

ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΓΛΥΚΟΖΗΣ ΠΡΟΣ ΓΛΟΥΚΑΡΙΚΟ ΟΞΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΕΤΕΡΟΓΕΝΩΝ ΕΥΓΕΝΩΝ ΚΑΙ ΜΗ ΕΥΓΕΝΩΝ ΥΠΟΣΤΗΡΙΓΜΕΝΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ

Σ. Καρακούλια*, Χ. Μιχαήλωφ, Α. Μαριανού, Κ. Καλογιάννης, Α. Λάππας

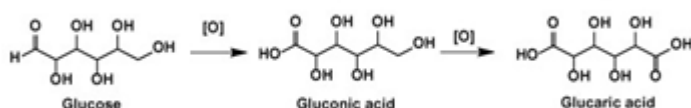
Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων,

Εθνικό Κέντρο Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

(*matoula@cperi.certh.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το γλουκονικό και το γλουκαρικό οξύ, τα κυριότερα προϊόντα οξειδωσης της γλυκόζης, θεωρούνται κάποιες από τις πλέον υποσχόμενες ενώσεις υψηλής προστιθέμενης αξίας. Πιο συγκεκριμένα, το γλουκαρικό οξύ συγκεντρώνει όλο και μεγαλύτερη προσοχή καθώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση του αδιπικού οξέος, ενώ συγκεκριμένα άλατα γλουκαρικού οξέος και λακτονών έχει διαπιστωθεί ότι κατέχουν αντικαρκινικές ιδιότητες [1]. Εμπορικά, το γλουκαρικό οξύ παράγεται ενζυμικά, γεγονός που εξηγεί την παραγωγή του σε μικρή κλίμακα και επομένως την αυξημένη τιμή του. Εναλλακτικά μπορεί να συντεθεί με οξείδωση της γλυκόζης παρουσία HNO_3 ή KMnO_4 , ενώ έχει μελετηθεί και η δυνατότητα σύνθεσής του με ετερογενή καταλυτικά συστήματα αποτελούμενα από ευγενή μέταλλα (Au, Pt ή Pd) πάνω σε διάφορα υποστρώματα και σε ατμόσφαιρα O_2 [2]. Ωστόσο, η χημειοκαταλυτική σύνθεση του γλουκαρικού οξέος συνεπάγεται και την οξείδωση του υδροξυλίου στον C6, η οποία απαιτεί πιο αυστηρές συνθήκες από εκείνη της αλδεΐδης του C1 (η οποία οδηγεί στη σύνθεση του γλουκονικού οξέος). Έτσι, κατά τη διάρκεια της χημειοκαταλυτικής σύνθεσης του γλουκαρικού οξέος, πραγματοποιούνται παράπλευρες και



δευτερογενείς αντιδράσεις διάσπασης των δεσμών C-C που έχουν ως αποτέλεσμα την πολύ χαμηλή εκλεκτικότητα στο επιθυμητό προϊόν [3].

Με στόχο την πρόοδο πέραν της τρέχουσας τεχνολογικής στάθμησης, μελετήθηκε η αποδοτικότητα των Pt, Ni ή Cu υποστηριγμένων σε $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, MCM-41 και TiO_2 , όσον αφορά στην δραστηριότητα τους στην οξείδωση της γλυκόζης και στην εκλεκτικότητά τους ως προς γλουκαρικό οξύ. Πραγματοποιήθηκε πλήρης φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των υλικών με την τεχνική XRD τόσο για την κρυσταλλικότητα των υποστηριγμένων καταλυτών όσο και για την οργάνωση των μεσοπόρων (π.χ. στην περίπτωση του MCM-41), φυσιορόφηση N_2 (μέθοδος BET) για τη διερεύνηση της πορώδους δομής, ICP-OES για τον προσδιορισμό της χημικής τους σύστασης, *in-situ* FTIR ρόφηση πυριδίνης για τη μελέτη του αριθμού, του τύπου (Bronsted και Lewis) και της ισχύος των όξινων θέσεων, θερμοπρογραμματιζόμενη αναγωγή (TPR- H_2) αλλά και θερμοπρογραμματιζόμενη οξείδωση (TPO) για τη μελέτη των οξειδοαναγωγικών ιδιοτήτων τους. Στη συνέχεια, οι καταλύτες αυτοί δοκιμάστηκαν στην οξείδωση της γλυκόζης σε σταθερές πειραματικές συνθήκες για την άμεση σύγκρισή τους ενώ μελετήθηκε και η επίδραση τόσο της πίεσης του O_2 (5 και 15 bar) όσο και του pH (6 ή 8) κατά τη διάρκεια της αντίδρασης ως προς την αποδοτικότητα σε γλουκαρικό οξύ. Τα αποτελέσματα δείχνουν πως υπάρχει δυνατότητα της μερικής ή και πλήρης αντικατάστασης του ευγενούς μετάλλου (Pt) από ένα φθηνότερο και σε αφθονία μέταλλο όπως είναι το Ni.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Το έργο χρηματοδοτείται από το Ελληνικό Ίδρυμα Έρευνας και Καινοτομίας (ΕΛΙΔΕΚ) και από τη Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας (ΓΓΕΤ), με αρ. Σύμβασης Έργου No 287-128035/12.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Alotaibi FM, González-Cortés S, Alotibi MF, Xiao T, Al-Megren H, Yang G, Edwards PP. (2018) *Cat.Today*, 317: 86–98
- [2] Demirbas A, Bafail A, Nizami A-S. (2016) *Petrol. Sci. Tech.*, 34(4): 303-308.
- [3] Feliczak-Guzik A. (2018) *Micropor. Mesopor. Mat.* 259: 33-45.