

ΧΗΜΕΙΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΤΗΣ ΓΛΥΚΟΖΗΣ ΠΡΟΣ ΓΛΟΥΚΟΝΙΚΟ ΟΞΥ**Α. Μαρριανού*, Σ. Καρακούλια*, Σ. Στεφανίδης, Α. Λάππας**Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων, ΙΔΕΠ/ΕΚΕΤΑ, 57001, 6ο χλμ οδού
Χαριλάου-Θέρμης, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα(*marianou@certh.gr, *matoula@certh.gr)**ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Στα πλαίσια ενός βιοδιύλιστηρίου με στόχο την παραγωγή αλδαρικών οξέων από τη βιομάζα, το γλουκονικό και το γλουκαρικό αποτελούν δύο από τα πλέον υποσχόμενα προϊόντα λόγω του πλήθους των εφαρμογών τους στη βιοχημεία, στη βιοϊατρική, στα τρόφιμα και στα πολυμερή. Ενδεικτικά αναφέρεται η χρήση τους ως αντιδρώντα για την παραγωγή του αδιπικού οξέος, μίας ευρέως χρησιμοποιούμενης πρόδρομης ένωσης για την κατασκευή του νάιλον. Η σύνθεση τους γίνεται μέσω της διαδοχικής οξειδωσης της γλυκόζης με ενδιάμεσο προϊόν το γλουκονικό οξύ, η οποία σε βιομηχανικό επίπεδο πραγματοποιείται προς το παρόν ενζυμικά ^[1]. Ωστόσο, οι βιοχημικές διεργασίες σχετίζονται με μικρής κλίμακας παραγωγή και υψηλού κόστους τελικά προϊόντα. Εναλλακτικά, για την παραγωγή του γλουκονικού οξέος, έχει δοκιμαστεί η χρήση ηλεκτροχημείας και χημειοκατάλυσης (HNO_3 , KMnO_4) ^[2]. Οι διεργασίες αυτές όμως συνδέονται με την αυξημένη παραγωγή τοξικών αποβλήτων και με τα μειονεκτήματα της ομογενούς κατάλυσης αντίστοιχα. Όσον αφορά την ετερογενή κατάλυση, η δυσκολία έγκειται στον επιτυχή συνδυασμό της σταθερότητας του υλικού στις υδροθερμικές συνθήκες της αντίδρασης, με την αυξημένη δραστηριότητά του. Μέχρι στιγμής, ο συγκεκριμένος συνδυασμός έχει επιτευχθεί κυρίως από καταλύτες ευγενών μετάλλων υποστηριγμένους σε διάφορα υποστρώματα παρουσία O_2 ή H_2O_2 ^[3]. Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η δραστηριότητα μίας σειράς ετερογενών καταλυτών Au (1%) υποστηριγμένου σε υποστρώματα διαφορετικής δομής και πορώδους (TiO_2 , SiO_2 , SBA-15, HMS, MCM, activated carbon) για την εκλεκτική οξείδωση της γλυκόζης σε γλουκονικό οξύ. Η τροποποίηση των υποστρωμάτων με Au πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο PVA και την απευθείας αναγωγή με NaBH_4 . Όλα τα υλικά χαρακτηρίστηκαν με ICP-AES, XRD, προσρόφηση N_2 (SBET), TPD και DSC-TGA. Η οξείδωση της γλυκόζης πραγματοποιήθηκε σε σταθερές πειραματικές συνθήκες (80 °C, 30 min, H_2O_2), ενώ η σταθερότητα των υλικών μετά την αντίδραση, εξετάστηκε με ICP-AES στο υγρό προϊόν. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, όλοι οι καταλύτες που συντέθηκαν θεωρήθηκαν σταθεροί, καθώς η απώλειά τους σε Au ήταν μηδενική. Μεταξύ τους, περισσότερο υποσχόμενοι αποδείχτηκαν οι 1Au/ TiO_2 και 1Au/SBA-15, παρουσία των οποίων η γλυκόζη μετατράπηκε κατά 69 και 67 % αντίστοιχα, με 20 και 22 % εκλεκτικότητα σε γλουκονικό οξύ.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: οξείδωση γλυκόζης, γλουκονικό οξύ, γλουκαρικό οξύ, ετερογενής κατάλυση, καταλύτες Au**ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ****Σύνθεση και χαρακτηρισμός καταλυτών**

Η σύνθεση των μεσοπορώδων πυριτικών οξειδίων δισδιάστατης εξαγωνικής διάταξης πόρων τύπου **MCM-41** και **SBA-15** βασίστηκε σε προηγούμενες μελέτες με μεθόδους sol-gel και τη χρήση επιφανειοδραστικών ενώσεων ως μέσα σχηματισμού της οργανωμένης μεσοπορώδους δομής ^[4]. Τα μεσοπορώδη πυριτικά υποστρώματα τρισδιάστατης «σκωληκοειδούς» διάταξης πόρων τύπου **HMS** (Hexagonal Mesoporous Silica) συντέθηκαν χρησιμοποιώντας ως πηγή πυριτίου το τετρααιθοξυσιλάνιο (TEOS) και τη δωδεκυλαμίνη ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2$) ως ουδέτερο επιφανειοδραστικό μόριο. Σαν συν-διαλύτης χρησιμοποιήθηκε αιθανόλη, ενώ ο μοριακός λόγος επιφανειοδραστικού μορίου/Si ήταν 0.23. Ο λόγος H_2O / αιθανόλης αλλά και η θερμοκρασία που έλαβε μέρος η σύνθεση

και το ακόλουθο στάδιο της γήρανσης είχαν άμεση επίδραση για τα τελικά μεσοπορώδη χαρακτηριστικά του πυριτικού υλικού. Για την παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν τρεις διαφορετικές συνθέσεις με τελικά προϊόντα τα **HMS-5** (σε T=25 °C), **HMS-3** (σε T=25 °C) και **HMS-2** (σε T=65 °C) με αντίστοιχους λόγους H₂O/αιθανόλης = 50/50, 80/20 και 80/20 [4]. Η απομάκρυνση του επιφανειοδραστικού μορίου πραγματοποιήθηκε με έψηση στους 600°C για 4 ώρες υπό ροή αέρα. Τα εμπορικά οξείδια TiO₂ P25 (**TiO₂**) και silica gel (**SiO₂**) παραλήφθηκαν από τη Sigma-Aldrich, ενώ ο ενεργός άνθρακας που χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα ήταν ο D 10, A-5552 (**AC**) που παραλήφθηκε από τη Norit.

Η εναπόθεση του καταλύτη Au στα παραπάνω υποστρώματα πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο καταβύθισης παρουσία του επιφανειοδραστικού PVA (polyvinyl alcohol) και την απευθείας χρήση του NaBH₄ (sodium borohydride) ως αναγωγικό μέσο, ενώ ως μεταλλική πηγή Au χρησιμοποιήθηκε διάλυμα χλωριούχου χρυσού (30 wt. % of HAuCl₄ σε HCl). Τα τελικά στερεά δείγματα ξηράθηκαν στους 120°C για 12 ώρες.

Οι φορείς και οι καταλύτες χαρακτηρίστηκαν για τον προσδιορισμό της χημικής τους σύστασης με την τεχνική ICP-AES. Η διάταξη των πόρων των μεσοπορώδων υποστρωμάτων μελετήθηκε με περίθλαση ακτίνων-Χ (XRD) σε χαμηλές γωνίες (στις 2-10°), ενώ η μελέτη της κρυσταλλικότητας των αντίστοιχων υποστηριγμένων καταλυτών Au έγινε στις 5-85°. Ο προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειας (μέθοδος BET), του όγκου των πόρων και της κατανομής μεγέθους πόρων (μέθοδος BJH) πραγματοποιήθηκαν με πειράματα ρόφησης-εκρόφησης N₂ στους -196 °C.

Οξείδωση γλυκόζης προς παραγωγή γλυκονικού οξέος

Οι αντιδράσεις οξείδωσης της γλυκόζης πραγματοποιήθηκαν σε μονάδα συστήματος τεσσάρων αυτόκλειστων αντιδραστήρων των 50 mL (PolyCAT), υπό συνεχή ανάδευση και ελεγχόμενη θερμοκρασία. Αρχικά, η πρότυπη γλυκόζη (2 % κ. β.) διαλυμένη σε υδατικό διάλυμα NaOH 25mM (pH 12,4) μαζί με τον εκάστοτε καταλύτη και το H₂O₂ (2.3 % κ. β.) εισάγονται στον αντιδραστήρα και εφαρμόζεται θέρμανση, ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή θερμοκρασία (t₀ = 0 min). Μετά το πέρας του προκαθορισμένου χρόνου αντίδρασης, ο αντιδραστήρας ψύχεται κατά το συντομότερο δυνατόν και ο καταλύτης διαχωρίζεται από το δείγμα με διήθηση. Το υγρό προϊόν της αντίδρασης αναλύεται με ιοντική χρωματογραφία (ICS-5000, Dionex, USA). Η μετατροπή της γλυκόζης και η απόδοση και εκλεκτικότητα των προϊόντων, υπολογίζονται σύμφωνα με τις εξισώσεις 1-3.

$$\text{Μετατροπή}_{\text{γλυκόζης}} (\%) = 100 \times \frac{\text{γλυκόζη που αντέδρασε } g}{\text{αρχική γλυκόζη } g} \quad (1)$$

$$\text{Απόδοση}_{\text{προϊόντος}} (\%) = 100 \times \frac{\text{προϊόν } g}{\text{αρχική γλυκόζη } g} \quad (2)$$

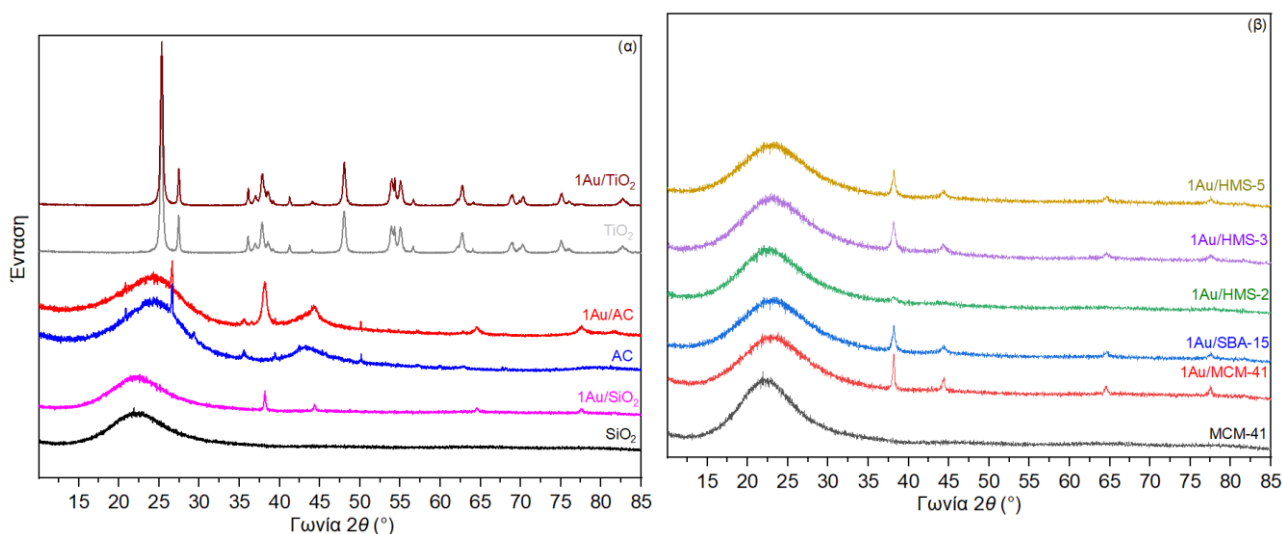
$$\text{Εκλεκτικότητα}_{\text{προϊόντος}} (\%) = 100 \times \frac{\text{Απόδοση}_{\text{προϊόντος}} (\%)}{\text{Μετατροπή}_{\text{γλυκόζης}} (\%)} \quad (3)$$

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός υποστηριγμένων καταλυτών Au

Η καλά οργανωμένη εξαγωνική διάταξη των μεσοπόρων των MCM-41 και SBA-15, αλλά και η «σκωληκοειδής» δομή των HMS επιβεβαιώθηκαν με πειράματα περίθλασης ακτίνων-Χ που πραγματοποιήθηκαν σε μικρές 2θ γωνίες (0.5-10°) και με εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM). Η ταυτοποίηση τυχόν κρυσταλλικών φάσεων Au στην επιφάνεια των αντίστοιχων υποστρωμάτων για τους υποστηριγμένους καταλύτες μελετήθηκε σε μεγάλες 2θ γωνίες (5-85°). Στην περίπτωση όλων των καταλυτών ανιχνεύθηκαν οι κορυφές στις γωνίες 2θ = 38.3°, 44.3°, 64.5° και 77.7° που είναι χαρακτηριστικές του μεταλλικού Au (111), Au (200), Au (220) and Au (311) αντίστοιχα [5], [6]. Το μέγεθος των κρυστάλλων Au υπολογίστηκε σύμφωνα με την εξίσωση Scherrer και παρουσιάζεται στον Πίνακα 1. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα το μεγαλύτερο μέγεθος κρυστάλλων παρατηρήθηκε στην περίπτωση εναπόθεσης τους στην επιφάνεια της εμπορικής

σίλικας (SiO_2), ενώ το μικρότερο εντοπίστηκε στην επιφάνεια του εμπορικού ενεργού άνθρακα (AC). Μεταξύ των συνθετικών μεσοπορωδών πυριτικών υποστρωμάτων, η εναπόθεση στην επιφάνεια των μεσοπορωδών δομών τύπου HMS φαίνεται να ευνοεί την δημιουργία μικρότερων κρυστάλλων Au σε σχέση με τις μεσοπορώδεις δομές εξαγωνικής διάταξης πόρων (MCM-41 και SBA-15).

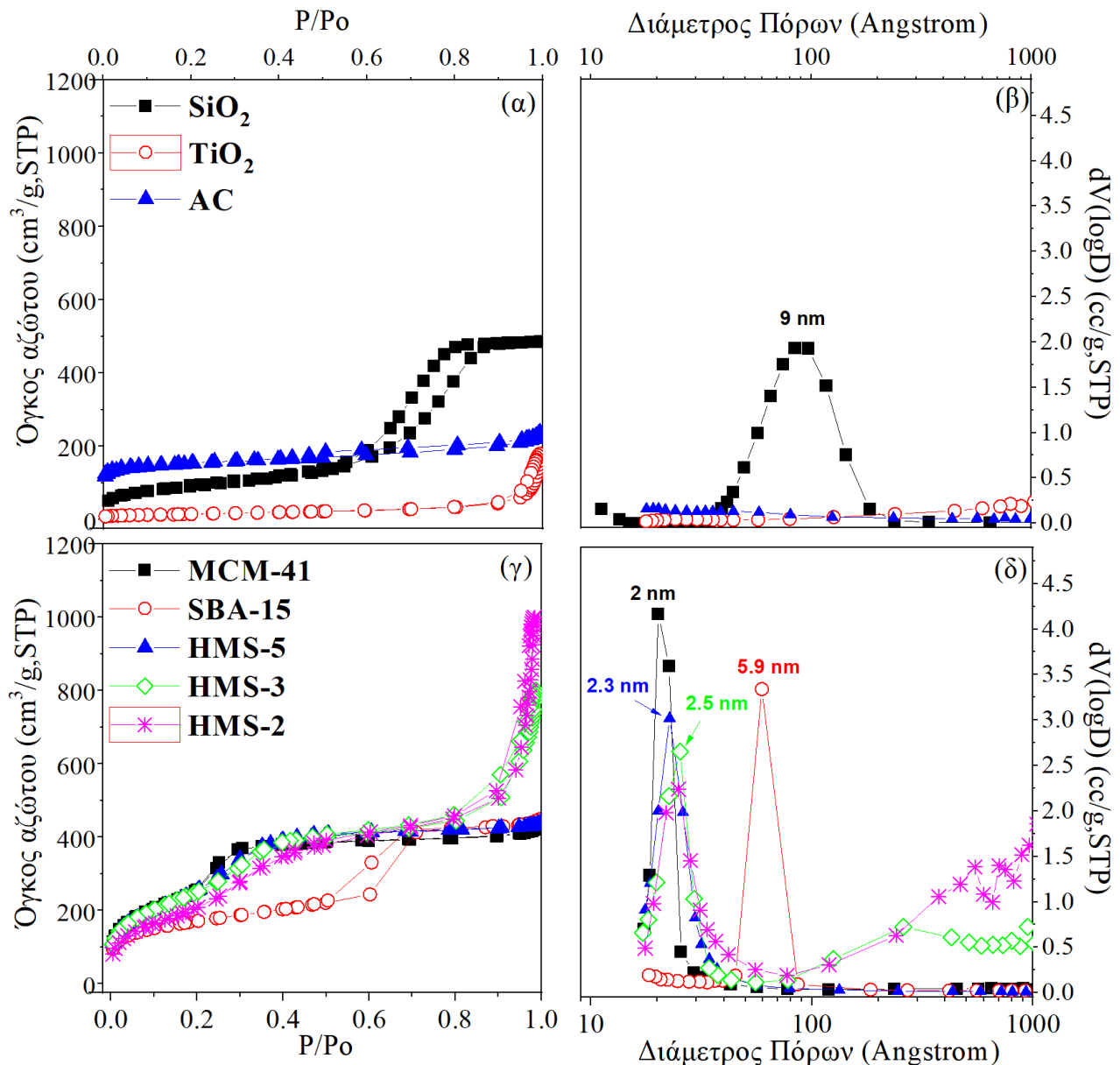


Σχήμα 1. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ για καταλύτες Au υποστηρισμένους (α) στα εμπορικά SiO_2 , TiO_2 , AC και (β) στις συνθετικές μεσοπορώδεις σίλικες MCM-41, SBA-15, HMS-2, HMS-3 και HMS-5.

Πίνακας 1. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των υποστηριγμένων καταλυτών Au.

Υποστρώματα/ Καταλύτες	XRD		BET		
	Μέγεθος κρυστάλλων Au (nm)	Συνολική ειδική επιφάνεια (m^2/g)	Όγκος διασωματιδιακού πορώδους (ml/g)	Όγκος Μεσοπόρων (ml/g)	Όγκος πόρων (ml/g)
SiO_2	-	310	0.01	0.74	0.75
1Au/ SiO_2	41.2	310	0.19	0.60	0.79
TiO_2	-	51	0.21	0.07	0.28
1Au/ TiO_2	Δ.Α.	50	0.38	0.08	0.46
AC	-	579	0.06	0.31	0.37
1Au/AC	16.9	551	0.05	0.30	0.35
MCM-41	-	927	0.04	0.66	0.62
1Au/MCM-41	39.1	776	0.05	0.57	0.62
SBA-15	-	619	0.03	0.69	0.66
1Au/SBA-15	29.9	597	0.03	0.66	0.69
HMS-2	-	801	0.76	0.78	1.55
1Au/HMS-2	23.3	704	0.61	0.75	1.36
HMS-3	-	956	0.45	0.79	1.24
1Au/HMS-3	25.4	895	0.29	0.76	1.04
HMS-5	-	900	0.03	0.64	0.67
1Au/HMS-5	21.4	900	0.03	0.64	0.67
1Au/HMS-5/red	32.2	851	0.03	0.53	0.56

Τα πορώδη χαρακτηριστικά των φορέων και των αντίστοιχων υποστηριγμένων καταλυτών Au παρουσιάζονται στον Πίνακα 1 και στο Σχήμα 2. Οι ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης/ εκρόφησης N₂ των συνθετικών μεσοπορωδών πυριτικών υποστρωμάτων φανέρωσαν υψηλές ειδικές επιφάνειες (620-960 m²/g) και ομοιόμορφα μεγέθη πόρων (από 2nm –MCM-41 – έως 6nm – SBA-15) (Σχήμα 2). Αντίθετα, στην περίπτωση της εμπορικής σίλικας (SiO₂) η κατανομή του μεγέθους των πόρων της είναι σε ευρύτερη περιοχή με μέγιστο στα 9 nm, ενώ παράλληλα εμφανίζει χαμηλότερη ειδική επιφάνεια σε σχέση με τις αντίστοιχες συνθετικές. Τη χαμηλότερη επιφάνεια μεταξύ όλων των υποστρωμάτων εμφανίζει η εμπορική τιτανία (TiO₂) που οφείλεται κυρίως στα κενά μεταξύ των σωματιδίων (αυξημένο διασωματιδιακό πορώδες), ενώ η επιφάνεια του ενεργού άνθρακα είναι ελαφρώς χαμηλότερη των συνθετικών μεσοπορωδών υποστρωμάτων.

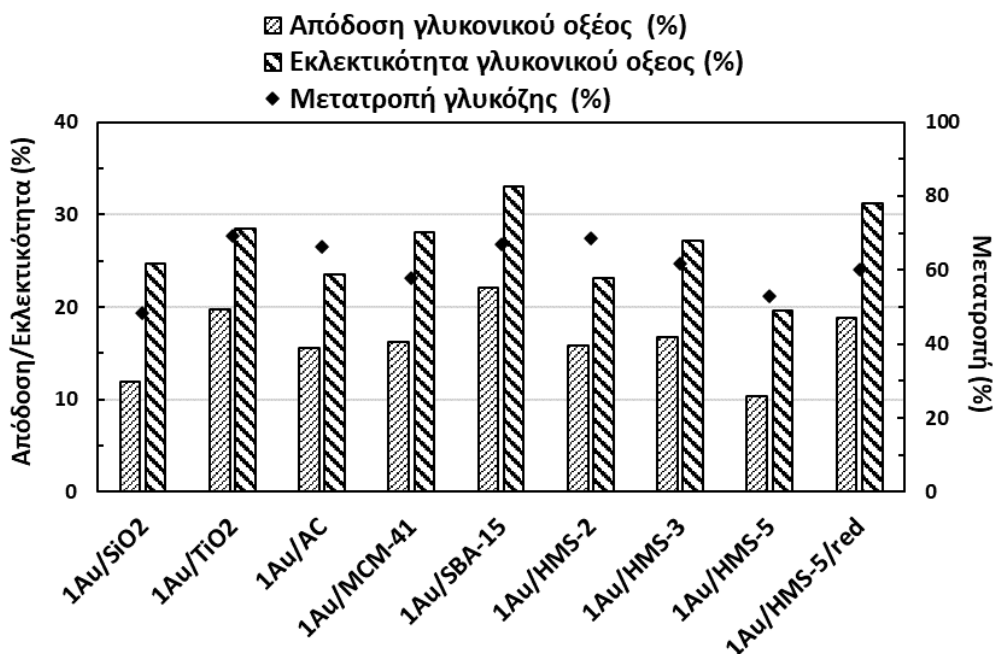


Σχήμα 2. Ισόθερμες καμπύλες ρόφησης/ προσρόφησης αζώτου (α) των εμπορικών SiO₂, TiO₂ και AC με τις αντίστοιχες κατανομές μεγέθους πόρων με τη μέθοδο BJH (β) και ισόθερμες καμπύλες ρόφησης/ προσρόφησης αζώτου (γ) των συνθετικών μεσοπορωδών πυριτικών υποστρωμάτων MCM-41, SBA-15, HMS-5, HMS-3 και HMS-2 με τις αντίστοιχες κατανομές μεγέθους πόρων με τη μέθοδο BJH (δ).

Οι ισόθερμες καμπύλες των MCM-41 και του HMS-5 (όπου ο λόγος H₂O/αιθανόλης ήταν 50/50 δημιουργώντας ομοιογενές μίγμα κατά τη σύνθεση) ακολουθούν όμοια συμπεριφορά, ενώ στην περίπτωση των HMS-2 και HMS-3 (όπου ο λόγος H₂O/αιθανόλης ήταν 80/20 δημιουργώντας ανομοιογενές μίγμα-γαλάκτωμα κατά τη σύνθεση), ο όγκος του προσροφούμενου N₂ αυξάνεται απότομα σε P/P₀=0.9-1.0 λόγω των ατελειών στην υφή των σωματιδίων που προκύπτουν από τη συνένωση πολύ μικρών πρωταρχικών σωματιδίων προς το σχηματισμό μεγαλύτερων συσσωματωμάτων (διασωματιδιακό πορώδες). Με την αύξηση της θερμοκρασίας κατά το στάδιο της γήρανσης (HMS-2) το φαινόμενο αυτό γίνεται ακόμα πιο έντονο με αποτέλεσμα στην περίπτωση αυτή να δημιουργείται και ο μεγαλύτερος συνολικός όγκος πόρων ξεπερνώντας την τιμή των 1.5 ml/g. Η εναπόθεση του Au με τη μέθοδο καταβύθισης με χρήση PVA και NaBH₄, προκάλεσε μία μικρή μείωση στην ειδική επιφάνεια διατηρώντας όμως τα πορώδη χαρακτηριστικά των αντίστοιχων υποστρωμάτων.

Αξιοποίηση καταλυτών στην οξείδωση της γλυκόζης

Σχετικά με τα καταλυτικά πειράματα, ολοκληρώθηκε πρώτα μια αρχική αξιολόγηση όλων των καταλυτών Au υπό σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας (80 °C) και χρόνου αντίδρασης (30 min), με στόχο την αξιολόγηση της επίδρασής τους στην οξείδωση της γλυκόζης (Σχήμα 3). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα (Σχήμα 3), όλοι οι καταλύτες μετέτρεψαν τη γλυκόζη σε γλουκονικό οξύ σε διαφορετικό βαθμό (απόδοση 12-22 %), ενώ σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις ανιχνεύτηκαν και τα οργανικά οξέα γλουκουρονικό και φορμικό στο μίγμα της αντίδρασης, με ποσοστά απόδοσης μεταξύ 1-10% και 1-8% αντίστοιχα. Αυτό υποδηλώνει ότι η οξείδωση δεν περιορίζεται στο γλουκονικό οξύ, αλλά συνεχίζεται πέραν αυτού. Συνδυάζοντας τα αποτελέσματα των καταλυτικών δοκιμών με τα δεδομένα από τον χαρακτηρισμό των υλικών, προκύπτει ότι η διασπορά των ενεργών θέσεων στην επιφάνεια του υλικού και η οξειδωτική κατάσταση του Au είναι πιθανοί παράγοντες που επηρεάζουν τη δραστικότητα του καταλύτη.



Σχήμα 3. Αξιολόγηση των υποστηριγμένων στερεών καταλυτών Au στην οξείδωση της γλυκόζης προς γλουκονικό οξύ (T: 80 °C, t: 30 min, Γλυκόζη: 2 % κ. β., H₂O₂ 2.5 % κ. β., αναλογία mol Γλυκόζης/Au: 3000)

Μετά από αναγωγή του 1Au/HMS-5 στους 550°C, παρατηρήθηκε σημαντική βελτίωση στην καταλυτική του δράση, με αύξηση της μετατροπής της γλυκόζης, με διπλάσια απόδοση σε γλουκονικό οξύ (19 %) και υψηλότερη εκλεκτικότητα (31 %), συγκριτικά με τον αρχικό καταλύτη.

Ανάμεσα στους καταλύτες που δοκιμάστηκαν, ο 1Au/SBA-15 επέδειξε την καλύτερη καταλυτική δράση, μετατρέποντας τη γλυκόζη κατά 67%, με εκλεκτικότητα 33% και απόδοση 22% σε γλουκονικό οξύ. Το εν λόγω υλικό επιλέχθηκε για περαιτέρω μελέτη, με στόχο τη διερεύνηση της επίδρασης των λειτουργικών συνθηκών στην οξείδωση της γλυκόζης και τη βελτίωση της καταλυτικής του δράσης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Mehtio T., Toivari M., Wiebe M.G. et al. (2016). *Crit. Rev. Biotechnol.*, 36, 904.
- [2] Merbouh N., Thaburet J. F., Ibert M., Marsais F. Bobbitt, J. M. (2001). *Carbohydr. Res.*, 336, 75.
- [3] Machado J.V., Andrade da Silva M.L., Silva C.L.S. et al. (2023). *Catal. Commun.*, 182, 106740.
- [4] S.A. Karakoulia, K.S. Triantafyllidis, A.A. Lemonidou, *Microp. Mes. Mater.* 110 (2008) 157.
- [5] H. Zhu, B. Lee, S. Dai, S.H. Overbury, Coassembly Synthesis of Ordered Mesoporous Silica Materials Containing Au Nanoparticles, *Langmuir* 19 (2003) 3974.
- [6] H. Yin, Z. Ma, M. Zhuchi, S. Dai, Evidence for and mitigation of the encapsulation of gold nanoparticles within silica supports upon high-temperature treatment of Au/SiO₂ catalysts: Implication to catalyst deactivation, *Appl. Catal. A*, 386 (2010) 147.