

Eötvös Loránd Tudományegyetem
Természettudományi Kar



A levulinsav és származékainak értéknövelő heterogén katalitikus átalakítása

Novodárszki Gyula Tibor

Doktori értekezés

Környezettudományi Doktori Iskola
Környezetkémia Doktori Program

A doktori iskola vezetője: Dr. Jánosi Imre, egyetemi tanár

Programvezető: Dr. Turányi Tamás, egyetemi tanár

Témavezető: Dr. Rosenbergné Mihályi Magdolna, tudományos főmunkatárs

Dr. Dibó Gábor, egyetemi docens

MTA Természettudományi Kutatóközpont

Anyag- és Környezetkémiai Intézet

Budapest, 2019

Tartalom

1.	Rövidítésjegyzék.....	4
2.	Bevezetés	5
3.	Irodalmi áttekintés	8
3.1.	Napjaink energiaforrásai	8
3.2.	A biomassa, mint megújuló energiaforrás	10
3.2.1.	A lignocellulóz típusú biomassa felépítése	10
3.2.2.	A biomassa energetikai hasznosítása.....	12
3.3.	A levulinsav platformmolekula előállítása és átalakítása	15
3.3.1.	A levulinsav előállítása lignocellulózból	16
3.3.2.	Levulinsav-származékok.....	18
3.4.	A γ -valerolakton tulajdonságai és előállítása szénhidrátokból	20
3.4.1.	A γ -valerolakton előállítása a levulinsav katalitikus hidrokonzverziójával.....	21
3.5.	A γ -valerolakton katalitikus átalakítása	28
3.5.1.	A γ -valerolakton hidrokonzverziója 2-metil-tetrahidrofuránná.....	28
3.5.2.	A γ -valerolakton átalakítása pentánsavvá	32
3.6.	Az irodalmi áttekintés összefoglalása	36
4.	Célok.....	37
5.	Kísérleti rész	39
5.1.	Felhasznált anyagok és gázok.....	39
5.2.	Alkalmazott katalizátorok és előállításuk	40
5.2.1.	SiO ₂ (I)-hordozós Co katalizátorok előállítása.....	40
5.2.2.	SiO ₂ (II)-hordozós Co katalizátor előállítása	40
5.2.3.	γ -Al ₂ O ₃ -hordozós Co katalizátor előállítása.....	40
5.2.4.	H-Beta hordozós Co katalizátor előállítása	41
5.2.5.	SiO ₂ (II)-hordozós Ni katalizátor előállítása	41

5.3. Vizsgálati módszerek	42
5.3.1. Atomabszorpciós (AAS) spektrofotometria	42
5.3.2. Röntgendiffrakciós (XRD) vizsgálatok	42
5.3.3. Hőmérséklet-programozott redukció hidrogénben (H ₂ -TPR)	42
5.3.4. Hidrogén-kemisorpciós és hőmérséklet-programozott deszorpciós (H ₂ -TPD) mérések	43
5.3.5. Nitrogén adszorpció (BET)	43
5.3.6. Fourier transzformációs infravörös spektroszkópia (FT-IR)	44
5.3.7. Diffúz reflektancia infravörös spektroszkópiái (DRIFT) vizsgálatok	44
5.3.8. Katalitikus mérések folyamatos, átáramlásos csőreaktorban	44
6. Eredmények és értékelésük	46
6.1. A levulinsav katalitikus hidrokonzverziója	46
6.1.1. A katalizátorok jellemzése	47
6.1.2. A levulinsav folyadékfázisú hidrokonzverziója	57
6.1.3. Levulinsav hidrokonzverziója 2-metil-tetrahidrofuránná	73
6.1.4. A levulinsav gázfázisú hidrokonzverziója	74
6.2. A γ -valerolakton hidroxidoxigénezése	79
6.2.1. A GVL hidrokonzverziójának útvonalai	87
7. Eredmények összegzése	92
8. Összefoglalás	96
9. Summary	97
10. Köszönetnyilvánítás	98
11. Irodalomjegyzék	99

1. Rövidítések

1,4-PD – pentán-1,4-diol

2-MTHF – 2-metil-tetrahydrofuran

AAS – atomabszorpciós spektroszkópia

BET – Brunauer-Emmet-Teller módszer

DALA – δ -amino-levulinsav

DCL – közvetlen szénceppfolyósítás (direct coal liquification)

DOE – Egyesült Államok energiaügyi minisztériuma (US Department of Energy)

DPA – difenolsav

DRIFTS – diffúz reflektancia Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia

FT-IR – Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia

GVL – γ -valerolakton

HAP – hidroxiapatit

HDO – hidroxideoxigénezés

HMF – 5-hidroximetil-2-furfural

H₂-TPD – hidrogén-kemisorpció és hőmérséklet-programozott deszorpció

H₂-TPR – hőmérséklet-programozott redukálás hidrogénnel

ICL – közvetett szénceppfolyósítás (indirect coal liquification)

LA – levulinsav (4-oxopentánsav)

MMT – montmorillonit

MOF – fémorganikus térháló (metal-organic framework)

PA – pentánsav

PPE – pentánsav-pentil-észter

SSA – fajlagos felület (specific surface area)

XRD – röntgendiffrakció

α -AL – α -angelika-lakton

α -metilén-GVL – α -metilén- γ -valerolakton

β -AL – β -angelika-lakton

2. Bevezetés

Napjainkban a fosszilis eredetű anyagok (kőolaj, kőszén, földgáz) az elsődleges energia- és szénforrások az energia és a vegyi anyagok előállításában. A nem megújuló szerves anyagok kémiai energiájának átalakítását más energiaformába, hővé, mechanikai- vagy elektromos energiává, környezetre káros hatások kísérik, mint pl. levegőszennyezés, vízszennyezés, és üvegházhatású gázok kibocsátása. A Föld lakosságának robbanásszerű növekedése mellett emelkedett az egy főre jutó felhasznált energia, ezáltal a környezetbe juttatott szennyező anyagok mennyisége is [1]. A fosszilis anyagok nagymértékű használatának legismertebb negatív hatása a globális felmelegedés. A fosszilis tüzelőanyagokból égési reakciók révén energia szabadul fel üvegházhatású szén-dioxid keletkezése mellett, amely kimagaslóan felelős a napjainkban tapasztalható éghajlatváltozásért [2]. Ezek az aggodalmak ösztönözték a kimeríthetetlen és megújuló energiaforrások, mint például a napenergia, szélenergia, vízenergia, geotermikus energia és biomassza hasznosítását és a hasznosítás hatékony módszereinek kutatását.

A fosszilis anyagok használatának kedvezőtlen hatásai megújuló szén- és energiaforrások alkalmazásával jelentősen csökkenthetők. Az Európai Unió által kiadott megújuló energiára vonatkozó irányelv szerint 2030-ra a felhasznált energia 32 %-át megújuló energiaforrásokból kell biztosítani. A közlekedési hálózatban használt fosszilis erőforrások megújuló energiatartalmát 14 %-ra növelték [3]. Fontos hogy a fosszilis szénforrásokra támaszkodó petrokémia és vegyipar is egyre inkább megújuló szénforrásokat használjon fel. Gazdaságossági és társadalmi tényezők mellett ezt az is hátráltatja, hogy a meglévő vegyipari technológiák kiváltására alkalmas, zöldkémiai szempontoknak is megfelelő technológiák ma még alig állnak rendelkezésre. A megújuló szénforrások egyike a szén-dioxid, míg a másik a hasznosítható kémiai energiát is raktározó növényi és állati eredetű biomassza. A növényi eredetű biomassza nagy része lignocellulóz. A lignocellulóz a legnagyobb mennyiségben elérhető megújuló szerves anyag, melynek közvetlenül emberi táplálékként vagy állati takarmányként nem hasznosítható része messze elegendő a vegyipar szénforrás szükségletének kielégítésére. Előnye, hogy energiatartalomra vonatkoztatva teljes oxidációja nagyságrendekkel alacsonyabb környezeti CO₂ terhelést jelent, mint a fosszilis szerves anyagok teljes oxidálása. A növény széntartalma a légkörből fotoszintézissel megkötött szén. Ezért a fotoszintézis és az égetés szén-dioxid forgalma együtt a légkör számára nem jelent szén-dioxid

terhelést [4,5]. A kutatás-fejlesztés időszerű és fontos feladata a lignocellulóz vegyipari hasznosításának tudományos és technológiai megalapozása.

A lignocellulózból katalitikus úton nagyobb hozzáadott értékű vegyipari alapanyagok és energiahordozók állíthatók elő. A lignocellulóz szénhidrát-polimerekből, így cellulózból, hemicellulózból, és szubsztituált fenilcsoportokat is tartalmazó polimerből, ligninből áll. A polimerek termokémiai eljárással lebonthatók. A szénhidrátok kémiai- és enzimes/biológiai módszerrel hidrolizálhatók. A hidrolízis elsődleges termékei mono-, di- és oligoszacharidok, amelyek kémiai és/vagy biológiai átalakításával sokféle vegyület, például furánszármazékok, alkoholok, karbonsavak állíthatók elő. A biológiai eredetű nyersanyagokból viszonylag gazdaságos eljárással, számottevő mennyiségben előállítható vegyületeket platformvegyületeknek nevezünk, amelyek további kémiai eljárások előnyös alapanyagai lehetnek. Az élelmiszeripari és mezőgazdasági hulladékokból előállított ún. második generációs platformvegyületek ellentétben a korábban alkalmazott első generációs vegyületekkel emberi fogyasztásra alkalmatlan cukrokból, keményítőből vagy növény olajokból készülnek, így előállításuk nem vezet élelmezési válsághoz. A lignocellulózból savas hidrolízissel akár ipari léptékben levulinsav (LA, 4-oxopentánsav) állítható elő. Az LA a jövő vegyiparának lehetséges alapanyaga [6].

A biomassza anyagok termokémiai, kémiai vagy biokémiai feldolgozása rendszerint oxigéntartalom-csökkenéssel jár. Mégis, a platformvegyületnek használható termék oxigéntartalma még viszonylag magas. Az oxigéntartalom csökkentésével növelhető a molekula energiatartalma, valamint csökkenthető kémiai aktivitása. A kevésbé reaktív intermedierek továbbalakíthatók a kívánt termékekké [7]. Az LA a többi platform molekulához hasonlóan magas oxigéntartalmú vegyület, ezért felhasználás előtt oxigéntartalmát célszerű csökkenteni.

Az LA katalitikus hidrogénezéssel történő átalakítása, hidrokonzverziója homogén, illetve heterogén katalizátorok alkalmazásával egyaránt megvalósítható. Konzekutív katalitikus hidrogénezési és dehidratálódási lépésekben, γ -valerolakton (GVL) köztiterméken keresztül az LA-ból ipari alapanyagok, például polimer komponensként hasznosítható pentán-1,4-diol (1,4-PD), valamint üzemanyagként és oldószerként is használható 2-metil-tetrahidrofurán (2-MTHF), pentánsav-észterek, alkoholok és alkánok állíthatók elő [8]. A kutatás számára kihívást jelent a kívánt termék előállítása nagy hozammal és szelektivitással. Az LA átalakítására, egyelőre laboratóriumi kísérleti méretben, leggyakrabban folyadékfázisú homogén katalitikus eljárást használnak nemesfém-tartalmazó fémorganikus katalizátor és oldószer alkalmazásával [9]. A heterogén katalizátorok közül az oxid- és szénhordozós

nemesfém katalizátorok mutattak figyelemre méltó aktivitást [10,11]. Heterogén katalitikus rendszereknél a katalizátor és a reakcióelegy egyszerűen szétválasztható, lehetővé téve folyamatos reaktorüzem alkalmazását és az LA, illetve származékai ipari méretű átalakítását. A nemesfém katalizátorok használata, tekintettel a nemesfémek magas ára, csökkenti a termelés gazdaságosságát. Ezért egyre nagyobb figyelem irányul az átmenetifém katalizátorok kutatására.

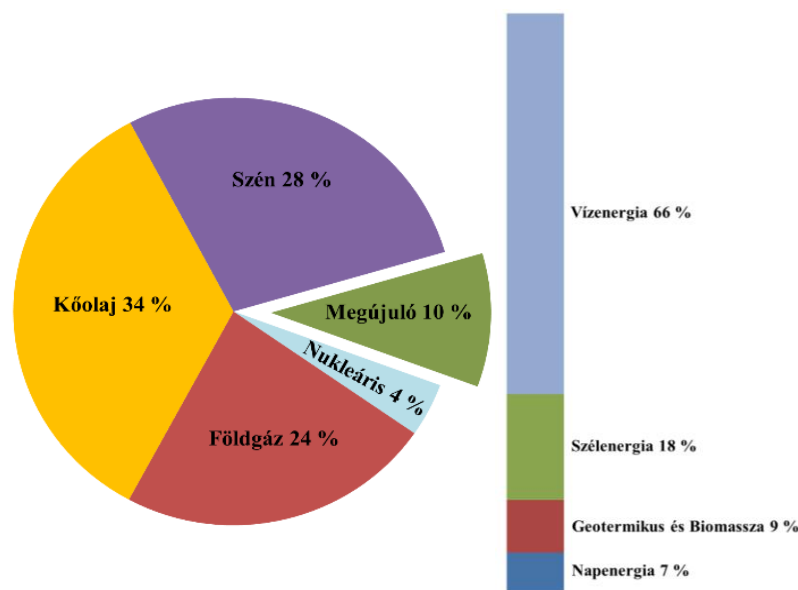
Kutatómunkám során vizsgáltam a levulinsav és származékai heterogén katalitikus hidrodeoxigénezését (HDO reakcióját) értékes vegyületekké, mint pl. GVL, 2-MTHF, pentánsav (PA), annak észterei, alkoholok és alkánok. Hordozós átmenetifém katalizátorokat alkalmaztam. Kutatási célom az volt, hogy a katalitikus mechanizmust jobban megértsem, valamint az, hogy a bifunkciós katalizátorok savassága, fémes tulajdonsága, valamint a levulinsav és származékai átalakításában mutatott katalitikus viselkedése közötti összefüggéseket feltárjam.

3. Irodalmi áttekintés

3.1. Napjaink energiaforrásai

A Föld népességének növekedése, a feltörekvő országok gyors iparosodása, és a fejlett országok növekvő igényei miatt a világ energiaszükséglete folyamatosan nő. Napjainkban az energia-előállítás nagy része fosszilis eredetű energiaforrásokra épül. A fosszilis anyagokra alapozott gazdaság hosszabb távon nem fenntartható, mert az energiaforrások több millió év alatt keletkeztek és jelenlegi fogyasztásuk sebessége nagyságrendekkel meghaladja a természetes keletkezésük sebességét.

Az 1. ábrán látható, hogy 2017-ban a Földön az összes felhasznált energia mintegy 86 %-a fosszilis forrásokból származott. A megújuló erőforrások hányada csupán 10 % volt. A megújuló energiaforrások több mint felét a vízenergia szolgáltatja (66 %). A fennmaradó részt a szélenergia (18 %), a biomassza és geotermikus energia (9 %), valamint a napenergia (6 %) adja. A fosszilis energiaforrások közül a legnagyobb mennyiségben a kőolajat használják (34 %), majd ezt követi a kőszén (28 %) és a földgáz (24 %) [12]. A kőolajból elsődlegesen cseppfolyós motorhajtó anyagokat állítanak elő. Ezen felül a vegyipar fontos nyersanyaga, polimereket, oldószereket, gyógyszeripari- és kozmetikai alapanyagokat készítenek belőle.



1. ábra. Az energiaforrások megoszlása, 2017 (BP Statistical Review of World Energy)

A kőszén és a földgázt nagyrészt tüzelőanyagként és villamos energia előállítására használják [13]. A kőszénből közvetlen szénceppfolyósítási eljárással (DCL = direct coal liquification) vagy közvetett cseppfolyósítással (ICL = indirect coal liquification) szénhidrogéneket állítanak elő. A közvetlen szénceppfolyósítás magasabb hidrogéntartalmú, kisebb molekulatömegű szénhidrogének előállítását jelenti, tipikusan katalitikus hidrogénezéssel. A közvetett módszernél a szenet először szintézisgázzá ($\text{CO} + \text{H}_2$) konvertálják, majd katalitikus eljárással, az ún. Fischer–Tropsch szintézissel, a gázt lényegében szénhidrogén terméké alakítják. A földgáz az egyik legáltalánosabban elterjedt fűtőanyag, üzemanyag és kémiai alapanyag. Szintézisgázzá alakítható és fent említett úton cseppfolyós motorhajtó anyaggá konvertálható.

A fosszilis erőforrások földrajzi eloszlása egyenetlen. A világ kőolaj- és földgázkészletének jelentős része a Közel-Kelet országaiban található, míg a széntartalékok számottevő mennyisége az Egyesült Államok, Kína és Oroszország között oszlik el. A tartalékok egyenlőtlen eloszlása, az importfüggőség növekedése világszerte politikai és gazdasági konfliktusokhoz vezet. A fosszilis erőforrások kimerülőben vannak. A kőolajkészletek kimerülésének időpontját az elmúlt évtizedekben folyamatosan későbbre tolták. Napjainkban a technológiai fejlődésnek, valamint újabb és újabb lelőhelyek felfedezésének köszönhetően egyre távolabbra tolódik a kitermelés tetőzésének időpontja. Ma már szinte képtelenség megbecsülni mikor tetőzhet a világ szénhidrogén termelése. Egyes becslések alapján a Föld olajkészletének több mint fele mára már elfogyott, ezért az olaj árának növekedése várható [14].

A nem megújuló energiaforrások fogyasztása jelentős mértékben szennyezi a környezetet. Az ipari forradalom óta a légkörbe jutó üvegházhatású és egyéb mérgező gázok, mint pl. a CO_2 , CH_4 , N_2O , CO , SO_x , NO_x felelősek a globális felmelegedésért, a szmog és a savas eső kialakulásáért [2]. Az üvegházhatást okozó gázok légköri koncentrációja nagymértékben emelkedett. Kimutatták, hogy 1750 óta, a CO_2 légköri koncentrációja 280 ppm-ről 380–400 ppm-re növekedett, a CH_4 -é 700 ppb-ről 1700–1800 ppb-re, a N_2O -é 270 ppb-ről 320–330 ppb-re. Az ipari forradalmat megelőző több ezer-tízezer évben is voltak koncentrációingadozások, de azok mértéke minimális volt az elmúlt 250–300 évben tapasztalt változáshoz képest. A Földön az átlaghőmérséklet az utóbbi száz évben 0,7–0,8 °C-kal emelkedett. A gleccserek zsugorodnak, a grönlandi és antarktisi jégtakaró olvad, az átlagos tengerszint közel 20 cm-rel emelkedett az elmúlt évszázadban [15]. Ezek a környezeti hatások közvetlenül veszélyeztetik az emberiség fennmaradását.

Annak érdekében, hogy megőrizzük Földünk jelenlegi állapotát, esetleg javítsunk környezetünk minőségén a megújuló erőforrásokat hasznosító technológiák fejlesztése sürgető

kihívást jelent az emberiség számára. A megújuló energiaforrások közül a vízenergia, szélenergia, napenergia és a geotermikus energia kiválóan alkalmazható hő- és villamos energia előállítására, így részlegesen helyettesíthető a szén, a kőolaj és a földgáz. A fosszilis eredetű szénforrások kiváltására a biomassa jelenthet megoldást. A biomassa a Földön nagy mennyiségben képződő megújuló szerves szénforrás, amely alkalmas üzemanyagok és vegyi anyagok előállítására [16].

3.2. A biomassa, mint megújuló energiaforrás

A kőolaj térhódításáig a biomassa volt az elsődleges energiaforrás az emberiség számára. A biomassa felhasználható hő- és villamosenergia előállítására, illetve termikus, biológiai és kémiai úton átalakítható szintézisgázzá, folyékony üzemanyagokká vagy egyéb vegyi anyagokká [17]. A biomassa felhasználásával csökkenthető a CO₂ kibocsátás, mert a növény elégetésekor ugyanannyi CO₂ szabadul fel, mint amennyit a növény a növekedésekor fotoszintézis útján megkötött [18]. Meg kell jegyeznünk azonban, hogy a teljes technológiai folyamatot tekintve a biomassa felhasználás nem feltétlenül CO₂-semleges, de energiataralomra vonatkoztatva általában nagyságrendekkel alacsonyabb CO₂-emisszióval jár, mint a fosszilis energiahordozók felhasználása. A növények termesztéséhez, betakarításához, szállításához, feldolgozásához, a végtermék szállításához, a hulladékok elhelyezéséhez/ártalmatlanításához stb. felhasznált energiát és az abból származó kibocsátásokat is számításba kell vennünk, amikor a technológia ökológiai lábnyomát meghatározzuk.

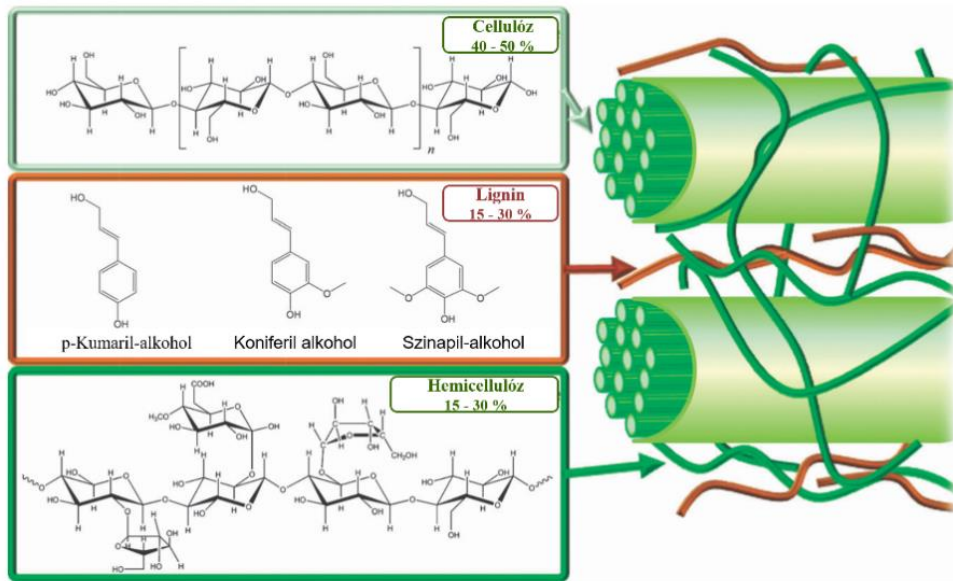
3.2.1. A lignocellulóz típusú biomassa felépítése

A biomassa kifejezés az összes megújuló szerves anyagot jelenti, ami magába foglalja az élő és a már nem élő növényi és állati anyagokat, valamint a mezőgazdasági és élelmiszeripari szerves hulladékot. A növényi eredetű biomassa fő tömegében lignocellulózból, míg az állati melléktermékek szerves anyaga lényegében fehérjéből és zsírokból áll [19]. Egyes becslések szerint a Földön évente 150 milliárd tonna biomassa termelődik. Ennek a mennyiségnek mindössze 3–4 %-át használja fel az emberiség [20]. A fosszilis energiaforrásokkal ellentétben a lignocellulóz viszonylag rövid időn belül újratermelődik, földrajzi eloszlása a széntartalmú geológiai képződményekénél, az ún. macerálókénál egyenletesebb.

A lignocellulóz cellulózból, hemicellulózból és ligninből épül fel, amelyek mennyisége száraz anyagra vonatkoztatva 40–50 %, 15–30 % illetőleg 15–30 % (2. ábra). A növényi anyag a lignocellulózon kívül fehérjét, olajat és szervesetlen anyagokat is tartalmazhat kisebb mennyiségben [21]. A cellulóz a természetben a legelterjedtebb lineáris láncú szénhidrát polimer. A β -D-glükóz molekulák glikozidkötéssel, ami egy sajátos éterkötés, kapcsolódnak egymáshoz és láncná formálódnak. Az összekapcsolt molekulák száma elérheti a tízezret. A cukormolekula láncok H-kötésekkel kapcsolódnak egymáshoz. A cellulóz bontása csak erélyes körülmények között valósítható meg. A cellulóz savval vagy enzimes kezeléssel glükózmolekulákká hidrolizálható. A savas (pl. kénsavas) hidrolízis az enzimes hidrolízishez viszonyítva magasabb hőmérsékleten megy végbe, ezáltal 5-hidroximetil-2-furfural (HMF), és levulinsav (LA) ill. hangyasav is képződik.

A hemicellulóz elágazó láncú poliszacharid, amely pentóz (D-xilóz és L-arabinóz) és hexóz (D-glükóz, D-mannóz, D-galaktóz) szénhidrát-molekulákból épül fel. Összetétele elsősorban a növény eredetétől függ. A hemicellulóz viszonylag kisszámú molekulákból áll, amelyek 50-200 monoszacharid származékot tartalmaznak. A növényi biomasszában a második leggyakoribb biopolimer fajta. A cellulóznál könnyebben hidrolizálható egyszerű cukrokká. Híg kénsavas oldatban a hemicellulóz pentóz és hexóz monomerekké depolimerizálódik, mely a monomerek fermentációval etanollá, vagy további savkatalizált hidrolízissel a pentózok furfuollá [(furan-2-il)metanol], míg a hexózok a cellulózhoz hasonlóan HMF, LA és hangyasav elegyivé alakíthatók [22].

A lignin összetett aromás polimer, metoxilezett fenilpropén alegységekből épül fel. A fenilpropén alegységek éter és szén-szén kötéseken keresztül kapcsolódnak össze. Szerkezete parakumaril-alkohol, szinapil-alkohol és koniferil-alkohol molekulák polimerizációjával és dehidratálásával alakul ki. A lignin a cellulóz és a hemicellulóz molekulák közötti kötőanyag, ami a növények szilárdságát biztosítja [23]. A lignin oxigéntartalmú aromás polimerjeiből fenolgyanta állítható elő, illetve pirolízissel bioolajjá és aromás vegyületekké alakítható. A lignin hasznosításának másik lehetősége, hogy elégetésével hő- vagy villamosenergiát termelünk [24].



2. ábra. A lignocellulóz szerkezete [21].

3.2.2. A biomassza energetikai hasznosítása

A kőolaj használatának kedvezőtlen környezeti hatásai miatt, valamint amiatt, hogy ezeknek az erőforrásoknak a hozzáférhetősége nagymértékben a nemzetközi politikától függ, egyre nagyobb az érdeklődés a biomasszából nyerhető folyékony üzemanyagok előállítására. Nagy kihívást jelent a kutatók és a mérnökök számára a magas hozamok és szelektivitások elérése és a gazdaságosság növelése a biomassza vegyi anyagokká és tüzelőanyagokká alakításakor.

Napjainkban a legelterjedtebben használt folyékony bioüzemanyagok (az úgynevezett első generációs bioüzemanyagok) a biodízel, és a bioetanol, amelyek emberi fogyasztásra, és állati takarmányozásra is felhasználható biomassza forrásokból származnak. A biodízel hosszú szénláncú zsírsavak észtereinek keveréke, amit zsírok vagy olajok (trigliceridek) alkoholos átészterezésével állítanak elő többnyire etanollal bázis- vagy savkatalizátor jelenlétében [25]. Az etanol a biomasszából származó legjelentősebb megújuló vegyipari anyag, amit szőlőcukorból állítanak elő erjesztéssel [26]. A szőlőcukor származhat cukornádból vagy a cellulóznál könnyebben hidrolizálható keményítőtől. Az etanol maga is használható üzemanyagként, vagy üzemanyag-komponensként. Növeli a benzin oktánszámát, javítja égési jellemzőit, ezáltal csökkenti a CO- és NO_x-emissziót. Az SO₂- kibocsátás is csökken, mert a kőolajhoz képest az etanol kéntartalma elhanyagolható [16]. Az etanol biomasszából történő

előállítására az élelmiszerárak emelkedését eredményezte, illetve az alapanyagul szolgáló növények termesztéséhez földterületeket vontak el az élelmezésre szánt növénytermesztéstől, ezáltal súlyos etikai kérdések is felmerülnek. Egy olyan világban, ahol az éhezés egyre nagyobb probléma, az első generációs bioüzemanyagok alkalmazása erősen megkérdőjelezhető. Napjainkban komoly erőfeszítéseket tesznek a bioetanol fenntartható termelésére, az emberi fogyasztásra és takarmányozásra alkalmatlan lignocellulóz típusú biomasszából (második generációs bioüzemanyagok) [27]. Az elmúlt néhány évben a bioüzemanyagok fogyasztása nagymértékben növekedett, mert előállításuk egyszerű és jól ismert technológián alapul, valamint a meglévő benzin- és dízelüzemű gépjárművekben felhasználhatók. A bioüzemanyagoknak azonban számos hátránya van. A benzinnél képest a bioetanol energiataralma kisebb és enyhén maró hatású, ezért inkább csak üzemanyag-adalékként alkalmazzák. A motor meghibásodhat, mert a benzin nem, de a tömény etanol higroszkópos és elegyedik vízzel, a szerves és a vizes fázis elkülönülhet egymástól, ami problémát okoz a motor működésében. A biodízel is enyhén korrozív hatású, valamint magas dermedési pontja miatt csak a kőolaj alapú gázolajhoz keverve használják. Az említett nehézségek miatt új technológiákat fejlesztenek ki, melyekkel nagy energiasűrűségű korszerű bioüzemanyagok állíthatók elő, melyek felhasználhatók a meglévő szénhidrogén alapú közlekedési infrastruktúrában. A korszerű bioüzemanyagok közé tartoznak a lignocellulózból előállított hosszabb szénláncú alkoholok (C4–C6), amelyek energiasűrűsége és polaritása hasonló a benzinnél, és az úgynevezett „zöld” szénhidrogének, amelyek kémiaiag azonosak a jelenleg használt kőolaj alapú szénhidrogénekkel [28]. A hosszabb szénláncú alkoholok akár a második generációs etanol önalkilezésével is előállíthatók bázikus katalizátorok jelenlétében [29,30].

A lignocellulóz folyékony üzemanyaggá átalakítása megvalósítható termikus (elgázosítás, pirolízis), illetve kémiai (enzim- vagy savkatalizált hidrolízis) eljárással. Elgázosításkor a lignocellulózt magas hőmérsékleten (>700 °C) szintézisgázzá (CO és H₂ keverékévé) alakítják, majd Fischer–Tropsch reakcióban folyékony szénhidrogénné konvertálják [31]. A pirolízis során a biomassza termikus bontása (300–800 °C) megy végbe inert atmoszférában. A lignocellulóz oxigéntartalmának közel 80 %-a eltávolítható, ezáltal energiasűrűsége jelentősen növelhető. A gőzfázisú termékek kondenzációjából képződő sötét színű folyadék a pirolízisolaj (bioolaj). A pirolízisolaj több mint 400 féle, magas oxigéntartalmú szerves vegyületet tartalmaz, mint pl. savakat, aldehideket, ketonokat, alkoholokat, észtereket, cukrokat és aromás vegyületeket [32,33]. A képződő vegyületek oxigéntartalma tovább csökkenthető katalitikus hidroxigénező (HDO) reakcióval. A bioolajban nagy mennyiségben jelen levő ecetsav

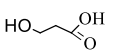
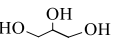
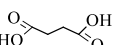
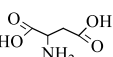
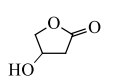
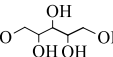
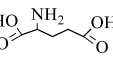
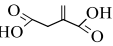
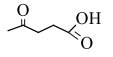
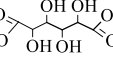
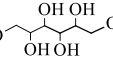
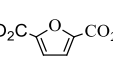
etanollá redukálása is megvalósítható például szilika hordozós Ni és Co katalizátorokon, hidrogénnel [34].

A biomassa hidrolízisekor, a termikus eljárással ellentétben, monoszacharid részek képződnek, amelyek szelektíven üzemanyagokká vagy vegyi anyagokká alakíthatók. A sav-, vagy enzimkatalizált hidrolízis során a poliszacharidokat felépítő monomerek közötti glikozidkötés elhasad. A lignocellulózt felépítő poliszacharidok közül a cellulóz hidrolízise megy végbe a legnehezebben. A lignocellulóz előkezelését (fizikai, kémiai) követően a cellulóz és hemicellulóz enzimkatalizátorokkal viszonylag alacsony hőmérsékleten (40–100 °C), és hosszú reakció idő (2–7 nap) alatt szelektíven öt-, illetve hatszénatomos monoszacharidokká, majd pedig fermentálással etanollá alakítható [35]. A poliszacharidok szerkezetétől és természetétől függően a savkatalizált hidrolízist magasabb hőmérsékleten, általában 100 °C és 300 °C között végzik [36]. A savkatalizált hidrolízis előnye, hogy a biomassa előzetes előkezelése nélkül a poliszacharidok egyszerűbb cukrokra bonthatók viszonylag rövid reakció idő alatt (pl. Biofine eljárás, 30 perc) [37]. A lignocellulóz alapú biomassa hidrolíziséhez a kénsav és a sósav a leggyakrabban használt katalizátor, emellett használnak még hidrogén-fluoridot, foszforsavat, salétromsavat és hangyasavat. Koncentrált, 10–30 m/m%-os savak alkalmazásakor a lignocellulóz hidrolízise alacsonyabb hőmérsékleten is végbemegy, azonban a tömény savak használata korróziós problémákat okozhat a berendezésekben. Híg savak (<5 m/m%) alkalmazása esetén ugyanolyan konverzió eléréséhez magasabb hőmérséklet szükséges, amely a képződött pentózok és hexózok továbbalakulását eredményezheti olyan vegyületekké, mint pl. a furfurol, HMF, LA és hangyasav [38].

3.3. A levulinsav platformmolekula előállítása és átalakítása

A levulinsav (LA, 4-oxopentánsav) öt szénatomból álló magas forráspontú (246 °C), alacsony olvadáspontú (~35 °C), vízben és poláris szerves oldószerekben oldódó szerves sav [39]. Reaktív funkciók csoportjainak (C=O és COOH) köszönhetően az LA könnyen átalakítható hasznosabb termékekké. Egyike annak a 12 darab ún. platformvegyületnek, amit az Egyesült Államok Energiaügyi Minisztériuma (DOE) 2010-ben megjelölt. A DOE által kiválasztott vegyületek viszonylag egyszerű és gazdaságos technológiával állíthatók elő lignocellulózból akár ipari mennyiségben is, és sokféle terméké konvertálhatók. A szóba jöhető közel 300 különböző vegyületből kiválasztott 12 platform vegyületet az 1. táblázatban mutatom be [40].

1. táblázat. Lignocellulózból előállítható platformvegyületek.

Név	Képlet	Összképlet	Molekulatömeg (g/mol)	Olvadáspont (°C)	Forráspont (°C)	Sűrűség (g/ml)
3-hidroxi-propionsav ^a		C ₃ H ₆ O ₃	90,08	< 25	-	-
glicerin ^a		C ₃ H ₈ O ₃	92,09	18	289	1,26
borostyánkő-sav ^a		C ₄ H ₆ O ₄	118,09	186	235	1,56
aszparaginsav ^b		C ₄ H ₇ NO ₄	133,1	270	324	1,7
3-hidroxi-butirolakton ^b		C ₄ H ₆ O ₃	102,09	-	-	-
xilit ^{a,b}		C ₅ H ₁₂ O ₅	152,15	94	216	1,52
glutaminsav ^a		C ₅ H ₉ NO ₄	147,13	199	-	1,46
itakonsav ^a		C ₅ H ₆ O ₄	130,09	163	-	1,63
levulinsav ^b		C ₅ H ₈ O ₃	116,11	35	246	1,144
cukorsav ^b		C ₆ H ₁₀ O ₈	210,14	125	-	-
szorbit ^b		C ₆ H ₁₄ O ₆	182,17	95	296	0,68
furán-2,5-dikarbonsav ^b		C ₆ H ₄ O ₅	156,09	342	420	1,604

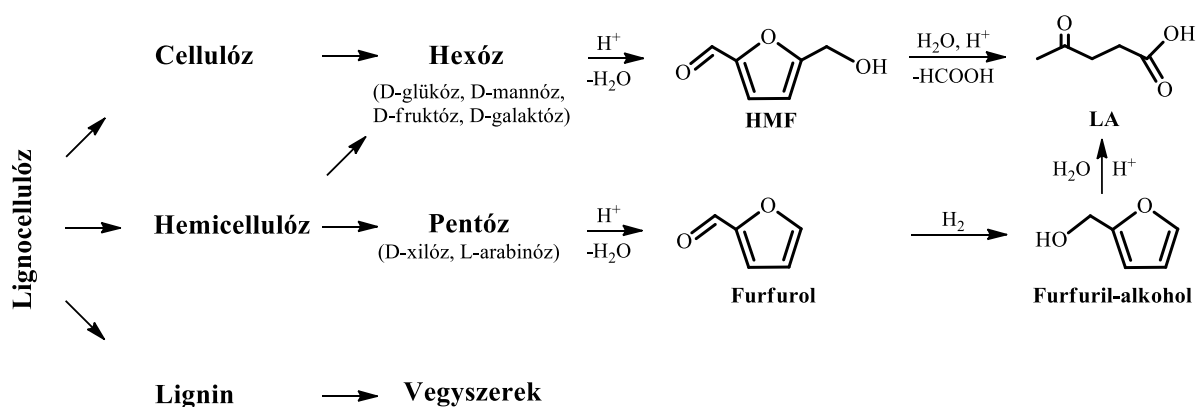
Előállítás módja: ^abiokémiai; ^bkémiai

3.3.1. A levulinsav előállítása lignocellulózból

Az LA előállításáról szóló első feljegyzések már az 1840-es évekre tehetők, amikor is kutatók szacharózt oldottak fel híg kénsavban majd az oldatot melegítették. A képződő polimerektől elválasztott viszkózus szerves anyag a levulinsav volt [41].

Az LA cellulózból és hemicellulózból egyaránt előállítható. Ezek sav hatására hexózzokká és pentózzokká hidrolizálódnak (3. ábra) [42]. A hexózzok savas dehidratálódásakor HMF keletkezik, melynek savkatalizált hidrolízisekor egyenlő molarányban LA és hangyasav képződik [43]. A pentózzok savkatalizált dehidratálódása furfurolt eredményez, amiből hidrogénes redukálással furfural-alkohol állítható elő. A furfural-alkohol levulinsavvá hidrolizálható [44]. A szénhidrátok LA-vá alakítását a közttermékek nemkívánatos polimerizációs reakciói kísérik. A reakcióban fekete, szilárd polimer melléktermék, a humin keletkezik [45]. A képződött polimerek hasznosíthatók, mert elégetésükkel hőt és elektromos áramot lehet előállítani.

Az LA előállításakor képződő HMF közttermék számos polimer és bioüzemanyag alapanyaga. A HMF oxidációjában képződő furán-2,5-dikarbaldehid és furán-2,5-dikarbonsav monomerként használható polimerek gyártásához [46], míg aldolkondenzációt és redukciót követően hosszabb szénláncú folyékony szénhidrogéneket lehet kapni [47].



3. ábra. A levulinsav előállítása cellulózból és hemicellulózból [43,44]

Az elmúlt évtizedekben számos tanulmány született a levulinsav szénhidrát alapú előállításáról. Elsődleges cél a lejátszódó reakciók mechanizmusának megértése volt, valamint vizsgálták miképpen szoríthatók vissza a nem kívánt polimerizációs reakciók. Az alkalmazott katalizátorok és oldószerek, illetve ezek mennyisége és a reakciókörülmények (hőmérséklet, nyomás) megfelelő megválasztásával nagymértékben befolyásolható a termékösszetétel, és az LA kitermelés. A szénhidrátok átalakításában a leggyakrabban használt katalizátorok az ásványi savak (HCl, H₂SO₄), amelyek alkalmazásával viszonylag magas LA hozamot lehet elérni. Fruktóz monomerből 100–200 °C közötti hőmérsékleten az LA hozam 30–70 m/m% közötti érték volt HCl [48,49], illetve H₂SO₄ [48,50] jelenlétében. Glükózból is hasonló hozamot értek el az előbbi savak használatával [48,51,52]. Olyan egyszerű hexóz molekulákból kiindulva, mint például a fruktóz sikeresen meghatározták a HMF kialakulásához vezető dehidratálódási lépés [53], és a nyert termék dehidratálódásának, vagyis az LA képződésének mechanizmusát [45].

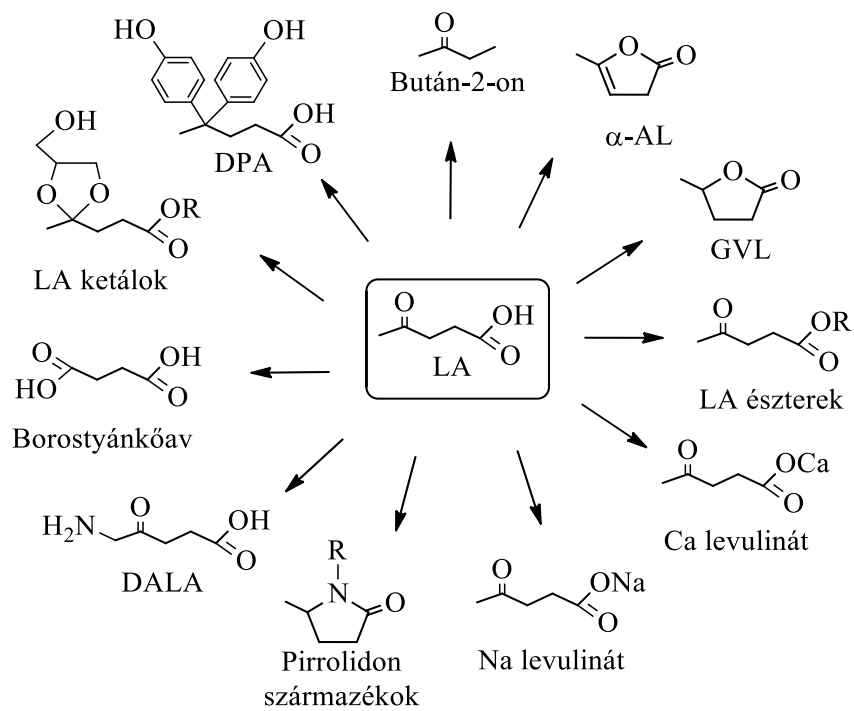
A növényi (pl. cellulóz) és állati (pl. kitin) eredetű szénhidrátok egyaránt levulinsavvá alakíthatók. Cellulóz esetében a szénhidrátpolimer sav hatására glükóz egységekké bomlik, amelyek fruktózzá izomerizálódnak. A fruktózból dehidratálási és hidrolízis lépések eredményeként LA képződik [48,54,55]. Mezőgazdasági melléktermékek, mint például búzaszalma [54,55], nyárfafűrészpor, olajfanyesedék; papírgyártás mellékterméke (papíriszap) [55], illetve energiafűvek (olasznád, cukorcirok) [56,57] egyaránt felhasználhatók LA előállítására. Elkerülhetetlen, hogy a technológiában alkalmazott ásványi sav ne jusson ki a környezetbe [57], ezért egyre több tanulmány foglalkozik környezetbarát heterogén katalizátorok alkalmazásával. Szilárd savas zeolitok (ZSM-5, mordenit) és műgyanták (Amberlyst 70, Nafion SAC 13) hatékonyan katalizálták a szénhidrátok levulinsavvá történő átalakítását [58]. A szilárd katalizátor előnye, hogy a folyadékfázisú termékektől és az oldószertől egyszerűen elválasztható. Nehézségbe ütközik azonban a katalizátor szeparálása a képződött szilárd polimer melléktermékektől. Ez utóbbira mágneses tulajdonságú heterogén katalizátorok alkalmazása jelenthet megoldást [59].

Az LA előállítása már ipari méretekben megvalósult. Egy 2018 szeptemberében megjelent kutatás szerint 2017-ben az előállított levulinsav éves mennyisége 14950 tonna volt. Az előállított LA mennyiségének 61,2 %-a Ázsia csendes-óceáni térségéből származott. Előrejelzések szerint 2025-re az előállított LA éves mennyisége elérheti a 42580 tonnát [60]. A növekedéshez nagymértékben hozzájárul a GF Biochemicals által Caserta-ban (Olaszország) létesített testüzeme, amely évi 10000 tonna LA előállítására képes. Az olaszországi üzemben kizárólag lignocellulózból terveznek levulinsavat gyártani [61].

Az LA előállításának két legfontosabb módja az Avantium YXY technológia és a Biofine-eljárás (DuPont, GF Biochemicals) [62]. A Biofine-eljáráson alapuló tesztüzem először az Egyesült Államokban épült, míg az első ipari méretű üzemet Caserta-ban építették fel [63]. A Biofine-eljárásban, két lépésben, két reaktorban, folyamatos üzemmódban valósul meg a biomassza átalakítása. Az első reaktorba (csőreaktor) folyamatosan táplálják a lignocellulóz és az 1,5–3 m/m%-os H_2SO_4 keverékét, ahol 210–220 °C-on, 25 bar nyomáson és rövid tartózkodási idő (12 másodperc) alatt lejátszódik a szénhidrátok hidrolízise/dehidratációja furfuollá és HMF-é. Az anyagáramot bevezetik egy üstreaktorba, ahol 190–200 °C-on, 14 bar nyomáson és 20 perc tartózkodási idő alatt a HMF levulinsavvá és hangyasavvá hidrolizálódik. Az LA hozama kb. 50 m/m%. A hangyasav és a furfurol hasznos melléktermékek, desztillációval kinyerhetők a termékelegyből [64,65]. A folyadék állapotú levulinsav szűréssel elválasztható a nem kívánt szilárd polimertől. A levulinsavat vizes oldatban nem oldódó észterre alakítják, majd az észtert és az oldatot szétválasztják.

3.3.2. Levulinsav-származékok

Reaktív funkciós csoportjainak (karbonil- és karboxilcsoport), valamint gazdaságos előállíthatóságának köszönhetően a megújuló növényi nyersanyagból előállítható LA számos hasznos vegyület alapanyaga (4. ábra). Az LA oxidációjában során képződő borostyánkősav alkalmazható az élelmiszer- és a gyógyszeriparban egyaránt [66]. Az α -angelika-lakton (α -AL), a difenolsav (DPA), a bután-2-on és a levulinsav ketálok polimergyártás monomerjeiként hasznosíthatók. Az α -AL-ból készített biopolimerek biológiai úton lebonthatóak [67,68]. Az α -AL dimerje HDO katalizátorokkal hosszabb szénláncú (C7–C10) alkánokká alakítható, amely üzemanyagként hasznosítható [69]. A DPA alkalmazható a biszfenol-A adalékanyag megújuló helyettesítőjeként, polikarbonátok előállításánál [70]. A levulinsav kalcium sója Ca pótlására alkalmas tablettá, kapszula vagy injekció formájában [71], míg nátriummal alkotott sója fagyállóként hasznosítható [72]. Reduktív aminálással előállíthatók az LA pirrolidonszármazékai, amelyek a vegyipar és a gyógyszeripar fontos alapanyagai [73]. A δ -amino-levulinsav (DALA) nem mérgező és biológiailag lebomló gyomirtószer, illetve fotodinámiás terápia során alkalmazható fényérzékenyítő szer [74]. A levulinsav alkoholokkal képzett észterei felhasználhatók a kozmetika- és az élelmiszeriparban, valamint üzemanyag adalékként is hasznosíthatók [75].



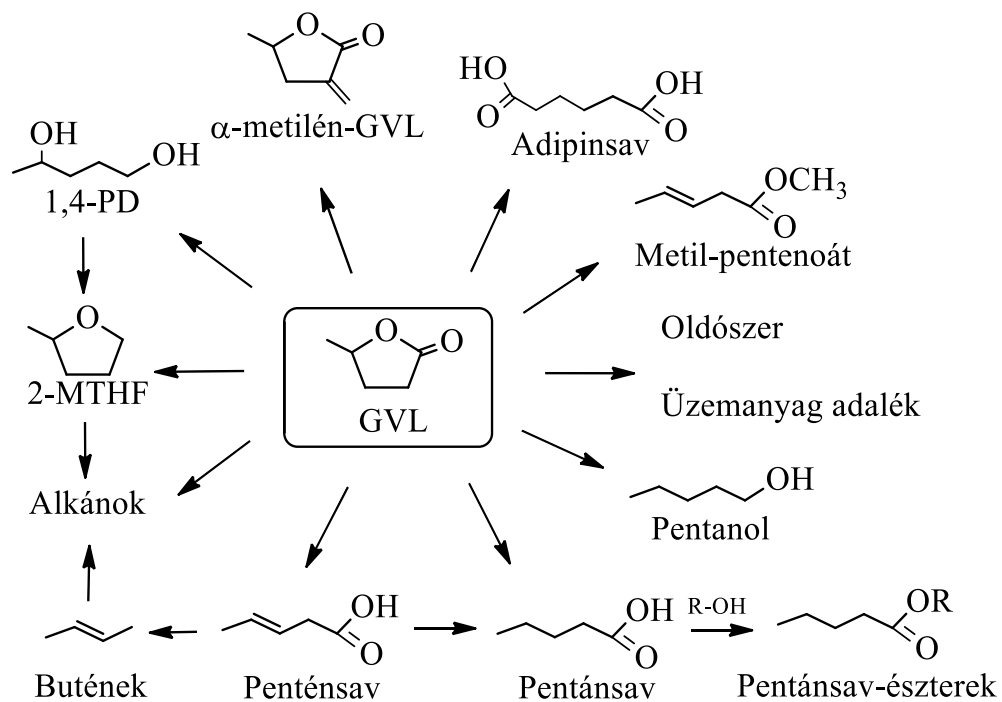
4. ábra. Levulinsav származékok [64-66,68-74].

Az LA redukciójának legfontosabb terméke a GVL, amely számos területen hasznosítható [76].

3.4. A γ -valerolakton tulajdonságai és előállítása szénhidrátokból

A γ -valerolakton (GVL) szintelen, alacsony toxicitású, öt szénatomból álló gyűrűs észter. A természetben is megtalálható, gyümölcsök összetevőjeként. Kiváló kémiai és fizikai tulajdonságának köszönhetően, mint például a stabilitás, alacsony dermedési pont ($-31\text{ }^{\circ}\text{C}$) és gőznyomás, magas lobbanáspont ($96\text{ }^{\circ}\text{C}$) és forráspont ($207\text{ }^{\circ}\text{C}$), megújuló szénforrásként szolgálhat vegyi- és üzemanyagok előállításában. Jellegzetes illata miatt esetleges szivárgása könnyen észlelhető. Üzemi, vagy szállítási balesetnél a környezetbe kerülve nem okoz természeti katasztrófát [77,78].

A GVL felhasználható (5. ábra) környezetbarát oldószerként akár a biomassza átalakításában [79,80], élelmiszer-adalékként, kellemes illatának köszönhetően alapanyagként szolgálhat parfümök gyártásánál [77]. Üzemanyag-adalékként kiváló tulajdonságai és magas energiataralma miatt az etanolnál kedvezőbb hatása van. GVL hozzáadásával csökkenthető a kibocsátott füst és CO mennyisége [81]. Vízzel nem képez azeotrop elegyet ezért az etanolnál olcsóbban vízmentesíthető [77]. A GVL-ből előállítható termékek, úgymint a pentán-1,4-diol (1,4-PD) [82], a metil-pentenoát [83], az α -metilén-GVL [84] és az adipinsav [85] polimer alapanyagként hasznosíthatók. Alkohol (pl. pentanol) adalékanyagokkal a benzin oktánszáma növelhető [86].

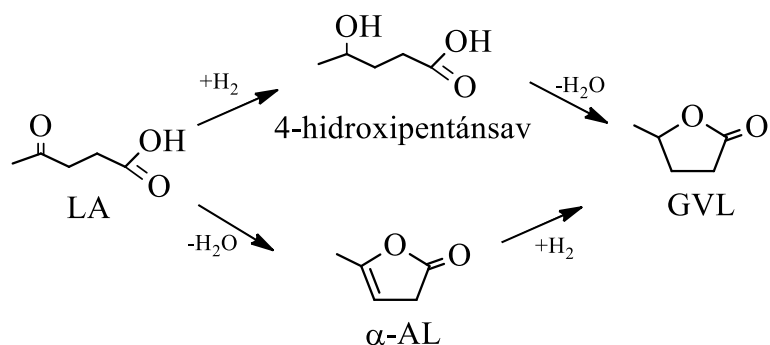


5. ábra. GVL származékok [77,78,80-84].

A GVL előállítható egyszerű szénhidrátokból vagy közvetlenül lignocellulózból LA köztiterméken keresztül. A lignocellulózt felépítő poliszacharidok hidrolízissel egyszerűbb szénhidrátokká alakíthatók, melyek dehidratálásával LA és hangyasav elegye keletkezik, míg végül az LA redukciójával GVL képződik. A levulinsavval ekvimoláris mennyiségben képződő hangyasavnak fontos szerepe lehet a GVL előállításában mivel H₂-donorként szolgálhat az LA redukálásához. Az LA és a hangyasav között lejátszódó hidrogéntranszfer mechanizmusa még nem tisztázott. Az alkalmazott katalizátor hatására a hangyasav CO₂-re és H₂-re bomlik és az így képződött H₂ redukálja az LA-t [87]. Fruktózból kiindulva kénsav jelenlétében, GVL oldószerben és homogén Schvo-katalizátort $\langle\{[2,3,4,5\text{-Ph}_4\text{-(h}^5\text{ - C}_4\text{CO)}]_2\text{H}\}\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})\rangle$ alkalmazva 55 m/m%-os GVL hozamot sikerült elérni [49]. Glükózból Ru(CO)₄I₂ katalizátor és HI jelenlétében 39 m/m%-os GVL hozamot értek el [88]. A kénsav mérgezi a heterogén katalizátort, ezért heterogén katalitikus rendszerekben trifluorecetsavat használtak szénhidrátok hidrolízisére/dehidratálására. Fruktózból Ru/C katalizátoron 180 °C-on, 50 bar N₂ nyomáson 43 m/m% GVL hozamot értek el 16 h alatt. További hangyasav hozzáadásával a GVL hozam 52 m/m%-ra volt növelhető. Molekuláris hidrogén redukálószerrel 94 bar-on 62 m/m%-os GVL hozamot tudtak elérni, míg ugyanilyen körülmények között a glükózból 38 m/m% GVL, szacharózból 52 m/m% GVL és cellulózból 29 m/m% GVL hozamot kaptak [89]. Olasznádból kiindulva közel 17 m/m%-os GVL hozamot értek el Ru/C katalizátor és Nb₂O₇ alkalmazásával, azonban a reakciót két lépésben végezték el. Először sósavval kezelték a nádat, hogy levulinsavat kapjanak, majd semlegesítést és szűrést követően végezték el az LA redukálását [90]. Mivel jelenleg nem áll rendelkezésünkre olyan homogén vagy heterogén katalizátor és katalitikus rendszer a poliszacharidok átalakításához, amely ellenáll ásványi savaknak és nem vált ki polimerizációs reakciókat, célszerűbb a GVL-t levulinsavból előállítani.

3.4.1. A γ -valerolakton előállítása a levulinsav katalitikus hidrokonzverziójával

A GVL előállítható LA-ból vagy LA észterekből konszekutív katalitikus hidrogénezési és dehidratálási reakciókon keresztül. A GVL előállítása az LA katalitikus redukciójával két reakcióút szerint mehet végbe (6. ábra). Az egyik lehetséges reakcióút szerint inert hordozón és enyhe reakciókörülmények között az LA 4-hidroxipentánsavvá hidrogéneződik, amely vízvesztést követően intramolekuláris gyűrűzáródás eredményeként GVL-lé alakul. A másik reakcióút szerint magasabb hőmérsékleten és/vagy savas tulajdonságú hordozón a levulinsav



6. ábra. LA hidrokonzverziója GVL-lé [89,90].

telítetlen gyűrűs észterekké (úgynevezett angelika-laktonokká, AL) dehidratálódik, majd a képződött AL-ek redukciójából képződik a GVL [91,92].

A levulinsav GVL-lé átalakítása homogén és heterogén katalizátorok alkalmazásával egyaránt megvalósítható. Hidrogénforrásként a korábban említett hangyasav mellett különböző alkoholok és molekuláris H₂ úgyszintén használható [93,94]. A molekuláris H₂ a leggyakrabban használt hidrogénforrás a szerves vegyületek redukciójára, mivel feleslege könnyen elválasztható a képződő folyékony termékektől [95].

A levulinsav katalitikus hidrokonzverziója üstreaktorban

Homogén katalizátorok alkalmazásával az LA üstreaktorban szelektíven GVL-lé alakítható. Nemesfém (Ru, Rh, Pd, Ir) komplexek hatékonyak bizonyultak karbonsavszármazékok karbonilcsoportjainak aktiválásában. A homogén katalizátorok aktivitása a hozzáadott ligandumok módosításával szabályozható [9,96–102]. A reakciót általában egy oldószer (pl. víz, metanol, etanol, dioxán, oktán, vagy diklórmétán) jelenlétében végzik. A katalizátortól és az oldószertől függően az eljárás lehet költséges és akár környezetre káros is. A homogén katalízis legfőbb nehézsége a drága katalizátorok visszanyerésének és újbóli felhasználásának megvalósítása, valamint az hogy az eljárást nehéz folyamatossá tenni. További problémát jelenthet, hogy a termék és a katalizátor desztillálással nem különíthető el egymástól, ugyanis a GVL magas forráspontján (207–208 °C) a katalizátor már elbomlik [103].

Az LA heterogén katalitikus előállítása lehetőséget biztosít a GVL ipari méretű előállítására, mivel a szilárd katalizátor egyszerűen elválasztható a folyékony termékektől. Az LA heterogén katalitikus redukálását GVL-lé már az 1930-as években megvalósították üstreaktorokban. PtO₂ katalizátor felhasználásával 44 h alatt, szobahőmérsékleten, 2–3 bar H₂

nyomáson és dietil-éter oldószerben 87 %-os GVL hozamot kaptak [104]. A homogén katalizátorokkal ellentétben, ahol az összes fématom részt vesz a folyamatban, addig a heterogén katalizátoroknál csak a hordozóra felvitt fémrészecskék felületi atomjai aktívak. Oxid- és szénhordozós nemesfém katalizátorok (Ru, Rh, Pt, Pd, Au, Ir) kiemelkedő aktivitást mutattak a GVL előállításában. Az 2. táblázatban az LA redukciója során alkalmazott heterogén katalizátorok használatával kapott eredmények láthatók [105–107]. Szénre felvitt Ir, Rh, Pd, Ru, Pt, Re nemesfémek közül a Ru bizonyult a legaktívabbnak. Számos újrahasznosítás után a katalizátor nem mutatott dezaktiválódást. A Ru katalizátor aktivitása a Ru részecskék nagy diszperzitása miatt volt magas [84]. A hordozóra felvitt fém mennyiségének csökkentésével növelhető a fémrészecskék diszperzitása. Kimutatták, hogy az alkalmazott oldószer nagymértékben befolyásolja a katalizátor aktivitását, mivel a dioxánt metanolra cserélve magasabb GVL hozamot értek el [108,109]. Kísérleti mérésekkel és DFT számításokkal igazolták, hogy például a Ru katalizátor sokkal aktívabb vizes közegben, mint tetrahidrofuránban [10,110].

2. táblázat. Az LA hidrokonzverziója GVL-lé üstreaktorban nemesfém katalizátorokon.

Katalizátor	Oldószer	Hőmérséklet (°C)	Nyomás (bar)	Reakció idő (h)	LA konverzió (m/m%)	GVL hozam (m/m%)	Irodalom
PtO ₂	dietil-éter	25	2-3	44	100	87	[104]
Ru/C	dioxán	150	55	2	80	72	[84]
Rh/C	dioxán	150	55	2	30	29	[84]
Pt/C	dioxán	150	55	2	14	11	[84]
Pd/C	dioxán	150	55	2	30	27	[84]
Re/C	dioxán	150	55	2	8	6	[84]
Ir/C	dioxán	150	55	2	40	38	[84]
Ru/C	dioxán	150	35	4	100	97	[84]
Pd/SiO ₂	H ₂ O	180	90	6	97	96	[105]
Ir/C	H ₂ O	50	20	1	100	99	[106]
Ru/ZrO ₂	H ₂ O	130	24	2	100	100	[107]
Ru/C	dioxán	130	12	2,7	4	0	[108]
Ru/C	dioxán	130	12	2,7	99	96	[10]
Ru/C	metanol	130	12	2,7	93	92	[108],[10]
Ru/C	H ₂ O	130	12	2,7	99	86	[10]
Ru/C	-	25	12	50	100	97	[10]
Ru/SiO ₂	-	25	12	50	2	2	[10]
Ru/Al ₂ O ₃	-	25	12	50	8	6	[10]
Ru/C	H ₂ O	70	5	3	13	13	[91]
Ru/C + Amb. 70	H ₂ O	70	5	3	98	98	[91]

Savas tulajdonságú (H-BETA, H-ZSM-5, Nb₂O₅) hordozó [92], valamint segéd katalizátorok [91] alkalmazásával az LA redukciójából képződő 4-hidroxi-pentánsav (6. ábra) dehidratálódása elősegíthető, ezáltal növelve a képződő GVL hozamát.

A nemesfém katalizátorok kiváló katalitikus aktivitást mutatnak az LA GVL-lé történő redukálásában, azonban a nemesfémek magas ára korlátozza a katalizátorok gyakorlati alkalmazását. A nem nemesfém katalizátorok alkalmazása a GVL ipari szintű előállításában előnyösebb alacsonyabb árak és könnyebb hozzáférhetőségük miatt. Az átmenetifémeket (Ni, Cu, Fe, Co) tartalmazó katalizátorok aktivitása kisebb, ezért általában magasabb hőmérséklet alkalmazására van szükség, azonban a magasabb hőmérséklet a fém részecskék szinterelődéséhez és leoldódásához vezethet [111].

A hordozós Ni katalizátorokat széles körben alkalmazzák az LA hidrogénezésénél (3. táblázat) [112–116]. A korábban említett nemesfémekkel (Ir, Rh, Pd, Ru, Pt, Re) összehasonlítva azonos körülmények között a Ni/C katalizátor mutatta a legkisebb aktivitást [84]. Különböző hordozókra (HZSM-5, ZSM-5, SiO₂, ZrO₂, Ta₂O₅, Al₂O₃, SBA-15, C, WO₃/ZrO₂, TiO₂/ZrO₂) felvitt Cu katalizátorok aktivitását szintén vizsgálták az LA redukálásában. Etanolban a Cu/Al₂O₃ és Cu-WO₃/ZrO₂, míg vízben a Cu/ZrO₂ és Cu-WO₃/ZrO₂ katalizátorok bizonyultak aktívnak [117–120]. Kétfémes Ni-MoO_x, Ni-Cu és Cu-Fe katalizátorok aktivitását egyaránt tanulmányozták az LA hidrogénezésében [121–123]. Kimutatták, hogy MoO_x által módosított Ni/C katalizátor aktivitása lényegesen megnövekedett a második fém hozzáadásával [124]. NiMo/Al₂O₃ katalizátor aktivitását kinetikai modellel vizsgálták és kimutatták, hogy az LA redukciója mellett az LA dekarboxileződése is lejátszódhat magasabb hőmérsékleten (≥ 250 °C), ami a GVL hozam csökkenését eredményezheti [125].

Az átmenetifémeket tartalmazó katalizátorok közül a hordozós Co katalizátorokat csak az elmúlt néhány évben kezdték behatóbban vizsgálni (3. táblázat) [126–128]. A kereskedelmi forgalomban beszerezhető Co₃O₄ redukálásából képződő fémkobalt szintén aktívnak bizonyult az etil-levulinát GVL-lé történő átalakításában [129].

3. táblázat. Az LA hidrokonzverziója GVL-lé üstreaktorban átmenetifém katalizátorokon

Katalizátor	Oldószer	Hőmérséklet (°C)	Nyomás (bar)	Reakció idő (h)	LA konverzió (m/m%)	GVL hozam (m/m%)	Irodalom
Ni/C	dioxán	150	55	2	2	1	[84]
Raney Ni	-	220	48	3	100	94	[112]
Raney Ni	propán-2-ol	100	15	4	99	97	[113]
Ni/Al ₂ O ₃	-	200	50	4	92	92	[114]
Ni/Al ₂ O ₃	propán-2-ol	200	50	4	86	34	[114]
Ni/Al ₂ O ₃	H ₂ O	250	65	2	100	90	[115][116]
Cu/Al ₂ O ₃	etanol	200	50	6	100	93	[117]
Cu- WO ₃ /ZrO ₂	etanol	200	50	6	100	94	[117]
Cu/ZrO ₂	H ₂ O	240	50	6	100	92	[117]
Cu- WO ₃ /ZrO ₂	H ₂ O	200	50	6	100	99	[117]
Cu/ZrO ₂	H ₂ O	200	35	5	100	100	[118]
Cu/Al ₂ O ₃	H ₂ O	200	35	5	100	100	[118]
Cu/Al ₂ O ₃	propán-2-ol	250	70	5	100	65	[116]
Cu/ Hidrotalcit	H ₂ O	200	70	10	100	90	[119][120]
Ni- Cu/Al ₂ O ₃	propán-2-ol	250	65	2	100	90	[115]
Cu-Fe	H ₂ O	200	70	10	99	90	[122]
Cu- Ni/SiO ₂	propán-2-ol	120	40	13	99	96	[123]
Co/TiO ₂ ^a	-	130	30	3	100	72	[126]
Co/La ₂ O ₃	metanol/ H ₂ O	200	35	5	98	76	[127]
Co/ZrO ₂ ^a	dioxán	190	40	2	100	94	[128]
Co ^a	-	130	30	8	100	97	[129]

^a Etil-levulinát

A levulinsav katalitikus hidrokonzverziója folyamatos reaktorokban

Az LA nagyléptékű hidrokonzverzióját előnyösen folyamatos üzemben valósítjuk meg. A reagensanyag és a heterogén katalizátor szétválasztása a folyamatos, átáramlásos csőreaktor alkalmazása mellett nem jelenik meg, mint külön művelet. További előny, hogy a termékelegy szétválasztása is egyszerűbb, mint a szakaszos, kevert üstreaktor alkalmazásakor. Ennek ellenére a szakirodalomban csak kevés olyan munkát találunk, melyben a reakciót állóágyas reaktorban vizsgálták volna.

Állóágyas reaktorokban, kiváló katalitikus aktivitásukra való tekintettel leggyakrabban hordozós nemesfém katalizátorokat alkalmaznak (4. táblázat). Az LA gázfázisú (fp=246 °C) redukciójában a kereskedelmi forgalomban kapható 5 m/m% Ru/C, 5 m/m% Pd/C és

5 m/m% Pt/C katalizátorok közül a Ru/C katalizátor bizonyult a legaktívabbnak. Az LA hidrokonzverziós reakciójában még 50 óra kísérleti idő után is 99 m/m% volt a GVL hozam. Ezzel szemben, Pd és Pt katalizátoron alacsonyabb hozammal keletkezett a GVL [130]. A Pt-tartalmú katalizátor alkalmazásakor nagy hozammal AL köztitermék képződött (6. ábra). A Ru/C katalizátor nagyobb aktivitásához hozzájárult, hogy a Ru részecskék diszperzitása nagyobb volt, mint a Pd-é és a Pt-é [130]. Hidroxiapatit (HAP) hordozón is a Ru-tartalmú katalizátor mutatta a legnagyobb katalitikus aktivitást [131].

A levulinsav vizes oldatából (4. táblázat) Ru/C katalizátoron a kezdeti nagy GVL hozam a kísérleti idő növelésével kis mértékben csökkent, azonban H₂ gázban történő kezeléssel a katalizátor aktivitása részben visszanyerhető [132–135]. Egy másik tanulmányban több mint 50 katalizátor teszteléséből kimutatták, hogy a TiO₂ és ZrO₂ hordozóra felvitt Pt katalizátor a legaktívabb a reakcióban. Csupán kis mértékű katalizátorfáradást tapasztaltak 100 óra kísérleti idő alatt [136].

Az üstreaktorokkal kapott eredményekhez hasonlóan alacsony hőmérsékleten (50 °C), viszonylag magas H₂ nyomáson, inert hordozóra felvitt fémkatalizátor, például a Ru/C, alkalmazása mellett, az LA átalakulása megáll 4-hidroxi-pentánsav köztitermék képződésénél (6. ábra). Savas tulajdonságú segédkatalizátor, például Amberlyst 15 gyanta hozzáadásával, azonos körülmények között a GVL hozam növelhető. A savas centrumok katalizálják a 4-hidroxi-pentánsav dehidratálását GVL-lé [137], vagy más reakcióútra terelik a reakciót.

4. táblázat. Az LA hidrokonzverziója GVL-lé folyamatos reaktorban nemesfém katalizátorokon

Katalizátor	Oldószer	Hőmérséklet (°C)	Nyomás (bar)	Reakció idő (h)	LA konverzió (m/m%)	GVL hozam (m/m%)	Irodalom
Ru/C	dioxán	265	1	-	100	99	[130]
Pd/C	dioxán	265	1	-	100	90	[130]
Pt/C	dioxán	265	1	-	100	30	[130]
Ru/HAP	H ₂ O	275	1	-	92	92	[131]
Pd/HAP	H ₂ O	275	1	-	25	17	[131]
Pt/HAP	H ₂ O	275	1	-	88	69	[131]
Ru/C	H ₂ O	275	1	-	100	55	[132]
Ru/C	dioxán	275	1	-	100	80	[132]
Rh-MoO _x /TiO ₂	H ₂ O	80	60	-	100	80	[135]
Pt/TiO ₂	H ₂ O	200	40	-	100	97	[136]
Ru/C	-	50	50	-	99	5	[137]
Ru/C + Amb. 15	-	50	50	-	92	81	[137]

Átmenetifém-katalizátorok közül a réz-kromit katalitikus aktivitását az LA gázfázisú redukciójában már az 1950-es években ismerték [138]. A 5. táblázatban a Cu-tartalmú katalizátorokon az LA gázfázisú redukciójában kapott eredmények vannak feltüntetve. Megfigyelhető, hogy különböző oxidhordozós Cu katalizátorokat készítettek annak érdekében, hogy nagy diszperzitású és aktivitású katalizátorokat állítsanak elő [131,139–143].

A Ni és Co katalizátorok alkalmazását folyamatos katalitikus rendszerekben kevésbé vizsgálták (5. táblázat). A nemesfém-tartalmú katalizátorokkal ellentétben a HAP hordozós Ni katalizátoron kis GVL hozamot kaptak [131]. Ni/HZSM-5 katalizátor kiváló katalitikus aktivitást mutatott, azonban a kezdeti nagy GVL hozam folyamatosan csökkent a kísérleti idő növelésével [144]. Azonos körülmények között SiO₂, MgO, Al₂O₃, TiO₂, ZnO, és ZrO₂ hordozókon a kezdeti GVL hozam egyedül a Ni/SiO₂ katalizátoron nem változott 25 óra kísérleti idő alatt [145]. A nikkelt tartalmazó SiO₂ és Al₂O₃ hordozós katalizátorok aktívabbnak bizonyultak a Co-tartalmú katalizátorokhoz képest [143].

5. táblázat. Az LA hidrokonzverziója GVL-lé folyamatos reaktorban átmenetifém katalizátorokon

Katalizátor	Oldószer	Hőmérséklet (°C)	Nyomás (bar)	Reakció idő (h)	LA konverzió (m/m%)	GVL hozam (m/m%)	Irodalom
CuO/Cr ₂ O ₃	-	200	1	-	100	100	[138]
Cu/HAP	H ₂ O	275	1	-	32	24	[131]
CuO/Cr ₂ O ₃	H ₂ O	290	1	-	100	75	[139]
Cu/SiO ₂	H ₂ O	290	1	-	100	93	[139]
Cu/SiO ₂	-	250	1	-	73	55	[140]
Cu/Al ₂ O ₃	H ₂ O	265	1	-	98	85	[141]
Cu/SiO ₂	H ₂ O	265	1	-	68	47	[142]
Cu/TiO ₂	H ₂ O	265	1	-	76	56	[142]
Cu/ZrO ₂	H ₂ O	265	1	-	81	66	[142]
Cu/Al ₂ O ₃	-	250	1	-	99	95	[143]
Ni/HAP	H ₂ O	275	1	-	21	14	[131]
Ni/HZSM-5	-	250	1	-	100	92	[144]
Ni/SiO ₂	-	250	1	-	100	87	[145]
Ni/Al ₂ O ₃	H ₂ O	250	1	-	100	84	[143]
Ni/SiO ₂	H ₂ O	250	1	-	100	89	[143]
Co/SiO ₂	H ₂ O	250	1	-	69	40	[143]

3.5. A γ -valerolakton katalitikus átalakítása

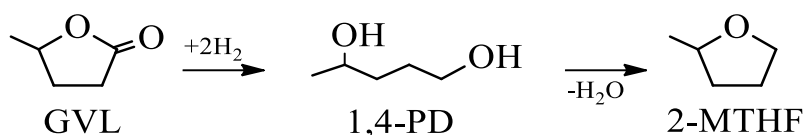
A GVL főbb felhasználási területeit az 5. ábrán mutatom be. Üzemanyagként csak korlátozottan hasznosítható, ugyanis vízdoldható, alacsony az energiasűrűsége és szénhidrogénekkal csak legfeljebb 10 v/v%-nyi mennyiségben elegyíthető [43,77]. Viszont átalakítható C8-C18 alkánokká, amelyek felhasználhatók üzemanyagként belsőégésű motorokban bármilyen átalakítás nélkül. Az egyik lehetséges módszer, hogy a gyűrűt katalitikusan felnyitva a GVL-t penténsavvá alakítják. A penténsavból dekarboxilezéssel butént és CO₂-t állítanak elő. A butének oligomerizálásával savas katalizátorok, például HZSM-5 és/vagy Amberlyst 70 gyanta felhasználásával C8-C12 szénláncú alkánokat állítanak elő (5. ábra) [146,147]. Alkánok előállítására más reakcióúton is elképzelhető. Dumesic és munkatársai [7] a GVL gyűrűnyitásával Pd/Nb₂O₅ katalizátoron penténsavat, majd annak redukálásával penténsavat állítottak elő. A keletkezett penténsav ketonizációjával Ce-Zr katalizátoron nonán-5-onhoz jutottak. A keletkezett keton redukálásával állítottak elő C9 alkánt és alként. Az alkén dimerizálásával C18 szénhidrogéneket lehetett kapni [7].

A GVL átalakításából nyerhető 2-metil-tetrahydrofuran (2-MTHF) és a penténsav-észterek egyaránt kiválóan alkalmazhatók üzemanyag adalékként, illetve üzemanyagként.

3.5.1. A γ -valerolakton hidrokonzverziója 2-metil-tetrahydrofuranáé

A 2-MTHF alacsony olvadáspontú (-136 °C), 80 °C forráspontú, hidrofób, gyűrűs éter. Fizikai és kémiai tulajdonságainak, figyelemre méltó kémiai stabilitásának köszönhetően a tetrahydrofuran és a dietil-éter alternatívájaként használható oldószerként számos szerves reakcióban [148,149]. Roppant gyúlékony folyadék és mivel nem elegyedik vízzel, ezért akár 60 v/v% koncentrációban benzinhoz keverhető. Az Amerikai Egyesült Államok energiaügyi minisztériuma a 2-MTHF-t új bioüzemanyagnak minősítette [8].

A 2-MTHF előállítható a GVL katalitikus hidrokonzverziójával 1,4-PD köztiterméken keresztül. Az 1,4-PD vízkilépéssel járó intramolekuláris gyűrűzáródásával képződik a 2-MTHF (7. ábra). A 2-MTHF igény szerint továbbalakítható alkoholokká és alkánokká [9].



7. ábra. GVL hidrokonzverziója 2-MTHF-é

Üstreaktorban, homogén katalizátorokkal, savas tulajdonságú adalékanyagok alkalmazása mellett nagy hozammal keletkezett a 2-MTHF [9]. Heterogén katalizátorok közül a szénhordozós Ru (Ru/C) katalizátorokon vizsgálták a GVL átalakításának útvonalait. Viszonylag alacsony 2-MTHF hozamot értek el, mivel melléktermékként nagy mennyiségben bután-2-ol és pentán-2-ol keletkezett (6. táblázat) [150,151]. Kétfémes Pt-Mo/HAP katalizátor alkalmazásakor fő termékként 1,4-PD keletkezett [152]. A réztartalmú katalizátorok kiemelkedő aktivitását a GVL átalakításában már az 1930-as évek elején ismerték. A nemesfém tartalmú katalizátoroknál lényegesen olcsóbb Cu-Ba-Cr és Cu-Cr oxid katalizátor hozzáadásával 250 °C-on, 200–300 bar H₂ nyomáson 80 m/m% körüli 1,4-PD hozamot értek el GVL-ből. Magasabb hőmérsékleten az 1,4-PD hozama csökkent, mivel egy alacsony forráspontú (78–80 °C) melléktermék a 2-MTHF keletkezett. Ez volt az első feljegyzés a 2-MTHF-ről, mint melléktermékről [112]. Cu/ZrO₂ katalizátorral 91 m/m%-os 2-MTHF hozamot értek el. Amikor a katalizátor kalcinálását levegő helyett H₂ gázban végezték, azonos nyomáson és reakció idő alatt, alacsonyabb hőmérsékleten a GVL gyűrűnyitásából 1,4-PD keletkezett fő termékként [153]. Kétfémes Ni-Cu/Al₂O₃ katalizátor vizsgálatakor propán-2-ol oldószerben 30 m/m%-os 2-MTHF hozamot kaptak [151].

6. táblázat. A GVL hidrokonzverziója 2-MTHF-é szakaszos reaktorban

Katalizátor	Oldószer	Hőmérséklet (°C)	Nyomás (bar)	Reakció idő (h)	GVL konverzió (m/m%)	2-MTHF hozam (m/m%)	Irodalom
Ru/C	-	190	100	24	99	43	[150]
Ru/C	propán-2-ol	250	40	5	97	15	[151]
Cu/ZrO ₂	etanol	240	60	6	96	91	[153]
Ni-Cu/Al ₂ O ₃	propán-2-ol	250	40	5	44	30	[151]

7. táblázat. A GVL hidrokonzverziója 2-MTHF-é folyamatos reaktorban

Katalizátor	Oldószer	Hőmérséklet (°C)	Nyomás (bar)	Reakció idő (h)	GVL konverzió (m/m%)	2-MTHF hozam (m/m%)	Irodalom
Ru/Grafén	dioxán	265	25	-	100	69	[154]
Rh-MoO _x /SiO ₂	H ₂ O	80	60	-	68	5	[135]

Folyamatos, átáramlásos reaktorban a grafén-oxidra felvitt Ru katalizátoron sikerült megvalósítani a GVL átalakítását 2-MTHF-é (7. táblázat). A katalizátor aktivitása nem változott 100 óra kísérleti idő alatt [154]. Rh–MoO_x/SiO₂ katalizátor alkalmazásával alacsony hőmérsékleten és savas centrumok hiányában a GVL hidrokonzverziójából főtermékként 1,4-PD keletkezett [135]. Hasonló eredményt értek el nemesfémeket nem tartalmazó Cu/ZnO katalizátoron is. A katalizátor aktivitása tíz óra kísérleti idő alatt nem változott [155].

A GVL 2MTHF-é alakításáról csak elenyésző számú dolgot találhatunk a szakirodalomban, legyen szó akár üstreaktorban, akár folyamatos, átáramlásos reaktorban véghezvitt kísérletekről. A GVL molekula nagy kémiai stabilitása és a mellékreakciók lejátszódása jelentős mértékben megnehezíti a reakció hatékony megvalósítását.

A 2-MTHF levulinsavból közvetlenül is előállítható, GVL és 1,4-PD köztitermékeken keresztül (6 és 7. ábra).

Üstreaktorban homogén katalizátor alkalmazásával, különböző ligandumok és NH₄PF₆, valamint savas ionos folyadék adalékanyagok hozzáadásával 92 m/m%-os 2-MTHF hozamot értek el 18 óra alatt teljes LA konverzió mellett. Azonos körülmények között adalékanyagok hozzáadása nélkül a reakció megállítható 1,4-PD köztitermék képződésénél [98,156,157]. Ru/C heterogén katalizátor propán-2-olos oldatában mindössze 30 m/m%-os 2-MTHF hozamot kaptak (8. táblázat) [151]. Pt-Mo/HAP és Pt-Mo/H-Beta kétfémes katalizátorok aktivitását is vizsgálták az LA redukciójában, vizes oldatban. A Pt-Mo/HAP katalizátor felhasználásával magas hozammal 1,4-PD keletkezett [152], míg Pt-Mo/H-Beta katalizátor esetében 2-MTHF volt a főtermék. A magas 2-MTHF hozam a zeolit (H-Beta) hordozó savas tulajdonságának köszönhető, mivel a savas centrumok katalizálják az 1,4-PD dehidratálódását [158]. Pd-Cu/ZrO₂ katalizátor alkalmazásakor teljes LA konverzió mellett 75, 25 és 5 m/m%-os hozammal képződött a GVL, 1,4-PD illetve 2-MTHF. Egyfémes Cu/ZrO₂ katalizátor alkalmazásakor a Cu leoldódott a hordozóról. Amennyiben palládiumot adtak a katalizátorhoz, a képződött Pd-Cu ötvözet ellenállt a savas közegnek [159]. Ni-Cu/Al₂O₃, Ni/Al₂O₃ és Cu/Al₂O₃ katalizátorok használatával teljes LA konverzió esetén viszonylag nagy hozammal képződött a 2-MTHF, illetve a GVL. A reakcióidő növelésével a 2-MTHF hozama is emelkedett [116,151].

8. táblázat. Az LA hidrokonzverziója 2-MTHF-é szakaszos reaktorban

Katalizátor	Oldószer	Hőmérséklet (°C)	Nyomás (bar)	Reakció idő (h)	LA konverzió (m/m%)	2-MTHF hozam (m/m%)	Irodalom
Ru/C	propán-2-ol	250	40	5	100	30	[151]
Pt-Mo/H-Beta	H ₂ O	130	50	24	100	86	[158]
Pd-Cu/ZrO ₂	H ₂ O	200	60	24	100	5	[159]
Ni-Cu/Al ₂ O ₃	propán-2-ol	250	70	5	100	56	[116]
Ni/Al ₂ O ₃	propán-2-ol	250	70	5	100	46	[116]
Cu/Al ₂ O ₃	propán-2-ol	250	70	24	100	75	[116]
Ni-Cu/Al ₂ O ₃	propán-2-ol	250	40	20	100	80	[151]

Folyamatos, átáramlásos reaktorban kétfémes Pd-Re/C katalizátoron 90 m/m%-os 2-MTHF hozamot kaptak teljes LA konverzió mellett (9. táblázat) [70]. Grafén-oxid hordozóra felvitt Ru katalizátor felhasználásával közel 50-50 m/m%-os 2-MTHF és GVL hozamot tudtak elérni. A katalizátor aktivitása nem változott 100 óra kísérleti idő alatt [160]. Az olcsóbb átmenetifém katalizátorok közül a hordozós Cu katalizátorok bizonyultak aktívnak a levulinsav 2-MTHF-é történő átalakításában. 5 m/m% Cu/SiO₂ katalizátoron nagy hozammal a GVL keletkezett. A Cu mennyiségét 80 m/m%-ra növelve, megnövekedett az aktív fémcentrumok száma is, így az LA-ból keletkező GVL továbbalakul, és 2-MTHF keletkezett főtermékként. Melléktermékként pentán-1-ol keletkezett. Annak érdekében, hogy a 2-MTHF szelektivitását megnöveljék a Cu/SiO₂ katalizátorhoz nikkelt adtak. A kapott Ni-Cu/SiO₂ katalizátoron a 2-MTHF hozama 89 m/m%-ra emelkedett, illetve a katalizátor nem mutatott fáradást 300 óra kísérleti idő alatt sem [161].

A GVL hidrogenolízisére általában nagyobb H₂ nyomásra és magasabb hőmérsékletre van szükség, mint az LA hidrokonzverziójára [78]. Termodinamikai számítások kimutatták, hogy a GVL gyűrűnyitása 1,4-PD irányába 250 °C-on erősen endoterm folyamat. Energetikailag kevésbé kedvező, mint a GVL gyűrűnyitása a penténsav irányába, vagy a GVL levulinsavból történő előállítás. Az 1,4-PD dehidratálódása 2-MTHF-é 250 °C-on exoterm folyamat [162].

9. táblázat. Az LA hidrokonzverziója 2-MTHF-é folyamatos reaktorban

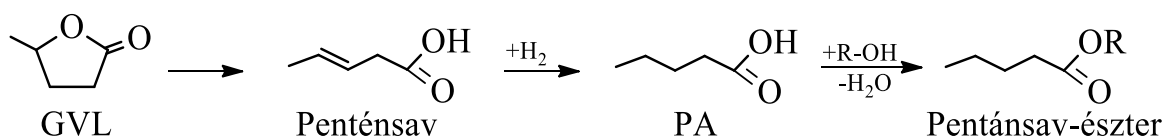
Katalizátor	Oldószer	Hőmérséklet (°C)	Nyomás (bar)	Reakció idő (h)	LA konverzió (m/m%)	2-MTHF hozam (m/m%)	Irodalom
Pd-Re/C	-	200-250	100	-	100	90	[70]
Ru/Grafén	dioxán	265	25	-	100	50	[160]
Cu/SiO ₂	dioxán	265	10	-	100	64	[161]
Ni-Cu/SiO ₂	dioxán	265	10	-	100	89	[161]

Annak érdekében, hogy a kívánt terméket megfelelő hozammal tudjuk előállítani enyhébb reakciókörülmények között, az alkalmazott katalizátor hidrogénező (fémek helyek) és dehidratáló (savas helyek) tulajdonságainak egyensúlyban kell lennie.

3.5.2. A γ -valerolakton átalakítása pentánsavvá

A pentánsavból előállítható pentánsav-észterek alkalmazási lehetőségei széleskörűek. Lehetnek például benzin- és gázolajadalékok, kiváló oldószerek, valamint kellemes illata miatt a kozmetikai iparban és az élelmiszeriparban is felhasználhatók. A rövid szénláncú alkoholokkal (metil, etil, propil) képezett pentánsav-észterek a benzinhoz, míg a hosszabb szénláncú alkoholokkal (butil, pentil) képezettek a gázolajhoz keverhetők. A levulinsav-észterekkel összehasonlítva a pentánsav-észterek polaritása alacsonyabb ezért kevésbé elegyednek vízzel, illetve nagyobb energiasűrűségük nagyobb C/O arányuk miatt [163,164].

A pentánsav (PA) és a pentánsav-észterek fontos LA származékok, előállíthatók GVL-ből, LA-ból és levulinsav-észterekből szelektív katalitikus HDO reakciókon keresztül. A pentánsav GVL-ből történő előállítása a GVL savkatalizált gyűrűnyitásából képződő pentánsav köztiterméken keresztül megy végbe. A pentánsav hidrogénezéséből alakul ki a pentánsav, melynek észterezésével képződnek a pentánsav-észterek (8. ábra). A PA előállítása érdekében az alkalmazott bifunkciós (fém/sav) katalizátor savas és hidrogénezési tulajdonságainak egyensúlyban kell lennie. A fém és a zeolit (sav) arányának megváltoztatása különböző termékek képződéséhez vezet. A zeolit hordozó alacsony fémtartalma a pentánsav köztitermék mennyiségének növekedését eredményezi. Magas fémtartalomnál a GVL gyűrű az 1,4-PD irányába nyílik ki 2-MTHF-t eredményezve (7. ábra) [136,165].



8. ábra. GVL katalitikus hidrokonzverziója PA-vá és észterévé alkohol oldószertben

Üstrektorban bifunkciós Ru/H-Beta zeolit katalizátorral 34 m/m%-os PA hozamot értek el 10 óra alatt, 40 m/m%-os GVL konverzió mellett, 200 °C-on, 40 bar H₂ nyomáson, 2-etilhexánsav oldószerben. Azonos körülmények között, savas centrumokat nem tartalmazó Ru/TiO₂ katalizátor alkalmazásakor nem keletkezett pentánsav és a GVL konverzió mindössze 5 m/m% volt [92]. Savas centrumokat tartalmazó Pt/HZSM-5 zeolit katalizátor alkalmazásakor a GVL gyűrűnyitása elősegíthető, így metanol oldószerben nagy pentánsav-metil-észter hozamot értek el [166]. Szulfonsav (-SO₃H) funkciós csoporttal módosított fémorganikus térhálókat (metal-organic framework, MOF) sikeresen alkalmaztak savas hordozóként bifunkciós katalizátorok készítéséhez. A kapott hordozó savasságának növelésével a GVL gyűrűnyitás hatékonysága is növekedett. A redukcióhoz viszonylag magas fémtartalomra (5 m/m% Pd) és hőmérsékletre (250 °C) volt szükség. A magas hőmérséklet alkalmazása a Pd-részecskék szintereződéséhez vezetett, ami aktivitáscsökkenést okozott [167]. GVL-ből, alkohol hozzáadása nélkül, 5 m/m% Pd-tartalmú, HY-zeolit-hordozós katalizátor felhasználásával, konszekutív reakciókon keresztül, közel 61 m/m%-os pentánsav-pentil-észter hozamot értek el. A GVL gyűrűnyitásából képződő PA redukálásával pentanol lehet kapni. A zeolit savas centrumain a PA egy része a pentanol termékkel észtereződik. Magasabb hőmérsékleten a pentanol tovább redukálható pentánná [168]. A nemesfémtartalmú katalizátoroknál olcsóbb Cu-tartalmú katalizátorok is aktívnak bizonyultak az említett reakciókban. Cu/SiO₂-ZrO₂ katalizátor alkalmazásakor etanol oldószerben 41 m/m%-os hozammal képződött a pentánsav-etil-észter. Az alkohol reaktánsnak/oldószernek egyértelmű hatása van az észter szelektivitására. Pentanolban a pentánsav-pentil-észter hozama elérte a 75 m/m%-ot. A különbség minden bizonnyal az etanol pentanolénál gyengébb nukleofilitásának tulajdonítható [169]. Kimutatták, hogy a hordozón lévő Cu nanorészecskék Lewis-savként viselkednek, és a zeolit Brønsted-sav helyeihez hasonlóan a GVL gyűrűnyításában játszanak szerepet [170]. Egy másik tanulmány szerint a Cu nanorészecskék Lewis-sav tulajdonságú felületi réz-szilikátot képeznek [171].

Folyamatos, átáramlásos katalitikus rendszerekben 90 m/m% PA hozamot értek el GVL-ből Pt/HZSM-5/SiO₂ katalizátoron (10. táblázat). A katalizátor aktivitását 1500 óra kísérleti időn keresztül vizsgálták. A katalizátor szelektivitása nem változott, azonban az aktivitása a felületre lerakódott kokszt miatt csökkent. A katalizátor kezdeti aktivitását 400 °C-on, H₂ és/vagy levegő áramban kezelve helyre tudták állítani [136]. A H-Beta- és HZSM-5-hordozós Pt katalizátorok ugyancsak aktívnak bizonyultak a PA előállításában [20]. A PA hozamát a reaktáns GVL víztartalma is befolyásolja. Vizes oldatból Pd/Nb₂O₅ és Co/HZSM-5 katalizátorok alkalmazásával 90 m/m% feletti PA hozamot értek el [134,172].

10. táblázat. A GVL hidrokonzverziója PA-á folyamatos reaktorban

Katalizátor	Oldószer	Hőmérséklet (°C)	Nyomás (bar)	Reakció idő (h)	GVL konverzió (m/m%)	PA hozam (m/m%)	Irodalom
Pt/HZSM-5	-	250	10	-	100	90	[136]
Pt/H-Beta	-	225	15	-	60	60	[20]
Pt/HZSM-5	-	225	15	-	46	40	[20]
Pd/Nb ₂ O ₅	H ₂ O	325	35	-	98	92	[134]
Co/HZSM-5	H ₂ O	280	35	-	100	93	[172]

A Co/HZSM-5 katalizátor aktivitása a kísérleti idő függvényében kis mértékben csökkent. A katalizátort kalcinálással és hidrogénes redukálással regenerálni lehetett. Ez arra mutat, hogy a fáradást a katalizátor kokszolódása okozza és nem a fém leoldódása vagy szintereződése [172].

A PA és észterei közvetlenül levulinsavból is előállíthatók GVL köztiterméken keresztül (6.-8. ábra). Üstreaktorban Ru/HZSM-5 katalizátor hozzáadásával közel 50–50 m/m%-os hozammal képződött a GVL és a PA (11. táblázat). Ez volt az első példa a PA előállítására közvetlenül levulinsavból ilyen körülmények között [92]. A katalizátor fejlesztésével a PA hozam növelhető volt [173]. Hasonlóan magas PA és GVL hozamot értek el Pd/AlMCM-41 katalizátor alkalmazásával [174]. Pt/HZSM-5 katalizátoron oldószer alkalmazása nélkül közel 80 m/m%-os PA hozamot kaptak. Azonos körülmények között teljes LA konverzió mellett HZSM-5 zeolit hordozós Ru, Ir és Rh katalizátorok alkalmazásakor kisebb PA hozam mellett, nagy mennyiségben GVL keletkezett (11. táblázat) [166]. Az LA hidrokonzverzióját Pt/SiO₂ és savas HZSM-5 zeolit szilárd keverékével is vizsgálták, azonban a Pt/HZSM-5 katalizátoron kapott hozamnál kisebb PA hozamot kaptak. Az alacsony PA hozamot azzal magyarázták, hogy a GVL gyűrűnyitását katalizáló Brønsted-sav és a penténsav redukcióját végző hidrogénező fémes (Pt⁰) aktív helyek távolabb vannak egymástól, mint a Pt/HZSM-5 katalizátorban. A felhalmozódott penténsav polimerizációjából képződő termékek a katalizátor dezaktiválódását eredményezték [166]. Az impregnálással készített Co/H-ZSM-5 katalizátor kiváló aktivitást mutatott a LA átalakításában etanol oldószerben. A használt katalizátor ismételt alkalmazásakor más termékelegy keletkezett, ami arra utal, hogy a használt katalizátorban mások az aktív alakulatok, mint a friss katalizátorban. A változást a fém leoldódásával és a felületi fém szintereződésével magyarázták. Ezzel szemben, a zeolit szerkezetébe beágyazott Co katalizátor (Co,H-ZSM-5) aktivitása többszöri megismételt használat során sem mutatott számottevő aktivitás változást [172].

11. táblázat. Az LA hidrokonzverziója PA-á üstreaktorban

Katalizátor	Oldószer	Hőmérséklet (°C)	Nyomás (bar)	Reakció idő (h)	LA konverzió (m/m%)	PA hozam (m/m%)	Irodalom
Ru/HZSM-5	dioxán	200	40	4	100	46	[92]
Ru/HZSM-5	dioxán	200	40	10	100	91	[173]
Pd/AlMCM-41	oktán	270	40	10	100	45	[174]
Pt/HZSM-5	-	200	8	1	100	78	[166]
Ru/HZSM-5	-	200	8	1	100	30	[166]
Ir/HZSM-5	-	200	8	1	100	29	[166]
Rh/HZSM-5	-	200	8	1	100	17	[166]
Co/HZSM-5	etanol	240	30	3	100	23	[172]

Folyamatos, átáramlásos reaktorban a Co,H-ZSM-5 katalizátoron a PA és a pentánsav-etil-észter együttes hozama elérte a 90 %-ot. Időben az együttes hozam lassan csökkent, de regenerálással a kezdeti aktivitást helyre lehetett állítani [172]. Hasonlóan kobalt tartalmú katalizátorokhoz a használt Ni/H-ZSM-5 katalizátor felületén is nagy mennyiségű kokszt lerakódását tapasztalták, ami a katalizátor aktivitásának csökkenését okozta [175]. A kokszt képződését a zeolit erős savasságának tulajdonították, ezért kálium hozzáadásával csökkentették a savasságot. A kevésbé savas Ni- katalizátor lassabban fáradt. A katalizátor körülbelül 100 óránként történő regenerálásával a katalizátort 500 órán át tudták használni [175].

3.6. Az irodalmi áttekintés összefoglalása

Amint az irodalmi áttekintésből kitűnik, a levulinsav és származékai katalitikus hidrokonzverziójának közege víz vagy szerves oldószer, például metanol, etanol, bután-1-ol, bután-2-ol vagy 1,4-dioxán. Alkoholok jelenlétében a HDO reakció során keletkező termékek szelektivitása alacsony, mivel melléktermékként az alkoholok levulinsavval alkotott észterei is képződnek. Az LA szekunder alkoholok jelenlétében katalitikus transzfer hidrogénezéssel is GVL-é alakulhat. Ilyenkor az alkohol nem csak oldószer, hanem hidrogén forrás is. Oldószer alkalmazás előtt meg kell fontolni az oldószer katalitikus aktivitásra gyakorolt hatását, és szerepét a termékelegy további feldolgozásánál. Azok a reakciók, amelyek oldószer jelenléte nélkül valósíthatók meg zöldkémiai szempontból kedvezőbbek, mint az oldószerben végzett reakciók, mivel a termékelegy egyszerűbben feldolgozható.

Az LA és származékainak átalakítását értéknövelt termékeké széleskörű tudományos és gyakorlati érdeklődés kíséri, amit a hidrokonzverziós reakciókban alkalmazott heterogén katalizátorok sokfélesége is tükröz. Az oxid- és szénhordozós nemes- és átmenetifém katalizátorok aktivitását meghatározó tényezők között fontos a fém diszperzitása, valamint a hordozó savas centrumainak jellege és mennyisége. A képződő termékek változatossága és az intermedierek reaktivitása olyan katalizátorok előállítását igényli, melyekkel a kívánt terméket nagy hozammal és szelektivitással lehet előállítani lényeges katalizátor fáradás nélkül. További elvárásunk, hogy a reakció környezetre káros oldószerek jelenléte nélkül, előnyösen folyamatos eljárással, viszonylag enyhe körülmények között legyen megvalósítható. Az átmenetifém tartalmú katalizátorok alkalmazása előnyösebb a költséges nemesfém katalizátorok alkalmazásánál. Kevesen vizsgálták a hordozós kobalt katalizátorokat a biomassza eredetű platform vegyületek HDO reakciójában, holott jól ismert, hogy a Fisher-Tropsch szintézisben és hidrogénezési reakciókban alkalmazásuk elterjedt. Kutatómunkám során ennek a kevésbé vizsgált reakció rendszernek a megismerésére törekedtem.

4. Célok

A lignocellulózból akár ipari léptékben előállítható levulinsav (LA). Az LA platformvegyület, ami a jövő vegyiparának egyik fontos alapanyaga lehet. Az LA viszonylag magas oxigéntartalma katalitikus hidroxidoxigénező (HDO) eljárással csökkenthető. Az oxigéntartalom csökkentésével nagyobb kalorikus értékű és értéknövelt termékeket kapunk. Az LA platformvegyület szélesebb körű hasznosítását aktív és szelektív HDO katalizátorok alkalmazásán alapuló katalitikus eljárások elterjedése nagymértékben elősegítheti. A katalitikus HDO eljárás sikeres fejlesztése csak a katalitikus mechanizmus mélyrehatóbb megértésén alapulhat.

Munkám célja eljárás megalapozása az LA oxigéntartalmának csökkentésére heterogén katalizátorokon lejátszódó LA hidrokonzverzió mechanizmusának megismerésével. Vizsgálataim hidrogénező (fém) és dehidratáló (savas) tulajdonságú, oxidhordozós átmenetifém (Co, Ni) katalizátorokon lejátszódó folyamatok vizsgálatára szorítkoztak. Mindazonáltal, törekedtem arra, hogy a szerzett ismeretek alapján minél inkább általánosítható, azaz nemcsak a vizsgált katalizátor rendszerekre érvényes következtetésekre tudjak jutni. A levulinsav katalitikus hidrokonzverziójával számos termék állítható elő. Arra kerestem a választ, hogy a katalizátor szerkezete és összetétele, valamint a reakciókörülmények miként befolyásolják a katalitikus aktivitást és szelektivitást, milyen lehetőségeink vannak a termékösszetétel tudatos befolyásolására és meghatározására.

Az LA γ -valerolaktonná (GVL-lé) alakítása széles körben tanulmányozott reakció. Nem ismert azonban, hogy milyen aktivált felületi képződményeken keresztül játszódik le a reakció. A levulinsav és a katalizátor kölcsönhatásának infravörös spektroszkópiai vizsgálatával erre a kérdésre kerestem a választ.

A GVL további átalakuláson mehet keresztül, ha a katalizátoron le tud játszódni a GVL gyűrűnyitása. A termékképződés szempontjából lényeges, hogy a laktongyűrű hol nyílik fel. Meg kívántam ismerni a gyűrűnyitás folyamatát befolyásoló tényezőket. Előre bocsátom, hogy a laktongyűrű rendszerint valamelyik (-C-O-) kötésnél nyílik. A GVL hidrokonzverzió elsődleges terméke ilyenkor vagy penténsav/pentásav, vagy pentán-1,4-diol (1,4-PD). Kérdés, hogy mely katalitikus tulajdonság és reakciókörülmény határozza meg, hogy a GVL konzverziója mely irányban történik?

Munkatársaimmal operando infravörös spektroszkópai vizsgálatokat és elméleti számításokat végeztünk annak tisztázására, hogy a gyűrű felnyílása milyen felületi képződményekben és elemi lépéseken keresztül játszódhat le.

A reakció főterméke általában nem 1,4-PD, mert az viszonylag könnyen dehidratálódik. A dehidratálódás termékei lehetnek C5 alkoholok és szénhidrogének, valamint 2-metil-tetrahidrofurán (2-MTHF). Céljaim között annak a katalitikus mechanizmusnak a feltárása is szerepelt, mely a 1,4-PD intermedier dehidratálási folyamatait irányítja. Kérdés az is, hogy miként járul hozzá a 2-MTHF hidrokonverziója a C5 alkoholok és szénhidrogének képződéséhez.

A nyilvánvalóan összetett reakcióháló kibogozása igazi kihívás, de még ennél is nagyobb feladat azoknak ez eljárás jellemzőknek a meghatározása, melyek alkalmazása mellett egyik vagy másik reakciótermék nagy hozammal állítható elő.

5. Kísérleti rész

5.1. Felhasznált anyagok és gázok

Az alkalmazott katalizátorok előállításához, illetve a kísérletekhez az alábbi anyagokat, vegyszereket és gázokat használtam:

Anyagok és vegyszerek:

SiO ₂ (I)	CAB-O-SIL M-5 (200 m ² /g), Cabot Corporation
SiO ₂ (II)	CAB-O-SIL EH-5 (385 m ² /g), Cabot Corporation
γ-Al ₂ O ₃	Ketjen CK-300, Akzo-Chemie (170 m ² /g)
H-Beta zeolit (Si/Al=12,5)	Valfor Cp, PQ Corporation (582 m ² /g)
Co(NO ₃) ₂ *6H ₂ O	Sigma Aldrich
Ni(CH ₃ CO ₂) ₂ *4H ₂ O	Aldrich
Levulinsav	Aldrich, 98 %
γ-valerolakton	Sigma Aldrich, 98 %
Pentán-1,4-diol	Sigma Aldrich, 99 %
2-metil-tetrahidrofurán	Sigma Aldrich, 99 %

Gázok:

He	Messer, 99,999%
H ₂	Messer, 99,998%
N ₂	Messer, 99,995 %
O ₂	Messer, 99.999%
10% H ₂ /N ₂	Messer, H ₂ 99,995 %, N ₂ 99,995 %

5.2. Alkalmazott katalizátorok és előállításuk

5.2.1. SiO₂(I)-hordozós Co katalizátorok előállítása

Különböző Co-tartalmú szilícium-dioxid-hordozós (CAB-O-SIL M-5; SiO₂(I); fajlagos felület: 179 m²/g) katalizátorokat készítettem a hordozó kobalt-nitrát (Co(NO₃)₂*6H₂O) vizes oldatával végzett nedves impregnálásával. Az impregnálás előtt a hordozót 10 °C/perc felfűtési sebességgel 500 °C-on 3 órán át hőkezelttem. A hőkezelt mintát melegen (>100 °C) exikatorba helyeztem és miután szobahőmérsékletre hűlt, megkezdtem az impregnálást. 2,469 g, 4,448 g és 7,408 g Co(NO₃)₂*6H₂O feloldottam 60 ml desztillált vízben, majd 10 g kiizzított hordozóra öntöttem. A szuszpenziót szobahőmérsékleten mágneses keverővel két órán át keverttem, majd vízfürdőn bepároltam. Éjszakára 120 °C-on szárítószekrényben tovább szárítottam. A Co-komplex megbontása céljából a szárított mintát 10 °C/perc felfűtési sebességgel 500 °C-ra fűtött kemencében 3 órán át, levegőn izzítottam. A kalcinált mintákat katalitikus vizsgálat előtt a mikroreaktorban *in situ* redukáltam, H₂-ben, 450 °C-on 2 órán át. A redukált katalizátorokat 4,6Co/SiO₂(I), 8,1Co/SiO₂(I) és 13,3Co/SiO₂(I) névvel jelöltem, ahol 4,6, 8,1 és 13,3 a minták fém Co tartalma m/m%-ban.

5.2.2. SiO₂(II)-hordozós Co katalizátor előállítása

A nagyobb fajlagos felületű szilícium-dioxid-hordozós (CAB-O-SIL EH-5; SiO₂(II); fajlagos felület: 385 m²/g) Co katalizátort szintén nedves impregnálással készítettem. A katalizátor előállítása megegyezett a Co/SiO₂(I) gyártása során alkalmazott módszerrel. A redukált katalizátort 8,0Co/SiO₂(II) névvel jelöltem.

5.2.3. γ-Al₂O₃-hordozós Co katalizátor előállítása

Az alumínium-oxid-hordozós (Ketjen CK-300; γ-Al₂O₃) Co katalizátort az SiO₂ hordozós katalizátorok készítése során alkalmazott módszerrel állítottam elő. A redukált katalizátort 7,7Co/Al₂O₃ névvel jelöltem.

5.2.4. H-Beta hordozós Co katalizátor előállítása

A H-Beta zeolit hordozós (Valfor Cp; Si/Al = 12,5) Co katalizátor esetében a fém bevitele szilárdfázisú ioncserével történt. 10,8 g H-Beta zeolitot és 4,447 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -t achát mozsárban fél órán át homogenizáltam. A kapott szilárd keveréket 10 °C/perc felfűtési sebességgel 500 °C-on, 30 ml/perc O_2 áramban, 2 órán át kalcináltam. A kalcinált mintát katalitikus vizsgálat előtt a mikroreaktorban *in situ* redukáltam H_2 -ben, 450 °C-on, 2 órán át. A redukált katalizátort 7,2Co/H-Beta névvel jelöltem.

5.2.5. $\text{SiO}_2(\text{II})$ -hordozós Ni katalizátor előállítása

A szilícium-dioxid-hordozós (CAB-O-SIL EH-5; $\text{SiO}_2(\text{II})$); fajlagos felület: 385 m^2/g) Ni katalizátort a Co/ SiO_2 katalizátorok készítése során alkalmazott módszerrel állítottam elő nikkel-acetát ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) katalizátor prekursor alkalmazásával. A redukált katalizátort 6,6Ni/ $\text{SiO}_2(\text{II})$ névvel jelöltem.

5.3. Vizsgálati módszerek

Az alkalmazott katalizátorok összetételét, szerkezetét, kémiai-fizikai tulajdonságát, savas centrumainak minőségét és mennyiségét az alábbi módszerekkel jellemeztem.

5.3.1. Atomabszorpciós (AAS) spektrofotometria

A katalizátorok Al, Na, Co és Ni tartalmát atomabszorpciós spektroszkópiával (AAS) határoztam meg Varian SpectrAA – 20 típusú készülékkel, HF és HCl oldatban végzett feltárását követően.

5.3.2. Röntgendiffrakciós (XRD) vizsgálatok

A hordozó, valamint a hordozón kialakuló aktív fém és fém-oxid fázisok azonosítására röntgendiffrakciós vizsgálatokat végeztem. A röntgen pordiffraktogramokat Philips 1810/1870 típusú diffraktométeren mértem grafittal monokromatizált $\text{CuK}_{\alpha 1+\alpha 2}$ sugárzás mellett (40 kV, 35 mA, $\lambda(\text{átlag})=1,541862 \text{ \AA}$). Az adatgyűjtést $2\theta = 0,02^\circ$ lépésközönként 0,5 másodperc számlálási idővel, $20\text{--}65^\circ$ -ig (Ni/SiO₂(II)), valamint $20\text{--}70^\circ$ -ig (Co/SiO₂, Co/Al₂O₃, Co/H-Beta) végeztem. A fém-oxid és a fémrészecskék méretét a Scherrer egyenlet és a teljes profil illesztési módszer alapján határoztam meg.

In situ röntgendiffrakciós méréseket végeztem a redukált fémrészecskék méretének meghatározása érdekében HT1200 Anton Paar magas hőmérsékletű mintakamrával. A mintákat 50 ml/perc H₂ áramban szobahőmérsékletre 10 °C/perc sebességgel 450 °C-ig fűtöttem. Egy óra H₂ áramban végzett kezelés után a mintákat szobahőmérsékletre hűtöttem, majd felvettem a röntgendiffraktogramokat.

5.3.3. Hőmérséklet-programozott redukció hidrogénben (H₂-TPR)

A hordozós átmeneti fém-oxidok redukálhatóságát H₂-TPR módszerrel jellemeztem. A redukciót egy átáramlásos, 6 mm átmérőjű, U-alakú kvarc csőreaktorban végeztem. Megközelítőleg 100 mg mintát 30 ml/perc O₂ áramban szobahőmérsékletre 10 °C/perc sebességgel 500 °C-ig fűtöttem, majd egy órán át kezeltem. 500 °C-on N₂ gázra váltottam, 15 percet öblítettem, majd szobahőmérsékletre hűtöttem, azt követően 10 percen át N₂ áramban

öblítettem. Az előkezelt katalizátort 30 ml/perc 10 % H₂/N₂ gázeleggyel érintkeztettem és 10 °C/perc felfűtési sebességgel 800 °C-ra fűtöttem. A redukció során keletkező vizet folyékony nitrogénnel hűtött csapdában kifagyasztottam. A H₂ felvétel sebességét hővezetőképességi detektorral (TCD) határoztam meg.

A redukcióban fogyott hidrogén mennyiségét a H₂-TPR görbe alatti területből számítottam ki, ismert mennyiségű CuO redukálásával meghatározott kalibrációs érték segítségével. A hidrogénfogyásból a redukció mértékére következtettem.

5.3.4. Hidrogén-kemisorpció és hőmérséklet-programozott deszorpció (H₂-TPD) mérések

A méréseket ugyanabban a készülékben végeztem, mint amit H₂-TPR esetében is használtam. Bartholomew és munkatársai [176,177] szerint hordozós kobalt katalizátorokon a hidrogén kemisorpció aktivált adszorpció, ezért a H₂ kemisorpciót 100 °C-on kell vizsgálni. A katalizátor prekursorokat *in situ* 450 °C-on 1 órán át redukáltam 20 ml/perc H₂-áramban, majd N₂-vel 1 órán át ezen a hőmérsékleten öblítettem és 100 °C-ra hűtöttem. A redukált katalizátorokat 30 ml/perc 10 % H₂/N₂ gázeleggyel érintkeztettem, egy órán keresztül. A mintákat 50 °C-ra hűtöttem és fél órás N₂-áramban végzett öblítéssel eltávolítottam a fizisorbeált H₂-t. Ezt követően a mintákat 10 °C/perc felfűtési sebességgel 400 °C-ra fűtöttem és 1 órán át ezen a hőmérsékleten tartottam. Ebben a lépésben az erősen kötött (kemisorbeált) H₂ deszorbeálódik, a jel hővezetőképességi detektorral érzékelhető. A 100°C-on kemisorbeált H₂ mennyiségét a H₂-TPD görbék alatti területből számítottam ki, a H₂-TPR méréseknél ismertetett módon.

A fém részecskék diszperzitását (D) az alábbi összefüggésből számítottam:

$$D = (\text{kemisorbeált H}_2 * 2 (\mu\text{mol/g}_{\text{kat.}})) / (\text{a katalizátor fémtartalma } (\mu\text{mol/g}_{\text{kat.}}) * \text{redukció foka } (\%))$$

A 450 °C-on végzett redukció mértékét H₂-TPR-el határoztam meg. A fém részecskék átlagos átmérőjét (d) gömb alakú geometriát feltételezve az alábbi összefüggés szerint számoltam ki:

$$d = 6,59 * s/D, \text{ ahol } s \text{ a felületi sűrűség, ami } 14,6 \text{ Co atom/nm}^2 \text{ és } 15,4 \text{ Ni atom/nm}^2.$$

5.3.5. Nitrogén adszorpció (BET)

A minták fajlagos felületét az N₂ adszorpció izotermáiból számítottam ki Brunauer-Emmet-Teller (BET) módszer alkalmazásával. Az adszorpció

izotermákat -196 °C-on, a cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén mértem Thermo Scientific Surfer automatizált gázadszorpciós készülékkel. A mérés előtt a mintákat nagy vákuumban ($\sim 10^{-6}$ mbar) 250 °C-on, 2 órán át evakuáltam.

5.3.6. Fourier transzformációs infravörös spektroszkópia (FT-IR)

A katalizátorok felszínén létrejövő felületi alakulatok azonosítását, valamint a Brønsted- és Lewis-sav centrumok erősségét és megkülönböztetését Fourier transzformációs infravörös spektroszkópiái (FT-IR) vizsgálattal végeztem transzmissziós üzemmódban Nicolet Impact 400 típusú spektrométerrel. A mintákból présseléssel készített pelleteket (~ 5 mg/cm²) a mintatartóba tettem, ezt követően a mintatartót egy fűthető mérőcellába helyeztem. A spektrumokat szobahőmérsékleten, átlagosan 100 szkenneléssel vettem fel 2 cm⁻¹ felbontásban, majd 5 mg/cm² vastagságra normalizáltam. A különbségspektrumokat úgy hoztam létre, hogy az adszorbeált minta spektrumából kivontam a minta adszorpció előtti spektrumát.

5.3.7. Diffúz reflektancia infravörös spektroszkópiái (DRIFT) vizsgálatok

A katalizátor felületén a GVL átalakításakor kialakult felületi alakulatokat DRIFT spektroszkópiái módszerrel tanulmányoztam. A vizsgálatokhoz DRIFT spektroszkópiái reaktorcellával (Spectra-Tech, Inc.) felszerelt Nicolet 5PC spektrométert használtam. A cella mintatartójába (átmérő: 5 mm, magasság: 4 mm) körülbelül 20 mg porított mintát töltöttem. A katalizátorokat a mérések előtt H₂ áramban, 450°C-on, 1 órán át *in situ* redukáltam. A GVL-t szobahőmérsékletű telítőn átbuborékolgatott He vagy H₂ gázzal jutattam a reaktorba. A telített gáz 430 ppm GVL-t tartalmazott. A nyomás alatt végzett kísérletek esetében az össznyomást hátsó nyomásszabályzóval állítottam be. A spektrumokat 35 és 250 °C közötti hőmérséklettartományban vettem föl. A spektrumokat az azonos körülmények között felvett spektrumok különbségeként kaptam.

5.3.8. Katalitikus mérések folyamatos, átáramlásos csőreaktorban

A katalitikus méréseket állóágas, folyamatos, átáramlásos, 12 mm belső átmérőjű, rozsdamentes csőreaktorban végeztem. A folyadék halmazállapotú reaktánsokat (LA, GVL, 1,4-PD, 2-MTHF) Gilson-típusú (Model 302) folyadékpumpa segítségével adagoltam a

reaktorba. A reakciók hidrokonzervációjában alkalmazott H₂-t (50 ml/perc) Aalborg-típusú tömegáramlás szabályzón keresztül juttattam a csőreaktorba. A szükséges nyomást hátsó nyomákszabályzóval állítottam be.

A reaktorba 0,315-0,63 mm szemcseátmérőjű katalizátort helyeztem, két kvarcágy közé. Az alkalmazott katalizátorok mennyisége megegyezett az egy óra alatt betáplált 1 ml reakció tömegével, vagyis LA esetében 1,13 g, míg GVL esetében 1,05 g, 1,4-PD esetében 0,99 g és 2-MTHF esetében 0,86 g. Így biztosítottam az 1 (g_{katalizátor}/g_{reaktáns}) h téridőt. A katalizátorokat 450 °C-on 2 órán át, 100 ml/perc H₂ áramban redukáltam, majd a reaktort a reakció hőmérsékletére hűtöttem. A katalitikus méréseknél H₂/reaktáns mólarányt minden esetben 12-re állítottam be. A katalitikus kísérleteket 200 és 300 °C közötti reakció-hőmérsékleten, illetve 1 és 30 bar közötti össznyomáson végeztem. A téridő függvényében végzett kísérleteknél a téridőt 0,1 és 1,0 (g_{katalizátor}/g_{reaktáns}) h értékek között változtattam.

A reaktorból távozó termékelegyet előbb vizes hűtőn, majd az illékonyabb vegyületek kondenzációja érdekében acetonszárazjeges (- 78 °C) csapdán vezettem át. Az anyagmennyiséget kielégítőnek találtam, ugyanis a betáplált reakciók és képződő termékek tömege közötti eltérés átlagosan mindössze 5 %-nak adódott. A termékelegyet GC-MS (Shimadzu QP2010 SE) készülékkel, 30 m hosszúságú ZB-WAX Plus (0,32 mm belső átmérő, 0,25 µm filmvastagság) kapilláris oszlop alkalmazásával határoztam meg. A termékelegyet 250 °C-ra fűtött injektorba injektáltam, split módban (a split arány 200). A He vivőgáz sebessége az oszlopon 1,04 ml/perc volt. Az oszloptér hőmérséklete az első 5 percen 35 °C volt, majd 10 °C/perc felfűtési sebességgel 240 °C-ig emeltük és 10 percig tartottuk.

A reakciók konverzióját és a termékek hozamát az alábbi képletekkel számoltam ki:

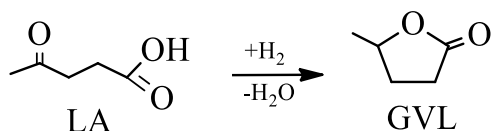
$$\text{Konverzió (\%)} = [1 - \text{át nem alakult reakció (mol)}] * 100$$

$$\text{Hozam (\%)} = [\text{Termék mennyisége (mol)} / \text{Betáplált reakció mennyisége (mol)}] * 100$$

6. Eredmények és értékelésük

6.1. A levulinsav katalitikus hidrokonzverziója

A levulinsav (LA) heterogén katalitikus hidrokonzverzióját (9. ábra) oxidhordozós átmenetifém Co és Ni katalizátorokon végeztem.



9. ábra. LA hidrokonzverziója

Hordozóként kereskedelmi forgalomban kapható, inert SiO₂-t, Lewis-savas γ -Al₂O₃-t, valamint Brönsted- és Lewis-sav helyeket tartalmazó H-Beta zeolitot alkalmaztam. Szénhordozós katalizátorokat nem készítettem, bár jól működnek vizes közegben, regenerálásuk azonban körülményes [136].

A reakcióban vizsgált katalizátorokat a 12. táblázatban tüntettem fel.

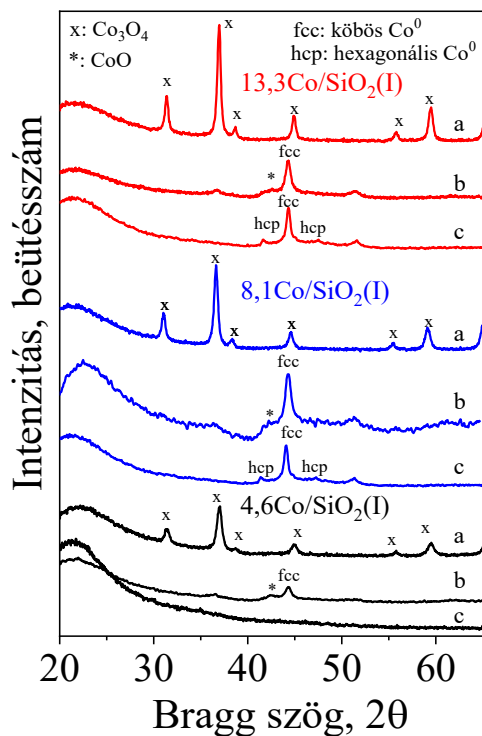
12. táblázat. Vizsgált katalizátorok

Jelölés	Prekurzor	Hordozó (Márkanév, fajlagos felület)
4,6Co/SiO ₂ (I)	Co(NO ₃) ₂ *6H ₂ O	SiO ₂ (Cabosil M5; 200 m ² /g)
8,1Co/SiO ₂ (I)	Co(NO ₃) ₂ *6H ₂ O	SiO ₂ (Cabosil M5; 200 m ² /g)
13,3Co/SiO ₂ (I)	Co(NO ₃) ₂ *6H ₂ O	SiO ₂ (Cabosil M5; 200 m ² /g)
8,0Co/SiO ₂ (II)	Co(NO ₃) ₂ *6H ₂ O	SiO ₂ (Cabosil EH5; 385 m ² /g)
7,7Co/Al ₂ O ₃	Co(NO ₃) ₂ *6H ₂ O	γ -Al ₂ O ₃ (Ketjen CK300; 170 m ² /g)
7,2Co/H-Beta	Co(NO ₃) ₂ *6H ₂ O	H-Beta (Valfor Cp; Si/Al = 12,5; 582 m ² /g)
6,6Ni/SiO ₂ (II)	Ni(CH ₃ COO) ₂ *4H ₂ O	SiO ₂ (Cabosil EH5; 385 m ² /g)

6.1.1. A katalizátorok jellemzése

A katalizátorok szerkezeti jellemzői

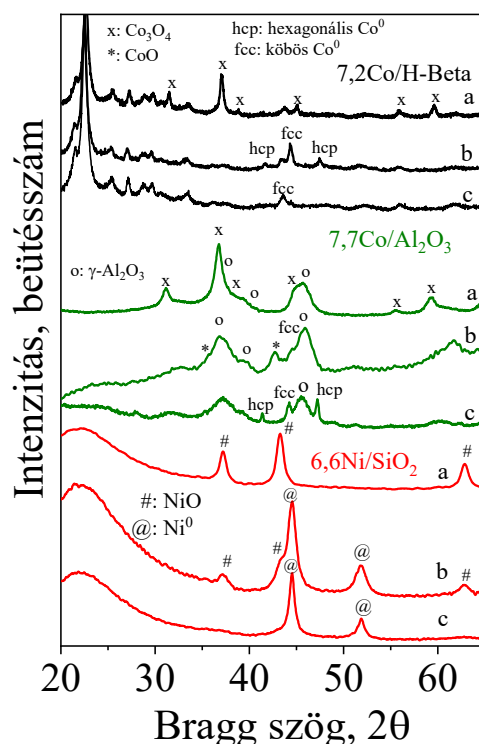
A különböző mennyiségű kobaltot tartalmazó, alacsonyabb fajlagos felületű $\text{SiO}_2(\text{I})$ -hordozós (4,6, 8,1 és 13,3 m/m%) katalizátorok röntgendiffraktogramjai (XRD) a 10. ábrán láthatók. A kalcinált mintákban kristályos Co_3O_4 fázist azonosítottam (10. ábra, a diffraktogramok). A $2\theta = 36,9^\circ$ reflexiókból határoztam meg a Co_3O_4 részecskék átlagos méretét a Scherrer egyenlet segítségével [178]. A legkisebb mennyiségű kobaltot tartalmazó 4,6Co/SiO₂(I) katalizátoron a Co_3O_4 részecskék átlagos mérete 25 nm. A 8,1Co/SiO₂(I) katalizátor felületén lévő Co_3O_4 részecskék átlagos mérete 35 nm. A fémtartalom növelésével nő a Co_3O_4 szemcsék mérete. A 13,3Co/SiO₂(I) katalizátoron a Co_3O_4 részecskék átlagos mérete már 42 nm. A redukált katalizátorokon a $2\theta = 44,2$ és $51,5^\circ$ reflexiók alapján, köbös kristályszerkezetű (face-centered cubic; fcc) fém Co_n^0 fázis azonosítható (10. ábra, b diffraktogramok). A redukált 4,6Co/SiO₂(I) katalizátoron lévő Co_n^0 részecskék átlagos mérete 25 nm, ami valamivel kisebb, mint a H₂-TPD-ből meghatározott 37 nm szemcseméret (13. táblázat). A 8,1Co/SiO₂(I) katalizátor Co_n^0 részecskéinek átlagos mérete 27 nm, míg a H₂-TPD-ből meghatározott szemcseméret 38 nm. A legnagyobb méretű Co_n^0 szemcsék a 13,3Co/SiO₂(I) katalizátoron találhatók, melyeknek átlagos mérete 42 nm és a H₂-TPD-ből meghatározott szemcseméret 64 nm. A 450 °C-on redukált katalizátorok diffraktogramjain (10. ábra b diffraktogramok) a $2\theta = 42,4^\circ$ -nál lévő CoO fázisból származó széles vonalak azt mutatják, hogy a katalizátorok nem redukálódtak teljes mértékben. A használt katalizátorok diffraktogramjain megjelenő hexagonális (hexagonally close-packed; hcp) Co_n^0 -ra utaló gyenge reflexiók azt mutatják, hogy a katalitikus reakció során a fém kobalt kristályszerkezete részben átalakul. A katalitikus mérések során a Co_n^0 részecskék mérete gyakorlatilag nem változik (pl. a 8,1Co/SiO₂(I) katalizátor esetében a szemcseméret 30 nm). Ugyanakkor a legalacsonyabb Co tartalmú, használt katalizátoron nem láthatók a fém Co vonalai (10. ábra, 4,6Co/SiO₂(I), c spektrum). Az AAS eredmények azt mutatják, hogy az LA reakció közben leoldotta a kobalt 15 %-át. A megmaradt fém Co_n^0 részecskék XRD-vel nem detektálhatók, azaz 5 nm-nél kisebb méretűek.



10. ábra. A 4,6Co/SiO₂(I), 8,1Co/SiO₂(I) és 13,3Co/SiO₂(I) katalizátorok röntgendiffraktogramjai: (a) 500 °C-on levegőben végzett kalcinálás után, (b) röntgen cellában, 450 °C-os *in situ* redukálást követően, (c) katalitikus reakció után (LA hidrokonzverzió, 200 °C, 30 bar, 1,0 (g_{kat.}/g_{LA})h téridő, 20 h kísérleti idő). A diffraktogramokat szobahőmérsékleten vettem föl.

A 11. ábrán a nagyobb fajlagos felületű SiO₂(II)-hordozós Ni katalizátor, a H-Beta zeolit-, és a γ -Al₂O₃-hordozós Co katalizátorok röntgendiffraktogramjai láthatók.

A 7,2Co/H-Beta és 7,7Co/Al₂O₃ katalizátorok diffraktogramjain jól látható, hogy kalcinálás után a Co_3O_4 fázisra jellemző reflexiók jelennek meg. A 450 °C-os redukálás után fém Co_n^0 és CoO vonalai láthatók. A 7,2Co/H-Beta és 7,7Co/Al₂O₃ katalizátorokon a Co_3O_4 részecskék átlagos mérete 35 és 13 nm, míg fém Co_n^0 szemcsék mérete 23 és 37 nm volt. A redukált 7,7Co/Al₂O₃ katalizátoron intenzívebb CoO vonalak figyelhetők meg, melyek még a használt katalizátoron is láthatók, ami arra utal, hogy ezen a hordozón a redukció mértéke kisebb, mint a szilícium-dioxid-hordozós katalizátorokon. A használt katalizátorokon minden esetben megfigyelhető, hogy a katalitikus mérés során fcc Co_n^0 szerkezet részben hcp-vé alakul.



11. ábra. A 6,6Ni/SiO₂(II), 7,2Co/H-Beta és 7,7Co/Al₂O₃ katalizátorok röntgendiffraktogramjai: (a) 500 °C-on levegőben végzett kalcinálás után, (b) röntgen cellában 450 °C-os *in situ* redukálást követően, (c) katalitikus reakció után (200 °C, 30 bar, 1,0 (g_{kat}/g_{LA}) h téridő, 20 h kísérleti idő). A diffraktogramokat szobahőmérsékleten vettem föl.

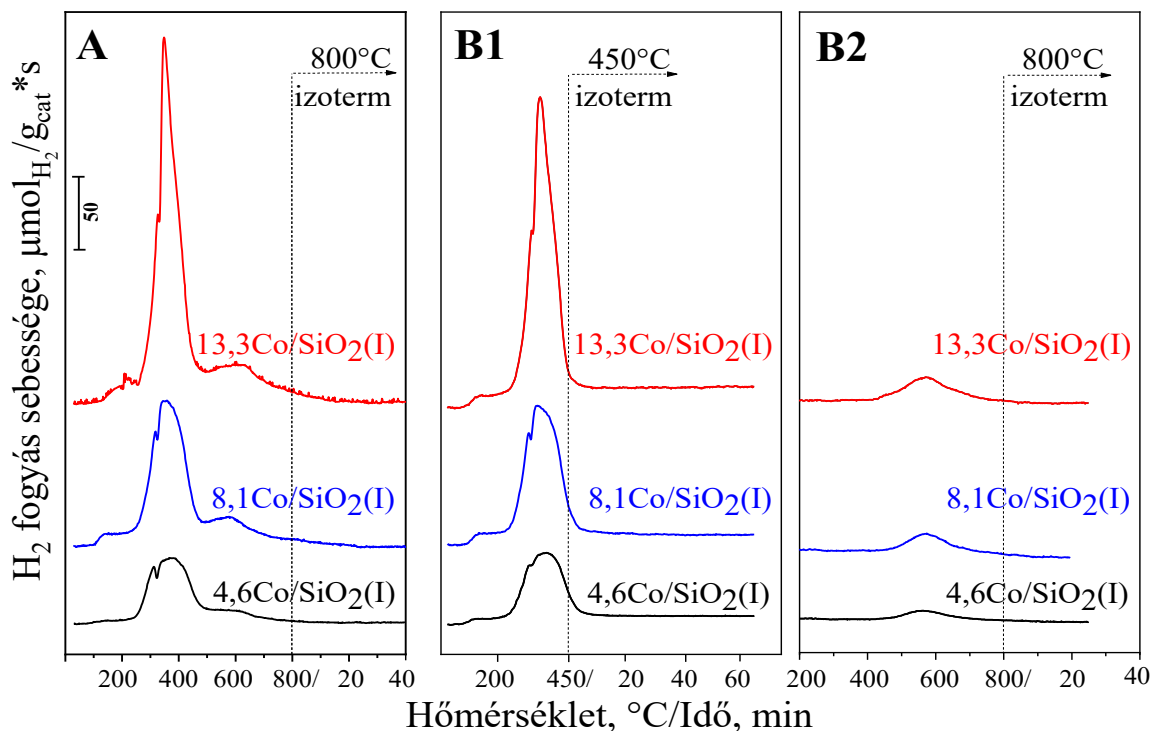
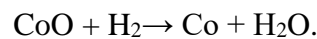
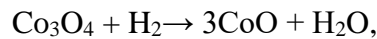
A kalcinált 6,6Ni/SiO₂(II) katalizátor diffraktogramján a NiO-ra jellemző vonalak láthatók ($2\theta = 37,1; 43,3$ és $62,9^\circ$). A NiO átlagos szemcsemérete 17 nm. A redukált katalizátor diffraktogramján a $2\theta = 44,5$ és $51,9^\circ$ megjelenő vonalak fém Ni_n⁰ jelenlétére utalnak. A fém Ni_n⁰ átlagos szemcsemérete 11 nm, ami nagyobb a H₂-TPD-ből meghatározott 6 nm szemcseméreténél (13. táblázat). A redukált katalizátor felületén maradt NiO alakulatok azt mutatják, hogy a röntgen cellában végzett 450 °C-os *in situ* redukció során a redukció nem teljes, mert nagy diszperzitású nikkell-oxid fázis maradt a felületen. A használt katalizátoron már csak a fém nikkelle jellemző diffrakciós vonalak láthatók.

A 8,0Co/SiO₂(II) katalizátor felületén a Co₃O₄ szemcsemérete 34 nm, míg a fém Co_n⁰ szemcsék mérete 25 nm volt, ami megegyezett a kisebb fajlagos felületű SiO₂-hordozón kialakult Co-oxid és fémes állapotú Co_n⁰ szemcsék méretével. Megállapítható, hogy az SiO₂ fajlagos felülete nem befolyásolja a hordozó felületén kialakuló oxid- és fém részecskék méretét. A jobb áttekinthetőség érdekében a 8,0Co/SiO₂(II) katalizátor diffraktogramját nem tüntettem fel a 11. ábrán.

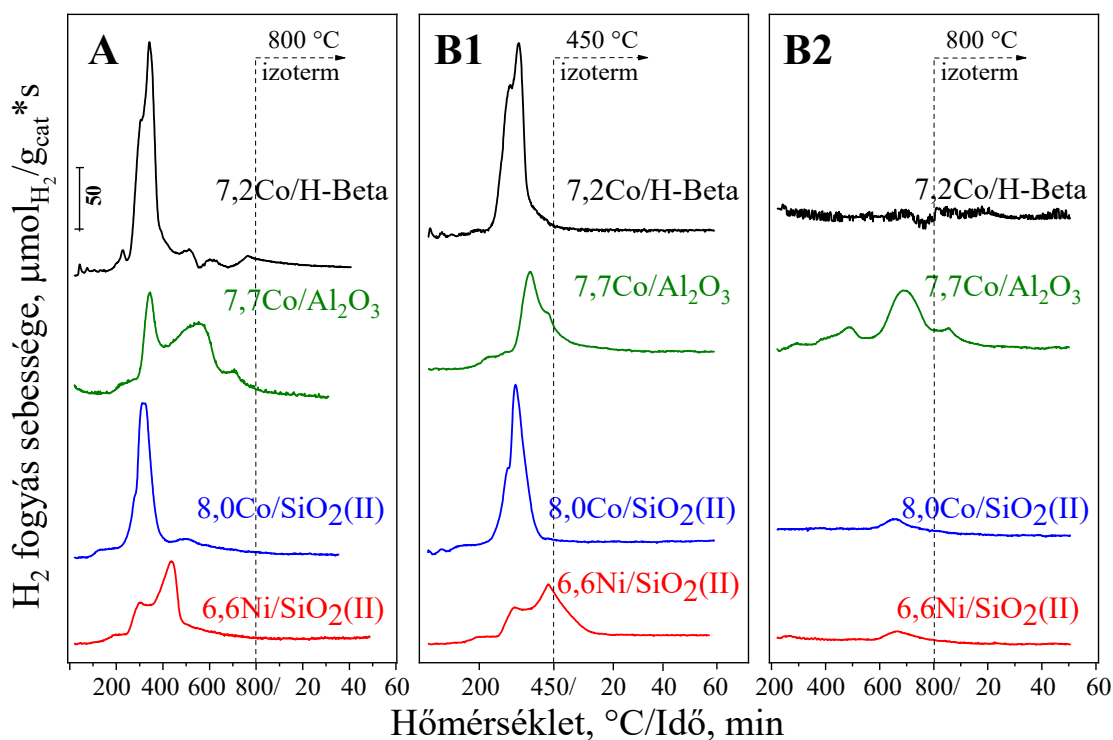
A katalizátorok redukálhatósága

A katalizátorok redukálhatóságát hidrogénnel végzett hőmérséklet-programozott redukcióval (H₂-TPR) vizsgáltam. A Co és a Ni tartalmú katalizátorok alacsony (300-500 °C) és magas hőmérsékletű (450-800 °C) tartományban megjelenő redukációs csúcsai között átfedés figyelhető meg (12. A ábra és 13. A ábra). A γ -Al₂O₃-hordozós Co katalizátor redukciója szélesebb hőmérséklet-tartományban játszódik le a Co-oxid és a hordozó között kialakult erősebb kölcsönhatás miatt (13. A ábra).

A teljes redukció elérése érdekében a katalizátorokat hidrogén áramban 10 °C/perc felfűtési sebességgel 800 °C-ig fűtöttem (12. és 13. A ábra). A fogyott H₂ mennyiségéből meghatároztam a redukció mértékét. A Co tartalmú katalizátorokon a Co₃O₄ redukciója két lépésben megy végbe [179]:



12. ábra. A 4,6Co/SiO₂(I), 8,1Co/SiO₂(I) és 13,3Co/SiO₂(I) katalizátorok H₂-TPR görbéi. A mintákat 30 ml/perc O₂ áramban, 500 °C-on, egy órán át előkezelttem, 40 °C-ra hűtöttem, N₂ áramban öblítettem, majd 10 % H₂/N₂ áramban, 10 °C/perc felfűtési sebességgel 800 °C-ig fűtöttem és 1 órán át ezen a hőmérsékleten tartottam (A). A mérést ugyanúgy elvégeztem 450 °C-on (B1), majd visszahűtöttem és a hőmérsékletet újból megemeltem 800 °C-ig (B2).



13. ábra. A 6,6Ni/SiO₂(II), 8,0Co/SiO₂(II), 7,2Co/H-Beta és 7,7Co/Al₂O₃ katalizátorok H₂-TPR görbéi. A mintákat 30 ml/perc O₂ áramban, 500 °C-on, egy órán át előkezelttem, 40 °C-ra hűtöttem, N₂ áramban öblítettem majd 10 % H₂/N₂ áramban, 10 °C/perc felfűtési sebességgel 800 °C-ig fűtöttem és 1 órán át ezen a hőmérsékleten tartottam (A). A mérést ugyanúgy elvégeztem 450 °C-on (B1), majd visszahűtöttem és a hőmérsékletet újból megemeltem 800 °C-ig (B2).

A H₂-TPR görbéken a különböző hőmérséklettartományban megjelenő csúcsok nem a kétlépéses reakciót mutatják, hanem a magasabb hőmérsékleten lejátszódó redukció a Co-oxid és a hordozó közötti erősebb kölcsönhatásnak tulajdonítható. A 800 °C-ig történő mérésekből megállapítottam, hogy a Co₃O₄ redukciója során fogyott 2,59-2,62 H/Co atomarányal kifejezett H₂-fogyás 97-99 %-os redukciónak felel meg (teljes redukciókor a H/Co = 2,67). Megjegyzendő, hogy a 7,2Co/H-Beta katalizátornál a redukció mértéke kisebb volt, az ionsere helyekre beépült Co miatt, amelyek 800 °C felett redukálódnak (13. A ábra). A 6,6Ni/SiO₂(II) katalizátoron a fogyott 2,0 H/Ni mennyiségéből meghatároztam [180], hogy a NiO 800 °C-ig teljesen fém nikkellé redukálható (13. A ábra). A katalitikus mérések előtt a katalizátorokat a reaktorban *in situ* redukáltam, 450 °C-on, két órán át. Annak érdekében, hogy meghatározzam a redukció mértékét, H₂-TPR méréseket végeztem azonos körülmények között (12. és 13. B1 ábra). A mérésekből meghatároztam a katalizátorok redukciós fokát, melyek a 13. táblázatban találhatóak. A 12. és 13. B2 ábrákon látható TPR görbék a hordozóval erős kölcsönhatásban álló, 450 °C-on nem redukált kobalt- és nikkell-oxid alakulatokhoz rendelhetők.

A SiO₂ hordozón a felülethez erősen kötött, nagy diszperzitású CoO és NiO alakulatok Lewis-savként viselkednek.

A katalizátorok legfontosabb tulajdonságait, mint pl. a fajlagos felület (specific surface area; SSA), diszperzitás, a redukció foka, valamint a H₂-TPD és XRD módszerekkel meghatározott átlagos fém részecske méreteket a 13. táblázatban foglaltam össze.

A redukált katalizátorok CO kemiszorpciója

Szilícium-dioxid (SiO₂(I)) hordozón a Co₃O₄ fém kobalttá redukálódását a CO adszorpciójakor keletkező karbonil alakulatok infravörös spektroszkópiai vizsgálatával követtem nyomon.

A 8,1Co/SiO₂(I) katalizátor prekursorát *in-situ* redukáltam H₂-ben, 300 és 450 °C között, 50 °C-os lépésközökkel, miközben a redukált mintán kemiszorbeálódó szén-monoxid infravörös spektrumából következtettem a redukció előrehaladására. A 14. ábrán megfigyelhető, hogy 300 °C-os redukció után még nincs fémes állapotú Co_n⁰ a mintában. A Co₃O₄ redukciója fém kobalttá 350 °C-on kezdődik, amit 2006 cm⁻¹ hullámszámnál látható ν_{CO} sáv jelez. Ez a karbonil sáv a fém kobalthoz lineárisan kötődő CO-hoz rendelhető. Az 1930-1910 cm⁻¹ hullámszámtartományban megjelenő sáv két Co atomhoz hidas szerkezetben

13. táblázat. Az oxidhordozós katalizátorok jellemzése

Katalizátorok	Fém-tartalom ^a m/m%	SSA ^b m ² /g	H ₂ felvétel ^c μmol/g	Disz- perzitás ^d %	Redukció foka ^e %	Fém részecskék átlagos mérete	
						H ₂ -TPD ^f	XRD ^g
4,6Co/SiO ₂ (I)	4,6	178 (200)	8,1	2,6	92	37	25
8,1Co/SiO ₂ (I)	8,1	175 (200)	15,5	2,5	89	38	27
13,3Co/SiO ₂ (I)	13,3	157 (200)	16,4	1,5	86	64	42
8,0Co/SiO ₂ (II)	8,0	302 (387)	15,5	2,5	89	37	25
7,7Co/Al ₂ O ₃	7,7	151 (185)	5,5	0,8	56	-	23
7,2Co/H-Beta	7,2	508 (582)	-	-	66	-	37
6,6Ni/SiO ₂ (II)	6,6	260 (387)	87,8	17,3 ^h	90	6	11

^a Atomabszorpciós spektrofotometriával (AAS) határoztam meg

^b A fajlagos felületet (specific surface area; SSA) a BET módszerrel határoztam meg (a zárójelben a hordozó fajlagos felületét tüntettem fel)

^c A katalizátorok 450 °C-os redukcióját követően H₂-TPD-vel mértem a 100 °C-on kemiszorbeált H₂ mennyiségét

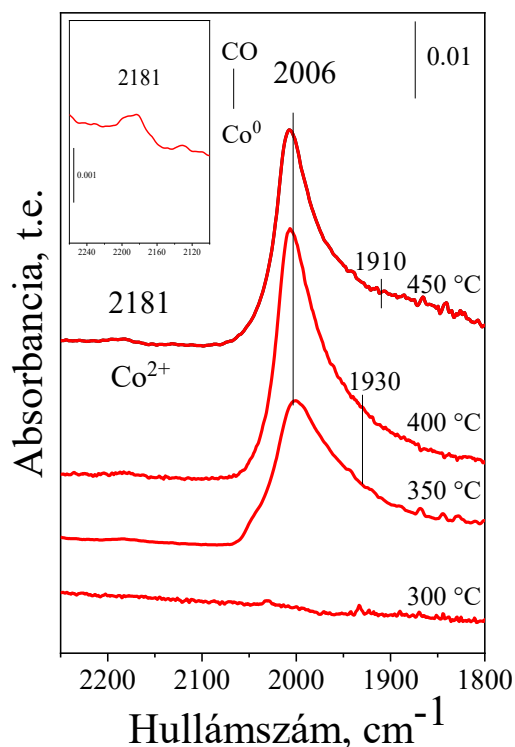
^d Diszperzitás (D) = H₂ felvétel*2 (μmol/g_{kat.})/fém-tartalom (μmol/g_{kat.})*redukció foka

^e A redukció fokát 450 °C-on határoztam a H₂-TPR görbékből

^f Részecskék átlagos mérete (d) = 6,59*s/D, ahol s a Co atom felületi sűrűsége (14,6 atom/nm²)

^g 450 °C-on *in situ* redukált minta röntgendiffraktogramjából határoztam meg

^h Részecskék átlagos mérete (d) = 6,59*s/D, ahol s a Ni atom felületi sűrűsége (15,4 atom/nm²)



14. ábra. A különböző hőmérsékleteken redukált 8,1Co/SiO₂(I) katalizátoron adszorbeált CO FT-IR spektruma. A katalizátort 300 °C-on, H₂ áramban egy órán át *in situ* redukáltam az IR cellában, majd evakuáltam, szobahőmérsékletre hűtöttem és 5 mbar CO-val érintkeztettem 10 percen át, 10 percig evakuáltam és felvettem a spektrumot. A redukció hőmérsékletét lépésenként emeltem 450 °C-ig.

kötődő szén-monoxidnak tulajdonítható [181]. A hőmérséklet emelésével a redukció mértéke nő, a minta egyre több CO-t köt meg, a 2006 cm⁻¹ hullámszámnál megjelenő sáv intenzitása tovább növekszik (14. ábra; 400 °C). Magasabb hőmérsékletű redukciót követően a kobalt szintereződhet, amit az is jelez, hogy csökken a 2006 cm⁻¹-es sáv intenzitása. A 2181 cm⁻¹-nél megjelenő sáv kis mennyiségű finom eloszlású CoO_x képződmény jelenlétére utal [182].

Az XRD, H₂-TPR és FT-IR eredmények egyaránt azt mutatják, hogy az SiO₂-hordozós Co katalizátorok redukciója 450 °C-on nem teljes.

A katalizátorok savassága

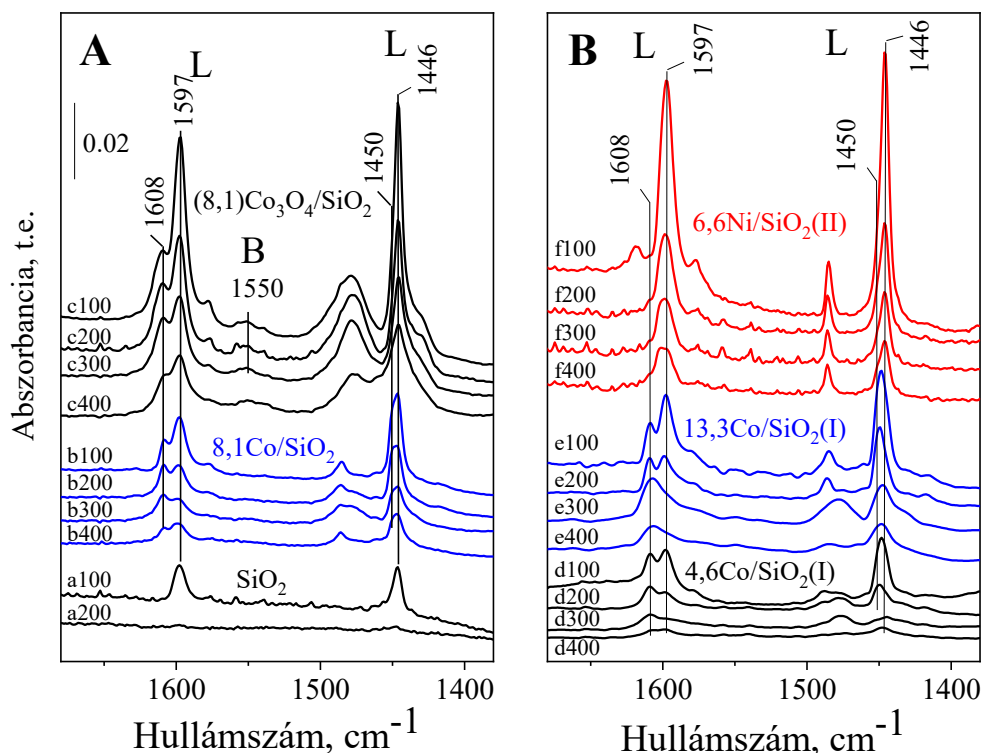
A katalizátor savas centrumai gyorsíthatják az LA hidrokonzverziójakor keletkező köztitermékek dehidratálódását GVL-lé, illetve befolyásolják a GVL átalakításakor képződő termékek eloszlását. Folyadékfázisú, homogén katalitikus reakcióknál a dehidratálást egyszerűen a reakcióközeg pH-jának beállításával szabályozzák [98], míg heterogén katalízisnél a katalizátorhoz kevert szilárd savak [137], vagy a katalizátor saját savas centrumai

gyorsítják a dehidratálási reakciókat [136]. Az általam készített katalizátorok savas tulajdonságainak jellemzésére az adszorbeált piridin Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópiai (FT-IR) vizsgálatát alkalmaztam. A katalizátorok Lewis-sav (L) helyein koordinálódott piridin molekula 19b/8a gyűrűrezgés sávjai ($1450/1620\text{ cm}^{-1}$) jól elkülöníthetők a Brønsted-sav (B) helyeken a piridin protonálódásából képződő piridínium ion (PyH^+) gyűrűrezgéseivel (19b/8a) tartozó abszorpciós sávoktól ($1550/1630\text{ cm}^{-1}$) [183].

A 15. A ábrán a 450 °C -on nagy vákumban előkezelt $\text{SiO}_2(\text{I})$ és az 500 °C -on levegőben kalcinált $(8,1)\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2(\text{I})$, valamint a 450 °C -on H_2 -ben redukált $8,1\text{Co}/\text{SiO}_2(\text{I})$ mintákon adszorbeált piridin FT-IR spektrumai láthatók. A 15. B ábrán a 450 °C -on H_2 -ben redukált $4,6\text{Co}/\text{SiO}_2(\text{I})$, $13,3\text{Co}/\text{SiO}_2(\text{I})$ és $6,6\text{Ni}/\text{SiO}_2(\text{II})$ spektrumai vannak feltüntetve. Az $\text{SiO}_2(\text{I})$ és $\text{SiO}_2(\text{II})$, valamint $8,1\text{Co}/\text{SiO}_2(\text{I})$ és $8,0\text{Co}/\text{SiO}_2(\text{II})$ spektrumai között nincs különbség, ezért az utóbbiakat nem tüntettem fel az ábrákon.

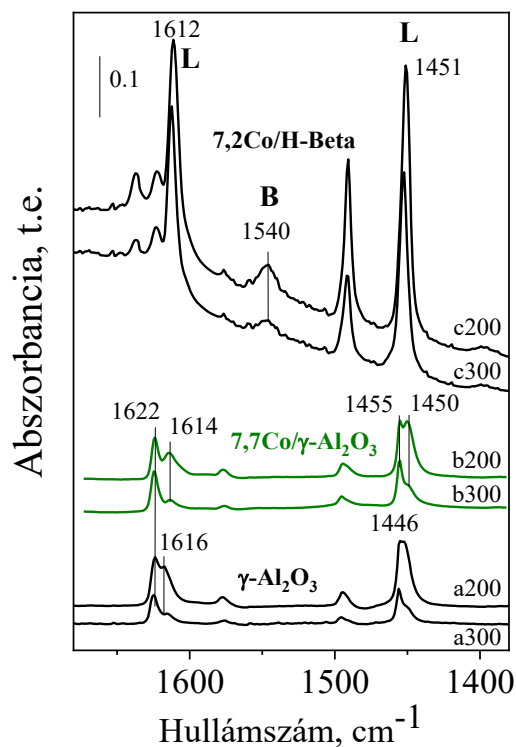
A 100 °C -on evakuált hordozó szilanol csoportjához a piridin H-kötéssel koordinálódik. Erre utal a sávpár 1446 és 1597 cm^{-1} hullámszámnál (15. A ábra, $\text{SiO}_2(\text{I})$, a100 spektrum) [183]. A kölcsönhatás azonban gyenge [166], mert 200 °C -os evakuálás után a sávpár eltűnik a spektrumból, a piridin deszorbeálódik a felületről (15. A ábra, a200 spektrum). Ugyanezek a sávok megtalálhatók a különböző Co-tartalmú redukált katalizátorok ($4,6\text{Co}/\text{SiO}_2(\text{I})$, $8,1\text{Co}/\text{SiO}_2(\text{I})$, $13,3\text{Co}/\text{SiO}_2(\text{I})$), és a redukált Ni katalizátor ($6,6\text{Ni}/\text{SiO}_2(\text{II})$) spektrumában is [184]. Ezen kívül megjelenik egy másik sávpár a spektrumokban $1450/1608\text{ cm}^{-1}$ hullámszámnál. Csökken a sávok intenzitása, de nem tűnik el még 400 °C -os evakuálás után sem. Ez arra utal, hogy a redukált katalizátorok kétféle, különböző sáverősségű Lewis-sav (L) centrumot tartalmaznak. Azok a centrumok, melyekről a piridin magas hőmérsékleten sem deszorbeálódik, erős sav centrumok. A 15. A ábrán megfigyelhető, hogy a kobalt-oxidot [$(8,1)\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2(\text{I})$] tartalmazó katalizátoron a sávok erősebbek (c100-c400 spektrum), amiből arra lehet következtetni, hogy a Lewis-sav helyek koncentrációja nagyobb, mint a redukált $8,1\text{Co}/\text{SiO}_2(\text{I})$ katalizátorban. Az 1550 cm^{-1} hullámszámnál megjelenő gyenge sáv arra utal, hogy a kalcinált katalizátor Brønsted-sav (B) centrumokat is tartalmaz.

Az adszorbeált piridin FT-IR vizsgálatának eredményei azt mutatják, hogy a redukált katalizátorok erős Lewis-sav helyeket tartalmaznak, amelyek dehidratálási reakciókat gyorsíthatnak.



15. ábra. Adszorbeált piridin FT-IR spektruma 450 °C-on nagy vákuumban előkezelt SiO₂ (a100-a200 spektrumok), levegőn 500 °C-on kalcinált (8,1)Co₃O₄/SiO₂(I) (c100-c400 spektrumok) és 450 °C-on H₂-ben redukált 8,1Co/SiO₂ (b100-b400 spektrumok) (A), 4,6Co/SiO₂(I) (d100-d400 spektrumok), 13,3Co/SiO₂(I) (e100-e400 spektrumok) és 6,6Ni/SiO₂(II) (f100-f400 spektrumok) (B) mintákon. Az előkezelt mintákat 5 mbar piridin gőzzel érintkeztettem 200 °C-on 30 percig, majd 100 °C-ra hűtöttem és 30 percen át vákuumban evakuáltam. Az evakuálás hőmérsékletét lépésenként 100 °C-kal emeltem egészen 400 °C-ig. Az evakuálást követően a spektrumokat szobahőmérsékleten vettem fel. A spektrumok különbségspektrumok, melyet úgy kaptam, hogy a piridin adszorpció utáni spektrumából kivontam a piridin adszorpció előtti minta spektrumát. A Lewis-sav és Brønsted-sav centrumokhoz koordinálódó piridin karakterisztikus sávjait L és B betűvel jelöltem.

A 16. ábrán a 450 °C-on, nagy vákuumban előkezelt γ -Al₂O₃, valamint a 450 °C-on H₂-ben redukált 7,7Co/Al₂O₃ és 7,2Co/H-Beta mintákon adszorbeált piridin FT-IR spektrumai láthatók. A γ -Al₂O₃ hordozó Lewis-sav helyeket tartalmaz (a200-a300 spektrumok). A H-Beta zeolit Brønsted- és Lewis-sav centrumokat egyaránt tartalmaz (nincs feltüntetve az ábrán). A 450 °C-on *in situ* redukált katalizátorokon ugyancsak vannak savas helyek. A 7,7Co/Al₂O₃ katalizátor erős Lewis-sav, mivel a 200 és 300 °C-on végzett evakuálást követően maradt a felületen adszorbeált piridin (16. ábra, b200-b300 spektrumok). A 7,2Co/H-Beta katalizátor spektrumában az erős Lewis-sav helyek mellett az 1540 cm⁻¹ hullámszámnál megjelenő sáv erős Brønsted-sav centrumok jelenlétére utal (16. ábra, c200-c300 spektrumok).



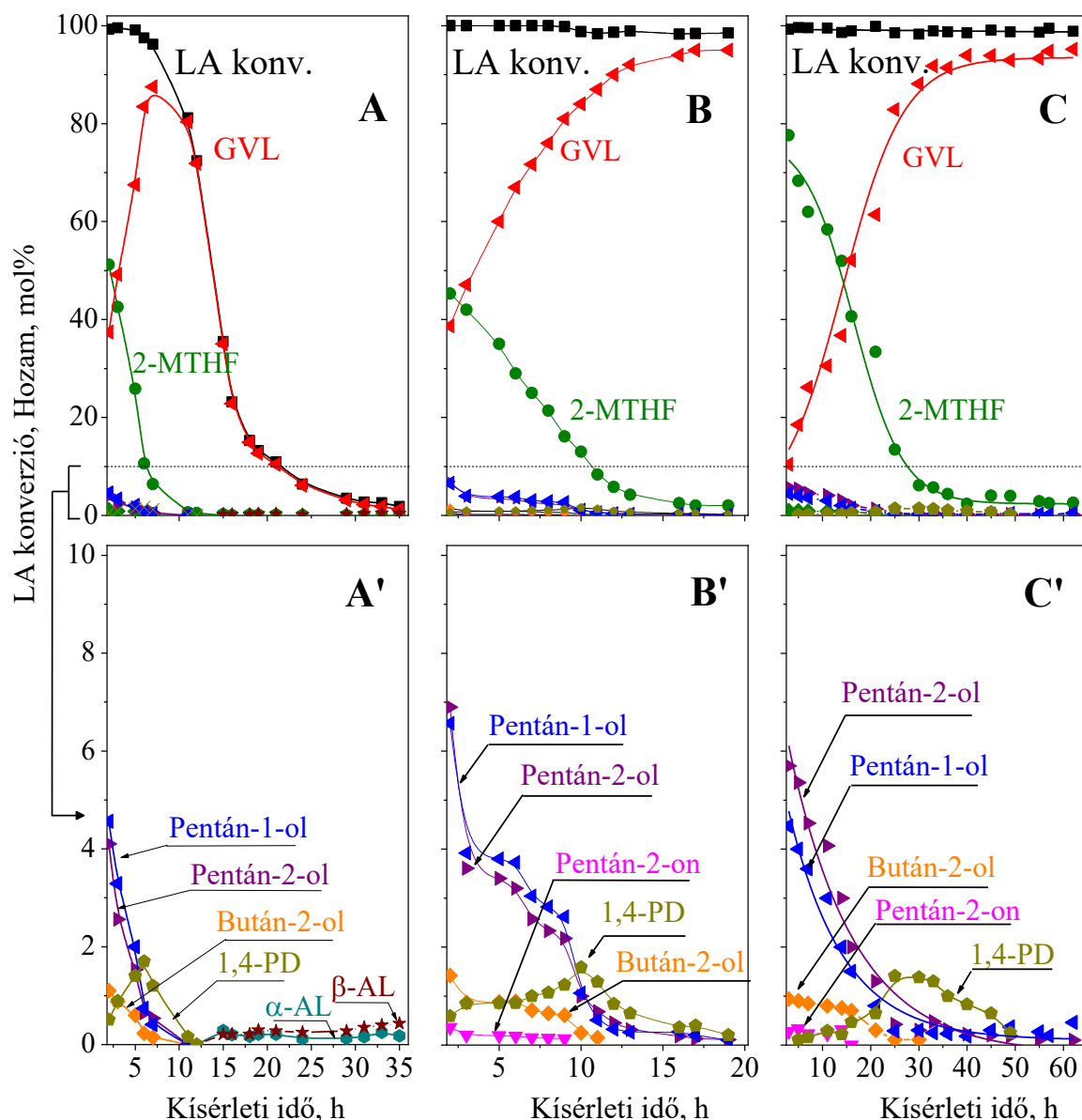
16. ábra. Adszorbeált piridin FT-IR spektruma 450 °C-on nagy vákuumban előkezelt γ - Al_2O_3 hordozón (a200-a300 spektrumok), valamint 450 °C-on H_2 -ben redukált 7,7Co/ Al_2O_3 (b200-b300spektrumok) és 7,2Co/H-Beta (c200-c300 spektrumok) katalizátorokon. Az előkezelt mintákat 5 mbar gőznyomású piridinnel érintkeztettem 200 °C-on, 30 percig, majd ezen a hőmérsékleten 30 percen át evakuáltam vákuumban. Az evakuálást 300 °C-on megismételtem. Az evakuálást követően a spektrumokat szobahőmérsékleten vettem föl. A spektrumok különbségpektrumok, melyet úgy kaptam, hogy a piridin adszorpció utáni spektrumából kivontam a hőkezelés utáni, piridin adszorpció előtti minta spektrumát. A Lewis-sav és Brönsted-sav centrumokhoz koordinálódó piridin karakterisztikus sávjait L és B betűvel jelöltem.

6.1.2. A levulinsav folyadékfázisú hidrokonzverziója

A levulinsav (LA) folyadék fázisú hidrokonzverzió tanulmányozásakor első lépésként a katalizátorok stabilitását vizsgáltam 30 bar össznyomáson, 200 °C-on, 1 (g_{kat}/g_{LA}) h téridőnél. Ilyen körülmények között az LA folyékony halmazállapú (f_p = 246 °C), amely a folyamatos H₂ gázáramba kerülve halad át a szilárd katalizátor ágyon.

A 17. ábrán a 4,6Co/SiO₂(I), 8,1Co/SiO₂(I) és 13,3Co/SiO₂(I) katalizátorokon kapott eredmények láthatók a kísérleti idő függvényében. Megfigyelhető, hogy mindhárom katalizátor esetében teljes LA konverziót értem el a kísérlet kezdeténél. Az alacsony kobalt-tartalmú katalizátor aktivitása a kísérleti idő növelésével csökken, 35 óra alatt teljesen dezaktiválódik (17. A ábra). A 17. A' ábrán látható, hogy a katalizátor aktivitás csökkenésének kezdetekor α-AL és β-AL telítetlen gyűrűs észterek jelennek meg a termékelegyben, melyek mennyisége folyamatosan növekszik a kísérleti idővel. A telítetlen gyűrűs észterek polimerizációjából képződő termékek (polifuranon, poliészter, stb.) lerakódnak a katalizátor felületére [136,185], az aktív fém Co_n⁰ helyek nem hozzáférhetők, a katalizátor dezaktiválódik. Az általam használt átmenetifém katalizátorokon (melyek aktivitása a nemesfém katalizátorok aktivitásánál kisebb, ezért erélyesebb reakciókörülményekre van szükség) a katalizátorok dehidratáló aktivitása miatt, az LA GVL-lé alakulása AL átmeneti termék képződésén keresztül játszódik le (20. ábra, Reakcióút II; valamint 2.4.1. fejezet, 6. ábra). A Co- és Ni-tartalmú katalizátoraink 200 °C alatt nem voltak aktívak, az LA karbonil csoportjának hidrogénezéséből képződő 4-hidroxipentánsav jelenlétét egyik esetben sem mutattam ki a termékelegyben.

A magasabb Co-tartalmú katalizátorok stabilisabbak voltak az LA átalakításában. A 8,1Co/SiO₂(I) katalizátoron az LA konverzió 1,5 %-ot csökkent 19 óra alatt (17. B ábra), míg a 13,3Co/SiO₂(I) katalizátor aktivitása nem változott 62 óra kísérleti idő után sem (17. C ábra). Mindhárom katalizátornál látható, hogy kezdetben nagy 2-MTHF hozamot kaptam, míg a GVL kezdeti hozama kisebb volt. A legnagyobb kezdeti 2-MTHF hozamot (77,6 mol%) a legnagyobb Co-tartalmú 13,3Co/SiO₂(I) katalizátoron értem el (17. C ábra). A reakció közben a hidrogénező és a dehidratáló aktivitás viszonya a katalizátor mérgeződése következtében a reakcióidővel változik. A hidrogénező aktivitás csökkenése miatt a GVL képződés szelektivitása folyamatosan nő és az állandósult állapot elérését követően (12, illetve 33 óra) közel 100 %-os LA konverzió mellett a GVL hozama meghaladja a 95 mol%-ot (17. B és C ábra).



17. ábra. Az LA konverzió és a termékek hozama 4,6Co/SiO₂(I) (A), 8,1Co/SiO₂(I) (B) és 13,3Co/SiO₂(I) (C) katalizátorokon a kísérleti idő függvényében 200 °C-on, 30 bar össznyomáson, 1 (g_{kat}/g_{LA})h téridőnél. A H₂/LA mólaránya 12. Az A', B' és C' ábra a megfelelő ábra felnagyított része, ahol a 10 mol% alatti hozammal képződő termékek láthatók.

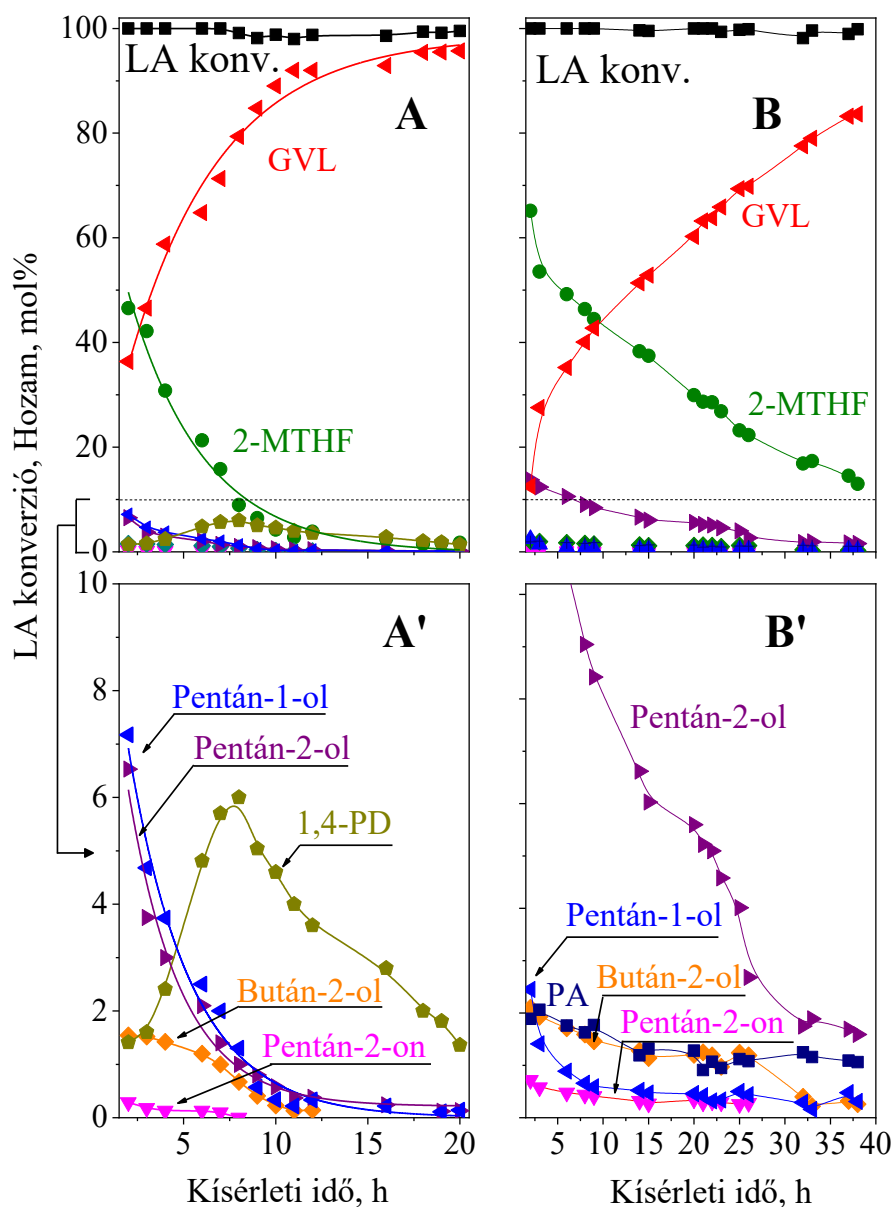
A kezdeti nagy 2-MTHF hozam azt mutatja, hogy az LA redukciójából képződő GVL hidrogénezéssel/hidrogenolízissel/dehidratációval tovább alakítható (20. ábra, Reakcióút III). A GVL hidrogenolíziséből 1,4-PD keletkezik, majd dehidratálódásából és intramolekuláris gyűrűzáródásából képződik a 2-MTHF [186]. A teljes LA konverzió és az AL-ok hiánya a termékegyben azt mutatja, hogy ilyen reakciókörülmények között a konszekutív reakció sebességmeghatározó lépése a GVL hidrogénezése/hidrogenolízise. A friss katalizátor nagy hidrogénező/hidrogenolízis és dehidratáló aktivitása, valamint az 1,4-PD kis mennyisége

eredményezi a nagy GVL és 2-MTHF hozamot. A GVL hozam növekedése, a 2-MTHF hozam csökkenése a kísérleti idő függvényében azt mutatja, hogy a katalizátor kezdeti nagy aktivitása a GVL karbonil csoportjának hidrogénezésében és az O-C kötés hidrogenolízisében gyorsabban csökken, mint az AL C=C kötéseinek hidrogénező aktivitása. A 17. A', B' és C' ábrán látható, hogy az 1,4-PD hozama maximumon halad át, ami azért fordulhat elő, mert a GVL növekvő felületi koncentrációja elősegíti az 1,4-PD képződését mielőtt a hidrogenolízis aktivitás csökkenése lassan csökkenti, majd leállítja az 1,4-PD keletkezését. A keletkezett 1,4-PD hozama nem érte el a 2 mol%-ot.

Kis mennyiségben (4-6 mol%) pentán-1-ol és pentán-2-ol keletkezett, míg a pentán-2-on és a bután-2-ol hozama alig érte el a 0,4 és az 1,4 mol%-ot. A kis mennyiségű termékek GVL-ből történő (20. ábra; Reakcióút III, IV, V, VI, VII) képződésének pontos útvonalait az „6.2. A γ -valerolakton hidrogenolízise” című fejezetben fogom részletesen bemutatni. A bután-2-ol képződhet az LA dekarboxileződéséből is (Reakció út VIII) bután-2-on köztiterméken keresztül.

Azonos reakciókörülmények között, katalizátor nélkül, valamint SiO₂ hordozó alkalmazásakor 1 mol%-os LA konverziót értem el, termékként α -AL-t, β -AL-t és GVL-t kaptam. Kalcinált Co₃O₄/SiO₂(I) katalizátoron 9,5 mol%-os LA konverzió mellett 6,6 mol%-os GVL hozamot kaptam, melléktermékként AL-ok képződtek. Az FT-IR eredmények igazolták, hogy az oxidált katalizátor Lewis-sav centrumokat tartalmaz (15. ábra), ennek tulajdonítható a dehidratáló aktivitás. Hidrogénező aktivitása is van a katalizátornak, mert GVL is képződik a reakcióban. Ez úgy lehetséges, hogy a reakció körülményei között a felületi Co-oxid részlegesen fém kobalttá redukálódik.

A nagyobb fajlagos felületű SiO₂ hordozóra felvitt 8,0Co/SiO₂(II) és 6,6Ni/SiO₂(II) katalizátorok stabilitásának vizsgálatából kapott eredményeket a 18. ábrán láthatjuk. Mindkét katalizátornál megfigyelhető, hogy az LA konverzió nem csökkent 99 % alá (18. A és B ábra). A 8,1Co/SiO₂(I) és 13,3Co/SiO₂(I) katalizátorokhoz hasonlóan a 8,0Co/SiO₂(II) és 6,6Ni/SiO₂(II) katalizátorokon is szelektivitásváltozás figyelhető meg a kísérleti idő előrehaladtával. A 8,0Co/SiO₂(II) katalizátor aktivitása 12 óra után állandósul (18. A ábra), míg a 6,6Ni/SiO₂(II) katalizátor aktivitása 38 óra kísérleti idő után is változik (18. B ábra). Az állandósult állapot elérését követően a 8,0Co/SiO₂(II) katalizátoron a GVL hozam elérte a 96 mol%-ot. A 6,6Ni/SiO₂(II) katalizátoron a 38. órában a GVL hozama 84 mol%, a 2-MTHF-é pedig 13 mol%. A Ni⁰ hidrogénező aktivitása nagyobb, mint a fém kobalt hidrogénező aktivitása. Amennyiben az LA átalakításakor a GVL előállítás a cél, akkor a kevésbé aktív Co katalizátorok alkalmazása előnyösebb a nagyobb GVL szelektivitás miatt. A 8,0Co/SiO₂(II)



18. ábra. Az LA konverzió és a termékek hozama 8,0Co/SiO₂(II) (A) és 6,6Ni/SiO₂(II) (B) katalizátorokon a kísérleti idő függvényében 200 °C-on, 30 bar össznyomáson, 1 (g_{kat.}/g_{LA})h téridőnél. A H₂/LA molaránya 12. Az A' és B' ábra a megfelelő ábra felnagyított része, ahol a 10 mol% alatti hozammal képződő termékek láthatók.

katalizátoron képződő 1,4-PD hozama egyaránt maximumon halad át, hozama elérte a 6 mol%-ot. A képződött pentán-1-ol és pentán-2-ol hozama közel 7-7 mol%, míg a pentán-2-on és bután-2-ol hozama 0,3 illetve 1,5 mol% volt.

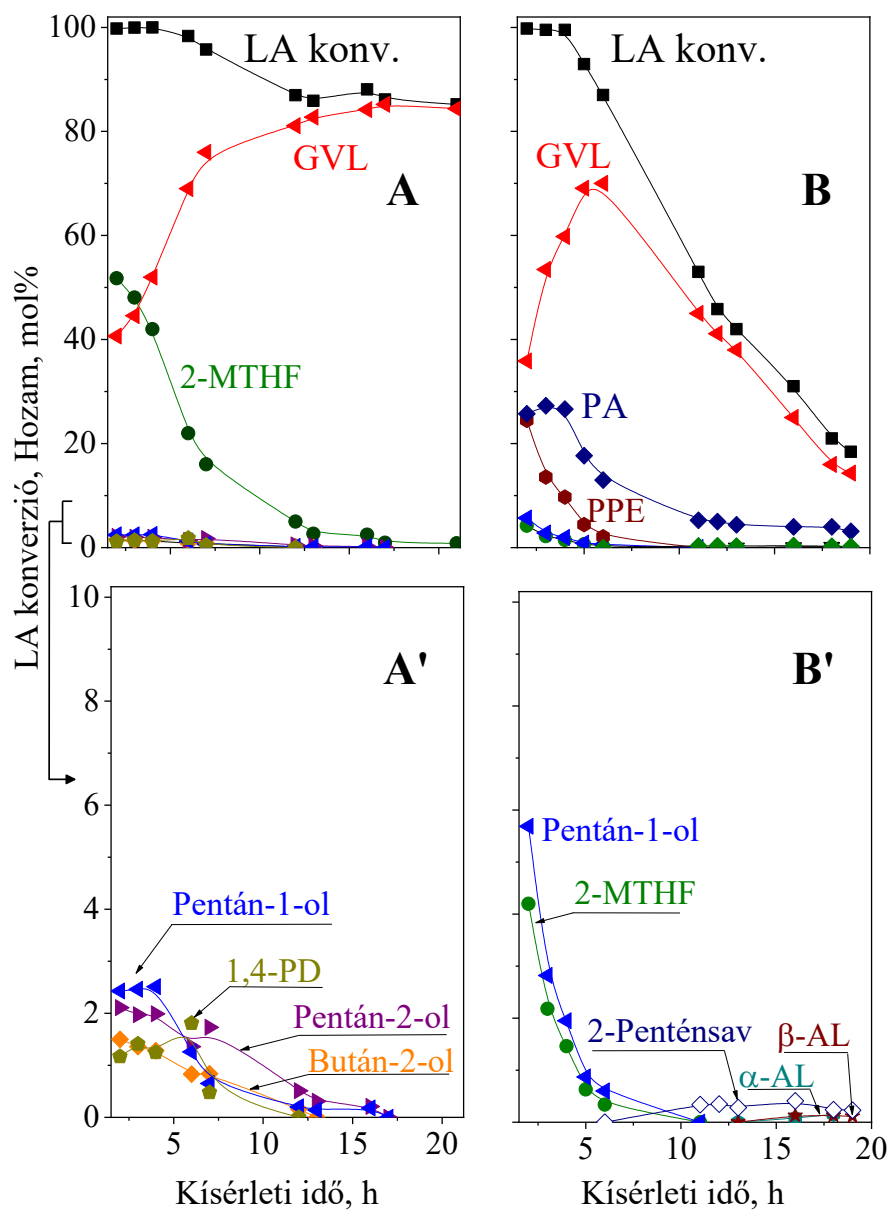
6,6Ni/SiO₂(II) katalizátoron a Co-tartalmú katalizátoroknál eltérően nem képződött 1,4-PD, valamint a pentán-2-ol hozama meghaladta a 13 mol%-ot. Pentán-1-ol, bután-2-ol és pentán-2-on is keletkezett, hozamuk nem érte el a 2 mol%-ot. Megfigyelhető, hogy a GVL 2-MTHF-á történő hidrogenolízise mellett a GVL gyűrűnyitása kis mértékben a IV-el jelzett

reakcióút szerint is végbemegy (20. ábra, Reakcióút IV), mivel pentánsav (PA) is képződött. A PA képződésének folyamatát az „6.1.4. A levulinsav gázfázisú redukciója” című fejezetben fogom részletesen bemutatni.

A különböző fajlagos felületű hordozóra felvitt 8,1Co/SiO₂(I) és 8,0Co/SiO₂(II) katalizátorok aktivitása között nem figyelhető meg jelentős különbség, a kapott eredmények a mérési hiba határain belül vannak.

A különböző savas tulajdonságú 7,7Co/Al₂O₃ és 7,2Co/H-Beta katalizátorok stabilitás vizsgálatakor kapott eredmények a 19. ábrán láthatók. A Lewis-sav centrumokat tartalmazó 7,7Co/Al₂O₃ katalizátoron megfigyelhető, hogy a kezdeti közel 100 %-os LA konverzió fokozatosan csökken és kb. 12 óra után 85 %-on állandósul (19. A ábra). Az állandósult állapot elérését követően a 21. órában 85 % LA konverziónál 84 mol%-os hozammal képződött a GVL. A kezdeti órákban a fő termék GVL és 2-MTHF volt, mellette kis mennyiségben 1,4-PD-t, pentán-1-olt, pentán-2-olt és bután-2-olt mutattam ki. Az 1,4-PD hozama maximumon haladt át, míg a 2-MTHF és a kis mennyiségben jelen lévő melléktermékek hozama folyamatosan csökkent, miközben a GVL hozama növekedett.

A Brönsted-sav centrumokat tartalmazó 7,2Co/H-Beta katalizátoron a kezdeti közel 100 %-os LA konverzió a kísérleti idővel folyamatosan csökkent, 19 óra után az LA konverzió már csak 18 % volt és a GVL hozam sem érte el a 15 mol%-ot (19. B ábra). A fáradás mértéke hasonló a 4,6Co/SiO₂(I) katalizátoréhoz, azonban a fémtartalma nagyobb (7,2 m/m%). A fáradás oka a H-Beta zeolit Brönsted-sav tulajdonsága, mivel a savas centrumok jelenléte elősegíti az LA dehidratálódását AL-é, illetve az AL polimerizációját. A katalizátor kezdeti aktivitása során az LA redukciójából képződő GVL továbbalakulása a Brönsted-sav centrumok miatt az eddigiekhez eltérően a PA irányába megy végbe (20. ábra, Reakcióút IV). Az első órában a pentánsavval azonos mennyiségben jelenlévő pentánsav-pentil-észter (PPE) (19. B ábra) a pentánsav redukciójából képződő pentán-1-ol és a pentánsav reakciójából keletkezik. A GVL PA-vá történő gyűrűnyitását és a PPE képződésének pontos útvonalát az „6.2. A γ -valerlaktin hidrogenolízise” című fejezetben részletezem. Kis mennyiségben a PA redukciójából képződő pentán-1-ol és GVL hidrogenolíziséből képződő 2-MTHF volt jelen a termékelegyen a kezdeti órákban. A kísérleti idő előrehaladtával a termékelegyen megtalálható volt a GVL savas helyeken végbemenő gyűrűnyitásából képződő 2-pentánsav és az LA dehidratálódásából képződő AL-ek (19. ábra B’).



19. ábra. Az LA konverzió és a termékek hozama 7,7Co/Al₂O₃ (A) és 7,2Co/H-Beta (B) katalizátorokon a kísérleti idő függvényében 200 °C-on, 30 bar össznyomáson, 1 (g_{kat.}/g_{LA})h téridőnél. A H₂/LA mólaránya 12. Az A' és B' ábra a megfelelő ábra felnagyított része, ahol a 10 mol% alatti hozammal képződő termékek láthatók.

Az állandósult katalitikus aktivitás eléréséhez szükséges időt, továbbá az állandósult LA konverziót és GVL hozamot a 14. táblázatban adom meg.

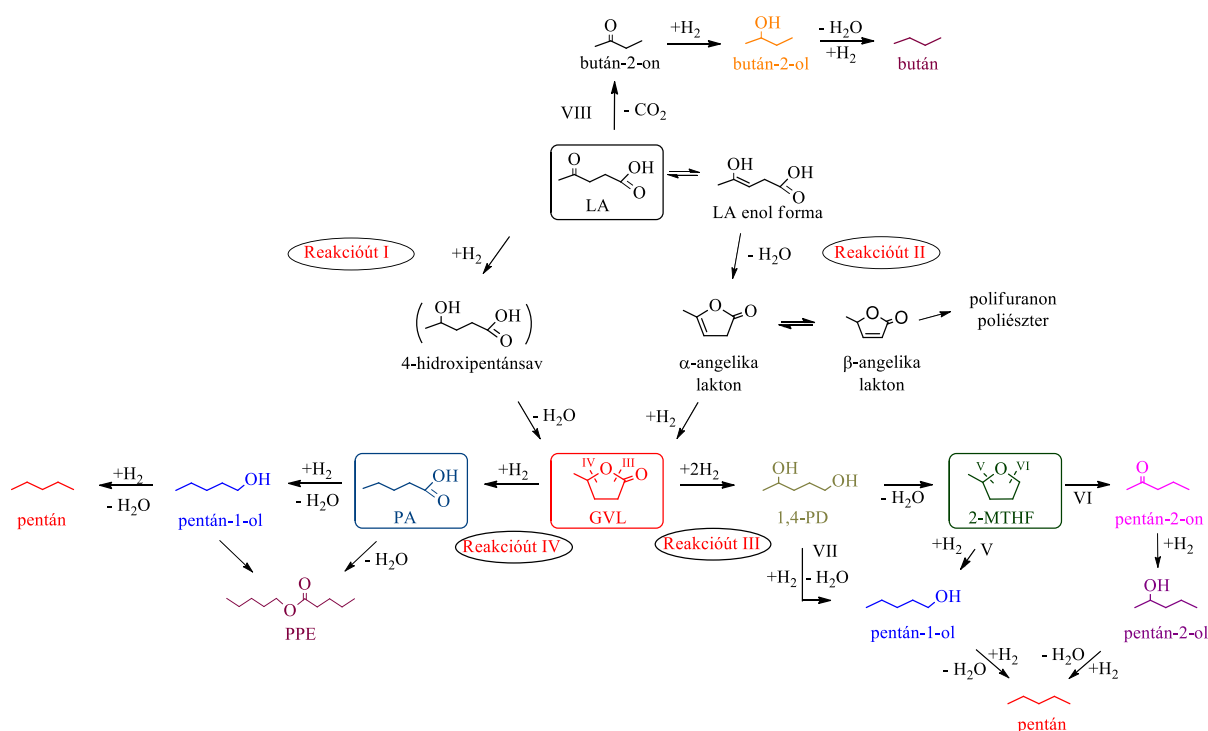
14. táblázat. Katalizátorok állandósult LA hidrokonzverziós aktivitása.

Katalizátor	Állandósult állapot eléréséhez szükséges idő (h)	LA konverzió (mol %)	GVL hozam (mol %)
4,6Co/SiO ₂ (I)	35 ^a	2	1,5
8,1Co/SiO ₂ (I)	14	99	93
13,3Co/SiO ₂ (I)	33	99	92
8,0Co/SiO ₂ (II)	11	98	92
7,7Co/Al ₂ O ₃	12	87	81
7,2Co/H-Beta	19 ^a	18	14
6,6Ni/SiO ₂ (II)	- ^b	-	-

^adeaktiválódott; ^bnem állandósult

Az állandósult állapotot elért katalizátorokon vizsgáltam a téridő és a reakció-hőmérséklet változtatásának hatását az LA konverziójára.

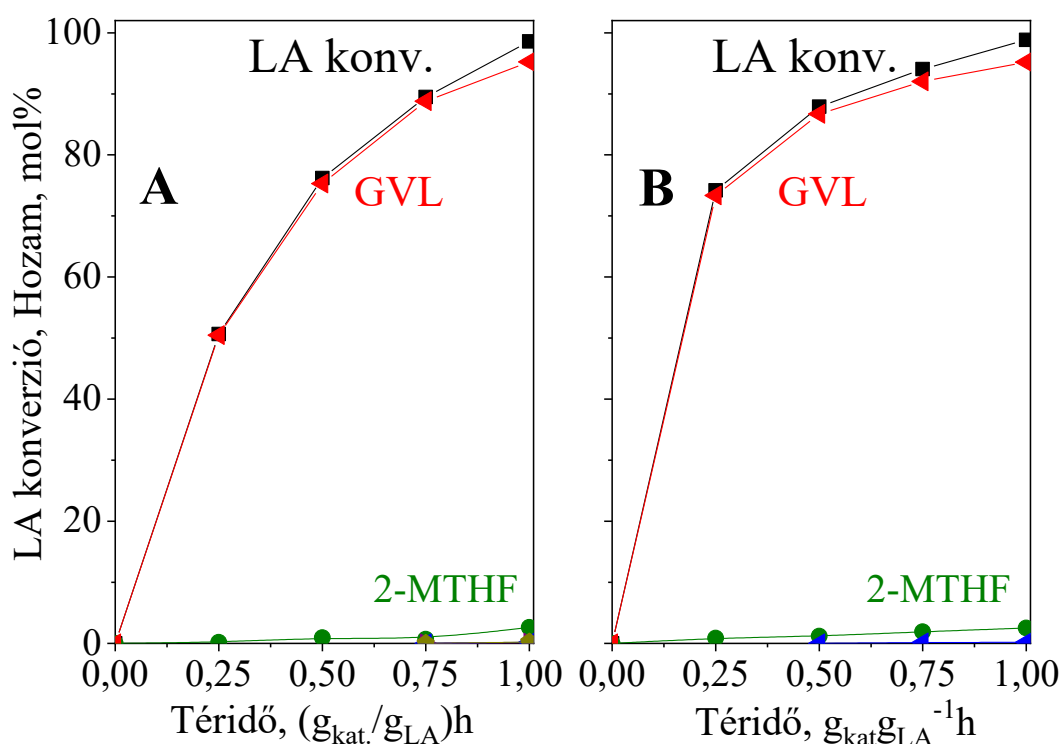
A 20. ábrán az LA átalakításából kapható termékek láthatók. Az ábrán színekkel jelöltem az általam viszonylag nagyobb mennyiségben (>5 mol%) kimutatott termékeket.



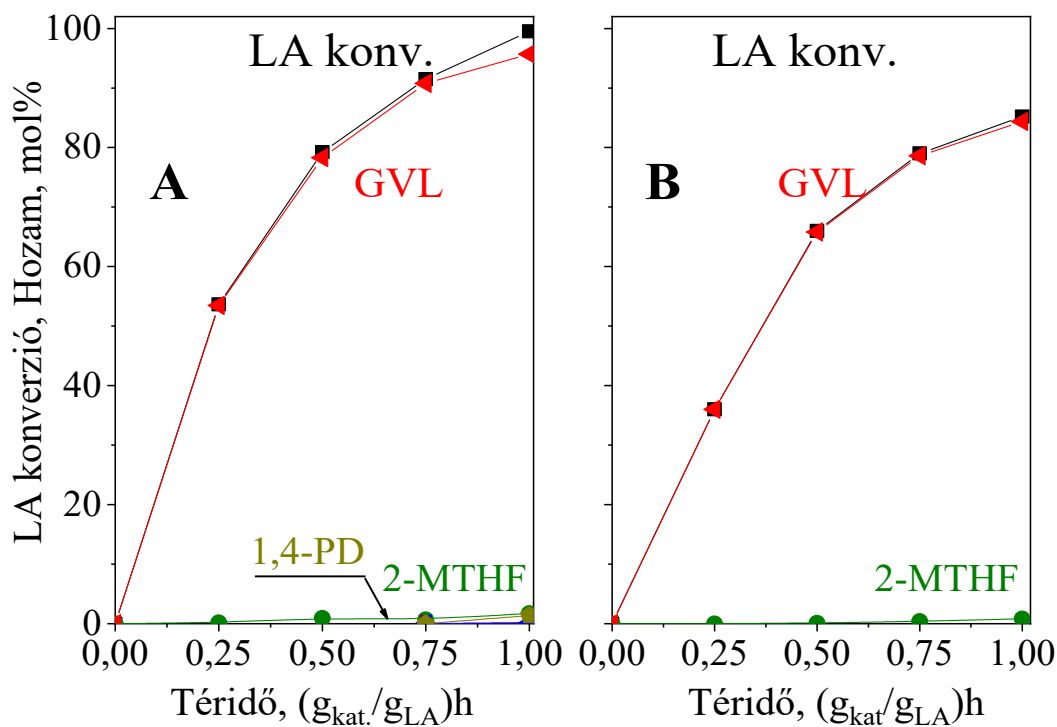
20. ábra. A levulinsav katalitikus hidrokonzverziójának kimutatott reakcióútjai.

A téridő hatása az LA hidrokonzverziójára

A téridő hatását úgy vizsgáltam, hogy változtattam a betáplált LA mennyiségét, miközben a $H_2/LA = 12$ mólarányt állandó értéken tartottam. A 21. A és B, a 22. A és B ábrákon az LA konverzió és a termékek hozama látható 8,1Co/SiO₂(I), 13,3Co/SiO₂(I), valamint 8,0Co/SiO₂(II) és 7,7Co/Al₂O₃ katalizátorokon a téridő függvényében, 200 °C-on és 30 bar össznyomáson. Az origóból induló egyenes meredeksége megadja az LA átalakulás és a termékképződés kezdeti sebességét. Jól látható, hogy állandósult állapotban GVL a kizárólagos termék. A nagyobb Co-tartalmú katalizátoron (13,3Co/SiO₂(I), 21. B ábra) a GVL képződés kezdeti sebessége nagyobb, mint az alacsonyabb Co-tartalmú katalizátoron (8,1Co/SiO₂(I), 21. A ábra). A vizsgált katalizátorok közül 7,7Co/Al₂O₃ katalizátoron legalacsonyabb a GVL képződés sebessége (22. B ábra). Jól látszik továbbá, hogy az azonos Co-tartalmú, különböző fajlagos felületű SiO₂-hordozós katalizátorokon (21. A és 22. A ábrák) közel azonos sebességgel képződik GVL.



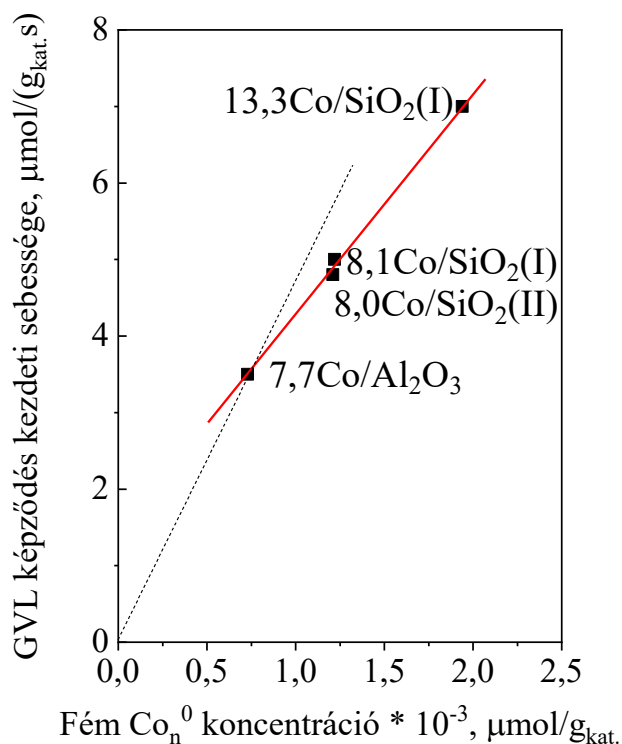
21. ábra. Az LA konverzió és a termékek hozama 8,1Co/SiO₂(I) (A) és 13,3Co/SiO₂(I) (B) katalizátorokon a téridő függvényében, 200 °C-on és 30 bar össznyomáson. A H₂/LA mólaránya 12.



22. ábra. LA konverzió és termékek hozama 8,0Co/SiO₂(II) (A) és 7,7Co/Al₂O₃ (B) katalizátorokon a téridő függvényében, 200 °C-on és 30 bar össznyomáson. A H₂/LA mólaránya 12.

A fémes állapotú Co_n⁰ koncentrációjának függvényében ábrázolva a GVL képződés kezdeti sebességét lineáris összefüggést kapunk (23. ábra). A pontokra illesztett egyenes nem fut be az origóba, elhajlik. Ennek az lehet az oka, hogy a fémtartalommal a Co_n⁰ szemcsék mérete nő, ezáltal csökken a katalitikusan aktív, felületi fématomok teljes fémtartalomhoz viszonyított száma. Az általam mért GVL képződés kezdeti sebesség értékek az irodalomban található hordozós átmeneti fém katalizátorokon mért sebességekhez hasonlóak [179,180].

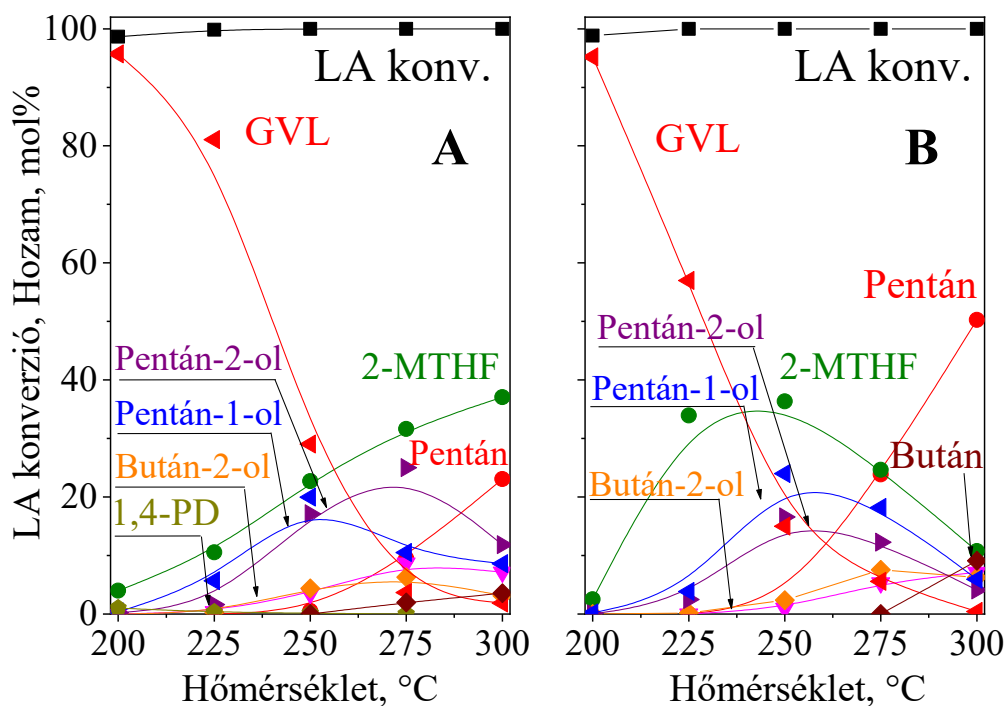
Az LA hidrokonzverziójában, a reakció állandósult állapotában, SiO₂- és Al₂O₃-hordozós kobalt katalizátorokon a fémes állapotú kobalt koncentrációjával nő a GVL képződés kezdeti sebessége. Ez arra utal, hogy az LA dehidratálódása AL-é gyors reakció és a GVL képződés sebesség meghatározó lépése az AL hidrogéneződése.



23. ábra. A GVL képződés kezdeti sebessége az LA hidrokonzverziójában SiO₂- és Al₂O₃-hordozós Co katalizátorokon a 450°C-os redukcióval nyert fém Co_n⁰ koncentráció függvényében, 200 °C-on, 30 bar össznyomáson és 12-es H₂/LA mólarányánál.

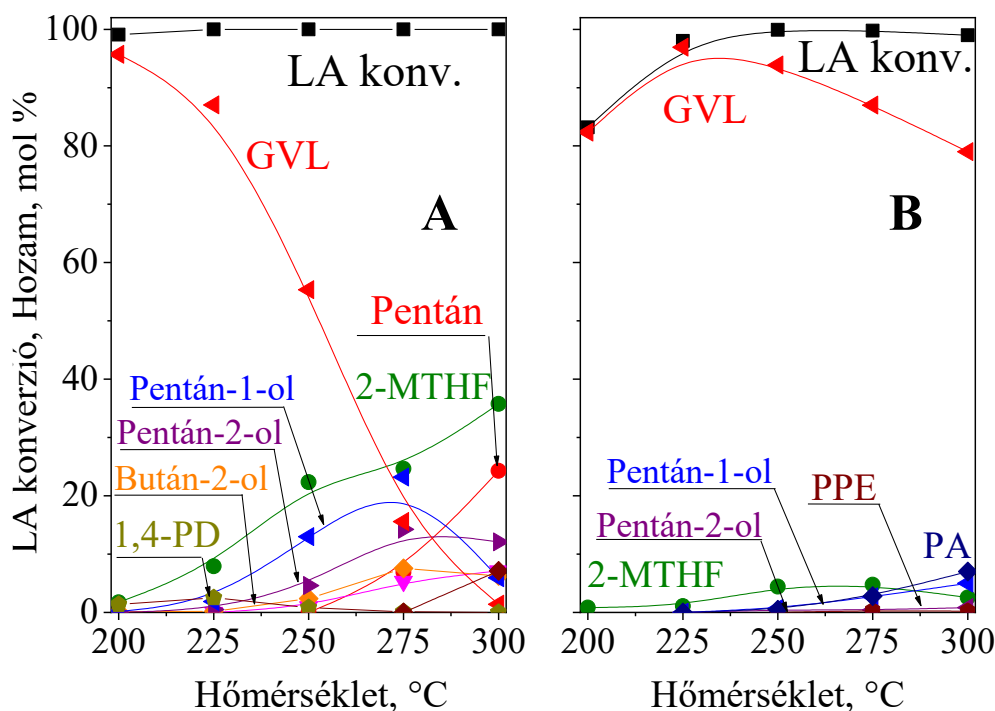
A hőmérséklet hatása az LA hidrokonzverziójára

A hőmérséklet növelésével az LA hidrokonzverziójában képződő GVL további átalakuláson megy keresztül. A 8,1Co/SiO₂(I) és a 13,3Co/SiO₂(I) katalizátorokon teljes LA konverzió mellett 250 °C-on a GVL hozam ~95 mol%-ról 29, illetve 15 mol%-ra csökken (24. A és B ábra). Mindkét katalizátor esetében megfigyelhető, hogy a 2-MTHF hozama jelentős mértékben növekedett. A 8,1Co/SiO₂(I) katalizátoron a hőmérséklet további emelésének hatására a GVL hozam további csökkenése mellett a 2-MTHF hozama növekszik. 300 °C-on a 2-MTHF hozama elérte a 37 mol%-ot, azonban a reakció során képződő alkoholok mennyisége lecsökkent, mivel ezen a hőmérsékleten az alkoholok redukációjából pentán képződik. Bután is képződött feltehetően a bután-2-olból (24. A ábra). A nagyobb mennyiségű kobaltot tartalmazó 13,3Co/SiO₂(I) katalizátoron 250 °C felett a 2-MTHF és az alkoholok hozama egyaránt kisebb, mert a belőlük képződő pentán hozama nagyobb. 300 °C-on a pentán hozama meghaladta az 50 mol%-ot (24. B ábra).



24. ábra. Az LA konverzió és a termékek hozama a 8,1Co/SiO₂(I) és a 13,3Co/SiO₂(I) katalizátorokon a reakció hőmérséklet függvényében, 30 bar össznyomáson és 1 (g_{kat.}/g_{LA})h téridőnél. A H₂/LA mólaránya 12.

A reakciót a 8,0Co/SiO₂(II) katalizátoron vizsgálva a 8,1Co/SiO₂(I) katalizátoron nyert eredményekhez nagyban hasonló hőmérsékletfüggést figyeltem meg. Amikor a reakció-hőmérsékletét 200 °C-ról 250 °C-re növeltül a GVL hozama csökkent. Ugyanakkor a 2-MTHF hozama nőtt. A hőmérséklet 300 °C-ra növelésekor a 2-MTHF hozama elérte a 36 mol%-ot. A képződő alkoholok mennyisége 275 °C-ig növekszik, majd csökkenni kezd, mivel a redukciójukból képződő pentán hozama folyamatosan növekszik (25. A ábra). A 7,7Co/Al₂O₃ katalizátor aktivitása időben romlik. A hőmérséklet emelésével a tapasztalt aktivitás csökkenés kompenzálható. Ha a hőmérsékletet 200 °C-ról 225 °C-re növeltem, az LA konverzió 83 %-ról 98 %-ra növekedett, a GVL hozam pedig elérte a 97 mol%-ot (25. B ábra). A hőmérséklet további emelésével a GVL hozama nem csökkent jelentős mértékben, ellentétben azzal, amit a SiO₂-hordozós Co katalizátorokkal tapasztaltam. Megfigyelhető, hogy széles hőmérséklet tartományban nagy szelektivitással képződik a GVL. 300 °C-on a SiO₂-hordozós Co katalizátorokon a GVL teljes mennyisége tovább alakult, míg a 7,7Co/Al₂O₃ katalizátoron a GVL hozama mindösszesen 79 %-ra csökkent (25. B ábra). Co/Al₂O₃ katalizátoron a GVL gyűrűnyitása bizonyára azért gátolt, mert a kobalt-oxid és a Lewis-savas γ -Al₂O₃ hordozó közötti erős kölcsönhatás miatt kicsi a katalizátor hidrogénező aktivitása.



25. ábra. Az LA konverzió és a termékek hozamai 8,0Co/SiO₂(II) és 7,7Co/Al₂O₃ katalizátorokon a reakció hőmérséklet függvényében, 30 bar össznyomáson és 1 (g_{kat}/g_{LA})h téridőnél. A H₂/LA mólaránya 12.

A levulinsav hidrokonzverziójában keletkező felületi alakulatok

Ha magas oxigén tartalmú vegyületeket (pl. karbonsavakat) szeretnénk folyadék fázisban átalakítani, a katalizátor aktivitásának csökkenését, fáradását okozhatja az aktív fém centrumok leoldódása a hordozóról, szintereződése és mérgeződése a köztitermékből képződő polimerek lerakódása, a katalizátor ún. koksizálódása miatt. A szintereződés és a leoldódás okozta dezaktiválódás visszafordíthatatlan, míg a katalizátoron lerakódott polimerek regenerálással eltávolíthatók [189].

A 8,1Co/SiO₂(I) katalizátor felületén az LA hidrokonzverziójában nem tapasztaltam szintereződést, mivel a használt katalizátoron az XRD-vel meghatározott szemcseméret (30 nm) megegyezett a kiindulási katalizátor szemcsméretével (27 nm) (10. ábra). AAS-sel ellenőriztem a friss és a használt katalizátorok Co tartalmát. Azt tapasztaltam, hogy a kobaltot a reaktáns sav támadja meg és oldja le, a leoldódás ezért nagymértékben függ az LA konverziótól. Amikor a 4,6Co/SiO₂(I) katalizátoron az LA konverzió 35 óra kísérleti idő alatt közel 100 %-ról 2,5 %-ra csökkent, a használt katalizátorról a Co 15 %-a oldódott le (17. A ábra). Amikor tartósan közel teljes LA konverziót értem el a kioldódás mértéke csak

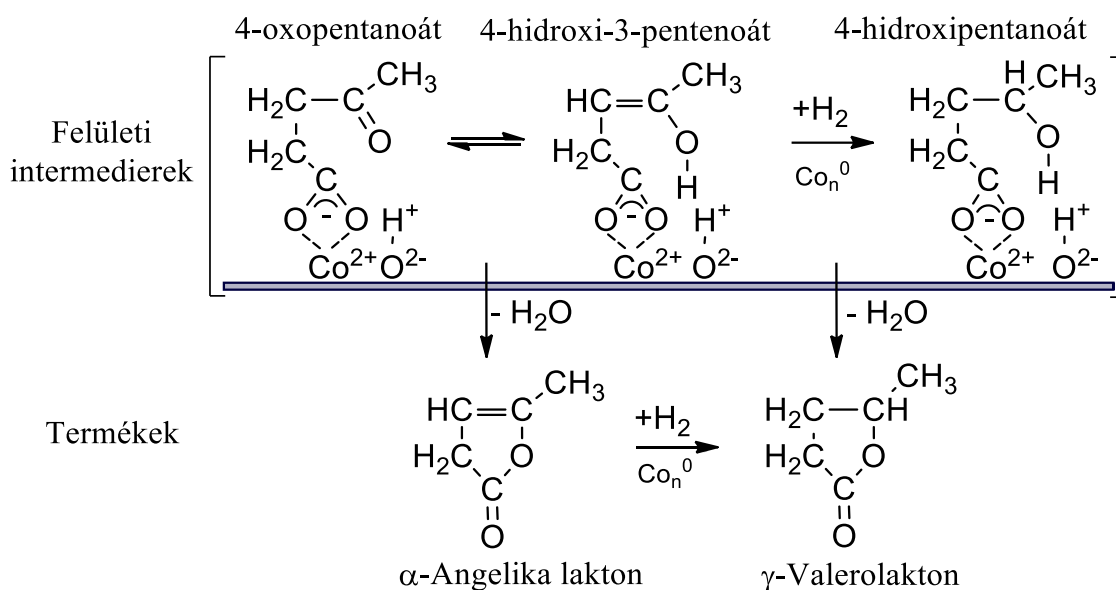
~5 % volt, ami összemérhető az analitikai módszer pontosságával. A fém kobalt leoldódása tehát elkerülhető, ha sikerül közel teljes LA konverziót fenntartani.

A 8,1Co/SiO₂(I) katalizátor kis mértékben fáradt a 200 °C-on végzett LA reakció során. Mivel a használt katalizátor felületén lévő fém Co_n⁰ részecskék nem oldódtak le és nem is szintereződtek, egyszerű, 450 °C-on végzett 2 órás hidrogénes kezelés hatására a katalizátor visszanyerte kezdeti aktivitását. Arra következtettem, hogy a katalitikus reakcióban a felülethez kötődő intermedierek valamelyest mérgezni tudják az aktív helyeket.

Az LA 200 °C-os hidrokonzverziójában kialakult felületi alakulatok azonosításához az állandósult állapotot elért 8,1Co/SiO₂(I) katalizátort kivettem a reaktorból és termogravimetriás (TG), illetve FT-IR vizsgálatoknak vetettem alá.

A TG eredmények azt mutatják, hogy a használt katalizátor felületére lerakódott képződmények mennyisége mindössze 4,5 m/m% volt. A TG mérés során a mintát inert gázban (Ar) felfűtöttem 550 °C-ig majd egy órán át ott tartottam. A hűntartás után az Ar-t levegőre cseréltem, hogy az esetlegesen képződött kokszt is távozzon a felületről. Az eredmények azt mutatják, hogy 450 °C-ig a felszínre lerakódott képződmények nagy része távozik a felületről. Két különböző termikus stabilitású alakulatot különböztettem meg, mivel két hőmérsékleti tartományban tapasztaltam tömegcsökkenést, 170 °C alatt, valamint 170 és 550 °C között. Inert gázban a lerakódott képződmények teljes mértékben távoznak a felületről, mivel az 550 °C-on levegőben végzett kalcináláskor már nem tapasztaltam tömegcsökkenést.

A használt katalizátor FT-IR spektroszkópiai vizsgálata azt mutatta, hogy a felületen gyengén adszorbeált, 170 °C-nál alacsonyabb hőmérsékleten távozó anyag a felülethez hidrogén kötéssel kötött LA volt, míg az erősebben adszorbeált képződmények karboxilátok voltak. Az eredmények arra utalnak, hogy a kobalt-oxid Lewis-sav/Lewis-bázis (Co-kation/oxid anion) centrumain az LA heterolitikus disszociációja játszódik le és felületi levulinát anion, és proton képződik. Valószínű, hogy a levulinát enol formája, a 4-hidroxi-3-pentenoát a GVL képződésre vezető aktivált alakulat [190]. A 4-hidroxi-3-pentenoátból egy vízmolekula kilépését követő intramolekuláris gyűrűzáródással α-AL képződik. Az AL gyűrű szén-szén kettős kötésének fém Co_n⁰ centrumokon lejátszódó hidrogénezésével GVL keletkezik (26. ábra). A GVL képződés másik útja a 4-hidroxi-3-pentenoát hidrogénezése, majd a képződő 4-hidroxipentanoát vízkilépéssel járó gyűrűzáródása.



26. ábra. Lakton képződés felületi karboxilátokból.

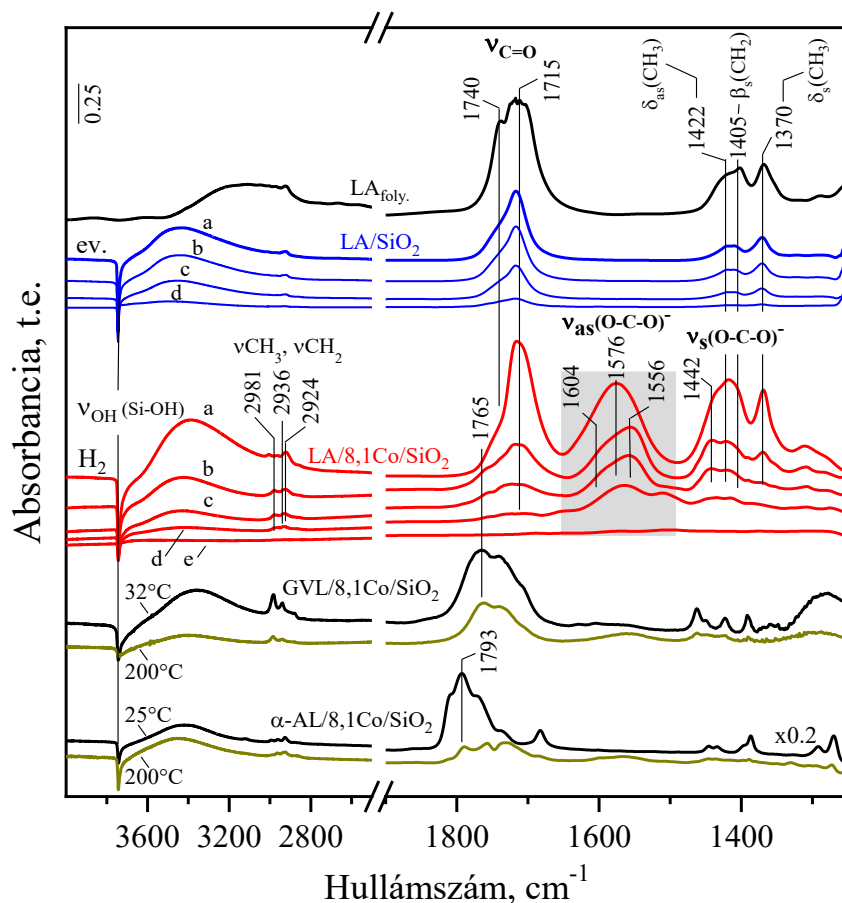
A reakció során képződő felületi intermedierek azonosítását FT-IR spektroszkópiával végeztem. Az azonosítás érdekében LA-t adszorbeáltattam SiO_2 hordozóra, majd H_2 jelenlétében 8,1Co/SiO₂(I) katalizátorra. Az α -AL és a GVL adszorpcióját is vizsgáltam [191,192]. A 27. ábra legfelső „LA _{foly}”-jelű spektruma folyadékcellában felvett LA spektrum. Az LA/SiO₂ és LA/8,1Co/SiO₂ spektrumot úgy kaptam, hogy LA gőzt adszorbeáltattam az aktivált szilárd mintán. A folyadék spektrumában a karboxil- és a karbonilcsoportok vegyértékrezgései 1740 és 1715 cm^{-1} hullámszámnál jelentek meg [193]. A hordozón kemisorbeált LA-nál az abszorpciós sáv maximuma 1715 cm^{-1} hullámszámnál látható. Az 1740 cm^{-1} -es sáv vállként jelenik meg, amely azt jelzi, hogy a karbonilcsoportok H-kötésben vesznek részt az SiO_2 hordozóval. Az LA/SiO₂ spektrumában a 3740 cm^{-1} hullámszámnál megjelenő negatív sáv, valamint a 3600 és 3000 cm^{-1} között széles szilanol sáv azt jelzi, hogy a hordozó szilanol csoportjai részt vesznek az LA-val kialakult kölcsönhatásban. Valószínűsíthető, hogy mind a karboxil-, mind a ketocsoport karbonilcsoportja Si-OH csoportokhoz koordinálódik. A 3000 cm^{-1} hullámszám körül átfedő sávok a metil- és metilénecsoportok aszimmetrikus, szimmetrikus $\nu(\text{CH}_3)$ és $\nu(\text{CH}_2)$ vegyértékrezgéseinek tulajdoníthatók. A deformációs rezgések 1440-1350 cm^{-1} tartományban jelennek meg: $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 1422 cm^{-1} -nél, $\beta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ 1405 cm^{-1} -nél, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ 1370 cm^{-1} -nél [193]. Az evakuálási hőmérséklet emelésével csökken a sávok intenzitása, míg 350 °C-nál már nincs jelen felülethez kötött LA.

A 8,1Co/SiO₂(I) katalizátoron adszorbeált LA (27. ábra; LA/8,1Co/SiO₂) spektrumában egy új intenzív sáv jelent meg 1576 cm^{-1} hullámszámnál, amely a karboxilát csoport aszimmetrikus

vegyértékrezgésének tulajdonítható ($\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$). A sáv 1442 cm^{-1} hullámszámnál nagy valószínűséggel a COO^- szimmetrikus vegyértékrezgésével társítható ($\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$). A karboxilát sáv jelenléte azt jelzi, hogy a katalizátor felületén kobalt karboxilát képződik oly módon, hogy az LA karboxilcsoportja deprotonálódik és a kobalt kationhoz koordinálódik. Az LA mellé a cellába H_2 -t engedtem és vizsgáltam az adszorbeált LA és H_2 közötti reakciót. Megfigyelhető, hogy $250 \text{ }^\circ\text{C}$ -ig a karboxilát csoportra jellemző sáv intenzitása csak kis mértékben csökken, ami azt mutatja, hogy a karboxilát intermedierek stabilisak és alacsonyabb reakció-hőmérsékleten gátlólag hathatnak a katalitikus reakcióra.

A hőmérséklet emelésével az LA/8,1Co/SiO₂ spektrumában a karboxilát sáv maximuma alacsonyabb hullámszám felé tolódott (1556 cm^{-1}) és egy váll jelent meg 1604 cm^{-1} hullámszámnál. Az eltolódás a pentenoát/pentanoát transzformáció jele lehet a kötési geometria változásával együtt. Magasabb hőmérsékleten ($350 \text{ }^\circ\text{C}$) a $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ sáv intenzitása jelentősen csökkent, és a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ -on kezelt katalizátoron már nem volt kimutatható adszorbeált képződmény. A $450 \text{ }^\circ\text{C}$ -on kezelt minta spektrumában nem láthatók adszorbeált képződmények, mert feltehetően alkánok keletkeztek, melyek gyenge adszorpciójuk és kis felületi koncentrációjuk miatt infravörös spektroszkópiai módszerrel nem mutathatók ki. A 200 és $250 \text{ }^\circ\text{C}$ -ra melegített minta esetében 1765 cm^{-1} hullámszámnál megjelenő sáv az LA redukálódásából képződő, adszorbeált GVL C=O vegyértékrezgésének tulajdonítható. Az 1793 cm^{-1} hullámszámnál megjelenő α -AL karbonil csoportjához rendelhető sávot nem azonosítottam az LA hidrogénezéséből kapott spektrumokban, ami összhangban van a katalitikus mérések során kapott eredményekkel.

Az FT-IR, XRD és AAS eredmények azt mutatják, hogy a tapasztalt reverzibilis szelektivitás változást a katalizátor felületén kialakuló karboxilátok okozhatják



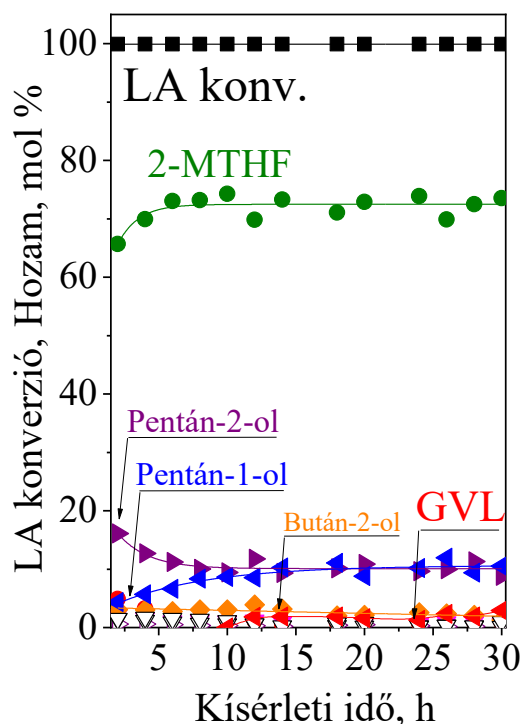
27. ábra. Az SiO₂ hordozón és 8,1Co/SiO₂ katalizátoron adszorbeált LA, valamint a 8,1Co/SiO₂(I) katalizátoron adszorbeált GVL és α-AL FT-IR különbség spektruma. Az LA_{foly.} spektrumát folyadékcellában vettem fel. A minták előkezelését 30 ml/perc 10 % H₂/He áramban végeztem 450 °C-on egy órán át, majd nagy vákuumban evakuáltam és szobahőmérsékletre hűtöttem. A reaktánsokat szobahőmérsékleten a gőztérből adszorbeáltattam (1 Pa LA, 43 Pa GVL és 52 Pa α-AL). A különböző hőmérsékleten kezelt pellet spektrumait szobahőmérsékleten vettem fel. A levulinsavval érintkezett hordozót (LA/SiO₂) (a) 100 °C, (b) 200 °C, (c) 250 °C és (d) 350 °C hőmérsékleteken evakuáltam. A GVL-lel és az α-AL-lel érintkezett katalizátort (GVL/8,1Co/SiO₂ és α-AL/8,1Co/SiO₂) 200 °C-on evakuáltam. Amikor LA-t adszorbeáltattam a 8,1Co/SiO₂ katalizátorra 13,3 kPa 10 % H₂/N₂-t is engedtem a rendszerbe. Ebben az esetben a cellát nem evakuáltam, hanem lépésenként felfűtöttem: (a) 100 °C, (b) 200 °C, (c) 250 °C, (d) 350 °C és (e) 450 °C.

6.1.3. Levulinsav hidrokonzverziója 2-metil-tetrahidrofuránná

A 8,1Co/SiO₂(I) katalizátoron, 200 °C-on (17. B ábra) az állandósult állapot elérése után az LA konszekutív reakciókon keresztül, nagy hozammal GVL-lé alakult. A katalizátor Lewis-sav helyein első lépésben az LA angelika-lakton (AL) közttermékké dehidratálódik. AL azonban nem mutatható ki a termékelegyben, mert ezen a hőmérsékleten az AL C=C kötése azonnal telítődik és GVL keletkezik. A nagy GVL szelektivitás annak köszönhető, hogy állandósult állapotában a katalizátor nem elég aktív a GVL továbbalakításához. Amennyiben 2-MTHF-t szeretnénk előállítani GVL-ből, vagy közvetlenül LA-ból, akkor nagyobb hidrokonzverziós aktivitásra van szükség [116,153,161]. A friss katalizátor kezdeti aktivitása még elegendő a GVL 2-MTHF-é konvertálásához. Az állandósult állapotba került katalizátor aktivitását is lehet növelni a reakció-hőmérséklet emelésével (24. A ábra). A GVL-ből első lépésben a 2-MTHF képződés intermedierje, a termékelegyben is kimutatható 1,4-PD keletkezik.

Amikor frissen előredukált katalizátor aktivitását és stabilitását alig magasabb hőmérsékleten, 225 °C-on és 30 bar nyomáson vizsgáltam, a főtermék 2-MTHF volt. 2-MTHF hozama meghaladta a 70 mol%-ot, míg a GVL hozama csak 1 mol% körüli volt (28. ábra). Az állandósult állapotot 8 óra alatt sikerült elérni. A katalizátor aktivitása és a 2-MTHF hozama a továbbiakban 30 órán át nem változott. Kisebb mennyiségben pentán-2-on, pentán-2-ol, pentán-1-ol, bután-2-ol, valamint az alkoholok reakcióiból 1,1- és 2,2-dipentil-éter képződött. A reakció kezdeti időszakában a pentán-2-ol hozam növekedett, a pentán-1-ol hozam pedig csökkent. Az állandósult állapot elérése után a pentanolok azonos mennyiségben, közel 10-10 mol%-os hozammal keletkeztek. A többi termék hozama nem haladta meg a 3 %-ot.

A kísérleti eredmények azt mutatják, hogy 200 °C-on a katalizátor aktivitása időben addig csökkent, míg LA-ból már csak GVL tudott képződni. Alig magasabb hőmérsékleten a katalizátor hidrogénező aktivitása már elegendő volt a GVL továbbalakításához.



28. ábra. Az LA konverzió és a termékek hozamainak alakulása 8,1Co/SiO₂(I) katalizátoron a kísérleti idő függvényében 225 °C-on, 30 bar össznyomáson, 1 (g_{kat.}/g_{LA})h téridőnél. A H₂/LA mólaránya 12.

6.1.4. A levulinsav gázfázisú hidrokonzverziója

Az LA hidrokonzverzióját 250 °C-on, atmoszférikus nyomáson és 1 (g_{kat.}/g_{LA})h téridőnél végeztem 8,1Co/SiO₂(I) és 6,6Ni/SiO₂(II) katalizátorokon. Ilyen kísérleti körülmények között a reaktáns LA (f_p = 246 °C) már gázfázisban van. A gázfázisú reakció előnye, hogy Co-kioldódással ilyen körülmények között nem kell számolni. A kísérleti idő alatt (8–10 óra) a katalizátorok aktivitása nem változott.

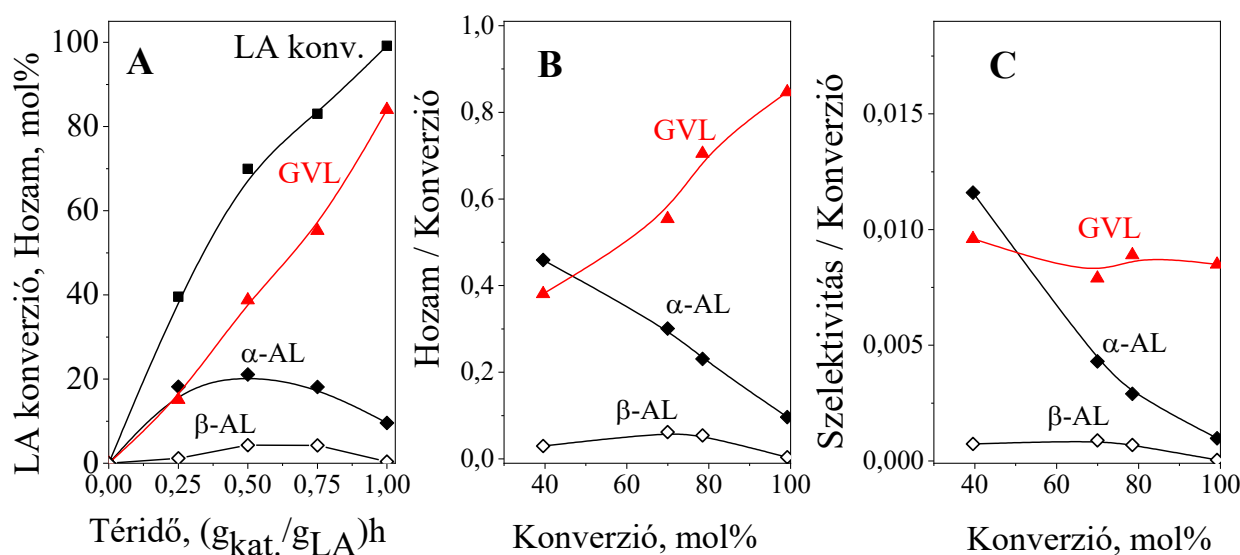
Az LA hidrokonzverziója Co/SiO₂ katalizátoron

8,1Co/SiO₂(I) katalizátoron teljes LA konverzió mellett 84 mol%-os hozammal képződött a GVL, melléktermékként α-AL és β-AL keletkezett. Az LA dehidratálódásából keletkező AL-eket ki tudtam mutatni a termékegyben. Az LA konszekutív hidroxigénező lépéseiben az AL felhalmozódhat a katalizátor felületén, ha az LA dehidratálódás sebességi állandója nagyobb, mint az AL gyűrűben lévő C=C kötés hidroxigénezésének sebességi állandója. Ilyenkor az AL megjelenhet a termékegyben is. A téridő függvényében vizsgáltam az LA konverziót és a termékösszetételt (29. A ábra). Mindkét AL izomer megjelent a termékegyben, azonban

az α -AL mennyisége lényegesen nagyobb volt, mint a konjugált kettős kötést tartalmazó β -AL-é. Alacsonyabb téridőnél az LA konverzió és a GVL hozam egyaránt csökkent. Az α -AL hozama maximumon haladt át, ami azt jelzi, hogy az α -AL a GVL képződés intermedierje.

Összetett reakciók elsődleges és másodlagos termékei ún. Delplot analízissel egyszerűen megkülönböztethetők [194]. Az elsőrendű Delplot görbét akkor kapjuk, ha a konverzió függvényében a termékszelektivitásokat (hozam/konverzió) ábrázoljuk és a görbét nulla konverzióra extrapoláljuk. Egy adott komponens elsődleges termék, ha a szelektivitási görbéjének y-tengelymetszete véges, míg másodlagos termék, ha a görbe az origóba fut. A másodrendű Delplot görbét úgy kapjuk, hogy a szelektivitás/konverzió értékeket ábrázoljuk a konverzió függvényében. Ilyenkor másodlagos termékre az mutat, ha a termék görbéjének y-tengelymetszete véges. A téridő függvény Delplot analízisének eredményét a 29. B és C ábrán mutatom be. Az α -AL elsőrendű Delplot görbéje az elsődleges termék kritériumait teljesíti. A β -AL és a GVL elsőrendű Delplot görbéje az origóba fut, illetve a másodrendű Delplot görbék y-tengelymetszete véges. Ez utóbbi termékek másodlagos reakcióban képződnek.

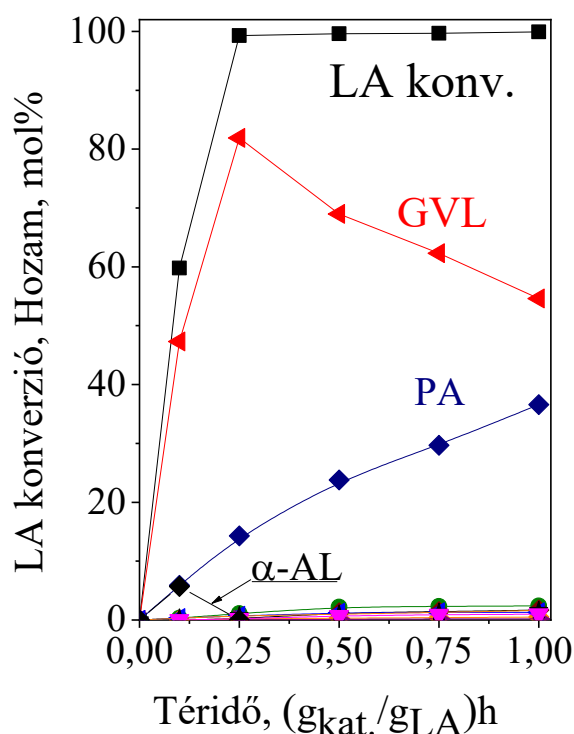
A 8,1Co/SiO₂(I) katalizátoron kapott eredmények azt mutatják, hogy az LA hidrokonzverziója GVL-lé a 20. ábrán látható „Reakcióút II” szerint megy végbe. Az LA első lépésben α -AL-é dehidratálódik, majd ideális körülmények között az α -AL a termodinamikailag stabilisabb β -formává izomerizálódik (29. A ábra), végül a keletkezett AL-ek redukálódása során keletkezik a GVL.



29. ábra. Az LA konverzió és a termékek hozama 8,1Co/SiO₂(I) katalizátoron a téridő függvényében (A) 250 °C-on és 1 bar össznyomáson. A H₂/LA mólaránya 12. A keletkező termékek (GVL, α -AL, β -AL) elsőrendű Delplot görbéje (B) és másodrendű Delplot görbéje (C).

Az LA hidrokonzverziója Ni/SiO₂ katalizátoron

Az LA hidrokonzverzióját vizsgáltam 6,6Ni/SiO₂(II) katalizátoron, a téridő függvényében, 250 °C-on, 1 bar össznyomáson (30. ábra). Az LA konverzió 1 (g_{kat}/g_{LA})h téridőnél közel 100 %, miközben GVL és a PA hozama 55 mol%, illetve 37 mol% volt. Kis mennyiségben pentán-2-on, pentán-2-ol, pentán-1-ol, PPE, bután-2-on és bután-2-ol is keletkezett. Megfigyelhető, hogy a katalizátor jóval aktívabb, mint a 8,1Co/SiO₂(I) katalizátor volt. A 30. ábrán látható, hogy a GVL hozama maximumon halad át, ami azt mutatja, hogy a GVL a PA intermediere. A 6,6Ni/SiO₂(II) katalizátoron 1 (g_{kat}/g_{LA})h téridőnél GVL keletkezett fő termékként, míg a GVL hidrogenolízise során képződő 2-MTHF hozam mindösszesen 2,4 mol% volt. A GVL mellett nagy mennyiségben PA keletkezett. Az irodalmi áttekintésben bemutattam, hogy a GVL gyűrűnyitása és hidrogénezése PA-vá penténsav köztiterméken keresztül Brønsted-sav centrumokat tartalmazó bifunkciós katalizátorokon mehet végbe [136].



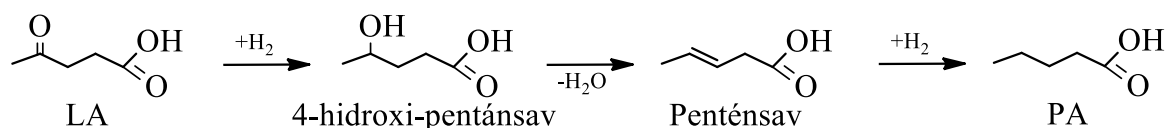
30. ábra. Az LA konverzió és a termékek hozama 6,6Ni/SiO₂(II) katalizátoron a téridő függvényében, 250 °C-on és 1 bar össznyomáson. A H₂/LA mólaránya 12.

Az inert SiO₂ hordozóra felvitt Ni katalizátor nem tartalmaz Brønsted-sav centrumokat (15. ábra). Lehetséges, hogy a PA képződése nem GVL köztiterméken keresztül megy végbe? PA elvben előállítható LA-ból GVL képződése nélkül is (31. ábra). Az LA hidrogénezéséből keletkezhet 4-hidroxipentánsav. A 4-hidroxipentánsav dehidratálódásával penténsav keletkezik. Ennek telítődése eredményezhet PA-t.

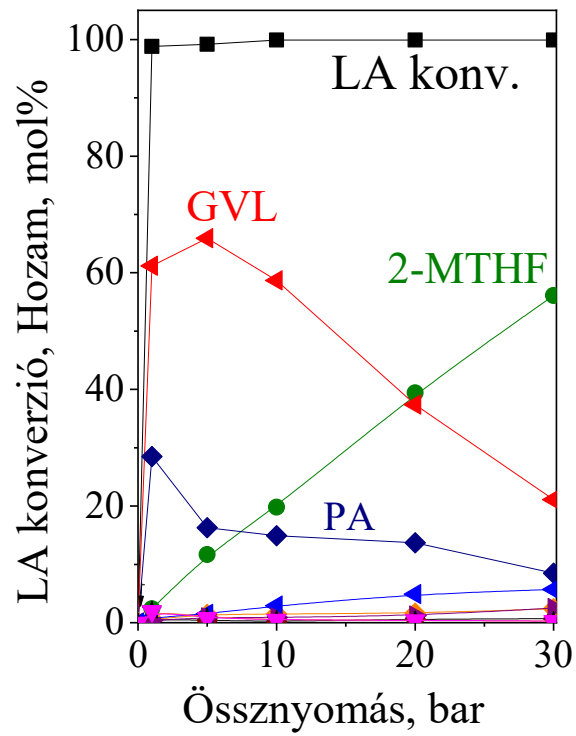
Kísérleti eredményeink arra mutatnak, hogy az LA Brønsted-sav centrumokat nem tartalmazó katalizátoron is α -AL köztiterméken keresztül előbb GVL-lé alakul és a GVL tovább alakulásából keletkezik PA. A kis szemcseméretű fém nikkell klasztereken a metilcsoport melletti C–O kötés hasad és egy hidrogénmolekula felvételével pentánsav keletkezik (20 ábra; Reakcióút IV). Pentánsav köztiterméket nem tudtam kimutatni.

A reakciót 275 °C-on, 1 (g_{kat.}/g_{LA})h téridőnél, 1 bar össznyomáson elvégezve termékként pentánt (53,3 mol%), butánt (27,2 mol%), bután-2-ont (27,2 mol%), GVL-t (5,3 mol%), pentán-2-ont (3,6 mol%), 2-MTHF-t (2 mol%) és ciklopentánt (1,9 mol%) kaptam teljes LA konverzió mellett. A pentán, a GVL, PA és a pentanol, illetve a GVL, a 2-MTHF és a pentanol konszekutív reakciókon keresztül alakulhatott ki. A bután a katalizátor Lewis-sav helyein végbemenő LA dekarboxileződés és hidrogéneződés útján képződhetett bután-2-on, illetve bután-2-ol köztitermékeken keresztül.

Az atmoszférikus körülmények alatt végzett kísérletekkor a GVL gyűrűnyitása a metilcsoport melletti C–O kötés hasadásával alakul tovább PA-at eredményezve. A nyomás emelésével növekszik az aktív fémcentrumok hidrogén borítottsága, ami a GVL észterkötésének (O–(C=O)) hidrogenolízisét okozza. Két hidrogénmolekula felvételével a GVL hidrokonzverziójából 1,4-PD keletkezik, majd az 1,4-PD dehidratálódásából 2-MTHF képződik főtermékként. Közel teljes LA konverziót értem el minden nyomáson, míg a 2-MTHF mennyisége az össznyomás emelésével növekszik (32. ábra).



31. ábra. Az LA lehetséges konverziója pentánsavvá, GVL keletkezése nélkül



32. ábra. Az LA konverzió és a termékek hozama 6,6Ni/SiO₂(II) katalizátoron az össznyomás függvényében 250 °C-on és 1 (g_{kat}/g_{LA})h téridőnél. A H₂/LA mólaránya 12.

6.2. A γ -valerolakton hidroxigénezése

Vizsgáltam a γ -valerolakton heterogén katalitikus hidrokonzverzióját, hogy feltárjam a GVL gyűrünyítés folyamatát befolyásoló tényezőket, mint. pl. katalitikus tulajdonság és reakciókörülmények.

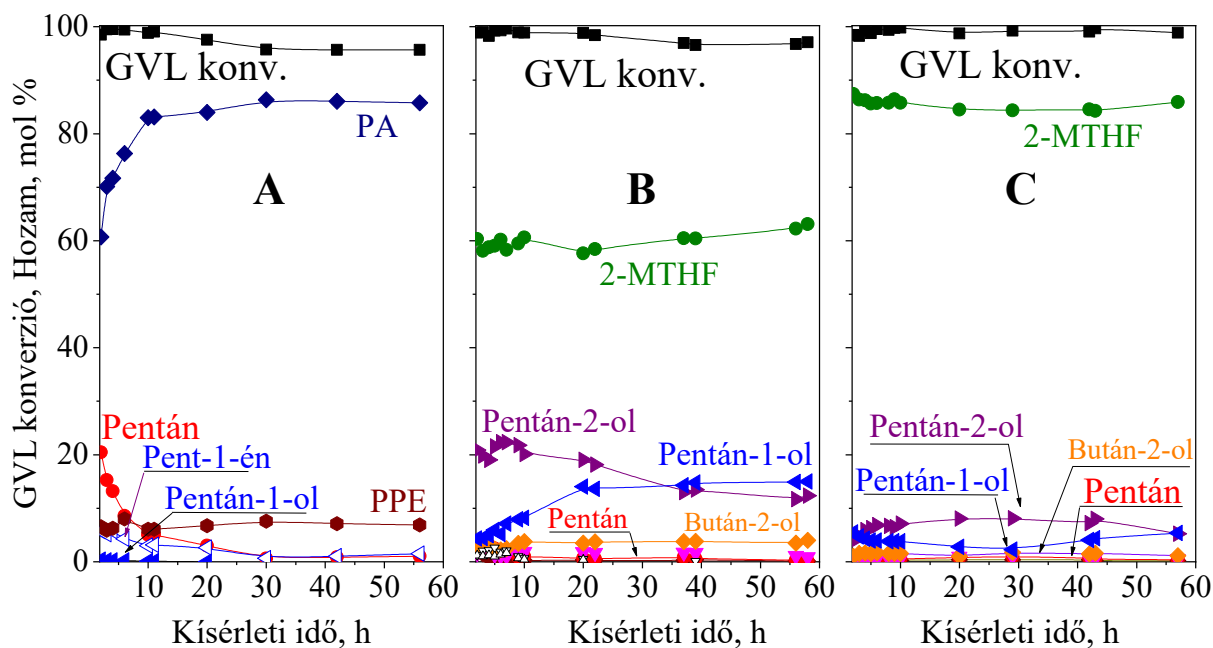
Az átalakításhoz savas tulajdonságú katalizátorokat használtam, nevezetesen az LA átalakítása során alkalmazott 7,2Co/H-Beta, 8,0Co/SiO₂(II) és 7,7Co/Al₂O₃ katalizátorokat. A SiO₂ hordozós katalizátor felületén a katalizátor redukálása után maradt CoO_x fázis gyenge Lewis-sav, míg az Al₂O₃-hordozós Co-katalizátorban a hordozó is erős Lewis-sav. A H-Beta hordozós Co-katalizátor erős Brönsted- és Lewis-sav centrumokat egyaránt tartalmaz. A GVL átalakulását tehát három, savas tulajdonságában különböző katalizátoron vizsgáltam.

Első lépésben a katalizátorok stabilitását és aktivitását tanulmányoztam 225 °C-on, 30 bar össznyomáson és 1 (g_{kat}/g_{LA})h téridőnél. Megfigyelhető, hogy mindhárom katalizátorral teljes GVL konverziónak érttem el a kísérlet kezdetekor. A katalizátorok aktivitása közel 60 óra kísérleti idő alatt is csak 1-3 %-kal csökkent (33. ábra). A GVL átalakulása különböző savasságú katalizátorokon más-más termékelegyet eredményezett. A katalizátorok aktivitása 5-10 óra alatt állandósult.

A Brönsted- és Lewis-savas tulajdonságú 7,2Co/H-Beta katalizátoron állandósult állapot elérését követően fő termékként PA keletkezett 86 mol%-os hozammal, míg kis mennyiségben PPE, pentán-1-ol, pent-1-én és pentán képződött (33. A ábra). Az erős Brönsted-sav centrumokat tartalmazó 7,2Co/H-Beta katalizátoron a GVL gyűrünyítése tehát úgy megy végbe, hogy PA lesz a főtermék.

Lewis-sav centrumok jelenlétében, azaz 8,0Co/SiO₂(II) és 7,7Co/Al₂O₃ katalizátorokon főtermékként 2-MTHF keletkezett 63 mol% (33. B ábra), illetve 88 mol% hozammal (33. C ábra).

A 8,0Co/SiO₂(II) katalizátoron pentán-2-ol és pentán-1-ol képződött még nagyobb mennyiségben. A kísérleti idő előrehaladtával a pentán-2-ol hozama csökkent, míg a pentán-1-olé növekedett. 30-40 óra elteltével közel azonos mennyiségben, 15 mol%-os hozammal képződtek. Kevés 2-butanol és pentán-2-on is keletkezett. A reakció kezdetekor kis mennyiségben pentán, bután, 1,1- és 2,2-dipentil-éter is volt a termékelegyen, azonban a mennyiségük időben fokozatosan csökkent (33. B ábra). A 7,7Co/Al₂O₃ katalizátor kiváló szelektivitást mutatott a GVL 2-MTHF-fé alakításában. A 2-MTHF hozam közel 90 mol% volt. Kis mennyiségű pentán-2-ol, pentán-1-ol, bután-2-ol és pentán is keletkezett (33. C ábra).

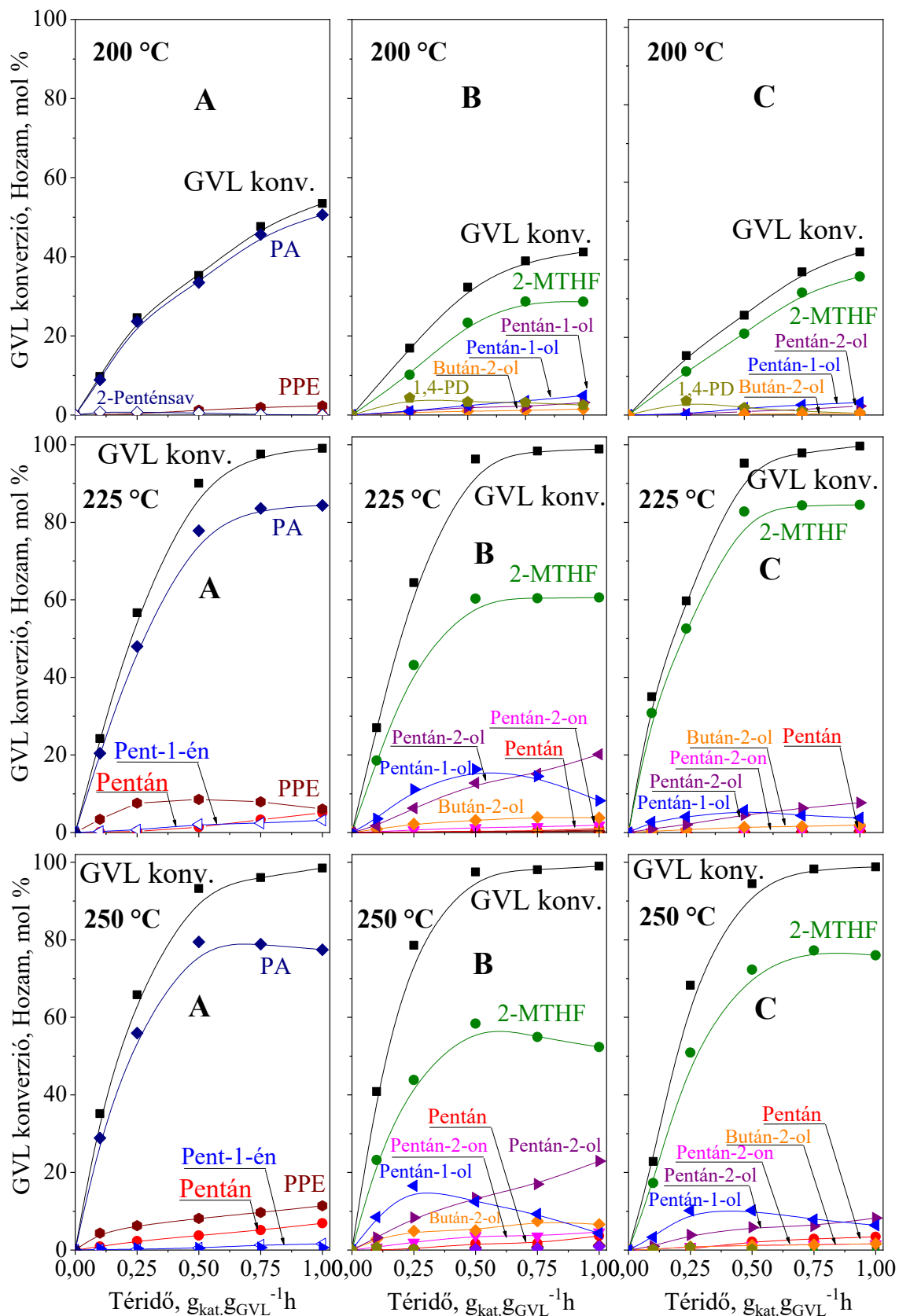


33. ábra. A GVL konverzió és a termékek hozama 7,2Co/H-Beta, 8,0Co/SiO₂(II) és 7,7Co/Al₂O₃ katalizátorokon a kísérleti idő függvényében 225 °C-on, 30 bar össznyomáson, 1 (g_{kat./g_{GVL}})h téridőnél. A H₂/GVL mólaránya 12.

A téridő hatása a GVL hidrokonzverzióra 7,2Co/H-Beta katalizátoron

A téridő változtatásának hatását 200, 225 és 250 °C reakció-hőmérsékleten vizsgáltam (34. ábra).

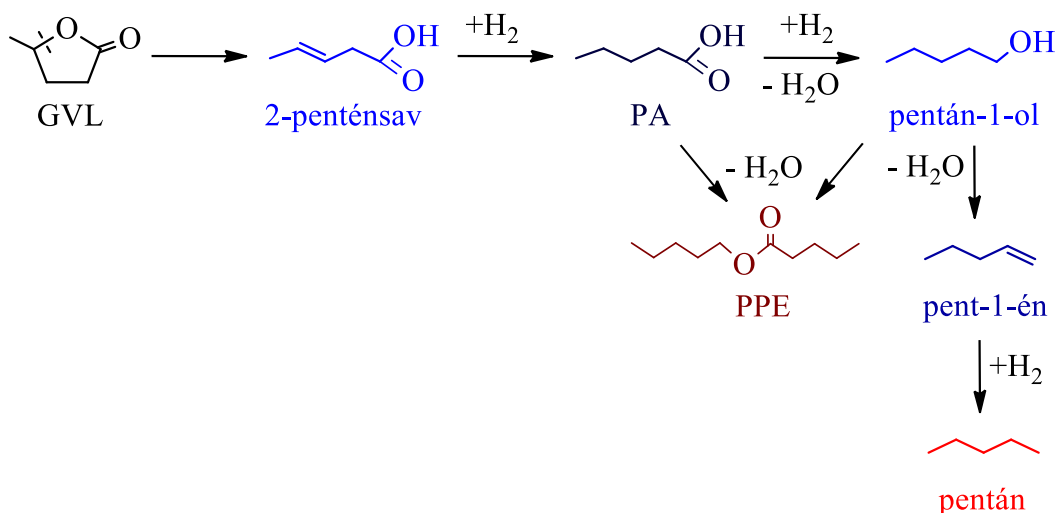
7,2Co/H-Beta katalizátoron GVL-ből mindhárom hőmérsékleten főleg pentánsav képződött (34. ábra, A). Kis téridőnél 200°C-on 2-pentánsav megjelent a termékelegyben. A 2-pentánsav hozam a téridő függvényében maximumon haladt át, ami arra utal, hogy a 2-pentánsav a PA képződésének köztterméke. Nagyobb téridőnél a pentánsav egy hányada pentánsav-pentil-észterre (PPE) alakult. Magasabb hőmérsékleten a GVL hidrokonzverzió kezdeti sebessége, valamint a pentánsav képződés kezdeti sebessége nagyobb volt. A pentánsav is gyorsan hidrogéneződött ezért nem volt kimutatható a termékelegyben (34. ábra, A). A hőmérséklet és a téridő növelésével nőtt a PPE képződés kezdeti sebessége is. 225 °C-on pentán és pent-1-én egyformán képződött, 250 °C-on csak a pentán képződés sebessége lett nagyobb, mint 225 °C-on volt (34. ábra A).



34. ábra. A GVL konverzió és a termékek hozama 7,2Co/H-Beta (A), 8,0Co/SiO₂(II) (B) és 7,7Co/Al₂O₃ (C) katalizátorokon a téridő függvényében 200, 225 és 250 °C-on 30 bar össznyomáson. A H₂/GVL mólaránya 12.

A H-Beta zeolit hordozó Brönsted-sav centrumain lejátszódott a GVL savkatalizált gyűrűnyitása 2-penténsavvá, majd a katalizátor hidrogénező aktivitású fém komponensén végbement a 2-penténsav telítődése pentánsavvá (35. ábra). A PA pentán-1-ollá redukálódott. A pentán-1-ol kétféle dehidratálódási reakcióban vehet részt. Pentánsavval reagálva pentánsav-pentil-észterre alakulhat, illetve pent-1-énné dehidratálódhat. Az észterképződést és a dehidratálódást Brönsted- és Lewis-sav centrumok egyaránt katalizálhatják. A pentán a pent-1-én telítődésével keletkezett a katalizátor fém, Co_n^0 , hidrogénező centrumain.

A vizsgált körülmények között a PPE hozama nagyobb, mint a pent-1-én és a pentán együttes mennyisége. Ez arra utal, hogy az észterképződés kezdeti sebessége nagyobb, mint a pent-1-énné alakulás és a kettős kötés hidrogénezés kezdeti sebessége.



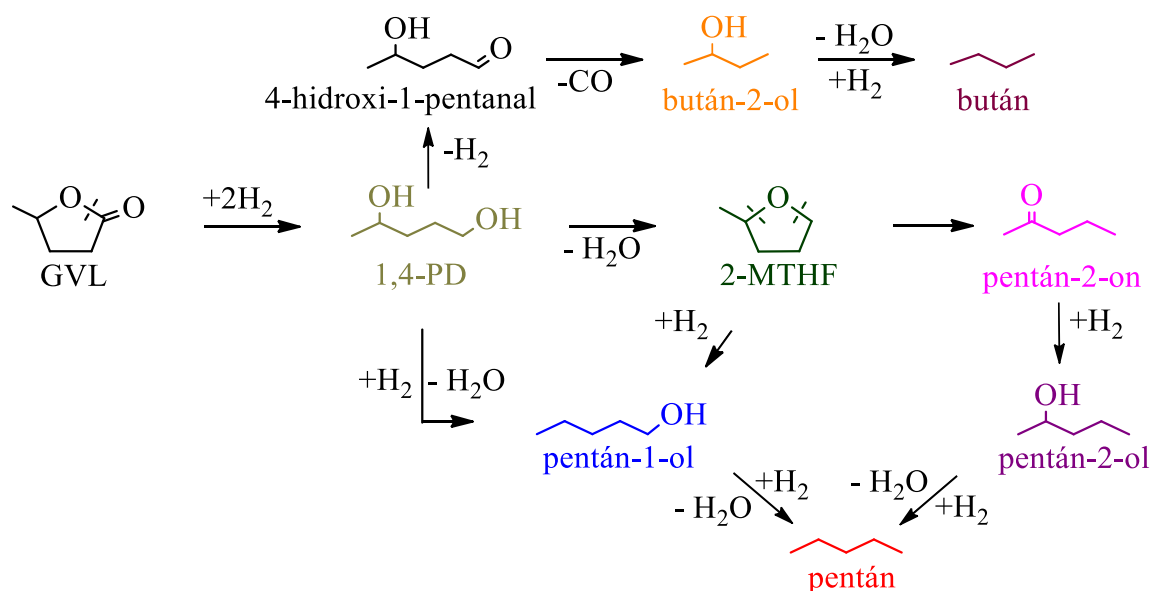
35. ábra. A GVL átalakítás reakciójálójája 7,2Co/H-Beta katalizátoron

A téridő hatása a GVL hidrokonzverziójára 8,0Co/SiO₂(II) és 7,7Co/Al₂O₃ katalizátoron

Lewis-sav helyeket tartalmazó katalizátorokon a GVL hidrokonzverzió főterméke a 2-metil-tetrahydrofuran (34. ábra, B és C). A GVL gyűrű észterkötése hasad és két hidrogénmolekula felvételével 1,4-PD-vé alakul (36. ábra). A téridő függvényében, 200 °C-on, az 1,4-PD hozamának maximuma van, amely azt bizonyítja, hogy az 1,4-PD a 2-MTHF képződésének közterméke. A 36. ábrán látható reakciójáló azt mutatja, hogy az 1,4-PD más reakcióban is részt vesz, dehidratálási és hidrogénezési reakcióban pentán-1-ollá alakul. Meg kell jegyezni, hogy a 2-MTHF metilcsoport melletti C-O kötésének hidrogenolízise is

pentán-1-olt eredményezhet. A 2-MTHF reaktánszal végzett kísérleteink azt igazolták, hogy ez a reakció nem számottevő (39. ábra, B). Tehát pentán-1-ol főleg 1,4-PD-ből képződik, pentán-2-ol pedig 2-metil-tetrahidrofuránból konszekutív reakciólépéseken keresztül. Valószínűnek látszik, hogy a 2-MTHF gyűrűben pentán-2-onra vezető C-O kötés felszakadása játszódik le. Ez a termék kis mennyiségben megtalálható a reakcióelegyben (34. ábra, B és C). Pentán-2-on hidrogéneződésével áll elő a pentán-2-ol. Észre kell venni, hogy magasabb hőmérsékleten (34. ábra, B, C, 225 °C, 250 °C) a pentán-1-ol hozamának a téridő függvényében maximuma van, míg a pentán-2-ol hozam folyamatosan nő a téridővel. A reaktáns tartózkodási idejének növelésével visszaszorul az 1,4-PD dehidratálódása/hidrogénezése pentán-1-ollá és az intramolekuláris gyűrűzáródás kerül előtérbe. Az így képződött 2-MTHF-ből pedig, mint említettem, nem pentán-1-ol, hanem pentán-2-ol keletkezik. Kis mennyiségben 2-butanol is megtalálható a termékben. A 2-butanol 4-hidroxi-1-pentanal köztitermék dekarbonileződésével 1,4-PD-ből keletkezik (36. ábra). Szénhidrogének (bután és pentán) alkoholokból (bután-2-ol, pentán-1-ol, pentán-2-ol) képződnek.

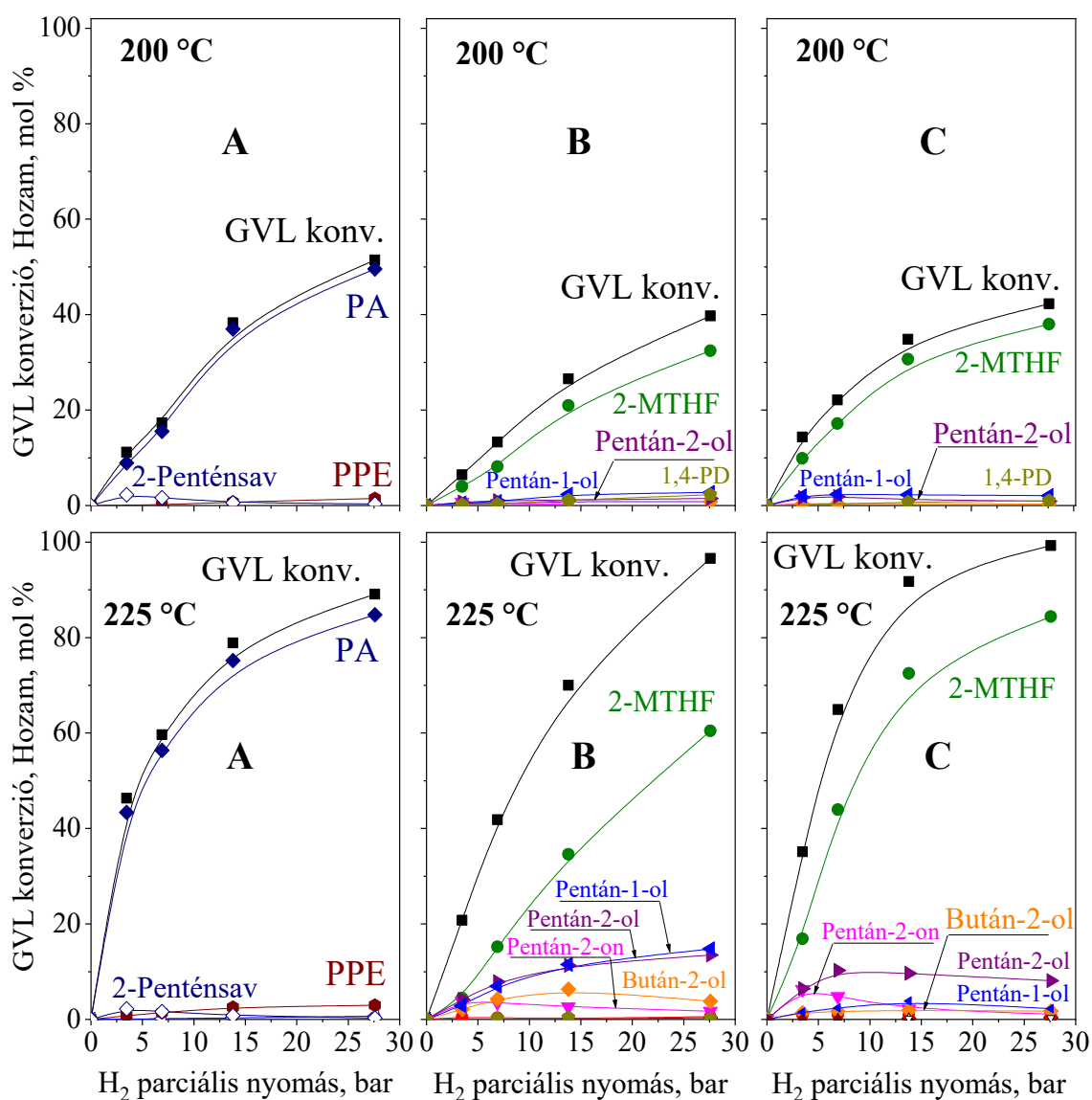
A SiO₂-hordozós Co-katalizátorhoz képest a 7,7Co/Al₂O₃ katalizátoron nagyobb a 2-MTHF hozam, és nagyobb a 2-MTHF képződés kezdeti sebessége (34. ábra, B, C, 225 °C, 250 °C). Ezt bizonyára az Al₂O₃- hordozó nagyobb Lewis-sav centrum koncentrációja okozza.



36. ábra. A GVL átalakítás reakciójálaja 8,0Co/SiO₂(II) és 7,7Co/Al₂O₃ katalizátorokon

A H₂ parciális nyomás hatása

A hidrogén parciális nyomás csökkenésével a hidrogénezési reakciók sebességét csökkentem (37. ábra). A 2-MTHF gyűrűnyitása eredményezi a pentán-2-ont. A pentán-2-on kisebb hidrogénezési sebességnél feldúsulhat a termékelegyben és kimutathatóvá válik. Figyelemre méltó, hogy 8,0Co/SiO₂(II) katalizátoron 225 °C-on azonos mennyiségben képződik pentán-1-ol és pentán-2-ol (37. ábra, B).



37. ábra. A GVL konverzió és a termékek hozama 7,2Co/H-Beta, 8,0Co/SiO₂(II) és 7,7Co/Al₂O₃ katalizátorokon a H₂ parciális nyomás függvényében 200 és 225 °C-on, 1 (g_{kat}/g_{GVL})h téridőnél.

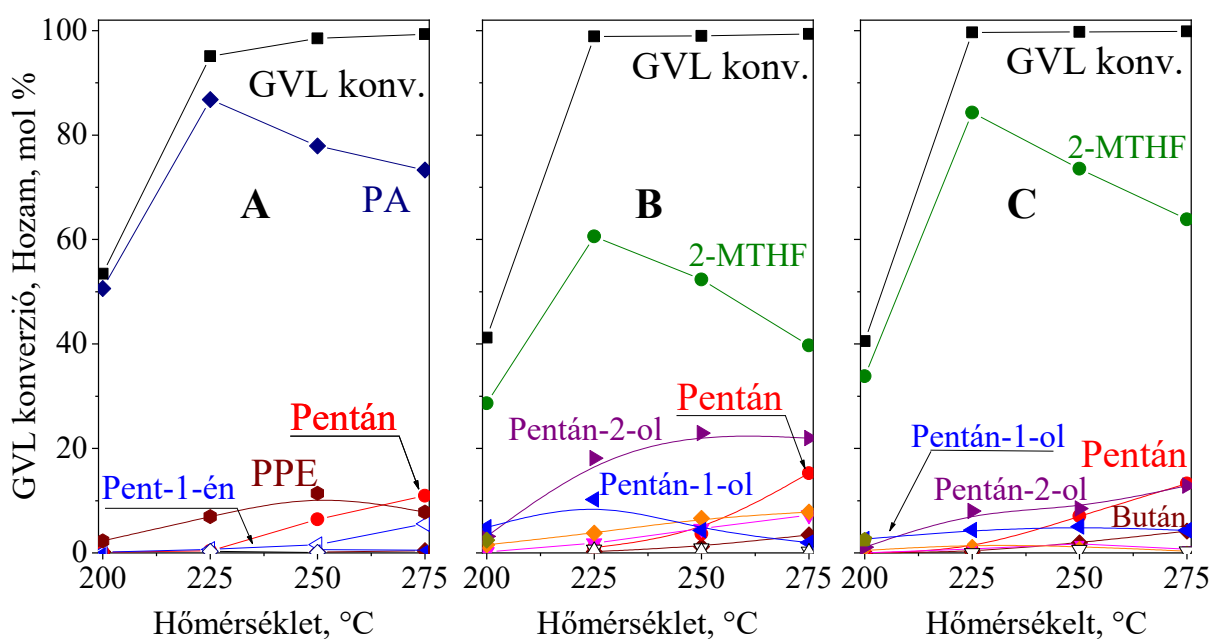
A reakció-hőmérséklet hatása

A 38. ábrán a GVL konverzió és termékek hozamának alakulása látható a hőmérséklet függvényében 200 és 275 °C között. A hőmérséklet növelésével gyakorlatilag teljes GVL átalakulást értem el (38. A, B és C ábra). 7,2Co/H-Beta katalizátoron magasabb hőmérsékleten a keletkezett PA hozama kisebb. Ugyanakkor a PA redukálódásával pentán-1-ol köztiterméken keresztül képződő pentán hozama nő. A PPE hozama 250 °C-on a legnagyobb. Magasabb hőmérsékleten a keletkezéséhez szükséges PA és pentán-1-ol keletkezés visszaszorul. Ilyenkor pentán-1-ol dehidratálódásából képződő pent-1-ént is találtam a termékelegyben (38. A ábra).

8,0Co/SiO₂(II) katalizátoron a hőmérséklet növelésével a 2-MTHF és a gyűrűnyitásából, valamint az 1,4-PD dehidratálódásából képződhető pentán-1-ol hozama csökken. A pentán-2-ol mennyisége növekszik, majd csökkeni kezd, mivel pentánná alakul. Kis mennyiségben bután is képződött (38. B ábra).

7,7Co/Al₂O₃ katalizátoron a 225 °C-on elért 88 %-os 2-MTHF hozam 275 °C-on 64 %-ra csökkent. A termékelegyben viszonylag nagy mennyiségben kimutatható volt a pentán (13 mol%), pentán-2-ol (13 mol%), pentán-1-ol (4 mol%) és bután (4 mol%).

Megfigyelhető, hogy a hőmérséklet emelésével a hidrogénezési és a dehidratálási reakciók sebességét növeljük, melynek következtében a képződő elsődleges termékek (PA, 2-MTHF) tovább alakulnak.

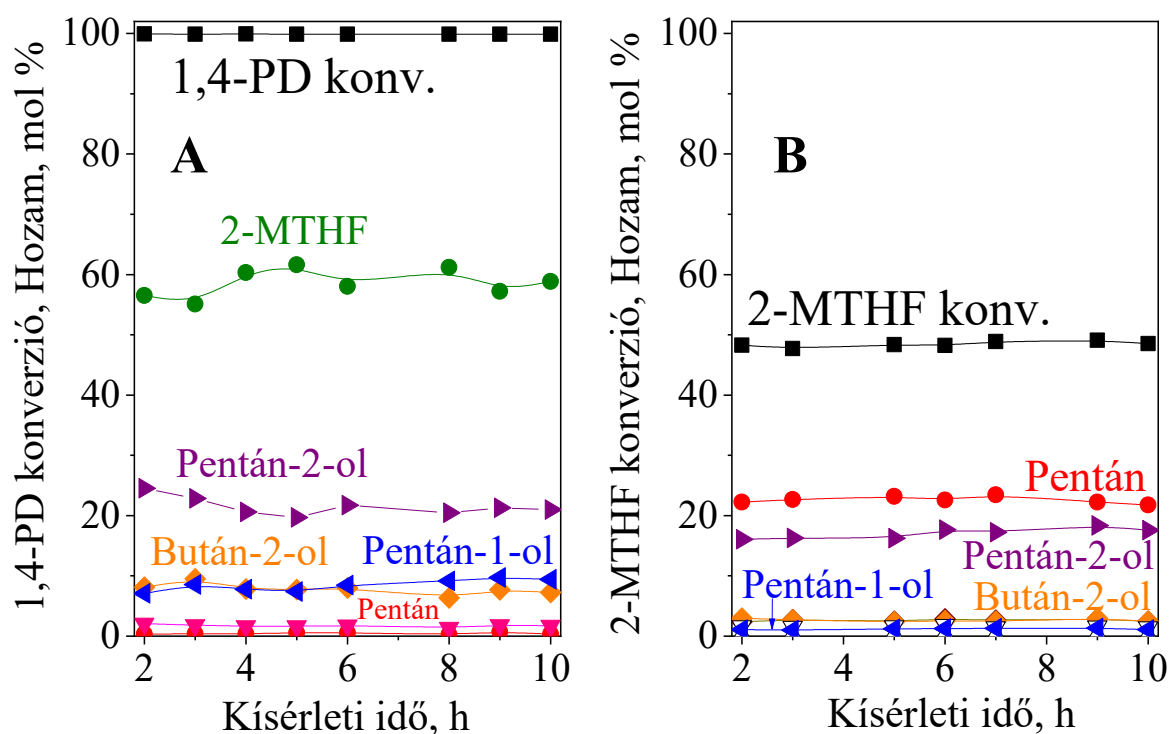


38. ábra. A GVL konverzió és a termékek hozama 7,2Co/H-Beta, 8,0Co/SiO₂(II) és 7,7Co/Al₂O₃ katalizátorokon a reakció hőmérséklet függvényében, 30 bar össznyomáson, 1 (g_{kat.}/g_{GVL})h téridőnél.

1,4-PD és 2-MTHF hidrokonzverziója 8,0Co/SiO₂(II) katalizátoron

Annak érdekében, hogy meghatározzuk a C5 alkoholok képződésének pontos útvonalát vizsgáltam az 1,4-PD és 2-MTHF hidrokonzverzióját 8,0Co/SiO₂(II) katalizátoron (39. ábra). Az 1,4-PD átalakítása során kapott eredmények közel azonosak a GVL hidrokonzverziójából kapott eredményekkel. Teljes 1,4-PD konverzió mellett a keletkezett 2-MTHF hozama közel 60 mol% (33. B ábra és 39. A ábra). Kisebb mennyiségben a GVL átalakításához hasonlóan pentán-2-ol, pentán-1-ol, pentán-2-on, pentán és bután keletkezett.

A 2-MTHF hidrokonzverziójában pentán volt a főtermék (39. B ábra). A pentán-2-ol hozama 17 mol%-volt, míg a pentán-1-ol hozama alig érte el az 1 mol%-ot. A GVL és az 1,4-PD hidrokonzverziójában pentán-1-ol hozam jelentősen nagyobb volt, mint a 2-MTHF gyűrűnyitásától képződő pentán-1-ol hozama. Megállapíthatjuk, hogy pentán-1-ol az 1,4-PD dehidratálódásából keletkezik.

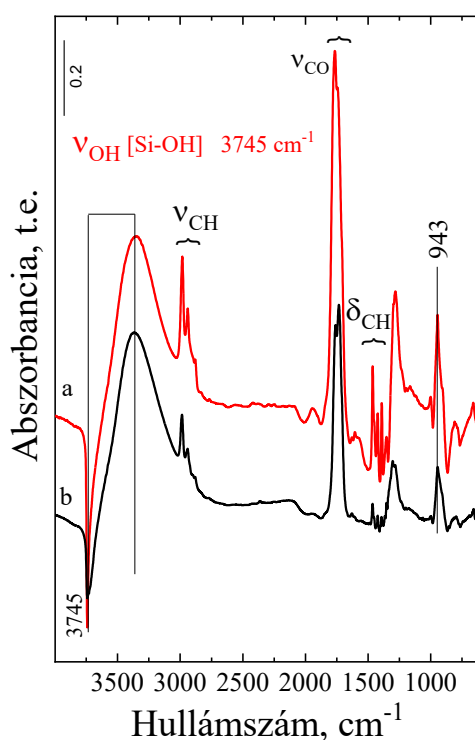


39. ábra. Az 1,4-PD és 2-MTHF konverziója 8,0Co/SiO₂(II) katalizátoron a kísérleti idő függvényében 225 °C-on, 30 bar össznyomáson, 1 (g_{kat}/g_{GVL})h téridőnél. A H₂/GVL mólaránya 12.

6.2.1. A GVL hidrokonzverziójának útvonalai

Az alkalmazott katalizátor savassága határozza meg, hogy a GVL hidrokonzverzió lehetséges reakcióútjai közül, melyik a meghatározó. A 6.2. fejezetben bemutattam, hogy a GVL átalakítása során használt katalizátorok Lewis- vagy Lewis- és Brønsted-sav helyeket tartalmaznak.

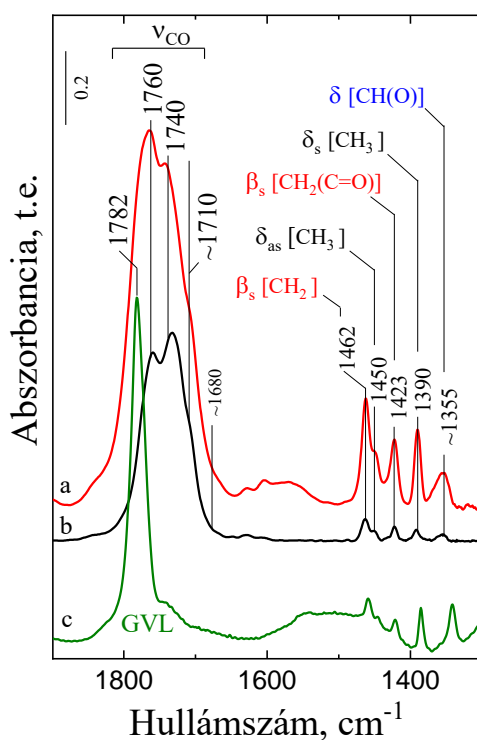
A 8,0Co/SiO₂(II) katalizátoron és az SiO₂(II) hordozón a GVL/H₂ elegy adszorpciójából kapott DRIFT (diffúz reflektancia infravörös spektroszkópia) spektrumok hasonlóak, ami azt mutatja, hogy a két mintán az adszorpció helyek hasonlóak (40. ábra). Mivel különbség spektrumokat mutatok be az adszorpcióban keletkező képződmények sávjai pozitív sávként, az adszorpció által megszüntetett vagy megváltoztatott felületi alakulatok sávjai negatív sávként jelennek meg. A spektrum pozitív sávjai tehát az adszorbeált GVL-nek tulajdoníthatók, míg a negatív sávok a GVL-lel kölcsönhatásba lépő terminális szilanol csoportokhoz rendelhetők (ν_{OH} sáv 3745 cm⁻¹ hullámszámnál). Abszorpciós sávok egyaránt megjelennek a ν_{CH} , ν_{CO} és δ_{CH} rezgések tartományában. Az adszorpció kölcsönhatás miatt a ν_{OH} frekvencia csökken és egy eltolódott intenzív és széles sáv jelenik meg 3350 cm⁻¹ hullámszámnál [193].



40. ábra. A (a) Co/SiO₂ katalizátor és a (b) SiO₂ hordozó DRIFT különbségspektrumai 430 ppm GVL/H₂ keverék folyamatos áramában 35 °C-on.

A ν_{OH} sáv eltolódása annak tulajdonítható, hogy a felületi OH csoportok és a nem protonálódott gyenge bázis GVL molekula között H-kötés jön létre [195]. Jól látható a spektrumban a GVL gyűrű ún. lélegző rezgése 943 cm^{-1} hullámszámnál, ami arra utal, hogy a GVL gyűrű nem lapjával, hanem oxigén atomjain keresztül kötődik a felülethez.

Megfigyelhető, hogy az adszorbeált GVL δ_{CH} sávjai hasonlóak a folyadékcellában felvett GVL sávjaihoz, azonban az adszorpciós kölcsönhatások miatt a sávok magasabb hullámszám felé tolódnak el. A 1450 cm^{-1} és 1390 cm^{-1} sávok $\delta_{as}[CH_3]$ és $\delta_s[CH_3]$ rezgésekből származnak. Az 1462 cm^{-1} és 1423 cm^{-1} hullámszámnál megjelenő sávok a metin-, illetve a karbonilcsoport mellett lévő $\beta_s[CH_2(C-H)]$ és $\beta_s[CH_2(C=O)]$ metilén-csoportok ollózó deformációs rezgéseinek tulajdoníthatók (41. ábra). Az 1335 cm^{-1} -nél megjelenő sáv a GVL gyűrűben lévő oxigénatom melletti metincsoport $\delta_s[CH(O)]$ rezgéséhez rendelhető. A GVL folyadék fázisú spektrumában a karbonilcsoport ν_{CO} vegyértékrezgése 1782 cm^{-1} hullámszámnál jelenik meg, míg a katalizátorra és a hordozóra adszorbeált GVL átfedő ν_{CO} sávjai 1760 , 1740 , 1710 cm^{-1} hullámszámoknál láthatók [193]. A kapott eredmények azt mutatják, hogy a GVL az SiO_2 szilanol csoportjaival kölcsönhatásba lép.



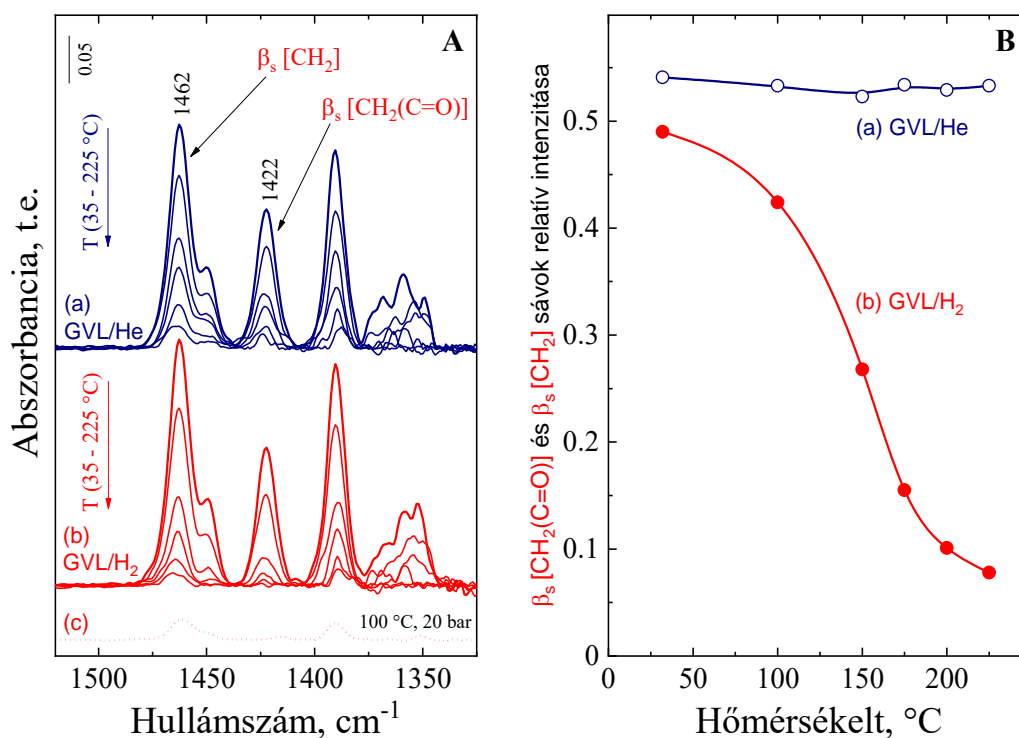
41. ábra. A (a) Co/SiO₂ katalizátor és a (b) SiO₂ hordozó DRIFT különbségspektrumai a ν_{CO} vegyérték és a C-H deformációs rezgéseinek tartományában 430 ppm GVL/H₂ keverék folyamatos áramában 35 °C-on. A (c) spektrumot 10% GVL/CCl₄ oldatot tartalmazó folyadékcellában vettem fel.

A 8,0Co/SiO₂(II) (a) katalizátor spektrumában 1680 cm⁻¹ hullámszámnál megjelenő alacsony intenzitású sáv a katalizátor intramolekuláris-sav helyein kötött GVL ν_{CO} sávjának tulajdonítható (41. ábra). A karakterisztikus infravörös abszorpciós sávok intenzitás változásából a katalizátor felületén lejátszódó GVL átalakulás nyomon követhető.

A Co/SiO₂ katalizátort különböző hőmérsékleteken atmoszférikus GVL/He eleggyel érintkeztetve ugyanazokat a felületi alakulatokat mutattam ki, csak a katalizátor borítottsága volt kisebb magasabb hőmérsékleten (42. ábra). Amikor GVL/H₂ elegyet áramoltattam keresztül a katalizátorágyon az 1422 cm⁻¹-es β_s[CH₂(C=O)] sáv intenzitása a többi sávhoz képest nagyobb mértékben csökkent a hőmérséklet emelés hatására. Hasonló hőmérsékletfüggés volt megfigyelhető 20 bar össznyomáson is.

A GVL hidrokonzverziója a GVL karbonilcsoportjának eltávolítását eredményezi. A karbonilcsoport redukciója a DRIFT spektrumban az 1422 cm⁻¹ hullámszámnál megjelenő β_s[CH₂(C=O)] sáv intenzitás csökkenését eredményezi, míg az 1462 cm⁻¹ hullámszámnál megjelenő β_s[CH₂(C-H)] sáv intenzitását nem befolyásolja. A 42. B ábrán megfigyelhető, hogy a GVL/He elegy alkalmazásakor a két sáv intenzitásának aránya nem változik a hőmérséklet függvényében, míg a GVL/H₂ elegy áramoltatásakor a hőmérséklet emelésével kapott intenzitásarány csökkenés a karbonilcsoport redukálódásával magyarázható.

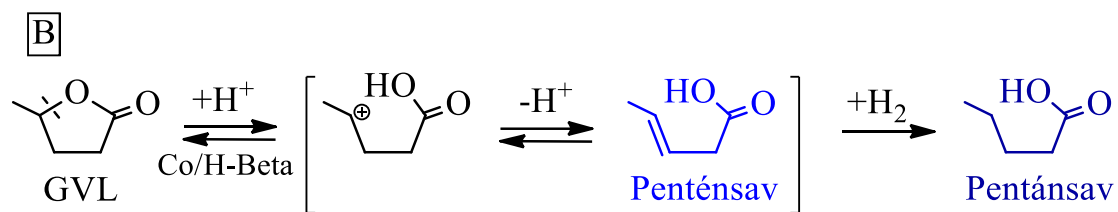
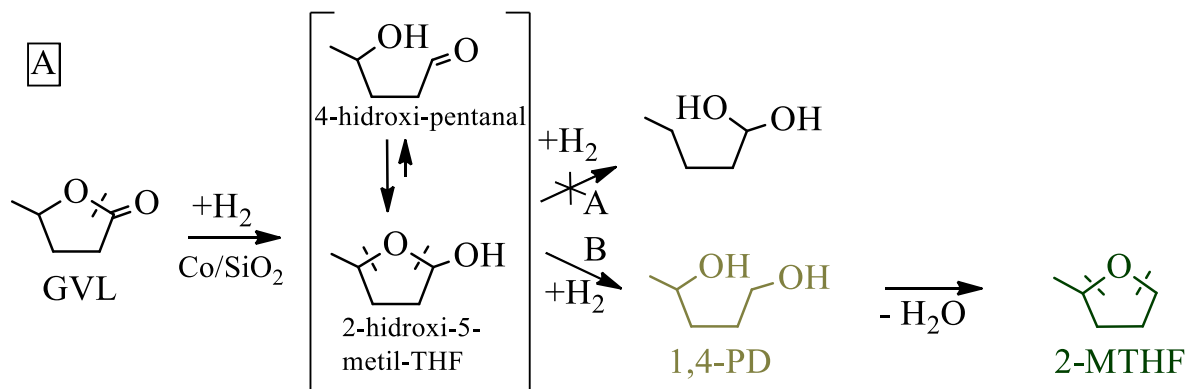
Valószínűsítettem, hogy a szilícium-dioxid hordozó OH-csoportjaival H-hidas kölcsönhatásban álló GVL az aktivált alakulat. A karbonil oxigénatom és a gyűrűben található oxigénatom ugyanazon felületi Si atom egy-egy felületi hidroxil csoportjához koordinálódik. A két molekula hidrogén felvétele konzekutív hidrogénezés és hidrogenolízis lépéseken keresztül játszódik le a közeli fém Co_n⁰ centrumokon. A Lewis-sav centrumokat tartalmazó katalizátorokon a GVL hidrokonzverziójának első lépése a GVL karbonilcsoport hidrogénezése és a 2-hidroxi-5-metil-tetrahidrofurán (THF) felületi intermedier kialakulása (43. A ábra). A reakció főterméke a 2-MTHF, amely az 1,4-PD köztitermék ciklodehidratálásával keletkezik. Az 1,4-PD képződéséhez a 2-hidroxi-5-metil-THF gyűrű hidroxilcsoport melletti C–O kötés hidrogenolízisének, azaz a kötés hasításának és a második hidrogénmolekula egyidejű felvételének kell lejátszódnia. A furán gyűrű metilcsoport melletti C–O kötés hidrogenolízise egy kevésbé stabilis geminális diolt eredményezne. Alacsony konverziónál kimutattam 1,4-PD-t, aminek képződés energetikailag kedvezőbb (43. A ábra; 34. és 37. B és C ábra; 200 °C).



42. ábra. Az (A) ábrán a Co/SiO₂ katalizátoron végbemenő GVL adszorpciójának és reakciójának DRIFT különbségspektrumai a C-H deformációs rezgések tartományában. A katalizátort 430 ppm GVL/He (a) vagy 430 ppm GVL/H₂ (b) keverék folyamatos áramoltásával érintkeztettem atmoszférikus nyomáson 35 és 225 °C-os hőmérséklet tartományban. A (c) spektrum 430 ppm GVL/H₂ keverék áramoltásával készült 100 °C-on és 20 bar össznyomáson. A (B) ábrán Az 1422 cm⁻¹ és 1462 cm⁻¹ hullámszámnál megjelenő (β_s[CH₂(C=O)]) és (β_s[CH₂]) sávok intenzitásának aránya látható a hőmérséklet függvényében GVL/He (○) vagy GVL/H₂ (●) gázkeverékek folyamatos áramoltásával.

Az 1,4-PD dehidratálását majd intramolekuláris gyűrűzáródását a katalizátorok Lewis-sav centrumai katalizálják. Mivel a GVL hidrogenolízise a fém Co_n⁰ részecskén megy végbe, illetve a konszekutív reakció utolsó lépését a savas centrumok katalizálják, ezért a katalizátor bifunkciónak tekinthető.

A GVL gyűrűnyitása Brønsted-sav helyeket tartalmazó bifunkciós katalizátorokon, például 7,2Co/H-Beta katalizátoron pentánsavat eredményez, mivel a lakton gyűrű C-O kötése a metilcsoport oldalán hasad fel (43. B ábra). Brønsted-sav helyeken a gyűrűnyitás egy protonált köztiterméken keresztül megy végbe. Ha a köztitermék visszaadja protonját a katalizátornak pentánsav keletkezik, amit ki tudtam mutatni a termékelegyen (34. és 37. A ábra; 200 °C). [147]. A pentánsav Co_n⁰ részecskéken hidrogénnel pentánsavvá redukálódott. A GVL gyűrűnyitása nem igényel H₂-t. A reakció inert (He) atmoszférában is lejátszódik. A hidrogén a pentánsav redukálásához szükséges.



43. ábra. A GVL hidrokonzverziójának feltételezett reakcióútjai Co/SiO₂ és Brönsted-sav centrumokat is tartalmazó Co-katalizátoron.

7. Eredmények összegzése

A lignocellulózból fizikai, kémiai vagy biológiai eljárással nyerhető platformvegyületek alapanyagul szolgálhatnak a vegyipar számára, részben helyettesíthetik a vegyipar fosszilis eredetű szénforrásait. Levulinsav (LA) platformvegyületet a lignocellulózt felépítő cellulóz és hemicellulóz szénhidrátok savkatalizált hidrolízisével és dehidratálásával elő lehet állítani. Számos tanulmány foglalkozik az LA előállításával. Több vállalkozás már ipari léptékben állít elő LA-t, illetve használja az LA-t kémiai eljárás alapanyagaként. A platformvegyületek magas oxigéntartalma katalitikus hidrogénezési/dehidratálási reakciólépésekben, azaz hidrokonverzióval, csökkenthető. Az LA hidrokonverziójának leggyakoribb módja a szakaszos rendszerben alkalmazott homogén katalitikus eljárás, azonban ipari méretben az átalakítás előnyösen folyamatos, átáramlásos, heterogén katalitikus rendszerben valósítható meg. Mind a homogén, mind a heterogén rendszerekben a nemesfém katalizátorok alkalmazása terjedt el. A nemesfém katalizátorok használata, tekintettel a nemesfémek magas árára, csökkenti a termelés gazdaságosságát. Munkám során vizsgáltam az LA és származékai átalakítását oxidhordozós átmenetifém katalizátorokon folyamatos, átáramlásos, katalitikus rendszerben. A reakcióhoz hidrogént használtam. A hidrogén előnyös reaktáns, mivel megújuló energia, pl. napenergia alkalmazásával is elő lehet állítani, és könnyen el lehet választani a reakciók folyékony termékeitől.

Célul tűztem ki a katalitikus hidrokonverzió mechanizmusának megismerését. A megszerzett ismeretek hozzájárul(hat)nak a katalitikus eljárás sikeres fejlesztéséhez.

A katalitikus vizsgálatokat állóágú, folyamatos, átáramlásos csőreaktorban végeztem. Impregnálással, Co- és Ni-sók vizes oldatát használva, hordozós Co- és Ni-katalizátorokat készítettem. Hordozóként SiO_2 -, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -hordozót és H-Beta zeolitot alkalmaztam. Az impregnált hordozót kalcináltam, majd a reaktorban a katalitikus mérések előtt *in situ* redukáltam. A katalizátorok kristályosságát, szerkezetét, illetve a fém-oxidok és az aktív fémrészecskék méretét röntgendiffrakcióval határoztam meg. Kimutattam, hogy 10 és 40 nm közötti fémrészecskék alakultak ki a hordozó felületén. A fémklaszterek méretét nagymértékben befolyásolta a katalizátorok fémtartalma. Az aktív fémrészecskék méretét diszperzitásukból is meghatároztam. Utóbbi a katalizátorok hidrogén-adszorpciós kapacitásából számítottam ki. A kapott eredmények jó egyezést mutatnak a röntgendiffrakcióval meghatározott szemcseméretekkel. A katalizátorok fajlagos felületét nitrogénadszorpciós izotermákból határoztam meg. A hordozón kialakuló fém-oxidok

redukálhatóságát H₂-TPR módszerrel vizsgáltam. A 7,7Co/Al₂O₃ redukálódásának mértéke a fém és a hordozó erős kölcsönhatása miatt csak kb. 60 %. A 7,2Co/H-Beta katalizátoron is hasonló mértékű a redukció. Ez azzal magyarázható, hogy a Co-ionok egy része rácskationként épül be a zeolitba. A Co rácskationok nem redukálhatók a redukálás szokásos körülményei között (450 °C, 2h, H₂-áram). A SiO₂-hordozós Co és Ni katalizátorok redukálhatósága nagyobb mértékű, de nem teljes, 90 % körüli. A katalizátorok savasságát az adszorbeált piridin infravörös spektrumával jellemeztem (FT-IR). Megállapítottam, hogy a H-Beta hordozós Co-katalizátor Brönsted- és Lewis-sav centrumokat egyaránt tartalmaz. A γ -Al₂O₃- és SiO₂-hordozós Co-katalizátorban csak Lewis-sav centrumokat tudtam kimutatni.

Eredményeim a következők:

Kimutattam, hogy a redukált katalizátorok fém (Co_n⁰, Ni_n⁰) centrumok mellett Lewis-sav centrumokat is tartalmaznak. A Lewis-sav centrumok a redukálatlan kobalt- és nikkell-oxid alakulatok és a szilícium-dioxid hordozó kölcsönhatásában keletkeznek. Ezek a centrumok dehidratálási reakciókat katalizálnak. (6.1.1. fejezet)

Igazoltam, hogy az LA-ból dehidratáló (sav) és hidrogénező (fém) tulajdonságú katalizátoron angelika-lakton köztiterméken keresztül képződik a γ -valerolakton (GVL). A levulinsav karbonil csoportjának hidrogénezésekor képződő 4-hidroxipentánsav köztiterméken át lejátszódó GVL képződés lehetőségét kizártam. (6.1.2. és 6.1.4. fejezet)

Elsőként mutattam ki az LA kemisorpciójában képződő felületi karboxilát anionokat Co/SiO₂ katalizátoron. A katalizátoron adszorbeált LA FT-IR spektrumában az 1576 és az 1442 cm⁻¹ hullámszámú sávokat a karboxilát csoport aszimmetrikus ($\nu_{as}(\text{COO}^-)$) és szimmetrikus ($\nu_s(\text{COO}^-)$) vegyértékrezgéséhez rendeltem. Az adszorpciós helyek a hordozóval kölcsönhatásban álló kobalt/kobalt-oxid képződmények lehetnek, mivel karboxilát anionok nem képződnek az LA és az SiO₂ hordozó kölcsönhatásában. (6.1.2. fejezet)

Rámutattam arra, hogy a kobalt-oxid Lewis-sav/Lewis-bázis (Co-kation/oxid anion) centrumain az LA heterolitikus disszociációja játszódik le és felületi levulinát anion, és proton képződik. Valószínűsítettem, hogy a levulinát enol formája, a 4-hidroxil-3-pentenoát a GVL képződésre vezető aktivált alakulat. A 4-hidroxil-3-pentenoátból egy vízmolekula kilépését követő intramolekuláris gyűrűzáródással α -angelika-lakton képződik. Az angelika-lakton gyűrű szén-szén kettős kötésének fém Co_n⁰ centrumokon lejátszódó hidrogénezésével GVL keletkezik. (6.1.2. fejezet)

Kimutattam, hogy Co/SiO₂ és Co/Al₂O₃ katalizátorokon a reakciókörülmények megfelelő megválasztásával az LA hidrokonzverziója a GVL képződésénél megállítható. A frissen redukált katalizátor fém centrumain nemcsak az angelika-lakton hidrogéneződése, hanem a képződő GVL észterkötés (O–(C=O)) hidrogenolízise is lejátszódik. Pentán-1,4-diol (1,4-PD) képződik, amely dehidratálást követő gyűrűzáródással 2-metil-tetrahidrofuránná (2-MTHF) alakul. A katalitikus reakcióban kialakuló felületi karboxilát alakulatok csökkentik a katalizátor hidrogénező aktivitását, gátolják a GVL továbbalakulását. Ennek következtében állandósult állapotban a GVL képződése a kizárólagos reakció. Hőkezeléssel a karboxilát alakulatok eltávolíthatók, a katalizátorok visszanyerik kezdeti hidrogénező aktivitásukat. (6.1.2. fejezet)

Bizonyítottam, hogy az LA hidrokonzverziójában állandósult állapotban SiO₂- és Al₂O₃-hordozós kobalt katalizátorokon a fémes állapotú kobalt koncentrációjával nő a GVL képződés kezdeti sebessége. Ez arra utal, hogy a GVL képződés sebesség meghatározó lépése az angelika-lakton hidrogéneződése. (6.1.2. fejezet)

Rámutattam arra, hogy Co/SiO₂ katalizátoron a reakció-hőmérséklet emelésével az LA HDO reakciója a GVL képződéstől a 2-MTHF képződés irányába tolódik el. A hőmérséklet emelésével csökken az aktív kobalt centrumok karboxilát borítottsága és ezáltal nő a katalizátor hidrogénező és GVL észterkötés hidrogenolizáló aktivitása. (6.1.3. fejezet)

Kimutattam, hogy Co/Al₂O₃ katalizátoron az LA hidrokonzverziójában tág hőmérséklet tartományban (200-300 °C) a GVL a végtermék. A GVL gyűrű nyitása gátolt, mert a kobalt-oxid és a Lewis-savas γ -Al₂O₃ hordozó közötti erős kölcsönhatás miatt kicsi a katalizátor hidrogénező aktivitása. (6.1.2. fejezet)

Igazoltam, hogy a nagy diszperzitású Ni/SiO₂ katalizátoron LA-ból a GVL képződés az elsődleges reakció. Továbbá kimutattam, hogy a tartózkodási idő és a nyomás változtatásával a GVL gyűrűnyitása irányítható. Nagy téridőnél, atmoszférikus nyomáson a GVL pentánsavvá (PA) alakul. Kimutattuk, hogy Brönsted-sav centrumokat nem tartalmazó katalizátoron a pentánsav hidrogenolízis reakcióban képződik. A kis szemcseméretű fém nikkellal klasztereken a metilcsoport melletti C–O kötés hasad és egy hidrogénmolekula felvételével pentánsav keletkezik. Ugyanakkor nagyobb nyomáson (10-30 bar), az aktív fémcentrumok nagyobb hidrogén borítottságánál a GVL észterkötése (O–(C=O)) hasad, azaz két hidrogénmolekula felvételével a GVL pentán-1,4-diollá alakul. Az 1,4-PD a Lewis-sav helyeken dehidratálódik és 2-MTHF lesz a főtermék. (6.1.4. fejezet)

Igazoltam, hogy erős Brönsted-sav Co/H-Beta zeolit katalizátoron LA-ból, vagy GVL-ből pentánsav köztiterméken keresztül pentánsav keletkezik

protonálódás/átrendeződés/deprotonálódás/hidrogéneződés mechanizmus szerint. Magasabb hőmérsékleten a pentánsav további redukálódásából pentán-1-ol, majd pent-1-én köztiterméken keresztül pentán képződik. A pentánsav és az pentán-1-ol reakciójában pentánsav-pentil-észter (PPE) keletkezik. Kimutattuk, hogy a kisebb Co-diszperzitású SiO₂- és Al₂O₃-hordozós katalizátorok nem aktívak a pentánsavra vezető GVL átalakításban. (6.1.2. és 6.2. fejezet)

Igazoltam, hogy Co/SiO₂ katalizátoron pentán-2-ol termék főleg a 2-MTHF C-O kötés hasításával képződő pentán-2-on köztitermék hidrogénezésével nyerhető. Pentán-1-ol elsősorban 1,4-PD dehidratációját követő hidrogénezéssel képződik. Bizonyítottuk, hogy a GVL átalakulásának elsődleges terméke a 2-MTHF, míg az pentán-1-ol másodlagos reakcióban keletkezik. (6.2.1. fejezet)

Igazoltam, hogy GVL hidrokonzverzió során első lépésben a GVL karbonilcsoportja hidrogéneződik és 2-hidroxi-5-metil-tetrahidrofurán intermedier képződik. Ezt követően a furán gyűrűben a hidroxilcsoport melletti C-O kötés hasad és egy második hidrogénmolekula felvételével az intermedier pentán-1,4-diollá alakul. A furán gyűrű metil-csoport melletti C-O kötés hidrogenolízisét kizártam, mert kevésbé stabilis geminális diol képződne. A Lewis-sav centrumokon az 1,4-PD vízkilépést követő gyűrűzáródással 2-MTHF-é alakul. Valószínűsítettem, hogy a szilícium-dioxid hordozó OH-csoportjaival H-hidas kölcsönhatásban álló GVL az aktivált alakulat. A karbonil oxigénatom és gyűrűben található oxigénatom ugyanazon felületi Si atom egy-egy hidroxilcsoportjához koordinálódik. A két hidrogénmolekula felvétele konszekutív hidrogénezési és hidrogenolízis lépéseken keresztül játszódik le a képződményhez közeli fém Co_n⁰ centrumokon. (6.2.1. fejezet)

8. Összefoglalás

Annak érdekében, hogy megőrizzük Földünk jelenlegi állapotát esetleg javítsunk környezetünk minőségén a felhasznált fosszilis eredetű energiaforrások mennyiségét csökkentenünk kell. A kimeríthetelen és megújuló energiaforrások, mint például a nap-, szél-, vízenergia, geotermikus energia és biomassza alkalmasak a fosszilis erőforrások részleges helyettesítésére. Az utóbbi évtized kiemelt kutatási területe a növényi eredetű biomasszából nyerhető platform molekulák értékes ipari alapanyaggá alakítása. A kutatások az új ipari technológiák tudományos megalapozását szolgálják.

A lignocellulóz hidrolízisével és dehidratálásával nyerhető levulinsavból konszekutív katalitikus hidrogénezési, hidrogenolízis és dehidratálódási lépésekben, röviden hidrokonzverziójával, számos termék állítható elő, mint például γ -valerolakton (GVL), pentán-1,4-diol (1,4-PD), 2-metil-tetrahidrofurán (2-MTHF), pentánsav (PA), pentánsav-pentil-észter (PPE), alkoholok és alkánok. A GVL, 2-MTHF, PPE, alkoholok és alkánok üzemanyag adalékként és üzemanyagként egyaránt használhatók, valamint kiváló megújuló oldószerek. Az 1,4-PD monomerként hasznosítható polimerek gyártásában.

Munkám célja a heterogén katalitikus hidrokonzverzió mechanizmusának megismerése és mélyebb megértése a levulinsav és származékainak (GVL, 1,4-PD, 2-MTHF) átalakításában aktív hidrogénező (fém) és dehidratáló (savas) tulajdonságú, oxidhordozós (SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, H-Beta), átmenetifém (Co, Ni) katalizátorokon. Az LA heterogén katalitikus hidrokonzverzióját folyamatos, átáramlásos csőreaktorban végeztem oldószer jelenléte nélkül.

Rámutattam, hogy a reakcióparaméterek és a katalizátor hidrogénező és dehidratáló tulajdonságainak [fémkomponens (Co, Ni) diszperzitása, a hordozó (SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, H-Beta zeolit) savassága] változtatásával a levulinsav hidrokonzverziójában a dehidratálási, hidrogénezési és hidrogenolízis lépések konszekutív folyamata a kívánt reakciólépésnél/terméknél megállítható, a termékösszetétel jól szabályozható. Valószínűsítettem, hogy a levulinát enol formája, a 4-hidroxi-3-pentenoát a GVL képződésre vezető aktivált alakulat, és angelika-lakton köztterméken keresztül játszódik le a reakció. Rámutattam arra, hogy az LA hidrokonzverzió GVL képződésnél megállítható, illetve a katalizátor hidrogénező aktivitásának növelésével az LA szelektíven 2-MTHF-é alakítható.

Igazoltam, hogy a GVL attól függően alakul pentánsavvá vagy 1,4-PD elsődleges terméké, hogy a katalizátor Brønsted-sav centrumokat is, vagy csak Lewis-sav centrumokat tartalmaz. Rámutattam arra, hogy GVL hidrokonzverzió során első lépésben a GVL karbonilcsoportja hidrogéneződik és 2-hidroxi-5-metil-tetrahidrofurán intermedier képződik.

9. Summary

We need to reduce the usage of fossil energy resources in order to preserve the current state of Earth or, eventually, improve the quality of the environment. Inexhaustible and renewable energy sources such as solar, wind, hydropower, geothermal and biomass are suitable for partial substitution of fossil resources. Lignocellulosic biomass is one of the renewable carbon sources. Production of fuels and chemicals from lignocellulosic biomass has received increased attention in the past decade.

Levulinic acid (LA) is a platform compound that can be produced from biomass in industrial scale and can be used as a raw material for the chemical industry. It can be easily converted into useful compounds such as γ -valerolactone (GVL), 1,4-pentanediol (1,4-PD), 2-methyltetrahydrofuran (2-MTHF), pentanoic acid (PA), pentanoic acid pentyl ester (PPE), alcohols and alkanes. GVL, 2-MTHF, PPE, alcohols and alkanes can be used as fuel or fuel additives, as well as, renewable solvents. 1,4-PD can be used as a monomer in the production of polymers.

The aim of my work was to understand the catalytic mechanism of the hydroconversion of levulinic acid and its derivatives (GVL, 1,4-PD, 2-MTHF) over oxide-supported (SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, H-Beta) Co and Ni transition metal catalysts having hydrogenation (metal) and dehydrating (acidic) functions. The heterogeneous catalytic hydroconversion of LA was carried out in a continuous flow tube reactor without solvent.

I showed that by changing the reaction parameters and the hydrogenation and dehydration properties of the catalyst [metal component (Co, Ni) dispersion, the acidity of the carrier (SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, H-Beta zeolite)] in the hydroconversion of levulinic acid, the consecutive dehydration, hydrogenation and hydrogenolysis steps can be stopped at the desired reaction step / product, and the product composition can be well controlled.

My results suggested that the enol form of levulinate, the 4-hydroxy-3-pentenoate, is the activated species of GVL formation, and that reaction occurs via angelica-lactone intermediate. It was pointed out that the hydroconversion of LA can be stopped at GVL formation or LA can be selectively converted to 2-MTHF by increasing the hydrogenation activity of the catalyst.

I have shown that conversion of GVL results in pentanoic acid, if the catalyst contains also Brønsted acid centers or in 1,4-PD as primary product if the catalyst contains Lewis acid centers only.

My results confirmed that the first step of GVL hydroconversion was the hydrogenation of carbonyl group of GVL to 2-hydroxy-5-methyl-tetrahydrofuran intermediate.

10. Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném megköszönni témavezetőimnek Dr. Rosenbergné Mihályi Magdolnának és Dr. Dibó Gábornak a kutatási munka és doktori értekezés elkészítéséhez nyújtott segítségét és támogatását.

Köszönöm Dr. Valyon Józsefnek, hogy lehetővé tette számomra, hogy az MTA TTK AKI Környezetkémiai Kutatócsoporthoz (jelenleg: Zöldkémia Kutatócsoport) csatlakozhattam és kutatásaimat a csoportban végezhettem, valamint hasznos tanácsaival és megjegyzéseivel segítette munkámat.

Továbbá köszönöm Dr. Solt Hanna, Dr. Lónyi Ferenc, Dr. Szegedi Ágnes, Dr. Onyestyák György, Dr. Barthos Róbert, Szabó Blanka, Fekete Miklós, Gyetvai Eszter és Wellishné Farkas Ágnes szakmai és technikai segítségét.

Köszönettel tartozom a Zöldkémia Kutatócsoport valamennyi munkatársának az elmúlt évek során kapott sok segítségért és támogatásért, valamint a csoportban kialakult baráti hangulatért.

Hálás köszönetet szeretnék mondani Szüleimnek, Testvéreimnek és barátaimnak a kitartó támogatásért és bátorításért. Végül, de nem utolsó sorban szeretném megköszönni Feleségemnek a sok türelmet, megértést és támogatást.

11. Irodalomjegyzék

- [1] G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma, Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering, *Chem. Rev.* 106 (2006) 4044–4098. doi:10.1021/cr068360d.
- [2] A. Sternberg, C.M. Jens, A. Bardow, Life cycle assessment of CO₂-based C₁-chemicals, *Green Chem.* 19 (2017) 2244–2259. doi:10.1039/c6gc02852g.
- [3] ICCT, Final recast Renewable Energy Directive for 2021-2030 in the European Union, (2018).
https://www.theicct.org/sites/default/files/publications/EU_Fuels_Policy_Update_2018_0719.pdf.
- [4] A. Corma Canos, S. Iborra, A. Velty, Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2411–2502. doi:10.1021/cr050989d.
- [5] A.J. Ragauskas, The Path Forward for Biofuels and Biomaterials, *Science* (80-.). 311 (2006) 484–489. doi:10.1126/science.1114736.
- [6] J.J. Bozell, G.R. Petersen, Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates - The US Department of Energy's "top 10" revisited, *Green Chem.* 12 (2010) 539–554. doi:10.1039/b922014c.
- [7] J.C. Serrano-Ruiz, D.J. Braden, R.M. West, J.A. Dumesic, Conversion of cellulose to hydrocarbon fuels by progressive removal of oxygen, *Appl. Catal. B Environ.* 100 (2010) 184–189. doi:10.1016/j.apcatb.2010.07.029.
- [8] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels, *Green Chem.* 16 (2014) 516–547. doi:10.1039/c3gc41492b.
- [9] H. Mehdi, V. Fábos, R. Tuba, A. Bodor, L.T. Mika, I.T. Horváth, 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.* 48 (2008) 49–54. doi:10.1007/s11244-008-9047-6.
- [10] M.G. Al-Shaal, W.R.H. Wright, R. Palkovits, Exploring the ruthenium catalysed synthesis of γ -valerolactone in alcohols and utilisation of mild solvent-free reaction conditions, *Green Chem.* 14 (2012) 1260–1263. doi:10.1039/c2gc16631c.
- [11] P.P. Upare, J.M. Lee, D.W. Hwang, S.B. Halligudi, Y.K. Hwang, J.S. Chang, Selective hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone over carbon-supported noble metal catalysts, *J. Ind. Eng. Chem.* 17 (2011) 287–292. doi:10.1016/j.jiec.2011.02.025.
- [12] BP, Statistical Review of World Energy, 2018.
<https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html>.
- [13] D.A. Simonetti, J.A. Dumesic, Catalytic strategies for changing the energy content and achieving C-C coupling in biomass-derived oxygenated hydrocarbons, *ChemSusChem.* 1 (2008) 725–733. doi:10.1002/cssc.200800105.
- [14] S.F. Lincoln, Royal Swedish Academy of Sciences Fossil Fuels in the 21st Century Linked references are available on JSTOR for this article : Fossil Fuels in the 21st Century, 34 (2016) 621–627.
- [15] Intergovernmental Panel on Climate Change, ed., IPCC, 2014: Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzer, Cambridge University Press,

- Cambridge, 2014. http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar5/syr/SYR_AR5_FINAL_full_wcover.pdf.
- [16] J.C. Serrano-Ruiz, J.A. Dumesic, Catalytic routes for the conversion of biomass into liquid hydrocarbon transportation fuels, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 83–99. doi:10.1039/c0ee00436g.
- [17] P. McKendry, Energy production from biomass (part 2): Conversion technologies, *Bioresour. Technol.* 83 (2002) 47–54. doi:10.1016/S0960-8524(01)00119-5.
- [18] L. Petrus, M.A. Noordermeer, Biomass to biofuels, a chemical perspective, *Green Chem.* 8 (2006) 861–867. doi:10.1039/b605036k.
- [19] J. Valyon, F. Lónyi, G. Novodárszki, E. Someus, Valorization of pyro-oil obtained from animal by-products, *Proceedings of the 10th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems, SDEWES2015.0896*, (2015) 1–10.
- [20] S.N. Derle, P.A. Parikh, Hydrogenation of levulinic acid and ??-valerolactone: steps towards biofuels, *Biomass Convers. Biorefinery.* 4 (2014) 293–299. doi:10.1007/s13399-013-0111-5.
- [21] D.M. Alonso, S.G. Wettstein, J.A. Dumesic, Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 8075–8098. doi:10.1039/c2cs35188a.
- [22] A.R.C. Morais, A.M. Da Costa Lopes, R. Bogel-Łukasik, Carbon dioxide in biomass processing: Contributions to the green biorefinery concept, *Chem. Rev.* 115 (2015) 3–27. doi:10.1021/cr500330z.
- [23] O. Ibraheem, B.K. Ndimba, Molecular adaptation mechanisms employed by ethanologenic bacteria in response to lignocellulose-derived inhibitory compounds, *Int. J. Biol. Sci.* 9 (2013) 598–612. doi:10.7150/ijbs.6091.
- [24] R.J.A. Gosselink, E. De Jong, B. Guran, A. Abächerli, Co-ordination network for lignin - Standardisation, production and applications adapted to market requirements (EUROLIGNIN), *Ind. Crops Prod.* 20 (2004) 121–129. doi:10.1016/j.indcrop.2004.04.015.
- [25] R. Luque, L. Herrero-Davila, J.M. Campelo, J.H. Clark, J.M. Hidalgo, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, Biofuels: A technological perspective, *Energy Environ. Sci.* 1 (2008) 542–564. doi:10.1039/b807094f.
- [26] J. Pang, M. Zheng, L. He, L. Li, X. Pan, A. Wang, X. Wang, T. Zhang, Upgrading ethanol to n-butanol over highly dispersed Ni–MgAlO catalysts, *J. Catal.* 344 (2016) 184–193. doi:10.1016/j.jcat.2016.08.024.
- [27] P. Dürre, Biobutanol: An attractive biofuel, *Biotechnol. J.* 2 (2007) 1525–1534. doi:10.1002/biot.200700168.
- [28] J.R. Regalbuto, The sea change in US biofuels’ funding: from cellulosic ethanol to green gasoline, *Biofuels, Bioprod. Biorefining.* 5 (2011) 495–504. doi:10.1002/bbb.298.
- [29] G. Novodárszki, G. Onyestyák, R. Barthos, Á.F. Wellisch, A.J. Thakur, D. Deka, J. Valyon, Guerbet alkylation of acetone by ethanol and reduction of product alkylate to alkane over tandem nickel/Mg,Al-hydrotalcite and nickel molybdate/T-alumina catalyst systems, *React. Kinet. Mech. Catal.* 121 (2017) 69–81. doi:10.1007/s11144-016-1132-4.
- [30] G. Onyestyák, G. Novodárszki, Á.F. Wellisch, J. Valyon, A.J. Thakur, D. Deka, Guerbet self-coupling for ethanol valorization over activated carbon supported catalysts, *React. Kinet. Mech. Catal.* 121 (2017) 31–41. doi:10.1007/s11144-016-1125-3.
- [31] P.J. Dauenhauer, B.J. Dreyer, N.J. Degenstein, L.D. Schmidt, Millisecond reforming of solid biomass for sustainable fuels, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 46 (2007) 5864–5867. doi:10.1002/anie.200701238.
- [32] J.R. Regalbuto, Cellulosic Biofuels--Got Gasoline?, *Science (80-.)*. 325 (2009) 822–

824. doi:10.1126/science.1174581.
- [33] A. V. Bridgwater, Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading, *Biomass and Bioenergy*. 38 (2012) 68–94. doi:10.1016/j.biombioe.2011.01.048.
- [34] G. Onyestyák, G. Novodárszki, Á.F. Wellisch, D. Kalló, A.J. Thakur, D. Deka, Co and Ni catalysts loaded on typical well-ordered micro- and mesoporous supports for acetic acid reduction, *React. Kinet. Mech. Catal.* 121 (2017) 109–119. doi:10.1007/s11144-016-1134-2.
- [35] Y. Sun, J. Cheng, Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review q, *Bioresour. Technol.* 83 (2002) 1–11. doi:10.1016/S0960-8524(01)00212-7.
- [36] J.N. Chheda, G.W. Huber, J.A. Dumesic, Liquid-Phase Catalytic Processing of Biomass-Derived Oxygenated Hydrocarbons to Fuels and Chemicals, *Angew. Chemie Int. Ed.* 46 (2007) 7164–7183. doi:10.1002/anie.200604274.
- [37] D.M. Alonso, J.Q. Bond, J.A. Dumesic, Catalytic conversion of biomass to biofuels, *Green Chem.* 12 (2010) 1493–1513. doi:10.1039/c004654j.
- [38] M. Galbe, G. Zacchi, A review of the production of ethanol from softwood, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 59 (2002) 618–628. doi:10.1007/s00253-002-1058-9.
- [39] B. V Timokhin, V.A. Baransky, G.D. Eliseeva, Levulinic acid in organic synthesis, *Russ. Chem. Rev.* 68 (1999) 73–84. doi:10.1070/RC1999v068n01ABEH000381.
- [40] T. Werpy, G. Petersen, Top Value Added Chemicals from Biomass Volume I — Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas Top Value Added Chemicals From Biomass Volume I: Results of Screening for Potential Candidates, Other Inf. PBD 1 Aug 2004. (2004) Medium: ED; Size: 76 pp. pages. doi:10.2172/15008859.
- [41] G.J. Mulder, Untersuchungen über die Humussubstanzen, 21 (1840) 203–240. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [42] B. Girisuta, L.P.B.M. Janssen, H.J. Heeres, A kinetic study on the decomposition of 5-hydroxymethylfurfural into levulinic acid, *Green Chem.* 8 (2006) 701–709. doi:10.1039/b518176c.
- [43] D.M. Alonso, S.G. Wettstein, J.A. Dumesic, Gamma-valerolactone, a sustainable platform molecule derived from lignocellulosic biomass, *Green Chem.* 15 (2013) 584–595. doi:10.1039/c3gc37065h.
- [44] G.M. González Maldonado, R.S. Assary, J. Dumesic, L.A. Curtiss, Experimental and theoretical studies of the acid-catalyzed conversion of furfuryl alcohol to levulinic acid in aqueous solution, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 6981–6989. doi:10.1039/c2ee03465d.
- [45] J. Horvat, B. Klaić, B. Metelko, V. Šunjić, Mechanism of levulinic acid formation, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 2111–2114. doi:10.1016/S0040-4039(00)94793-2.
- [46] P. Gallezot, Conversion of biomass to selected chemical products, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 1538–1558. doi:10.1039/C1CS15147A.
- [47] J.N. Chheda, J.A. Dumesic, An overview of dehydration, aldol-condensation and hydrogenation processes for production of liquid alkanes from biomass-derived carbohydrates, *Catal. Today.* 123 (2007) 59–70. doi:10.1016/j.cattod.2006.12.006.
- [48] Á. Szabolcs, M. Molnár, G. Dibó, L.T. Mika, Microwave-assisted conversion of carbohydrates to levulinic acid: An essential step in biomass conversion, *Green Chem.* 15 (2013) 439–445. doi:10.1039/c2gc36682g.
- [49] L. Qi, I.T. Horváth, Catalytic conversion of fructose to γ -valerolactone in γ -valerolactone, *ACS Catal.* 2 (2012) 2247–2249. doi:10.1021/cs300428f.
- [50] B.A. Fachri, R.M. Abdilla, H.H. van de Bovenkamp, C.B. Rasrendra, H.J. Heeres, Experimental and Kinetic Modeling Studies on the Sulfuric Acid Catalyzed Conversion of d-Fructose to 5-Hydroxymethylfurfural and Levulinic Acid in Water, *ACS Sustain.*

- Chem. Eng. 3 (2015) 3024–3034. doi:10.1021/acssuschemeng.5b00023.
- [51] D. Garcés, E. Díaz, S. Ordóñez, Aqueous Phase Conversion of Hexoses into 5-Hydroxymethylfurfural and Levulinic Acid in the Presence of Hydrochloric Acid: Mechanism and Kinetics, *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (2017) 5221–5230. doi:10.1021/acs.iecr.7b00952.
- [52] C. CHANG, X. MA, P. CEN, Kinetics of Levulinic Acid Formation from Glucose Decomposition at High Temperature¹¹ Supported by the Natural Science Foundation of Henan Educational Committee (No.200510459056)., *Chinese J. Chem. Eng.* 14 (2006) 708–712. doi:10.1016/S1004-9541(06)60139-0.
- [53] G.R. Akien, L. Qi, I.T. Horváth, Molecular mapping of the acid catalysed dehydration of fructose, *Chem. Commun.* 48 (2012) 5850–5852. doi:10.1039/c2cc31689g.
- [54] C. Chang, P. Cen, X. Ma, Levulinic acid production from wheat straw, *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 1448–1453. doi:10.1016/j.biortech.2006.03.031.
- [55] A.M.R. Galletti, C. Antonetti, V. De Luise, D. Licursi, N.N.O. Di Nasso, Levulinic acid production from waste biomass, *BioResources.* 7 (2012) 1824–1834. doi:10.15376/biores.7.2.1824-1835.
- [56] C. Antonetti, E. Bonari, D. Licursi, N.N. Di Nasso, A.M.R. Galletti, G. Cravotto, F. Chemat, Hydrothermal conversion of giant reed to furfural and levulinic acid: Optimization of the process under microwave irradiation and investigation of distinctive agronomic parameters, *Molecules.* 20 (2015) 21232–21353. doi:10.3390/molecules201219760.
- [57] G. Novodárszki, N. Rétfalvi, G. Dibó, P. Mizsey, E. Cséfalvay, L.T. Mika, Production of platform molecules from sweet sorghum, *RSC Adv.* 4 (2014) 2081–2088. doi:10.1039/C3RA42895H.
- [58] D.M. Alonso, J.M.R. Gallo, M.A. Mellmer, S.G. Wettstein, J.A. Dumesic, Direct conversion of cellulose to levulinic acid and gamma-valerolactone using solid acid catalysts, *Catal. Sci. Technol.* 3 (2013) 927–931. doi:10.1039/c2cy20689g.
- [59] V. Kuncser, S.M. Coman, E. Kemnitz, V.I. Parvulescu, Magnetic nanocomposites for an efficient valorization of biomass, *J. Appl. Phys.* 117 (2015) 1–5. doi:10.1063/1.4918763.
- [60] https://www.globalinfocsearch.com/info/global-levulinic-acid-market-2018-forecast-to-2023_i0166.html, 2019.07.16. (n.d.).
- [61] <http://www.gfbiochemicals.com/company/>, 2019.07.16. (n.d.).
- [62] F.H. Isikgor, C.R. Becer, Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers, *Polym. Chem.* 6 (2015) 4497–4559. doi:10.1039/C5PY00263J.
- [63] B. Girisuta, B. Danon, R. Manurung, L.P.B.M. Janssen, H.J. Heeres, Experimental and kinetic modelling studies on the acid-catalysed hydrolysis of the water hyacinth plant to levulinic acid, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 8367–8375. doi:10.1016/j.biortech.2008.02.045.
- [64] S.W. Fitzpatrick, PRODUCTION OF LEVULINIC ACID FROM CARBOHYDRATE-CONTAINING MATERIALS, US5608105A, 1997. <https://patentimages.storage.googleapis.com/b7/56/9b/36a230b4cdeb60/US5608105.pdf>
- [65] S.W. Fitzpatrick, LIGNOCELLULOSE DEGRADATION TO FURFURAL AND LEVULINIC ACID, US4897497A, 1990. <https://patentimages.storage.googleapis.com/71/6f/25/bd0134fcae464a/US4897497.pdf>
- [66] I. Podolean, V. Kuncser, N. Gheorghe, D. MacOvei, V.I. Parvulescu, S.M. Coman, Ru-based magnetic nanoparticles (MNP) for succinic acid synthesis from levulinic acid, *Green Chem.* 15 (2013) 3077–3082. doi:10.1039/c3gc41120f.

- [67] V. E. TARABANKO and K. L. KAYGORODOV, New Biodegradable Polymers Based on α -Angelicalactone, *Chem. Sustain. Dev.* 18 (2010) 321–328.
- [68] V.E. Tarabanko, K.L. Kaygorodov, M.Y. Chernyak, Polyesterification of α -Angelicalactone, 2 (2008) 118–123.
- [69] M. Mascal, S. Dutta, I. Gandarias, Hydrodeoxygenation of the angelica lactone dimer, a cellulose-based feedstock: Simple, high-yield synthesis of branched C7-C10 gasoline-like hydrocarbons, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 53 (2014) 1854–1857. doi:10.1002/anie.201308143.
- [70] J.J. Bozell, L. Moens, D.C. Elliott, Y. Wang, G.G. Neuenschwander, S.W. Fitzpatrick, R.J. Bilski, J.L. Jarnefeld, Production of levulinic acid and use as a platform chemical for derived products, *Resour. Conserv. Recycl.* 28 (2000) 227–239. doi:10.1016/S0921-3449(99)00047-6.
- [71] R.H. Leonard, Levulinic acid as a basic chemical raw material, *Ind. Eng. Chem.* 48 (1956) 1330–1341. doi:10.1021/ie50560a033.
- [72] A. Mukherjee, M.J. Dumont, V. Raghavan, Review: Sustainable production of hydroxymethylfurfural and levulinic acid: Challenges and opportunities, *Biomass and Bioenergy.* 72 (2015) 143–183. doi:10.1016/j.biombioe.2014.11.007.
- [73] L. Yan, Q. Yao, Y. Fu, Conversion of levulinic acid and alkyl levulinates into biofuels and high-value chemicals, *Green Chem.* 19 (2017) 5527–5547. doi:10.1039/C7GC02503C.
- [74] M. Mascal, S. Dutta, Synthesis of the natural herbicide δ -aminolevulinic acid from cellulose-derived 5-(chloromethyl)furfural, *Green Chem.* 13 (2011) 40–41. doi:10.1039/c0gc00548g.
- [75] G.M. González Maldonado, R.S. Assary, J.A. Dumesic, L.A. Curtiss, Acid-catalyzed conversion of furfuryl alcohol to ethyl levulinate in liquid ethanol, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 8990–8997. doi:10.1039/c2ee22486k.
- [76] M.L. Testa, L. Corbel-Demilly, V. La Parola, A.M. Venezia, C. Pinel, Effect of Au on Pd supported over HMS and Ti doped HMS as catalysts for the hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone, *Catal. Today.* 257 (2015) 291–296. doi:10.1016/j.cattod.2014.06.009.
- [77] I.T. Horváth, H. Mehdi, V. Fábos, L. Boda, L.T. Mika, γ -Valerolactone—a sustainable liquid for energy and carbon-based chemicals, *Green Chem.* 10 (2008) 238–242. doi:10.1039/B712863K.
- [78] D.M. Alonso, S.G. Wettstein, J.A. Dumesic, Gamma-valerolactone, a sustainable platform molecule derived from lignocellulosic biomass, *Green Chem.* 15 (2013) 584. doi:10.1039/c3gc37065h.
- [79] S.G. Wettstein, D.M. Alonso, Y. Chong, J.A. Dumesic, Production of levulinic acid and gamma-valerolactone (GVL) from cellulose using GVL as a solvent in biphasic systems, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 8199–8203. doi:10.1039/c2ee22111j.
- [80] J.S. Luterbacher, J.M. Rand, D.M. Alonso, J. Han, J.T. Youngquist, C.T. Maravelias, B.F. Pfleger, J.A. Dumesic, Nonenzymatic sugar production from biomass using biomass-derived γ -valerolactone, *Science* (80-.). 343 (2014) 277–280. doi:10.1126/science.1246748.
- [81] Á. Bereczky, K. Lukács, M. Farkas, S. Dóbbé, Effect of Valerolactone Blending on Engine Performance, Combustion Characteristics and Exhaust Emissions in a Diesel Engine, *Nat. Resour.* 05 (2014) 177–191. doi:10.4236/nr.2014.55017.
- [82] F.H. Isikgor, C.R. Becer, Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers, *Polym. Chem.* 6 (2015) 4497–4559. doi:10.1039/c5py00263j.
- [83] J.P. Lange, J.Z. Vestering, R.J. Haan, Towards “bio-based” Nylon: Conversion of γ -

- valerolactone to methyl pentenoate under catalytic distillation conditions, *Chem. Commun.* (2007) 3488–3490. doi:10.1039/b705782b.
- [84] L.E. Manzer, Catalytic synthesis of α -methylene- γ -valerolactone: A biomass-derived acrylic monomer, *Appl. Catal. A Gen.* 272 (2004) 249–256. doi:10.1016/j.apcata.2004.05.048.
- [85] J. Han, A bio-based ‘green’ process for catalytic adipic acid production from lignocellulosic biomass using cellulose and hemicellulose derived γ -valerolactone, *Energy Convers. Manag.* 129 (2016) 75–80. doi:10.1016/j.enconman.2016.10.019.
- [86] D. Sun, S. Sato, W. Ueda, A. Primo, H. Garcia, A. Corma, Production of C4 and C5 alcohols from biomass-derived materials, *Green Chem.* 18 (2016) 2579–2597. doi:10.1039/c6gc00377j.
- [87] L. Deng, J. Li, D.M. Lai, Y. Fu, Q.X. Guo, Catalytic conversion of biomass-derived carbohydrates into γ -valerolactone without using an external H₂ supply, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 48 (2009) 6529–6532. doi:10.1002/anie.200902281.
- [88] G. Braca, A.M. Raspolli Galletti, G. Sbrana, Anionic ruthenium iodocarbonyl complexes as selective dehydroxylation catalysts in aqueous solution, *J. Organomet. Chem.* 417 (1991) 41–49. doi:10.1016/0022-328X(91)80159-H.
- [89] H. Heeres, R. Handana, D. Chunai, C. Borromeus Rasrendra, B. Girisuta, H. Jan Heeres, Combined dehydration/(transfer)-hydrogenation of C6-sugars (D-glucose and D-fructose) to γ -valerolactone using ruthenium catalysts, *Green Chem.* 11 (2009) 1247–1255. doi:10.1039/b904693c.
- [90] A.M. Hengne, S.B. Kamble, C. V. Rode, Single pot conversion of furfuryl alcohol to levulinic esters and γ -valerolactone in the presence of sulfonic acid functionalized ILS and metal catalysts, *Green Chem.* 15 (2013) 2540–2547. doi:10.1039/c3gc41098f.
- [91] A.M.R. Galletti, C. Antonetti, V. De Luise, M. Martinelli, A sustainable process for the production of γ -valerolactone by hydrogenation of biomass-derived levulinic acid, *Green Chem.* 14 (2012) 688–694. doi:10.1039/c2gc15872h.
- [92] W. Luo, U. Deka, A.M. Beale, E.R.H. Van Eck, P.C.A. Bruijninx, B.M. Weckhuysen, Ruthenium-catalyzed hydrogenation of levulinic acid: Influence of the support and solvent on catalyst selectivity and stability, *J. Catal.* 301 (2013) 175–186. doi:10.1016/j.jcat.2013.02.003.
- [93] M. Chia, J.A. Dumesic, Liquid-phase catalytic transfer hydrogenation and cyclization of levulinic acid and its esters to γ -valerolactone over metal oxide catalysts, *Chem. Commun.* 47 (2011) 12233–12235. doi:10.1039/c1cc14748j.
- [94] M.J. Gilkey, B. Xu, Heterogeneous Catalytic Transfer Hydrogenation as an Effective Pathway in Biomass Upgrading, *ACS Catal.* 6 (2016) 1420–1436. doi:10.1021/acscatal.5b02171.
- [95] X. Tang, X. Zeng, Z. Li, L. Hu, Y. Sun, S. Liu, T. Lei, L. Lin, Production of γ -valerolactone from lignocellulosic biomass for sustainable fuels and chemicals supply, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 40 (2014) 608–620. doi:10.1016/j.rser.2014.07.209.
- [96] U. Omoruyi, S. Page, J. Hallett, P.W. Miller, Homogeneous catalyzed reactions of levulinic acid: To γ -valerolactone and beyond, *ChemSusChem.* 9 (2016) 2037–2047. doi:10.1002/cssc.201600517.
- [97] 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.* 724 (2013) 297–299. doi:10.1016/j.jorganchem.2012.10.030.
- [98] F.M.A. Geilen, B. Engendahl, A. Harwardt, W. Marquardt, J. Klankermayer, W. Leitner, Selective and flexible transformation of biomass-derived platform chemicals by a multifunctional catalytic system, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 49 (2010) 5510–5514. doi:10.1002/anie.201002060.

- [99] J.M. Tukacs, D. Király, A. Strádi, G. Novodarszki, Z. Eke, G. Dibó, T. Kégl, L.T. Mika, Efficient catalytic hydrogenation of levulinic acid: A key step in biomass conversion, *Green Chem.* 14 (2012). doi:10.1039/c2gc35503e.
- [100] J.M. Tukacs, M. Novák, G. Dibó, L.T. Mika, An improved catalytic system for the reduction of levulinic acid to γ -valerolactone, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 2908–2912. doi:10.1039/c4cy00719k.
- [101] C. Ortiz-Cervantes, M. Flores-Alamo, J.J. García, Hydrogenation of biomass-derived levulinic acid into γ -valerolactone catalyzed by palladium complexes, *ACS Catal.* 5 (2015) 1424–1431. doi:10.1021/cs5020095.
- [102] J. Deng, Y. Wang, T. Pan, Q. Xu, Q.X. Guo, Y. Fu, Conversion of carbohydrate biomass to γ -valerolactone by using water-soluble and reusable iridium complexes in acidic aqueous media, *ChemSusChem.* 6 (2013) 1163–1167. doi:10.1002/cssc.201300245.
- [103] W.R.H. Wright, R. Palkovits, Development of heterogeneous catalysts for the conversion of levulinic acid to γ -valerolactone, *ChemSusChem.* 5 (2012) 1657–1667. doi:10.1002/cssc.201200111.
- [104] H.A. Schuette, R.W. Thomas, NORMAL VALEROLACTONE. III. ITS PREPARATION BY THE CATALYTIC REDUCTION OF LEVULINIC ACID WITH HYDROGEN IN THE PRESENCE OF PLATINUM OXIDE, *J. Am. Chem. Soc.* 52 (1930) 3010–3012. doi:10.1021/ja01370a069.
- [105] K. Yan, T. Lafleur, G. Wu, J. Liao, C. Ceng, X. Xie, Highly selective production of value-added γ -valerolactone from biomass-derived levulinic acid using the robust Pd nanoparticles, *Appl. Catal. A Gen.* 468 (2013) 52–58. doi:10.1016/j.apcata.2013.08.037.
- [106] X. DU, Y. LIU, J. WANG, Y. CAO, K. FAN, Catalytic conversion of biomass-derived levulinic acid into γ -valerolactone using iridium nanoparticles supported on carbon nanotubes, *Chinese J. Catal.* 34 (2013) 993–1001. doi:10.1016/S1872-2067(11)60522-6.
- [107] B. Coşkuner Filiz, E.S. Gnanakumar, A. Martínez-Arias, R. Gengler, P. Rudolf, G. Rothenberg, N.R. Shiju, Highly Selective Hydrogenation of Levulinic Acid to γ -Valerolactone Over Ru/ZrO₂ Catalysts, *Catal. Letters.* 147 (2017) 1744–1753. doi:10.1007/s10562-017-2049-x.
- [108] Y. Gong, L. Lin, Z. Yan, Catalytic hydrogenation and oxidation of biomass-derived levulinic acid, *BioResources.* 6 (2011) 686–699. doi:10.15376/biores.6.1.686-699.
- [109] Z.P. Yan, L. Lin, S. Liu, Synthesis of γ -valerolactone by hydrogenation of biomass-derived Levulinic acid over Ru/C catalyst, *Energy and Fuels.* 23 (2009) 3853–3858. doi:10.1021/ef900259h.
- [110] C. Michel, J. Zaffran, A.M. Ruppert, J. Matras-Michalska, M. Jędrzejczyk, J. Grams, P. Sautet, Role of water in metal catalyst performance for ketone hydrogenation: A joint experimental and theoretical study on levulinic acid conversion into gamma-valerolactone, *Chem. Commun.* 50 (2014) 12450–12453. doi:10.1039/c4cc04401k.
- [111] S. Song, S. Yao, J. Cao, L. Di, G. Wu, N. Guan, L. Li, Heterostructured Ni/NiO composite as a robust catalyst for the hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone, *Appl. Catal. B Environ.* 217 (2017) 115–124. doi:10.1016/j.apcatb.2017.05.073.
- [112] R. V. Christian, H.D. Brown, R.M. Hixon, Derivatives of γ -Valerolactone, 1,4-Pentenediol and 1,4-Di-(β -cyanoethoxy)-pentane, *J. Am. Chem. Soc.* 69 (1947) 1961–1963. doi:10.1021/ja01200a036.
- [113] Z. Rong, Z. Sun, L. Wang, J. Lv, Y. Wang, Y. Wang, Efficient conversion of levulinic acid into γ -valerolactone over Raney Ni catalyst prepared from melt-quenching alloy, *Catal. Letters.* 144 (2014) 1766–1771. doi:10.1007/s10562-014-1310-9.
- [114] K. Hengst, M. Schubert, H.W.P. Carvalho, C. Lu, W. Kleist, J.D. Grunwaldt, Synthesis of γ -valerolactone by hydrogenation of levulinic acid over supported nickel catalysts,

- Appl. Catal. A Gen. 502 (2015) 18–26. doi:10.1016/j.apcata.2015.05.007.
- [115] I. Obregón, E. Corro, U. Izquierdo, J. Requies, P.L. Arias, Levulinic acid hydrogenolysis on Al₂O₃-based Ni-Cu bimetallic catalysts, *Chinese J. Catal.* 35 (2014) 656–662. doi:10.1016/S1872-2067(14)60051-6.
- [116] I. Obregón, I. Gandarias, N. Miletic, A. Ocio, P.L. Arias, One-Pot 2-Methyltetrahydrofuran Production from Levulinic Acid in Green Solvents Using Ni-Cu/Al₂O₃Catalysts, *ChemSusChem.* 8 (2015) 3483–3488. doi:10.1002/cssc.201500671.
- [117] Q. Xu, X. Li, T. Pan, C. Yu, J. Deng, Q. Guo, Y. Fu, Supported copper catalysts for highly efficient hydrogenation of biomass-derived levulinic acid and γ -valerolactone, *Green Chem.* 18 (2016) 1287–1294. doi:10.1039/C5GC01454A.
- [118] A.M. Hengne, C. V. Rode, Cu-ZrO₂nanocomposite catalyst for selective hydrogenation of levulinic acid and its ester to γ -valerolactone, *Green Chem.* 14 (2012) 1064–1072. doi:10.1039/c2gc16558a.
- [119] K. Yan, A. Chen, Efficient hydrogenation of biomass-derived furfural and levulinic acid on the facilely synthesized noble-metal-free Cu-Cr catalyst, *Energy.* 58 (2013) 357–363. doi:10.1016/j.energy.2013.05.035.
- [120] K. Yan, J. Liao, X. Wu, X. Xie, A noble-metal free Cu-catalyst derived from hydrotalcite for highly efficient hydrogenation of biomass-derived furfural and levulinic acid, *RSC Adv.* 3 (2013) 3853–3856. doi:10.1039/c3ra22158j.
- [121] R. Zhang, Y. Ma, F. You, T. Peng, Z. He, K. Li, Exploring to direct the reaction pathway for hydrogenation of levulinic acid into Γ -valerolactone for future Clean-Energy Vehicles over a magnetic Cu-Ni catalyst, *Int. J. Hydrogen Energy.* 42 (2017) 25185–25194. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.08.121.
- [122] K. Yan, A. Chen, Selective hydrogenation of furfural and levulinic acid to biofuels on the ecofriendly Cu-Fe catalyst, *Fuel.* 115 (2014) 101–108. doi:10.1016/j.fuel.2013.06.042.
- [123] S. Pendem, I. Mondal, A. Shrotri, B.S. Rao, N. Lingaiah, J. Mondal, Unraveling the structural properties and reactivity trends of Cu–Ni bimetallic nanoalloy catalysts for biomass-derived levulinic acid hydrogenation, *Sustain. Energy Fuels.* 2 (2018) 1516–1529. doi:10.1039/C8SE00138C.
- [124] K.I. Shimizu, S. Kanno, K. Kon, Hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone by Ni and MoO_x co-loaded carbon catalysts, *Green Chem.* 16 (2014) 3899–3903. doi:10.1039/c4gc00735b.
- [125] M. Grilc, B. Likozar, Levulinic acid hydrodeoxygenation, decarboxylation and oligmerization over NiMo/Al₂O₃catalyst to bio-based value-added chemicals: Modelling of mass transfer, thermodynamics and micro-kinetics, *Chem. Eng. J.* 330 (2017) 383–397. doi:10.1016/j.cej.2017.07.145.
- [126] H. Zhou, J. Song, X. Kang, J. Hu, Y. Yang, H. Fan, Q. Meng, B. Han, One-pot conversion of carbohydrates into gamma-valerolactone catalyzed by highly cross-linked ionic liquid polymer and Co/TiO₂, *RSC Adv.* 5 (2015) 15267–15273. doi:10.1039/c4ra14363a.
- [127] G.B. Kasar, N.S. Date, P.N. Bhosale, C. V. Rode, Steering the Ester and γ -Valerolactone Selectivities in Levulinic Acid Hydrogenation, *Energy and Fuels.* 32 (2018) 6887–6900. doi:10.1021/acs.energyfuels.8b01263.
- [128] Y. Cen, S. Zhu, J. Guo, J. Chai, W. Jiao, J. Wang, W. Fan, Supported cobalt catalysts for the selective hydrogenation of ethyl levulinate to various chemicals, *RSC Adv.* 8 (2018) 9152–9160. doi:10.1039/c8ra01316k.
- [129] H. Zhou, J. Song, H. Fan, B. Zhang, Y. Yang, J. Hu, Q. Zhu, B. Han, Cobalt catalysts: Very efficient for hydrogenation of biomass-derived ethyl levulinate to gamma-

- valerolactone under mild conditions, *Green Chem.* 16 (2014) 3870–3875. doi:10.1039/c4gc00482e.
- [130] P.P. Upare, J.-M. Lee, D.W. Hwang, S.B. Halligudi, Y.K. Hwang, J.-S. Chang, Selective hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone over carbon-supported noble metal catalysts, *J. Ind. Eng. Chem.* 17 (2011) 287–292. doi:10.1016/j.jiec.2011.02.025.
- [131] M. Sudhakar, V.V. Kumar, G. Naresh, M.L. Kantam, S.K. Bhargava, A. Venugopal, Vapor phase hydrogenation of aqueous levulinic acid over hydroxyapatite supported metal (M=Pt, Pd, Ru, Cu, Ni) catalysts., *Appl. Catal. B Environ.* 180 (2016) 113–120. doi:10.1016/j.apcatb.2015.05.050.
- [132] W. Bonrath, A.M.C.F. Castelijns, J.G. de Vries, R.P.M. Guit, J. Schütz, N. Sereinig, H.W.L.M. Vaessen, Gas Phase Hydrogenation of Levulinic Acid to γ -Valerolactone, *Catal. Letters.* 146 (2016) 28–34. doi:10.1007/s10562-015-1661-x.
- [133] J.M. Tukacs, R. V. Jones, F. Darvas, G. Dibó, G. Lezsák, L.T. Mika, Synthesis of γ -valerolactone using a continuous-flow reactor, *RSC Adv.* 3 (2013) 16283. doi:10.1039/c3ra43032d.
- [134] J.C. Serrano-Ruiz, D. Wang, J.A. Dumesic, Catalytic upgrading of levulinic acid to 5-nonanone, *Green Chem.* 12 (2010) 574–577. doi:10.1039/b923907c.
- [135] M. Li, G. Li, N. Li, A. Wang, W. Dong, X. Wang, Y. Cong, Aqueous phase hydrogenation of levulinic acid to 1,4-pentanediol, *Chem. Commun.* 50 (2014) 1414–1416. doi:10.1039/c3cc48236g.
- [136] J.P. Lange, R. Price, P.M. Ayoub, J. Louis, L. Petrus, L. Clarke, H. Gosselink, Valeric biofuels: A platform of cellulosic transportation fuels, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 49 (2010) 4479–4483. doi:10.1002/anie.201000655.
- [137] O.A. Abdelrahman, A. Heyden, J.Q. Bond, Analysis of kinetics and reaction pathways in the aqueous-phase hydrogenation of levulinic acid to form γ -Valerolactone over Ru/C, *ACS Catal.* 4 (2014) 1171–1181. doi:10.1021/cs401177p.
- [138] A.P. Dunlop, J.W. adde. M, PROCESS OF PREPARING GAMMA-VALEROLACTONE, U.S. Pat. 2786852, 1957.
- [139] W. Bonrath, A.M.C.F. Castelijns, J.G. de Vries, R.P.M. Guit, J. Schütz, N. Sereinig, H.W.L.M. Vaessen, Gas Phase Hydrogenation of Levulinic Acid to γ -Valerolactone, *Catal. Letters.* 146 (2016) 28–34. doi:10.1007/s10562-015-1661-x.
- [140] R. Yoshida, D. Sun, Y. Yamada, S. Sato, G.J. Hutchings, Vapor-phase hydrogenation of levulinic acid to Γ -valerolactone over Cu-Ni bimetallic catalysts, *Catal. Commun.* 97 (2017) 79–82. doi:10.1016/j.catcom.2017.04.018.
- [141] B. Putrakumar, N. Nagaraju, V.P. Kumar, K.V.R. Chary, Hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone over copper catalysts supported on γ -Al₂O₃, *Catal. Today.* 250 (2015) 209–217. doi:10.1016/j.cattod.2014.07.014.
- [142] P. Balla, V. Perupogu, P.K. Vanama, V.C. Komandur, Hydrogenation of biomass-derived levulinic acid to γ -valerolactone over copper catalysts supported on ZrO₂, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 91 (2016) 769–776. doi:10.1002/jctb.4643.
- [143] D. Sun, A. Ohkubo, K. Asami, T. Katori, Y. Yamada, S. Sato, Vapor-phase hydrogenation of levulinic acid and methyl levulinate to Γ -valerolactone over non-noble metal-based catalysts, *Mol. Catal.* 437 (2017) 105–113. doi:10.1016/j.mcat.2017.05.009.
- [144] V. Mohan, C. Raghavendra, C.V. Pramod, B.D. Raju, K.S. Rama Rao, Ni/H-ZSM-5 as a promising catalyst for vapour phase hydrogenation of levulinic acid at atmospheric pressure, *RSC Adv.* 4 (2014) 9660–9668. doi:10.1039/c3ra46485g.
- [145] V. Mohan, V. Venkateshwarlu, C.V. Pramod, B.D. Raju, K.S.R. Rao, Vapour phase hydrocyclisation of levulinic acid to γ -valerolactone over supported Ni catalysts, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 1253–1259. doi:10.1039/C3CY01072D.

- [146] J.Q. Bond, D.M. Alonso, D. Wang, R.M. West, J.A. Dumesic, Integrated Catalytic Conversion of γ -Valerolactone to Liquid Alkenes for Transportation Fuels, *Science* (80-). 327 (2010) 1110–1114. doi:10.1126/science.1184362.
- [147] J.Q. Bond, D. Martin Alonso, R.M. West, J.A. Dumesic, γ -valerolactone ring-opening and decarboxylation over SiO₂/Al₂O₃ in the presence of water, *Langmuir*. 26 (2010) 16291–16298. doi:10.1021/la101424a.
- [148] D.F. Aycocck, Solvent applications of 2-methyltetrahydrofuran in organometallic and biphasic reactions, *Org. Process Res. Dev.* 11 (2007) 156–159. doi:10.1021/op060155c.
- [149] V. Pace, P. Hoyos, L. Castoldi, P. Domínguez De María, A.R. Alcántara, 2-Methyltetrahydrofuran (2-MeTHF): A biomass-derived solvent with broad application in organic chemistry, *ChemSusChem*. 5 (2012) 1369–1379. doi:10.1002/cssc.201100780.
- [150] M.G. Al-Shaal, A. Dzierbinski, R. Palkovits, Solvent-free γ -valerolactone hydrogenation to 2-methyltetrahydrofuran catalysed by Ru/C: A reaction network analysis, *Green Chem.* 16 (2014) 1358–1364. doi:10.1039/c3gc41803k.
- [151] I. Obregón, I. Gandarias, M.G. Al-Shaal, C. Mevissen, P.L. Arias, R. Palkovits, The Role of the Hydrogen Source on the Selective Production of γ -Valerolactone and 2-Methyltetrahydrofuran from Levulinic Acid, *ChemSusChem*. 9 (2016) 2488–2495. doi:10.1002/cssc.201600751.
- [152] 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.* 17 (2015) 5136–5139. doi:10.1039/c5gc01878a.
- [153] X.L. Du, Q.Y. Bi, Y.M. Liu, Y. Cao, H.Y. He, K.N. Fan, Tunable copper-catalyzed chemoselective hydrogenolysis of biomass-derived γ -valerolactone into 1,4-pentanediol or 2-methyltetrahydrofuran, *Green Chem.* 14 (2012) 935–939. doi:10.1039/c2gc16599f.
- [154] P.P. Upare, M. Lee, S.K. Lee, J.W. Yoon, J. Bae, D.W. Hwang, U.H. Lee, J.S. Chang, Y.K. Hwang, Ru nanoparticles supported graphene oxide catalyst for hydrogenation of bio-based levulinic acid to cyclic ethers, *Catal. Today*. 265 (2016) 174–183. doi:10.1016/j.cattod.2015.09.042.
- [155] D. Sun, T. Saito, Y. Yamada, X. Chen, S. Sato, Hydrogenation of γ -valerolactone to 1,4-pentanediol in a continuous flow reactor, *Appl. Catal. A Gen.* 542 (2017) 289–295. doi:10.1016/j.apcata.2017.05.034.
- [156] A. Phanopoulos, A.J.P. White, N.J. Long, P.W. Miller, Catalytic Transformation of Levulinic Acid to 2-Methyltetrahydrofuran Using Ruthenium - N-Triphos Complexes, *ACS Catal.* 5 (2015) 2500–2512. doi:10.1021/cs502025t.
- [157] Y. Li, C. Topf, X. Cui, K. Junge, M. Beller, Lewis acid promoted ruthenium(II)-catalyzed etherifications by selective hydrogenation of carboxylic acids/esters, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 54 (2015) 5196–5200. doi:10.1002/anie.201500062.
- [158] 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 Sustain. Chem. Eng.* 4 (2016) 682–685. doi:10.1021/acssuschemeng.6b00181.
- [159] S.C. Patankar, G.D. Yadav, Cascade Engineered Synthesis of γ -Valerolactone, 1,4-Pentanediol, and 2-Methyltetrahydrofuran from Levulinic Acid Using Pd-Cu/ZrO₂ Catalyst in Water as Solvent, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 3 (2015) 2619–2630. doi:10.1021/acssuschemeng.5b00763.
- [160] P.P. Upare, M. Lee, S.-K. Lee, J.W. Yoon, J. Bae, D.W. Hwang, U.-H. Lee, J.-S. Chang, Y.K. Hwang, Ru nanoparticles supported graphene oxide catalyst for hydrogenation of bio-based levulinic acid to cyclic ethers, *Catal. Today*. 265 (2016) 174–183.

- doi:10.1016/j.cattod.2015.09.042.
- [161] P.P. Upare, J.M. Lee, Y.K. Hwang, D.W. Hwang, J.H. Lee, S.B. Halligudi, J.S. Hwang, J.S. Chang, Direct hydrocyclization of biomass-derived levulinic acid to 2-methyltetrahydrofuran over nanocomposite copper/silica catalysts, *ChemSusChem*. 4 (2011) 1749–1752. doi:10.1002/cssc.201100380.
- [162] J.C. Serrano-Ruiz, R.M. West, J.A. Dumesic, Catalytic Conversion of Renewable Biomass Resources to Fuels and Chemicals, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 1 (2010) 79–100. doi:10.1146/annurev-chembioeng-073009-100935.
- [163] J.J. Bozell, Connecting biomass and petroleum processing with a chemical bridge, *Science* (80-.). 329 (2010) 522–523. doi:10.1126/science.1191662.
- [164] R. Palkovits, Pentenoic acid pathways for cellulosic biofuels, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 49 (2010) 4336–4338. doi:10.1002/anie.201002061.
- [165] C.H. Zhou, X. Xia, C.X. Lin, D.S. Tong, J. Beltramini, Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fine chemicals and fuels, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 5588–5617. doi:10.1039/c1cs15124j.
- [166] K. Kon, W. Onodera, K.I. Shimizu, Selective hydrogenation of levulinic acid to valeric acid and valeric biofuels by a Pt/HMFI catalyst, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 3227–3234. doi:10.1039/c4cy00504j.
- [167] D. Zhang, F. Ye, Y. Guan, Y. Wang, E.J.M. Hensen, Hydrogenation of γ -valerolactone in ethanol over Pd nanoparticles supported on sulfonic acid functionalized MIL-101, *RSC Adv.* 4 (2014) 39558–39564. doi:10.1039/c4ra05250a.
- [168] K. Yan, T. Lafleur, X. Wu, J. Chai, G. Wu, X. Xie, Cascade upgrading of γ -valerolactone to biofuels, *Chem. Commun.* 51 (2015) 6984–6987. doi:10.1039/c5cc01463h.
- [169] C.E. Chan-Thaw, M. Marelli, R. Psaro, N. Ravasio, F. Zaccheria, New generation biofuels: γ -Valerolactone into valeric esters in one pot, *RSC Adv.* 3 (2013) 1302–1306. doi:10.1039/c2ra23043g.
- [170] N. Scotti, M. Dangate, A. Gervasini, C. Evangelisti, N. Ravasio, F. Zaccheria, Unraveling the Role of Low Coordination Sites in a Cu Metal Nanoparticle: A Step toward the Selective Synthesis of Second Generation Biofuels, *ACS Catal.* 4 (2014) 2818–2826. doi:10.1021/cs500581a.
- [171] F. Dong, G. Ding, H. Zheng, X. Xiang, L. Chen, Y. Zhu, Y. Li, Highly dispersed Cu nanoparticles as an efficient catalyst for the synthesis of the biofuel 2-methylfuran, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 767–779. doi:10.1039/c5cy00857c.
- [172] P. Sun, G. Gao, Z. Zhao, C. Xia, F. Li, Stabilization of cobalt catalysts by embedment for efficient production of valeric biofuel, *ACS Catal.* 4 (2014) 4136–4142. doi:10.1021/cs501409s.
- [173] W. Luo, P.C.A. Bruijninx, B.M. Weckhuysen, Selective, one-pot catalytic conversion of levulinic acid to pentanoic acid over Ru/H-ZSM5, *J. Catal.* 320 (2014) 33–41. doi:10.1016/j.jcat.2014.09.014.
- [174] A. Wang, Y. Lu, Z. Yi, A. Ejaz, K. Hu, L. Zhang, K. Yan, Selective production of γ -valerolactone and valeric acid in one-pot bifunctional metal catalysts, *ChemistrySelect*. 3 (2018) 1097–1101. doi:10.1002/slct.201702899.
- [175] P. Sun, G. Gao, Z. Zhao, C. Xia, F. Li, Applied Catalysis B: Environmental Acidity-regulation for enhancing the stability of Ni / HZSM-5 catalyst for valeric biofuel production, *Applied Catal. B, Environ.* 189 (2016) 19–25. doi:10.1016/j.apcatb.2016.02.026.
- [176] C.H. Bartholomew, Hydrogen adsorption on supported cobalt, iron, and nickel, *Catal. Letters*. 7 (1990) 27–51. doi:10.1007/BF00764490.
- [177] C.H. Bartholomew, R.B. Pannell, J.L. Butler, Support and crystallite size effects in CO hydrogenation on nickel, *J. Catal.* 65 (1980) 335–347. doi:10.1016/0021-

- 9517(80)90311-5.
- [178] A.Y. Khodakov, A. Griboval-Constant, R. Bechara, V.L. Zholobenko, Pore size effects in Fischer Tropsch synthesis over cobalt-supported mesoporous silicas, *J. Catal.* 206 (2002) 230–241. doi:10.1006/jcat.2001.3496.
- [179] D. Schanke, S. Vada, E.A. Blekkan, A.M. Hilmen, A. Hoff, A. Holmen, Study of Pt-Promoted Cobalt CO Hydrogenation Catalysts, *J. Catal.* 156 (1995) 85–95. doi:10.1006/jcat.1995.1234.
- [180] B. Mile, D. Stirling, M.A. Zammit, A. Lovell, M. Webb, The location of nickel oxide and nickel in silica-supported catalysts: Two forms of “NiO” and the assignment of temperature-programmed reduction profiles, *J. Catal.* 114 (1988) 217–229. doi:10.1016/0021-9517(88)90026-7.
- [181] K. Sato, Y. Inoue, I. Kojima, E. Miyazaki, I. Yasumori, Infrared and X-ray photoelectron spectroscopy studies of carbon monoxide adsorbed on silica-supported cobalt catalysts, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases.* 80 (1984) 841. doi:10.1039/f19848000841.
- [182] S. Sun, N. Tsubaki, K. Fujimoto, The reaction performances and characterization of Fischer-Tropsch synthesis Co/SiO₂ catalysts prepared from mixed cobalt salts, *Appl. Catal. A Gen.* 202 (2000) 121–131. doi:10.1016/S0926-860X(00)00455-5.
- [183] G.A. Mekhemer, H.M. Abd-Allah, S.A. Mansour, Surface characterization of silica-supported cobalt oxide catalysts, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 160 (1999) 251–259. doi:10.1016/S0927-7757(99)00190-9.
- [184] V.V. Kumar, G. Naresh, M. Sudhakar, C. Anjaneyulu, S.K. Bhargava, J. Tardio, V.K. Reddy, A.H. Padmasri, A. Venugopal, An investigation on the influence of support type for Ni catalysed vapour phase hydrogenation of aqueous levulinic acid to γ -valerolactone, *RSC Adv.* 6 (2016) 9872–9879. doi:10.1039/c5ra24199e.
- [185] T. Chen, Z. Qin, Y. Qi, T. Deng, X. Ge, J. Wang, X. Hou, Degradable polymers from ring-opening polymerization of α -angelica lactone, a five-membered unsaturated lactone, *Polym. Chem.* 2 (2011) 1190–1194. doi:10.1039/c1py00067e.
- [186] G. Novodárszki, J. Valyon, Á. Illés, S. Dóbbé, M.R. Mihályi, Synthesis and characterization of Al-magadiite and its catalytic behavior in 1,4-pentanediol dehydration, *React. Kinet. Mech. Catal.* 121 (2017). doi:10.1007/s11144-017-1140-z.
- [187] V.V. Kumar, G. Naresh, M. Sudhakar, J. Tardio, S.K. Bhargava, A. Venugopal, Role of Brønsted and Lewis acid sites on Ni/TiO₂ catalyst for vapour phase hydrogenation of levulinic acid: Kinetic and mechanistic study, *Appl. Catal. A Gen.* 505 (2015) 217–223. doi:10.1016/j.apcata.2015.07.031.
- [188] G.B. Peddakasu, V.K. Velisoju, M. Kandula, N. Gutta, K. VR Chary, V. Akula, Role of group V elements on the hydrogenation activity of Ni/TiO₂ catalyst for the vapour phase conversion of levulinic acid to γ -valerolactone, *Catal. Today.* 325 (2019) 68–72. doi:10.1016/j.cattod.2018.07.019.
- [189] J.P. Lange, Renewable Feedstocks: The Problem of Catalyst Deactivation and its Mitigation, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 54 (2015) 13187–13197. doi:10.1002/anie.201503595.
- [190] D.P. Langlois, H. Wolff, Pseudo Esters of Levulinic Acid, *J. Am. Chem. Soc.* 70 (1948) 2624–2626. doi:10.1021/ja01188a004.
- [191] T. Xu, M. Schwarz, K. Werner, S. Mohr, M. Amende, J. Libuda, Structure-Dependent Anchoring of Organic Molecules to Atomically Defined Oxide Surfaces: Phthalic Acid on Co₃O₄(111), CoO(100), and CoO(111), *Chem. - A Eur. J.* 22 (2016) 5384–5396. doi:10.1002/chem.201504810.
- [192] D. Reichert, A. Montoya, X. Liang, H. Bockhorn, B.S. Haynes, Conformational and thermodynamic properties of gaseous levulinic acid, *J. Phys. Chem. A.* 114 (2010)

- 12323–12329. doi:10.1021/jp107560u.
- [193] P. Larkin, *Infrared and Raman Spectroscopy; Principles and Spectral Interpretation*, Elsevier, 2011. <https://www.elsevier.com/books/infrared-and-raman-spectroscopy/larkin/978-0-12-386984-5>.
- [194] N.A. Bhole, M.T. Klein, K.B. Bischoff, The delplot technique: a new method for reaction pathway analysis, *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (1990) 313–316. doi:10.1021/ie00098a025.
- [195] S. Coluccia, L. Marchese, G. Martra, Characterisation of microporous and mesoporous materials by the adsorption of molecular probes: FTIR and UV-Vis studies, *Microporous Mesoporous Mater.* 30 (1999) 43–56. doi:10.1016/S1387-1811(99)00019-0.

ADATLAP

a doktori értekezés nyilvánosságra hozatalához*

I. A doktori értekezés adatai

A szerző neve: Novodárszki Gyula Tibor

MTMT-azonosító: 10050993

A doktori értekezés címe és alcíme: A levulinsav és származékainak értéknövelő heterogén katalitikus átalakítása

DOI-azonosító: 10.15476/ELTE.2019.212

A doktori iskola neve: Környezettudományi Doktori Iskola

A doktori iskolán belüli doktori program neve: Környezetkémia Doktori Program

A témavezető neve és tudományos fokozata:

Dr. Rosenbergné Mihályi Magdolna, tudományos főmunkatárs

Dr. Dibó Gábor, egyetemi docens

A témavezető munkahelye:

MTA TTK Anyag- és Környezetkémia Intézet

Selye János Egyetem, Tanárképző Kar, Kémia Tanszék

II. Nyilatkozatok

1. A doktori értekezés szerzőjeként

a) hozzájárulok, hogy a doktori fokozat megszerzését követően a doktori értekezésem és a tézisek nyilvánosságra kerüljenek az ELTE Digitális Intézményi Tudástárban. Felhatalmazom a Természettudományi kar Dékáni Hivatal Doktori, Habilitációs és Nemzetközi Ügyek Csoportjának ügyintézőjét, hogy az értekezést és a téziseket feltöltse az ELTE Digitális Intézményi Tudástárba, és ennek során kitöltse a feltöltéshez szükséges nyilatkozatokat.

b) kérem, hogy a mellékelt kérelemben részletezett szabadalmi, illetőleg oltalmi bejelentés közzétételéig a doktori értekezést ne bocsássák nyilvánosságra az Egyetemi Könyvtárban és az ELTE Digitális Intézményi Tudástárban;

c) kérem, hogy a nemzetbiztonsági okból minősített adatot tartalmazó doktori értekezést a minősítés (dátum)-ig tartó időtartama alatt ne bocsássák nyilvánosságra az Egyetemi Könyvtárban és az ELTE Digitális Intézményi Tudástárban;

d) kérem, hogy a mű kiadására vonatkozó mellékelt kiadó szerződésre tekintettel a doktori értekezést a könyv megjelenéséig ne bocsássák nyilvánosságra az Egyetemi Könyvtárban, és az ELTE Digitális Intézményi Tudástárban csak a könyv bibliográfiai adatait tegyék közzé. Ha a könyv a fokozatszerzést követően egy évig nem jelenik meg, hozzájárulok, hogy a doktori értekezésem és a tézisek nyilvánosságra kerüljenek az Egyetemi Könyvtárban és az ELTE Digitális Intézményi Tudástárban.

2. A doktori értekezés szerzőjeként kijelentem, hogy

a) az ELTE Digitális Intézményi Tudástárba feltöltendő doktori értekezés és a tézisek saját eredeti, önálló szellemi munkám és legjobb tudomásom szerint nem sértem vele senki szerzői jogait;

b) a doktori értekezés és a tézisek nyomtatott változatai és az elektronikus adathordozón benyújtott tartalmak (szöveg és ábrák) mindenben megegyeznek.

3. A doktori értekezés szerzőjeként hozzájárulok a doktori értekezés és a tézisek szövegének plágiumkereső adatbázisba helyezéséhez és plágiumellenőrző vizsgálatok lefuttatásához.

Kelt: 2019. 08. 28.



.....
a doktori értekezés szerzőjének aláírása

*ELTE SZMSZ SZMR 12. sz. melléklet