/Pt} = 6000$ με προσθήκη 20 mL υδατικού διαλύτη με χαμηλή συγκέντρωση λευκοχρύσου 41 ppm, σε $\text{pH} = 2,48$ και χρόνο αντίδρασης 15 λεπτά παρουσίασε την υψηλότερη καταλυτική δραστηριότητα, $\text{TOF} = 8290 \text{ h}^{-1}$ με πολύ υψηλή εκλεκτικότητα σε GVL ίση με 99,7% και χαμηλές εκλεκτικότητες 1,4-πεντανοδιόλης (1,4-pentanediol, 1,4-PDO) και βαλερικού οξέος (Valeric Acid, VA) 0,2 mol% και 0,1 mol% αντίστοιχα. Πειράματα ανάκτησης έδειξαν ότι το καταλυτικό σύστημα Pt/P4VP ($M_w=60000$) είναι ανακτήσιμο και ανακυκλώσιμο παρουσιάζοντας υψηλή σταθερότητα σε θερμοκρασία αντίδρασης της τάξεως των 130°C . Τα πρώτα πειράματα υδρογόνωσης της φουρφουράλης σε υδατικό περιβάλλον καταλυόμενη από το πρόδρομο σύστημα $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O/P4VP}$ ($M_w=60000$), έδειξαν ότι σε $\text{pH} = 2,34$ σχηματίζεται ένα ευρύ φάσμα προϊόντων με κυρίαρχα συστατικά την 1-πεντανόλη (1-pentanol, 1-POL), την κυκλοπεντανόνη (cyclopentanone, CPON), και την κυκλοπεντανόλη (Cyclopentanol, CPOL), ενώ στο $\text{pH} = 7,0$ αυξάνεται θεαματικά η εκλεκτικότητα της αντίδρασης με σχηματισμό φουρφουρόλης (furfuryl alcohol, FOL).

ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

| Ξενόγλωσσος όρος | Ελληνικός Όρος |
|-------------------------|---------------------------|
| Levulinic acid | Λεβουλινικό οξύ |
| γ-valerolactone | γ-Βαλερολακτόνη |
| 1,4-pentanediol | 1,4-Πεντανοδιόλη |
| Valeric acid | Βαλερικό οξύ |
| Furfural | Φουρφουράλη |
| 1-pentanol | 1-Πεντανόλη |
| 2-pentanol | 2-Πεντανόλη |
| 2-methyltetrahydrofuran | 2-Μεθυλοτετραϋδροφουράνιο |
| 2-methylfuran | 2-Μεθυλοφουράνιο |
| 2-Butanol | 2-Βουτανόλη |
| 1-4 dioxane | 1-4 Διοξάνιο |
| Octanole-1 | 1-Οκτανόλη |
| Cyclopentanol | Κυκλοπεντανόλη |
| Cyclopentanone | Κυκλοπεντανόνη |
| Furfuryl Alcohol | Φουρφουρόλη |
| Pentanoic acid | Πεντανοϊκό οξύ |
| 1,2 Pentanediol | 1-2 Πεντανοδιόλη |

| | |
|-------------------------|---------------------------|
| 1,4-Pentanediol | 1-4 Πεντανοδιόλη |
| 1,5-Pentanediol | 1-5 Πεντανοδιόλη |
| γ-Ketovaleric acid | Υ-Κετοβαλερικό οξύ |
| 2-Pentanone | 2-Πεντανόνη |
| 2-Cyclopentanone | 2-Κυκλοπεντανόνη |
| 4-Oxopentanal | 4-Οξοπεντανάλη |
| α-Angelica Lactone | α-Αντζέλικά Λακτόνη |
| Tetrahydrofurfural | Τετραϋδροφουρφουράλη |
| Dimethyl sulfoxide | Διμεθυλοσουλφοξειδίο |
| 2-Pentenoic acid | 2-Πεντανοϊκό οξύ |
| 1,3-Cyclopentanedione | 1-3 Κυκλοπεντανοδιόλη |
| Green Chemistry | Πράσινη Χημεία |
| 5-hydroxymethylfurfural | 5-υδροξυμεθυλοφουρφουράλη |
| Acetone | Ακετόνη |
| Diethyl ether | Διαιθυλεθέρας |
| 2-Cyclopenten-1-one | 2-Κυκλοπεντέν-1-ονη |
| Ethyl acetate | Οξικός αιθυλεστέρας |
| 1-4 Dioxane | 1-4 Διοξάνιο |
| 1-tetradecene | 1-τετραδεκένιο |
| Poly-4-Vinylpyridine | Πολυ-4-βινυλοπυριδίνη |

| | |
|----------------------------------|---|
| Turnover frequency | Συχνότητα επανάληψης καταλυτικού κύκλου |
| Turnover number | Αριθμός Επανάληψης καταλυτικού κύκλου |
| Platform chemicals | Βασικές χημικές ενώσεις |
| Bulk chemicals | Χημικά προϊόντα μεγάλης κλίμακας παραγωγής |
| Ultra Fine chemicals | Χημικά προϊόντα μεσαίας κλίμακας παραγωγής υψηλής προστιθέμενης αξίας |
| Nanoparticles | Νανοσωματίδια |
| Transmission electron microscopy | Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης |
| Energy dispersive X-ray analysis | Ανάλυση με διασπορά ακτίνων Χ |
| X-ray diffraction | Περίθλαση ακτίνων Χ |
| Atomic force Microscopy | Μικροσκοπία ακτίνων Χ |
| X-ray Photoelectron Spectrometry | Φωτοηλεκτρονική φασματομετρία με ακτίνες Χ |
| Hydrotreating | Υδρογονοεπεξεργασία |
| Hydrocracking | Υδρογονοδιάσπαση |
| Gas chromatography | Αεριοχρωματογραφία |
| Carrier gas | Φέρον αέριο |
| Septum | Ελαστικό διάφραγμα σιλικόνης |

| | |
|-------------------------------|---|
| Packed columns | Πληρωμένες στήλες |
| Capillary columns | Τριχοειδείς στήλες |
| Flame ionization detector | Ανιχνευτής ιοντισμού φλόγας |
| Thermal conductivity detector | Ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας |
| Injector | Σημείο έγχυσης του δείγματος |
| Detector | Ανιχνευτής |
| Hydrogenation | Υδρογόνωση |
| Sustainable Chemistry | Βιώσιμη Χημεία |
| Metal-Organic Frameworks | Μεταλλο-οργανικές κατασκευές ανοικτής δομής |
| Tetrahydrofurfuryl alcohol | Τετραϋδροφουρφουρόλη |
| Biocatalysis | Βιοκατάλυση |
| Photocatalysis | Φωτοκατάλυση |
| Micellar Catalysis | Μικκυλιακή Κατάλυση |
| Enzymatic Catalysis | Ενζυματική Κατάλυση |
| Nanotechnology | Νανοτεχνολογία |

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

| | |
|---------|----------------------------------|
| TOF | Turnover Frequency |
| TON | Turnover Number |
| Rh | Rhodium |
| Ru | Ruthenium |
| Ir | Iridium |
| Pt | Platinum |
| Pd | Palladium |
| NPs | nanoparticles |
| THF | Tetrahydrofuran |
| FAL | Furfural |
| TEM | Transmission electron microscopy |
| FOL | Furfuryl alcohol |
| 2-MTHF | 2-methyltetrahydrofuran |
| 2-MF | 2-methylfuran |
| 1,4-PDO | 1,4-pentanediol |
| 1,5-PDO | 1,5-pentanediol |
| 1,3-PDO | 1,3-pentanediol |
| THFOL | Tetrahydrofurfuryl alcohol |

| | |
|--------------------|-----------------------------------|
| DMSO | Διμεθυλοσουλφοξειδίο |
| GC | Gas chromatography |
| FID | Flame ionization detector |
| TCD | Thermal conductivity detector |
| ECD | Electron capture detector |
| NPD | Nitrogen–phosphorus detector |
| FPD | Flame photometric detector |
| SCD | Sulfur Chemiluminescence Detector |
| LA | Levulinic acid |
| 4-HVA | 4-hydroxy pentanoic acid |
| GVL | γ-valerolactone |
| VA | Valeric acid |
| VE | Valeric ethylester |
| 1-POL | 1-pentanol |
| 2-POL | 2-pentanol |
| 5-HMF | 5-hydroxymethylfurfural |
| P4VP | Poly(4-vinylpyridine) |
| Turnover frequency | TOF |
| Turnover number | TON |

| | |
|--|----------------|
| Trisodium 3,3,3-phosphanetriyltri(benzene-1-sulfonate) | TPPTS |
| 2-Cyclopentenone | 2-CPO |
| 4-Hydroxy-2-cyclopentenone | HCPO |
| Cyclopentanone | CPO |
| Cyclopentanol | CPOL |
| Response factor | R _f |
| Flame ionization detector | FID |

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. Γ.Κ. Παπαδογιαννάκης, Σημειώσεις Μαθήματος «Βασικές Αρχές της Κατάλυσης και Βιομηχανικές Εφαρμογές», ΠΜΣ «Κατάλυση και Εφαρμογές της στη Βιομηχανία», Τμήμα Χημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2019, σελ. 1-286.
2. Β. Μαγκριώτη, Σημειώσεις Μαθήματος «Βιοκατάλυση», ΠΜΣ «Κατάλυση και Εφαρμογές της στη Βιομηχανία», Τμήμα Χημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2019, σελ. 1-117.
3. Γ. Κόκοτος, Σημειώσεις Μαθήματος «Βιοκατάλυση – Ενζυμική Σύνθεση», ΠΜΣ «Κατάλυση και Εφαρμογές της στη Βιομηχανία», Τμήμα Χημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2019, σελ. 1-50.
4. Π. Κυρίτσης, Σημειώσεις Μαθήματος «Μαθήματα Βασικής Βιοκατάλυσης», ΠΜΣ «Κατάλυση και Εφαρμογές της στη Βιομηχανία», Τμήμα Χημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2019, σελ. 1-42.
5. Α.Σ. Λυκουργιώτης και Χρ. Κορδούλης, Κατάλυση, Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, 2003, σελ. 1-204.
6. J.R.H. Ross, Heterogeneous catalysis: fundamentals and applications, Elsevier, 2012, pp. 1-232.
7. S.L. Suib, New and future developments in catalysis, Catalysis by nanoparticles, Elsevier, 2013, pp. 1-512.
8. S.L. Suib, New and future developments in catalysis, Solar Photocatalysis, Elsevier, 2013, pp. 1-492.
9. S. Oliveira, S.P. Forster και S. Seeger, Nanocatalysis: Academic Discipline and Industrial Realities, J. Nanotechnol., vol. 1, 2014, pp. 1-19.
10. M. Humayun, F. Raziq, A. Khan and W. Luo, Modification strategies of TiO₂ for potential applications in photocatalysis: a critical review, Journal, Green Chem. Lett. Rev., vol. 11, 2018, pp. 86-102.

11. Z. Zhao, R. Bababrik, W. Xue, Y. Li, N. M. Briggs, D.-T. Nguyen, U. Nguyen, S. P. Crossley, S. Wang, B. Wang, D. E. Resasco, Solvent-mediated charge separation drives alternative hydrogenation path of furanics in liquid water, *Nature Catal.*, vol. 2, 2019, pp. 431-436.
12. E.W. Warnhoff, The Curiously Intertwined Histories of Benzene and Cyclohexane, *J. Chem. Ed.*, vol. 73, 1996, pp. 494.
13. R. J. Palmer, "Polyamides, Plastics" *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Wiley-VCH, 2001, pp. 1-648.
14. G. Papadogianakis, R.A Sheldon, Preface, Special issue on recent advances in catalysis in green aqueous media, *Catal. Today*, vol. 247, 2015, pp. 1-3.
15. 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.
16. Π.-Ε. Λίλας, Υδρογόνωση Ανανεώσιμου Λεβουλινικού Οξέος και Φουρφουράλης Καταλυόμενη από Νανοσωματίδια του Ρουθηνίου σε Υδατικό Περιβάλλον, Ερευνητική Εργασία Διπλώματος Ειδίκευσης, Τμήμα Χημείας, Εθνικό Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2020, σελ. 1-130.
17. T. Mizugaki, K. Togo, Z. Maeno, T. Mitsudome, K. Jitsukawa, K. Kaneda, One-pot Transformation of levulinic Acid to 2-Methyltetrahydrofuran Catalyzed by Pt-Mo/H-β in water, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, Vol. 4, 2016, pp. 682-685.
18. J. Deng, Y. Wang, T. Pan, Q. Xu, Q. 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.
19. P. Sun, G. Gao, Z. Zhao, C. Xia, F. Li, Acidity-regulatory for enhancing the stability of Ni/HZSM-5 catalyst for valeric biofuel production, *Appl. Catal. B: Environ.*, vol.189, 2016, pp. 19-25.

20. D.B. Williams, C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy A Textbook for Materials Science*, Springer. 2009, pp. 1-757.
21. Ι.Ν. Παπαδογιάννης και Β.Φ. Σαμανίδου, *Ενόργανη Χημική Ανάλυση*, Πήγασος, 2001, pp. 1-486.
22. Θ.Π. Χατζηιωάννου και Μ.Α. Κουππάρης, *Ενόργανη Ανάλυση*, Αθήνα, 2003, pp. 592.
23. Ν. Αργυρόπουλος και Βαρέλλα, *Σημειώσεις Πειραματικής Οργανικής Χημείας – Α'*, Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 1997, pp. 1-64.
24. J. A. Moulijn, P.W.N.M. van Leeuwen, R.A. van Santen, *Catalysis: An Integrated Approach to Homogeneous, Heterogeneous and Industrial Catalysis*, Elsevier, 1993, pp. 1-462.
25. R. Pearce, W. R. Patterson, *Catalysis and Chemical Processes*, Leonard Hill, 1981, pp. 1-348.
26. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, 1997, pp. 1-2497.
27. B. C. Gates, *Catalytic Chemistry*, Wiley-VCH, 1992, pp. 1-458.
28. J. S. Dordick, *Biocatalyst for Industry*, Spinger, 1991, pp. 1-330.
29. J. M. Thomas, W.J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, 1997, pp. 1-768.
30. R. L. Augustine, *Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist*, Routledge & CRC Press, 1996, pp. 1-672.
31. 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.
32. G.C. Bond, *Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications*, Clarendon Press, Oxford, vol. 1, 1987, pp. 1-360.

33. J.P. Lange, R. Price, P.M. Ayoub, J. Louis, L. Petrus, L. Clarke H. Grosslink, Valeric Biofuels: A Platform of Cellulosic Transportation Fuels, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 49, 2010, pp. 4479-4483.
34. M.G. White, *Heterogeneous Catalysis*, Prentice-Hall, 1990, pp. 1-489.
35. A. Demirbas, Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey, *Energy Convers. Manage.*, vol. 44, 2003, pp. 2093-2109.
36. M. Stöcker, Biofuels and Biomass-To-Liquid Fuels in the Biorefinery: Catalytic Conversion of Lignocellulosic Biomass using Porous Materials, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 47, 2008, pp. 9200-9211.
37. R.A. Sheldon, *Introduction to Green Chemistry, Organic Synthesis and Pharmaceuticals. Green Chemistry in the Pharmaceutical Industry*, Wiley-VCH Verlag, 2010, pp. 1-20.
38. R. M. Mironenko, V. P. Talsi, T. I. Gulyaeva, M. V. Trenikhin, O. B. Belskaya, Aqueous-phase hydrogenation of furfural over supported palladium catalysts: effect of the support on the reaction routes, *React. Kinet. Mech. Catal.*, vol. 126, 2019, pp. 811–827.
39. G. Rothenberg, *Catalysis: Concepts and Green Applications*, Wiley-VCH, 2017, pp.1-320.
40. J.H. Clark, R. Luque, A.S. Matharu, *Green Chemistry, Biofuels, and Biorefinery*, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, vol. 3, 2012, pp. 183-207
41. G. Centi, R.A. van Santen, *Catalysis for Renewables: From Feedstock to Energy Production*, Wiley-VCH, 2007, pp. 1-448.
42. Κ. Κρομμύδα, Υδρογόνωση Ανανεώσιμου Λεβουλιτικού Οξέος προς γ-Βαλερολακτόνη Καταλυόμενη από Συστήματα του Λευκόχρυσου σε Υδατικό Περιβάλλον, Ερευνητική Εργασία Διπλώματος Ειδίκευσης, Τμήμα Χημείας, Εθνικό Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2017, σελ. 1-136.
43. A. Bouriazos, S. Sotiriou, P. Stathis, G. Papadogianakis, Catalytic conversions in green aqueous media: Part 4. Selective hydrogenation of

- polyunsaturated methyl esters of vegetable oils for upgrading biodiesel, *J. Organomet. Chem.*, vol. 695, 2010, pp. 327–337.
44. C. Moustani, E. Anagnostopoulou, K. Krommyda, C. Panopoulou, K. G. Koukoulakis, E. B. Bakeas, G. Papadogianakis, Novel aqueous-phase hydrogenation reaction of the key biorefinery platform chemical levulinic acid into γ -valerolactone employing highly active, selective and stable water-soluble ruthenium catalysts modified with nitrogen-containing ligands. *Appl. Catal. B: Environ.*, vol. 238, 2018, pp.82–92.
 45. 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.
 46. K. Yan, A. Chen, Selective hydrogenation of furfural and levulinic acid to biofuels on the ecofriendly Cu–Fe catalyst. *Fuel*, vol. 115, 2014, pp. 101–110.
 47. G. Centi, P. Lanzafame, S. Perathoner, Analysis of the alternative routes in the catalytic transformation of lignocellulosic materials. *Catal. Today*, vol. 167, 2011, pp. 14–3.
 48. L. T. Mika, E. Csefalvay, I. T. Horvath, the role of water in catalytic biomass-based technologies to produce chemicals and fuels. *Catalysis Today*, vol. 247, 2015, pp. 33–46.
 49. D. 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.
 50. R. Mariscal, P. Maireles-Torres, M. Ojeda, I. Sadaba, M. L. Granados, Furfural: a renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels, *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, 2016, pp. 1144—1189.

51. D.V. Talapin, E.V. Shevchenko, Introduction: Nanoparticle Chemistry, *Chem. Rev.*, vol. 116, 2016, pp. 10343-10345.
52. D. Astruc, F. Lu, J.R. Aranzaes, Nanoparticles as Recyclable Catalysts: The Frontier between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 44, 2005, pp. 7852-7872.
53. Ε. Αναγνωστοπούλου, Υδρογόνωση Λεβουλινικού Οξέος με Καταλυτικά Νανοσωματίδια του Ρουθηνίου σε Υδατικό Περιβάλλον, Ερευνητική Εργασία Διπλώματος Ειδίκευσης, Τμήμα Χημείας, Εθνικό Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2019, σελ. 1-130.
54. J. H. Sinfelt, Structure of Bimetallic Clusters, *Acc. Chem. Res.*, vol. 20, 1987, pp. 134-139.
55. M. Harada, K. Asakura, N. Toshima, Catalytic Activity and Structural Analysis of Polymer-Protected Au/Pd Bimetallic Clusters Prepared by the Successive Reduction of H₂AuCl₄ and PdCl₂, *J. Phys. Chem.*, vol. 97, 1993, pp. 5103-5114.
56. M.K Schroter, L. Khodeir, M.W.E. van den Berg, T. Hikov, M. Cokoja, S.J. Miao, W. Grunert, M. Muhler, R.A. Fischer, A Colloidal ZnO/Cu Nanocatalyst for Methanol Synthesis, *Chem. Commun.*, vol. 23, 2006, pp. 2498-2500.
57. T.S. Ahmadi, Z.L. Wang, T.C. Green, A. Henglein, M.A. El-Sayed, Shape-Controlled Synthesis of Colloidal Platinum Nanoparticles, *Science*, vol. 272, 1996, pp. 1924-1925.
58. 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.
59. T. Mizugaki, Y. Nagatsu, K. Togo, Z. Maeno, T. Mitsudome, K. Jitsukawa, K. Kaneda, Selective Hydrogenation of Levulinic Acid to 1,4-Pentanediol in Water Using a Hydroxyapatite-supported Pt-Mo Bimetallic Catalyst, *Green Chem.*, vol. 17, 2015, pp. 5136-5139.

60. A. Drelinkiewicz, J.W. Sobczak, E. Sobczak, M. Krawczyk, A. Zieba, A. Waksmundzka-Gora, Physicochemical and Catalytic Properties of Pt-poly(4-vinylpyridine) Composites, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 114, 2009, pp. 763-773.
61. N. Yan, C. Xiao, Y. Kou, Transition Metal Nanoparticle Catalysis in Green Solvents, *Coord. Chem. Rev.*, vol. 254, 2010, pp. 1179-1218.
62. C. Delhomme, L.A. Schaper, M. Zhang-Preße, G. Raudaschl-Sieber, D. Weuster-Botz, F.E. Kühn. Catalytic Hydrogenation of Levulinic Acid in Aqueous Phase, *J. Organomet. Chem.*, vol. 724, 2013, pp. 297-299.
63. Ortiz-Cervantes, J.J. Garcia, Hydrogenation of Levulinic Acid to γ -Valerolactone using Ruthenium Nanoparticles, *Inorg. Chim. Acta*, vol. 397, 2013, pp. 124-128.
64. C. Ramirez-Barria, M. Isaacs, K. Wilson, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, Optimization of ruthenium-based catalysts for the aqueous phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol, *Appl. Catal. A: Gen.*, vol.563, 2018, pp.177-184.
65. B.P. Pinto, A. L. L. Fortuna, C. P. Cardoso, C. J. A. Mota, Hydrogenation of Levulinic Acid (LA) to γ -Valerolactone (GVL) over Ni–Mo/C Catalysts and Water-Soluble Solvent Systems, *Catal. Lett.*, vol. 147, 2017, pp. 751–757.
66. M. Nemanashi, J.H. Noh, R. Meijboom, Hydrogenation of biomass-derived levulinic acid to γ -valerolactone catalyzed by mesoporous supported dendrimer-derived Ru and Pt catalysts: An alternative method for the production of renewable biofuels, *Appl. Catal. A: Gen.*, vol. 550, 2018, pp.77-89.
67. Á. O'Driscoll, J.J. Leahy, T. Curtin, The influence of metal selection on catalyst activity for the liquid phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol, *Catal. Today*, vol.279, 2017, pp. 194-201.
68. M. G. Dohade and P. L. Dhepe, Efficient hydrogenation of concentrated aqueous furfural solutions into furfuryl alcohol under ambient conditions

- in presence of PtCo bimetallic catalyst, *Green Chem.*, vol. 19, 2017, pp. 1144–1154.
69. X. Liu, B. Zhang, B. Fei, X. Chen, J. Zhang, X. Mu, Tunable and selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol and cyclopentanone over Pt supported on biomass-derived porous heteroatom doped carbon, *Faraday Discuss.*, vol. 202, 2017, pp. 79–98.
 70. Y. Kubo, D. Kakizaki, M. Kogo, and Y. Magatani, Water-dispersible boronate nanoparticles as support materials for noble metals in the hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone. *Supramol. Chem.*, Vol. 28, 2016, pp. 91-97.
 71. K. Krommyda, C. Panopoulou, C. Moustani, E. Anagnostopoulou, K. Makripidi, G. Papadogianakis, A Remarkable Effect of Aluminum on the Novel and Efficient Aqueous-Phase Hydrogenation of Levulinic Acid into γ -Valerolactone Using Water-Soluble Platinum Catalysts Modified with Nitrogen-Containing Ligands, *Catal. Lett.*, vol. 149, 2019, pp. 1250-1265.
 72. B.Y. Tay, C. Wang, P.H. Phua, L.P. Stubbs, H.V. Huynh, Selective Hydrogenation of Levulinic Acid to γ -Valerolactone using in-situ Generated Ruthenium Nanoparticles Derived from Ru-NHC Complexes, *Dalton Trans.*, vol. 45, 2016, pp. 3558-3563.
 73. M. Chen, Q. Dong, W. Ni, X. Zhao, Q. Gu, G. Tang, D. Li, W. Ma, Z. Hou, Cyclodextrin-Based Polymer-Assisted Ru Nanoparticles for the Aqueous Hydrogenation of Biomass-Derived Platform Molecules, *Chem. Select.*, vol. 2, 2017, pp. 10537-10545.
 74. I. I. Protsenko, L. Z. Nikoshvili, A. V. Bykov, V. G. Matveeva, A. Sulman and E. M. Sulman, Hydrogenation of levulinic acid using Ru-containing catalysts based on hypercrosslinked polystyrene, *Green Process. Synth.*, vol 6, 2017, pp. 281–286.
 75. I. I. Protsenko, D. A. Abusuek, L. Z. Nikoshvili, A. V. Bykov, V. G. Matveev and E. M. Sulman, The use of the Ru-containing catalyst based on

- hypercrosslinked polystyrene in the hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone. *Catal. Ind.*, vol 10, 2018, pp. 301–312.
76. N.M. Patil, B.M. Bhanage, Greener, Recyclable and Reusable $\text{RuCl}_3/\text{PEG-400}/\text{H}_2\text{O}$ System for the Selective Hydrogenation of Biomass Derived Levulinic acid to γ -valerolactone, *Chem. Cat. Chem.*, vol. 8, 2016, pp. 3458-3462.
 77. A. Seretis, P. Diamantopoulou, I. Thanou, P. Tzevelekidis, C. Fakas, P. Lilas and G. Papadogianakis, Recent Advances in Ruthenium-Catalyzed Hydrogenation Reactions of Renewable Biomass-Derived Levulinic Acid in Aqueous Media, *Front. Chem.*, vol. 8, 2020, pp. 221, doi: 10.3389/fchem.2020.00221
 78. W. Gong, C. Chen, H. Zhang, G. Wang, H. Zhao, In situ synthesis of highly dispersed Cu-Co bimetallic nanoparticles for tandem hydrogenation/rearrangement of bio-derived furfural in aqueous-phase, *ACS Sustainable Chem. & Eng.*, vol. 6, 2018, pp. 14919-14925.
 79. D. Yin, H. Ren, C. Li, J. Liu, C. Liang, Highly selective hydrogenation of furfural to tetrahydrofurfuryl alcohol over MIL-101(Cr)- NH_2 supported Pd catalyst at low temperature, *Chinese J. Catal.*, vol. 39, 2018, pp. 319–326.
 80. Q. Yuan, D. Zhang, L. van Haandel, F. Ye, T. Xue, E. J. M. Hensen, Y. Guan, Selective liquid phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol by Ru/Zr-MOFs, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, vol. 406, 2015, pp. 58–64.
 81. K. Fulajtárova, T. Soták, M. Hronec, I. Vávra, E. Dobrocka, M. Omastová, Aqueous phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Pd–Cu catalysts, *Appl. Catal. A: Gen.*, vol. 502, 2015, pp. 78–85.