



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ

«ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΣΤΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ»

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Καταλυτική Υδρογόνωση Ανανεώσιμης
Φουρφουράλης προς Φουρφουρόλη με
Νανοδομημένα του Ρουθηνίου σε Υδατικό
Περιβάλλον**

**ΠΕΡΙΚΛΕΙΑ ΔΙΑΜΑΝΤΟΠΟΥΛΟΥ
ΧΗΜΙΚΟΣ**

ΑΘΗΝΑ

ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2021

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Καταλυτική Υδρογόνωση Ανανεώσιμης Φουρφουράλης προς Φουρφουρόλη
με Νανοσωματίδια του Ρουθηνίου σε Υδατικό Περιβάλλον

ΠΕΡΙΚΛΕΙΑ ΔΙΑΜΑΝΤΟΠΟΥΛΟΥ

ΑΜ: 191602

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

Γεώργιος Παπαδογιαννάκης, Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Γεώργιος Παπαδογιαννάκης, Καθηγητής ΕΚΠΑ

Νικόλαος Ψαρουδάκης, Επίκουρος καθηγητής ΕΚΠΑ

Χριστόφορος Κόκοτος, Αναπληρωτής καθηγητής ΕΚΠΑ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 21/10/2021

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σε αυτήν τη διατριβή μελετούμε την εκλεκτική υδρογόνωση της φουρφουράλης (FAL) προς φουρφουρόλη καταλυόμενη από νανοσωματίδια του ρουθηνίου τροποποιημένα με διάφορους σταθεροποιητές, καθώς και με πρόδρομα καταλυτικά συστήματα του ρουθηνίου σε υδατικό περιβάλλον.

Για την παρούσα μελέτη, χρησιμοποιήθηκαν 6 διαφορετικά πρόδρομα συστήματα του ρουθηνίου και 14 συνολικά είδη σταθεροποιητών, τα οποία ως πολυμερή έχουν διαφορετική φύση και μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος (M_w) και ερευνάται η επίδραση του μήκους της αλυσίδας των σταθεροποιητών στην καταλυτική αντίδραση της υδρογόνωσης. Επιπλέον, τα πολυμερή διαθέτουν διάφορες πολικές λειτουργικές ομάδες οι οποίες είναι σε θέση να διαφοροποιήσουν τη σταθερότητα και να τροποποιήσουν τις καταλυτικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων του ρουθηνίου με συμπλοκοποίηση στον πολικό υδατικό διαλύτη.

Το πρόδρομο καταλυτικό σύστημα $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ τροποποιημένο με το μετά νατρίου άλας του πολυακρυλικού οξέος (PAAS) $M_w=2100$ στους μοριακούς λόγους $PAAS/Ru=10$ και $FAL/Ru=600$, σε θερμοκρασία αντίδρασης $120^\circ C$, πίεση διϋδρογόνου 70 bar με προσθήκη 15 ml απαερωμένου απιονισμένου υδατικού διαλύτη με χαμηλή συγκέντρωση ρουθηνίου 32 ppm, σε $pH=7,00$ και διάρκεια αντίδρασης 20 λεπτά παρουσίασε την υψηλότερη καταλυτική δραστηριότητα ίση με 1650 TOF's ανά ώρα με μετατροπή φουρφουράλης 92 mol%, εκλεκτικότητα φουρφουρόλης 82,0 mol% και εκλεκτικότητα του παραπροϊόντος της τετραϋδροφουρφουρόλης 18,0 mol%.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Υδρογόνωση Φουρφουράλης προς Φουρφουρόλη με Καταλυτικά Νανοσωματίδια του Ρουθηνίου σε Υδατικό Περιβάλλον.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Υδρογόνωση, φουρφουράλη, φουρφουρόλη, νανοσωματίδια του ρουθηνίου, υδατικό περιβάλλον.

ABSTRACT

In this thesis we study the hydrogenation of furfural (FAL) selectively into furfuryl alcohol (FOL) catalyzed by water-dispersible ruthenium(0) nanoparticles modified by different stabilizers and ruthenium precursors in aqueous medium.

The present study deals with 6 different ruthenium precursors and 14 various polymers as stabilizers and each polymer was applied with different weight-average molecular weights by weight (Mw) in order to study the effect of the chain length of the stabilizers on the catalytic hydrogenation of furfural. Moreover, the polymers contain various polar functionalities capable to stabilize and modify the catalytic properties of ruthenium nanoparticles by complexation in the highly polar aqueous solvent.

The catalyst precursor $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ modified by the sodium salt of polyacrylate (PAAS) with Mw= 2100 and molar ratios of PAAS/Ru= 10 and FAL/Ru= 600, at reaction temperature of 120°C, dihydrogen pressure of 70 bar, with addition of 15 ml deairedated demineralized aqueous solvent, at a low ruthenium concentration of 32 ppm, a pH value of 7.00 and reaction duration of 20 min exhibited the highest catalytic activity of 1650 TOF's per hour with a high conversion of furfural of 92 mol% and selectivity towards furfuryl alcohol of 82.0 mol% and selectivity to the byproduct of tetrahydrofurfuryl alcohol of 18.0 mol%.

SUBJECT AREA: Hydrogenation of furfural into furfurol catalyzed by ruthenium nanoparticles in aqueous medium.

KEYWORDS: Hydrogenation, furfural, furfurol, ruthenium nanoparticles, aqueous medium.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Πρωτίστως, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Γεώργιο Παπαδογιαννάκη, που συνέβαλε με τις συμβουλές και την πολύτιμη βοήθειά του στην διεκπεραίωση της πειραματικής μου εργασίας. Επιπλέον, είμαι ευγνώμων και για τους υπόλοιπους διδάσκοντες και συμφοιτητές που συμμετείχαν στο μεταπτυχιακό πρόγραμμα. Επίσης, θέλω να ευχαριστήσω τον κ. Ευάγγελο Μπακέα και τον διδάκτορα Γιώργο Κανελλόπουλο για την χρήσιμη βοήθειά τους στις αναλύσεις GC/MS, που έγιναν στο Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας.

Ευχαριστώ ιδιαίτερω τους καθηγητές της εξεταστικής επιτροπής για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων της εργασίας μου. Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένειά μου και στους φίλους μου για την υπέροχη υποστήριξή τους κατά τη διάρκεια των σπουδών μου.

Περιεχόμενα

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	20
1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	21
2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	23
2.1 Εισαγωγή στην Κατάλυση.....	23
2.2 Τομείς της κατάλυσης.....	25
2.2.1 Σύγκριση ομογενούς με ετερογενούς κατάλυσης.....	25
2.2.1.1 Ετερογενοποίηση ομογενών καταλυτών σε διφασικά συστήματα	27
2.2.1.1.1 Διφασική Διεργασία Ruhrchemie/Rhône-Poulenc (RCH/RP)	27
2.3 Καταλυτική Δραστικότητα.....	30
2.4 Καταλυτική Εκλεκτικότητα.....	32
2.5 Πράσινη Χημεία.....	33
2.5.1 Ορισμός Πράσινη Χημεία - Βιώσιμη Χημεία.....	33
2.5.2 Οι 12 Αρχές της Πράσινης Χημείας.....	33
2.6 Ανανεώσιμη Βιομάζα.....	34
2.6.1 Βιοδιυλιστήριο και Βιοκαύσιμα.....	35
2.7 Νανοςωματίδια - NPs.....	36
2.7.1 Εισαγωγή NPs.....	36
2.7.2 Είδη και Εφαρμογές των NPs.....	38
2.7.3 Ομογενής - Ετερογενής Κατάλυση με NPs.....	40
2.7.4 Σύνθεση NPs.....	41
2.7.4.1 Παράγοντες της Πράσινης Νανοσύνθεσης.....	42
2.7.4.1.1 Σταθεροποίησης.....	42
2.7.4.1.2 Παράγοντες Αναγωγής.....	43
2.7.4.1.3 Διαλύτες.....	44
2.7.4.1.3.1 Νερό.....	44
2.7.4.1.3.2 Υπερκρίσιμα Υγρά.....	46
2.7.4.1.3.3 Ιονικά Υγρά.....	47
2.7.4.2 Στρατηγικές Πράσινων Συνθέσεων.....	47
2.7.4.2.1 Ακτινοβολία Μικροκυμάτων.....	47

2.7.4.2.2 Ηχοχημική Σύνθεση.....	48
2.7.5 Σταθερότητα νανοκαταλυτικού συστήματος	48
2.7.5.1 Σταθεροποιητές νανοσωματιδίων.....	49
2.8 Διεργασίες Υδρογόνωσης.....	50
2.8.1 Υδρογονοεπεξεργασία (Hydrotreating).....	50
2.8.2 Υδρογονοδιάσπαση (Hydrocracking)	51
2.8.3 Υδρογόνωση Αρωματικών Ενώσεων	52
2.8.4 Υδρογόνωση Ολεφινών.....	53
2.8.5 Υδρογόνωση ανανεώσιμων ελαίων.....	54
2.9 Αφυδάτωση ανανεώσιμων υδατανθράκων για την παραγωγή της χημικής ένωσης πλατφόρμας φουρφουράλης.	55
2.10 Υδρογόνωση Φουρφουράλης.....	59
2.10.1 Γενικές Πληροφορίες για την Φουρφουράλη	60
2.10.2 Υδρογόνωση Φουρφουράλης σε αέρια φάση.....	62
2.10.3 Υδρογόνωση Φουρφουράλης σε υγρή φάση	63
2.10.4 Υδρογόνωση φουρφουράλης καταλυόμενη από σύμπλοκα και νανοσωματίδια ρουθηνίου.....	64
2.10.4.1 Υδρογόνωση φουρφουράλης καταλυόμενη από σύμπλοκα και νανοσωματίδια ρουθηνίου χωρίς διαλυτικό μέσο.	69
2.10.5 Υδρογόνωση φουρφουράλης καταλυόμενη από σύμπλοκα και νανοσωματίδια λευκοχρύσου.	71
2.10.6 Υδρογόνωση φουρφουράλης καταλυόμενη από σύμπλοκα και νανοσωματίδια Νικελίου.	73
2.10.7 Υδρογόνωση φουρφουράλης καταλυόμενη από σύμπλοκα και νανοσωματίδια Παλλαδίου.	76
2.11 Χρήσεις της Φουρφουρόλης	79
3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	81
3.1 Αντιδραστήρια.....	81
3.2 Αντιδραστήρας.....	82
3.3 Παρασκευή Απαερωμένου Νερού	83
3.4 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας της υδρογόνωσης.	85

3.5 Αέρια Χρωματογραφία GC.....	87
3.6 Ανάλυση βασικών χρωματογραφημάτων	89
4. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	96
4.1 Εκλεκτική υδρογόνωση της φουρφουράλης καταλυόμενη από νοσωματίδια του ρουθηνίου τροποποιημένα με σταθεροποιητές σε υδατικό περιβάλλον.....	96
4.1.1 Επίδραση των πρόδρομων καταλυτικών συστημάτων ρουθηνίου	98
4.1.2 Επίδραση του pH	100
4.1.3 Επίδραση διάφορων σταθεροποιητών των NPs του Ru	104
4.1.3.1 Επίδραση των σταθεροποιητών PEG και PPG.....	105
4.1.3.2 Επίδραση του σταθεροποιητή PVP.....	112
4.1.3.3 Επίδραση των σταθεροποιητών PAA και PAAS	114
4.1.3.4 Επίδραση των σταθεροποιητών PEI και PEIB	118
4.1.3.5 Επίδραση των σταθεροποιητών PVA και PLA	122
4.1.3.6 Επίδραση των σταθεροποιητών P2VP και P4VP	126
4.1.3.7 Επίδραση των σταθεροποιητών P4SS, PAS και PAM·HCl	132
4.1.4 Επίδραση της θερμοκρασίας.....	136
5. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	139
6. ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ.....	141
7. ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ	144
8. ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....	146

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Επίδραση πρόδρομων συστημάτων του ρουθηνίου στη δραστικότητα.....	99
Σχήμα 2: Επίδραση pH στο σύστημα $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{PEG}$ στους 120°C	101
Σχήμα 3: Επίδραση pH στο σύστημα $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{PEG}$ στους 90°C	103
Σχήμα 4: Επίδραση μοριακού λόγου PEG/Ru στη δραστικότητα του συστήματος από τα δεδομένα του πίνακα 6.....	107
Σχήμα 5: Επίδραση μοριακού λόγου PEG/Ru στη δραστικότητα του συστήματος από τα δεδομένα του πίνακα 7.....	108
Σχήμα 6: Σύγκριση στην επίδραση μοριακού λόγου PEG/Ru στη δραστικότητα του συστήματος. Όπου Σειρά1 είναι δεδομένα του πίνακα 6 και Σειρά2 είναι δεδομένα του πίνακα 7.....	109
Σχήμα 7: Επίδραση του μήκους αλυσίδας με μοριακό λόγο PEG/Ru=20.....	110
Σχήμα 8: Επίδραση μοριακού λόγου PPG/Ru στη δραστικότητα του συστήματος.....	111
Σχήμα 9: Επίδραση του μήκους αλυσίδας με μοριακό λόγο PPG/Ru=10.....	111
Σχήμα 10: Επίδραση μοριακού λόγου PVP/Ru στη δραστικότητα του συστήματος.....	113
Σχήμα 11: Επίδραση του μήκους αλυσίδας με μοριακό λόγο PVP/Ru=20... ..	114
Σχήμα 12: Επίδραση μοριακού λόγου PAA/Ru στη δραστικότητα του συστήματος.....	116
Σχήμα 13: Επίδραση του μήκους αλυσίδας με μοριακό λόγο PAA (Mw=1800)/Ru=20.....	116
Σχήμα 14: Επίδραση μοριακού λόγου PAAS/Ru στη δραστικότητα του συστήματος.....	117
Σχήμα 15: Επίδραση του μήκους αλυσίδας με μοριακό λόγο PAAS/Ru=20.....	118
Σχήμα 16: Επίδραση μοριακού λόγου PEI/Ru στη δραστικότητα του συστήματος.....	120
Σχήμα 17: Επίδραση του μήκους αλυσίδας με μοριακό λόγο PEI/Ru=5.....	121
Σχήμα 18: Επίδραση του μήκους αλυσίδας με μοριακό λόγο PEIB/Ru=5.....	122

Σχήμα 19: Επίδραση μοριακού λόγου PVA/Ru στη δραστικότητα του συστήματος.....	124
Σχήμα 20: Επίδραση του μήκους αλυσίδας με μοριακό λόγο PVA/Ru=20...125	125
Σχήμα 21: Επίδραση μοριακού λόγου PLA/Ru στη δραστικότητα του συστήματος.....	125
Σχήμα 22: Επίδραση μοριακού λόγου P2VP/Ru στη δραστικότητα του συστήματος από τον Πίνακα 12.....	127
Σχήμα 23: Επίδραση μοριακού λόγου P4VP/Ru στη δραστικότητα του συστήματος από τον Πίνακα 12.....	128
Σχήμα 24: Επίδραση του μήκους αλυσίδας με μοριακό λόγο P4VP/Ru=20 από τον Πίνακα 12.....	128
Σχήμα 25: Επίδραση μοριακού λόγου P2VP/Ru στη δραστικότητα του συστήματος από τον Πίνακα 13.....	130
Σχήμα 26: Επίδραση μοριακού λόγου P4VP/Ru στη δραστικότητα του συστήματος από τον Πίνακα 13.....	131
Σχήμα 27: Επίδραση του μήκους αλυσίδας με μοριακό λόγο P4VP/Ru=5 από τον Πίνακα 13.....	131
Σχήμα 28: Επίδραση μοριακού λόγου P4SS/Ru στη δραστικότητα του συστήματος.....	133
Σχήμα 29: Επίδραση του μήκους αλυσίδας με μοριακό λόγο P4SS/Ru=10.134	134
Σχήμα 30: Επίδραση μοριακού λόγου PAS/Ru στη δραστικότητα του συστήματος.....	135
Σχήμα 31: Επίδραση μοριακού λόγου PAM.HCL/Ru στη δραστικότητα του συστήματος.....	135
Σχήμα 32: Επίδραση της θερμοκρασίας στην καταλυτική δραστικότητα.....	137

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Ενεργειακό Διάγραμμα αντίδρασης με και χωρίς καταλύτη.....	23
Εικόνα 2: Καταλυτικός Κύκλος.....	24
Εικόνα 3: Η διφασική διεργασία Ruhrchemie- Rhone Poulenc.....	28
Εικόνα 4: Διάγραμμα Ροής της διφασικής διεργασίας RCH/RP.....	30
Εικόνα 5: Οι 12 αρχές της Πράσινης Χημείας.....	34
Εικόνα 6: Κατάλυση με α) νανοσωματίδια μετάλλων, b) νανοσωματίδια μετάλλων σε προστατευτικό κέλυφος, c) νανοσωματίδια μετάλλων με υποκαταστάτες και d) νανοσωματίδια μετάλλων με καταλύτες που υποστηρίζονται στο προστατευτικό κέλυφος.....	37
Εικόνα 7: Πλεονεκτήματα χημικών αντιδράσεων σε υδατική φάση.[55].....	46
Εικόνα 8: Υδρογόνωση βενζολίου προς κυκλοεξάνιο και αντίδραση ισομερείωσης του κυκλοεξανίου προς μεθυλοκυκλοπεντάνιο.....	52
Εικόνα 9: Μηχανισμός Halpern.....	53
Εικόνα 10: Υδρογόνωση μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου προς τις αντίστοιχες λιπαρές αλκοόλες υπό ετερογενή καταλυτικά συστήματα τύπου Adkins.....	55
Εικόνα 11: Πορείες παραγωγής λεβουλινικού οξέος.....	58
Εικόνα 12: Ο μηχανισμός κυκλοαφυδάτωσης για την αφυδάτωση της ξυλόζης σε φουρφουράλη με καταλύτες οξέος κατά Brønsted και Lewis.....	59
Εικόνα 13: Προϊόντα κατά την υδρογόνωση της φουρφουράλης σε φουρφουρόλη.[10].....	60
Εικόνα 14: Μετατροπή C5 πολυσακχαρίτη σε φουρφουράλη.....	61
Εικόνα 15: Αριθμός δημοσιεύσεων για της FAL ανά έτος (Jan 2000 - Δεκ 2014).....	62
Εικόνα 16: Μετατροπή φουρφουρόλης κατά την πορεία αντίδρασης.[18].....	67
Εικόνα 17: Μετατροπή FAL σε FOL με Ru-NHC.[15].....	69
Εικόνα 18: Μετατροπή/Εκλεκτικότητα% ανά επτά καταλυτικούς κύκλους.[16].....	70
Εικόνα 19: Μετατροπή FAL σε FOL, n=2-6. [17].....	70
Εικόνα 20: Μετατροπή FAL: με Pt/NC-BS-500 και με διήθηση (όπου FFA=FAL)[19].....	72

Εικόνα 21: Μετατροπή της FAL σε FOL.[20].....	72
Εικόνα 22: Σχεδιάγραμμα υδρογόνωσης με καταλύτη Ni-LN650.[22].....	75
Εικόνα 23: Γραφική αναπαράσταση σύνθεσης του καταλύτη Ni/Al ₂ O ₃ -C.....	76
Εικόνα 24: Ο αντιδραστήρας μικρού μεγέθους με τον πύργο ελέγχου μέσα στον απαγωγό.....	82
Εικόνα 25: Αντιδραστήρας μικρού μεγέθους.[24].....	83
Εικόνα 26: Φιάλη εμβαπτιζόμενη σε λουτρό υπερήχων.....	84
Εικόνα 27: Διάταξη για παρασκευή απαερωμένου νερού.....	85
Εικόνα 28: Σχηματική διάταξη ενός GC.[29].....	87
Εικόνα 29: Αεριοχρωματογράφος Shimadzu GC-14B.....	90
Εικόνα 30: Αέριο χρωματογράφημα του υποστρώματος FAL.....	91
Εικόνα 31: Αέριο χρωματογράφημα της FOL.....	92
Εικόνα 32: Αέριο χρωματογράφημα της THFOL.....	92
Εικόνα 33: Αέριο χρωματογράφημα της 1,2-PDO.....	93
Εικόνα 34: Αέριο χρωματογράφημα της 1-BOL.....	93
Εικόνα 35: Αέριο χρωματογράφημα της CPON.....	94
Εικόνα 36: Αέριο χρωματογράφημα της 1-POL.....	94
Εικόνα 37: Τυπικό αέριο χρωματογράφημα μείγματος των προϊόντων της FAL.....	95
Εικόνα 38: Παραγωγή παραπροϊόντων THFOL και 1,2-PDO.....	96
Εικόνα 39: Πορεία σχηματισμού της CPON από FOL.....	97
Εικόνα 40: Παραγωγή της 1-βουτανόλης.....	97
Εικόνα 41: Δομές σταθεροποιητών των νανοσωματιδίων του ρουθηνίου που χρησιμοποιήθηκαν στην καταλυτική υδρογόνωση της φουρφουράλης.....	105

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Χρήση διαλυτών κατά τη μετατροπή της FAL.[20].....	73
Πίνακας 2: Διασπορά μετάλλων καταλυτών Ni.[21].....	74
Πίνακας 3: Επίδραση πρόδρομων καταλυτικών συστημάτων Ru με σταθεροποιητή PAAS (Mw = 2100) στην εκλεκτική υδρογόνωση της FAL προς φουρφουρόλη σε υδατικό περιβάλλον ^α	98
Πίνακας 4: Επίδραση του pH στην εκλεκτική υδρογόνωση της φουρφουράλης προς φουρφουρόλη καταλυόμενη από RuCl ₃ ·3H ₂ O σταθεροποιημένο με PEG (Mw= 200) σε υδατικό περιβάλλον ^α	100
Πίνακας 5: Επίδραση του pH στην υδρογόνωση της φουρφουράλης προς φουρφουρόλη καταλυόμενη από RuCl ₃ ·3H ₂ O σταθεροποιημένο με PEG (Mw= 200) σε υδατικό περιβάλλον ^α	102
Πίνακας 6: Επίδραση του μοριακού λόγου PEG/Ru (Mw = 200) στην υδρογόνωση της φουρφουράλης προς φουρφουρόλη καταλυόμενη από RuCl ₃ ·3H ₂ O σε υδατικό περιβάλλον ^α	106
Πίνακας 7: Επίδραση του μοριακού λόγου PEG/Ru και PPG/Ru, όπως και του μήκους αλυσίδας των σταθεροποιητών στην υδρογόνωση της φουρφουράλης προς φουρφουρόλη καταλυόμενη από RuCl ₃ ·3H ₂ O σε υδατικό περιβάλλον ^α	106
Πίνακας 8: Επίδραση του μοριακού λόγου PVP/Ru, όπως και του μήκους αλυσίδας του σταθεροποιητή στην υδρογόνωση της φουρφουράλης προς φουρφουρόλη καταλυόμενη από RuCl ₃ ·3H ₂ O σε υδατικό περιβάλλον ^α	112
Πίνακας 9: Επίδραση του μοριακού λόγου PAA/Ru και PAAS/Ru, και του μήκους αλυσίδας των σταθεροποιητών στην υδρογόνωση της φουρφουράλης προς φουρφουρόλη καταλυόμενη από RuCl ₃ ·3H ₂ O σε υδατικό περιβάλλον ^α	115
Πίνακας 10: Επίδραση του μοριακού λόγου PEI/Ru και PEIB/Ru, και του μήκους αλυσίδας των σταθεροποιητών στην υδρογόνωση της φουρφουράλης	

προς φουρφουρόλη καταλυόμενη από $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ σε υδατικό περιβάλλον ^α	119
Πίνακας 11: Επίδραση του μοριακού λόγου PVA/Ru και PLA/Ru, και του μήκους αλυσίδας του σταθεροποιητή PVA στην υδρογόνωση της φουρφουράλης προς φουρφουρόλη καταλυόμενη από $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ σε υδατικό περιβάλλον ^α	123
Πίνακας 12: Επίδραση του μοριακού λόγου P2VP/Ru και P4VP/Ru, και του μήκους αλυσίδας του σταθεροποιητή P4VP στην υδρογόνωση της φουρφουράλης προς φουρφουρόλη καταλυόμενη από $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ σε υδατικό περιβάλλον ^α	126
Πίνακας 13: Επίδραση του μοριακού λόγου P2VP/Ru και P4VP/Ru, και του μήκους αλυσίδας του σταθεροποιητή P4VP στην υδρογόνωση της φουρφουράλης προς φουρφουρόλη καταλυόμενη από $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ σε υδατικό περιβάλλον ^α	129
Πίνακας 14: Επίδραση του μοριακού λόγου P4SS/Ru, PAS/Ru και PAM·HCl/Ru, όπως και η επίδραση του μήκους αλυσίδας του σταθεροποιητή P4SS στην υδρογόνωση της φουρφουράλης προς φουρφουρόλη καταλυόμενη από $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ σε υδατικό περιβάλλον ^α	132
Πίνακας 15: Επίδραση της θερμοκρασίας του σταθεροποιητή PAAS(Mw=2100)/Ru στην υδρογόνωση της φουρφουράλης προς φουρφουρόλη καταλυόμενη από $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ σε υδατικό περιβάλλον ^α	137
Πίνακας 16: Πίνακας ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ξενόγλωσσων και των ελληνικών όρων.....	141

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

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

Για την διεκπεραίωση αυτής της πειραματικής εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Γεώργιο Παπαδογιαννάκη, όπως και όλους τους υπόλοιπους διδάσκοντες και συμφοιτητές που συμμετείχαν στο μεταπτυχιακό πρόγραμμα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Χαρακτηριστικό γνώρισμα της κατάλυσης είναι το ευρύ πεδίο εφαρμογών της, τόσο στη βιομηχανική κλίμακα όσο και στο ερευνητικό επίπεδο. Συγκεκριμένα, η κατάλυση διαδραματίζει σημαντικό ρόλο, καθώς περιλαμβάνει το σύνολο των χημικών αντιδράσεων παρουσία καταλυτικών συστημάτων και διαχωρίζεται από τις χημικές στοιχειομετρικές αντιδράσεις. Οι αντιδράσεις αυτές παρουσιάζουν υψηλή αποδοτικότητα, εφόσον μεταβάλλουν αυξητικά τη ταχύτητα μιας χημικής αντίδρασης, ελαττώνοντας την ενέργεια ενεργοποίησης. Έτσι, με αυτόν τον τρόπο είθισται να προσφέρεται μια οδός χαμηλότερου κόστους σε συνδυασμό με εξοικονόμησης χρόνου.

Η κατάλυση συμβάλλει σε διάφορους τομείς και μεθόδους, εξαιτίας των αναμφισβήτητων πλεονεκτημάτων της. Ενδεικτικά, περίπου το 90% των χημικών βιομηχανιών χρησιμοποιεί καταλύτες για την παραγωγή τροφίμων, φαρμακευτικών υλικών (pharmaceuticals), στην αντιμετώπιση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, στον κλάδο των πολυμερών, σε λιπάσματα, στην βελτίωση της ποιότητας των παραδοσιακών καύσιμων και στην παραγωγή εναλλακτικών καυσίμων. Συνεπώς, σύμφωνα με τη δομή της χημικής και πετροχημικής βιομηχανίας, παράγονται νέα χημικά ενδιάμεσα προϊόντα μεγάλης κλίμακας παραγωγής που έχουν υποστεί κατάλληλη επεξεργασία (bulk chemicals), όπως και μεσαίας κλίμακας προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας (ultra fine chemicals).

Η κατάλυση λειτουργεί με βάση τις Αρχές της Πράσινης-Βιώσιμης Χημείας (Green-Sustainable Chemistry) προωθώντας την παραγωγή αποδοτικών, ασφαλών και περισσότερο φιλικών ως προς το περιβάλλον χημικών προϊόντων. Μια αντίδραση που λαμβάνει χώρα σε υδάτινο περιβάλλον παρουσιάζει πολλαπλά οφέλη, καθώς το νερό θεωρείται πράσινος διαλύτης. Ο καταλύτης αυτός είναι οικονομικά και περιβαλλοντικά ελκυστικός, διότι εντοπίζεται σε αφθονία, είναι μη τοξικός και μη αναφλέξιμος. Οι τρεις τομείς της κατάλυσης είναι η ομογενής, η ετερογενής και η ενζυματική αναλόγως τη φύση των αντιδρώντων, του καταλύτη και του διαλύτη, εάν αυτός υπάρχει. Ειδικότερα, το κρίσιμο μειονέκτημα της ομογενούς κατάλυσης, η

επαναχρησιμοποίηση του καταλύτη, αναιρείται με τη βοήθεια του υδατικού περιβάλλοντος. Το νερό, λόγω της υψηλής πολικότητάς του, καθιστά δυνατή την ετερογενοποίηση ομογενών καταλυτών σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα και έτσι επιτρέποντας την εύκολη ανάκτηση και ανακύκλωση του καταλύτη.

Από τις αρχές του 20^{ου} αιώνα, έχει γίνει επιτακτική ανάγκη η προώθηση της χρήσης ενέργειας από ανανεώσιμες ύλες, εξαιτίας των περιορισμένων αποθεμάτων ορυκτών υλών, πετρελαίου και φυσικού αερίου. Ολοένα και περισσότερες χημικές βιομηχανικές διεργασίες στηρίζονται πλέον σε πρώτες ύλες βιομάζας προκειμένου να παραχθούν νέα χημικά προϊόντα, που είναι μη τοξικά και βιοδιασπώμενα, αλλά και βιοκαύσιμα. Η ανανεώσιμη βιομάζα αποτελείται περίπου κατά 75% από υδατάνθρακες και πολλές εναλλακτικές παραγωγές καυσίμων είναι από μετατροπές υδατανθράκων και φυτικών ελαίων.

Η σημερινή περιβαλλοντική συνειδητοποίηση έχει ενθαρρύνει την προσεκτική έρευνα για την ενίσχυση της παραγωγής κατάλληλων χημικών πλατφόρμας (platform chemicals) με βάση τη βιομάζα. Έτσι, τα τελευταία χρόνια, η φουρφουράλη (furfural-FAL) έχει λάβει περαιτέρω προσοχή ως πιθανή ένωση πλατφόρμας της παραγωγής βιοκαυσίμων και βιοχημικών. Σε μια μελέτη που πραγματοποιήθηκε από το Υπουργείο Ενέργειας των ΗΠΑ, η φουρφουράλη επιλέχθηκε ως μία από τις κορυφαίες 12 χημικές ουσίες πλατφόρμας, η οποία λαμβάνεται από υδατάνθρακες και θα μπορούσαν να κατασκευαστούν από βιομάζα. Η καταλυτική υδρογόνωση της φουρφουράλης προς φουρφουρόλη (furfuryl alcohol-FOL) έχει αποκτήσει μεγάλο ενδιαφέρον, διότι η FOL παράγει μια σειρά υψηλής ποιότητας εκλεκτών χημικών ουσιών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ευρέως σε βιομηχανίες φαρμακευτικών υλών και πολυμερών, καθώς και στους τομείς παραγωγής ενέργειας. Χρησιμοποιείται ως πολύ καλός διαλύτης για φαινολικές ρητίνες σε βιομηχανία πυρίμαχων και για τη χρήση καλουπιών στη χύτευση μετάλλων σε βιομηχανία χυτηρίου.

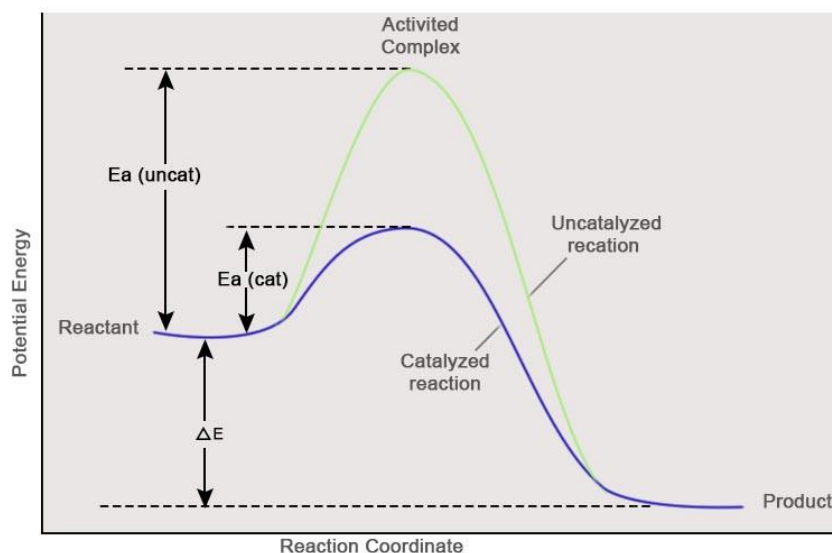
Σκοπός της εργασίας αυτής είναι η εκλεκτική υδρογόνωση της ανανεώσιμης FAL προς FOL καταλυόμενη από νανοσωματίδια του ρουθηνίου σε υδατικό περιβάλλον.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

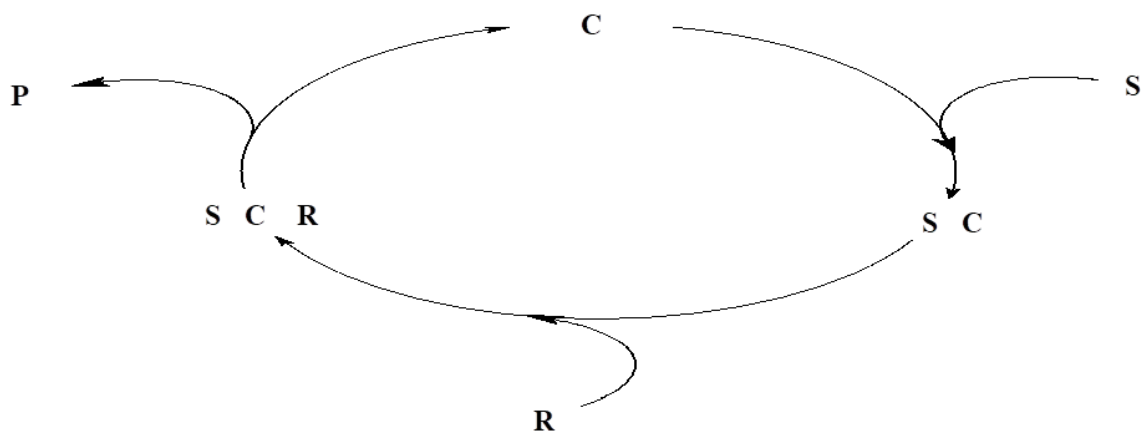
2.1 Εισαγωγή στην Κατάλυση

Η κατάλυση είναι το φαινόμενο κατά το οποίο διάφορες χημικές ουσίες, τα λεγόμενα καταλυτικά συστήματα αυξάνουν την ταχύτητα μιας χημικής αντίδρασης. Αυτή η μεταβολή είναι δυνατή, καθώς παρουσία καταλύτη μειώνεται ο ενεργειακός φραγμός της αντίδρασης και έτσι πραγματοποιείται σε μικρότερο χρόνο, δίχως όμως να επηρεάζεται το σημείο της χημικής ισορροπίας όπως ορίζεται από τη χημική θερμοδυναμική κάτω από ορισμένες συνθήκες. Σε ιδανική περίπτωση, ο καταλύτης δεν καταναλίσκεται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, με συνέπεια να παραμένει αναλλοίωτος ως προς τη χημική σύσταση του και να μην υπάρχει καμία ποσοτική μεταβολή. Έτσι, η κατάλυση όχι μόνο περιλαμβάνει όλο το εύρος των χημικών αντιδράσεων παρουσία καταλυτικών συστημάτων, αλλά και διαφοροποιείται από τις στοιχειομετρικές χημικές αντιδράσεις. Σύμφωνα με την εικόνα 1, η παρουσία του καταλύτη ελαττώνει την Ενέργεια Ενεργοποίησης από $E_a(\text{uncat})$ προς $E_a(\text{cat})$ επιταχύνοντας την καταλυτική αντίδραση και χωρίς τη μεταβολή της θέσης της θερμοδυναμικής ισορροπίας της αντίδρασης.[1]



Εικόνα 1: Ενεργειακό Διάγραμμα αντίδρασης με και χωρίς καταλύτη.

Στην εικόνα 2 απεικονίζεται ένας απλός κύκλος όπου λαμβάνει χώρα μία καταλυτική αντίδραση.



Εικόνα 2: Καταλυτικός Κύκλος.

Στον παραπάνω καταλυτικό κύκλο έχουμε όπου C (catalyst) ο καταλύτης, S (substrate) το υπόστρωμα της αντίδρασης, R (reagent) ένα αντιδραστήριο, SC και SCR ενδιάμεσες ενώσεις του καταλύτη με τα αντιδρώντα και P (product) το προϊόν της καταλυτικής αντίδρασης. Το υπόστρωμα S της αντίδρασης σχηματίζει σε ένα ενεργό κέντρο του καταλύτη C, την ενδιάμεση ένωση SC και με προσθήκη αντιδραστηρίου R δίνεται το ενδιάμεσο σωματίδιο SCR, όπου σε αυτό το στάδιο αποσπάται το προϊόν P της αντίδρασης και με αυτόν τον τρόπο ολοκληρώνεται ο καταλυτικός κύκλος. Συγχρόνως, αναγεννιέται το ενεργό κέντρο του καταλύτη και έτσι το σύστημα C είναι έτοιμο να δεχτεί το επόμενο μόριο του υποστρώματος S και να αρχίσει εκ νέου ο καταλυτικός κύκλος της αντίδρασης. Υπό ιδανικές συνθήκες, ο καταλύτης θα μπορούσε να δρα αδιάκοπα δίχως να καταναλώνεται, ωστόσο εξαιτίας ανταγωνιστικών αντιδράσεων ή άλλων μεταβολών που πραγματοποιούνται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, η καταλυτική δραστηριότητα φθίνει με αποτέλεσμα να απενεργοποιείται σταδιακά ο καταλύτης. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται απενεργοποίηση.[1]

Η κατάλυση κατέχει κυρίαρχη θέση στην ανάπτυξη νέων μεθόδων και βιομηχανικών διεργασιών, αφού τα καταλυτικά συστήματα διαθέτουν εντυπωσιακή αξία λόγω των ανώτερων προϊόντων που παράγουν σε συνδυασμό με την ευεργετική επίδραση που ασκούν στο περιβάλλον. Αναλυτικότερα, η αποδοτικότητα των καταλυτικών διεργασιών εδράζεται στα εξής πλεονεκτήματα της κατάλυσης: Σύμφωνη με τις αρχές της Πράσινης-Βιώσιμης χημείας, Εξοικονόμηση ενέργειας, Εναλλακτικές πορείες από

οικονομικότερες πρώτες χημικές ύλες, Υψηλή απόδοση με χαμηλότερο κόστος παραγωγής, Σχηματισμός λιγότερων παραπροϊόντων, Ελαχιστοποίηση ή μηδενική παραγωγή ανόργανων αλάτων, Μείωση του αριθμού σταδίων ολικής σύνθεσης, Παραγωγή προϊόντων με προκαθορισμένες ιδιότητες, Αποφυγή χρήσης τοξικών αντιδραστηρίων και διαλυτών[1]

2.2 Τομείς της κατάλυσης

Η κατάλυση κατηγοριοποιείται σε τρεις τομείς, δηλαδή υπάρχουν η ομογενής κατάλυση (homogeneous catalysis), η ετερογενής κατάλυση (heterogeneous catalysis) και η ενζυματική κατάλυση (enzymatic catalysis).[1]

Στην ομογενή κατάλυση το καταλυτικό σύστημα βρίσκεται στην ίδια φάση με το υπόστρωμα και τον διαλύτη, εάν αυτός υπάρχει. Στην πλειονότητα των περιπτώσεων εντοπίζονται σε υγρή φάση, ωστόσο ένα ή περισσότερα αντιδραστήρια μπορούν να βρίσκονται σε διαφορετική φύση, στην αέρια φάση. Στην ετερογενή κατάλυση παρατηρείται συνδυασμός φάσεων, συνήθως ο καταλύτης είναι στερεό σώμα και οι αντιδρώσες ουσίες βρίσκονται σε υγρή ή και αέρια φάση. Αυτού του είδους ετερογενής κατάλυση ονομάζεται και επιφανειακή κατάλυση, εφόσον η αντίδραση πραγματοποιείται στην επιφάνεια του στερεού καταλύτη. Στην ενζυματική κατάλυση ως καταλυτικά συστήματα χρησιμοποιούνται τα ένζυμα, τα οποία μπορεί να βρίσκονται σε ίδια ή διαφορετική φάση με στον διαλύτη και τις αντιδρώσες ουσίες, όπως οι ακινητοποιημένοι καταλύτες.[1]

2.2.1 Σύγκριση ομογενούς με ετερογενούς κατάλυσης

Στη σημερινή εποχή, παρόλο που η βιομηχανική κατάλυση πραγματοποιείται κυρίως από ετερογενή καταλυτικά συστήματα κατά 85% ενώ τα ομογενή στο χαμηλότερο ποσοστό του 15%, έχει παρατηρηθεί ραγδαία ανάπτυξη στην ομογενή κατάλυση με σύμπλοκα στοιχείων μετάπτωσης. Χαρακτηριστικό θετικό γνώρισμα των ομογενών καταλυτικών αντιδράσεων είναι το γεγονός ότι είναι εφικτή η μελέτη των μηχανισμών τους με χρήση διάφορων τεχνικών υπό συνθήκες αντίδρασης και έτσι να γίνονται κατανοητά αντιληπτοί σε μοριακό επίπεδο. Αντιθέτως, η καταλυτική δράση των ετερογενών συστημάτων λαμβάνει χώρα σε ορισμένες θέσεις της καταλυτικής επιφάνειας, με

αποτέλεσμα η μελέτη των μηχανισμών τους να προσδιορίζεται πολύ δύσκολα ή και να είναι σχεδόν αδύνατη, εκτός από τη μελέτη των πρότυπων συστημάτων.[1]

Επιπροσθέτως, τα ομογενή καταλυτικά συστήματα παρουσιάζουν υψηλότερη δραστικότητα και εκλεκτικότητα κάτω από ήπιες συνθήκες, διότι υπάρχει η δυνατότητα διαμόρφωσης και τροποποίησης στη σφαίρα σύνταξης του καταλύτη, αλλά και λόγω των προσιτών ενεργών κέντρων του τα οποία μπορούν να συμμετάσχουν ελεύθερα στην κατάλυση. Εν αντιθέσει, ο έλεγχος στην δομή και σύνθεση των ετερογενών καταλυτικών κέντρων είναι αισθητά περιορισμένος. Ένα ακόμη πλεονέκτημα των ομογενών καταλυτών είναι η δυνατότητα ρύθμισης ηλεκτρονιακών και στερεοχημικών παραμέτρων, με αξιοσημείωτο παράδειγμα η υψηλή περίσσεια εναντιομερών (enantiomeric excess) σε ασύμμετρες καταλυτικές αντιδράσεις. Απεναντίας, η διαφορετική φύση των ετερογενών ενεργών κέντρων προκαλεί χαμηλές περισσειες εναντιομερών.[1]

Σημαντικό πλεονέκτημα των ομογενών καταλυτών είναι το γεγονός πως η ταχύτητα του συστήματος δεν επηρεάζεται από φαινόμενα διάχυσης, εξαιτίας της ιδιαίτερα εύκολης μεταφοράς μάζας των αντιδρώντων στα ενεργά κέντρα του καταλύτη. Στην ετερογενή κατάλυση, τα προβλήματα διάχυσης είναι καθοριστικά στην συνολική ταχύτητα της αντίδρασης και παρατηρείται μεγαλύτερη ευαισθησία στα δηλητήρια καταλυτών. Ωστόσο, οι ετερογενείς καταλύτες μπορούν να παρουσιάσουν μακρύτερο χρόνο ζωής από τους ομογενείς.[1]

Εκ πρώτης όψεως, παρατηρείται πως η ομογενής κατάλυση πλεονεκτεί έναντι της ετερογενούς, όμως η χρήση της στις βιομηχανικές διεργασίες είναι μικρότερο ποσοστό σε σχέση με την ετερογενή διότι είναι περίπλοκος ο διαχωρισμός του καταλύτη από τα προϊόντα της αντίδρασης και έτσι δυσκολεύει τη ποσοτική διαδικασία ανάκτησης για την επαναχρησιμοποίηση του. Γι' αυτό τον λόγο, έχουν γίνει σημαντικές προσπάθειες ετερογενοποίησης ομογενών καταλυτικών συστημάτων, όπως π.χ. 1. Η ακινητοποίηση ομογενών καταλυτικών συμπλόκων πάνω σε οργανικούς ή ανόργανους στερεούς φορείς και 2. Η περικύλιση καταλυτικών συμπλόκων μέσα σε

μεγάλου μεγέθους σφαιρικά κοιλώματα ζεολίθων, οι οποίες όμως απέβησαν ανεπιτυχές να βρουν εφαρμογή στις βιομηχανίες.[1]

2.2.1.1 Ετερογενοποίηση ομογενών καταλυτών σε διφασικά συστήματα

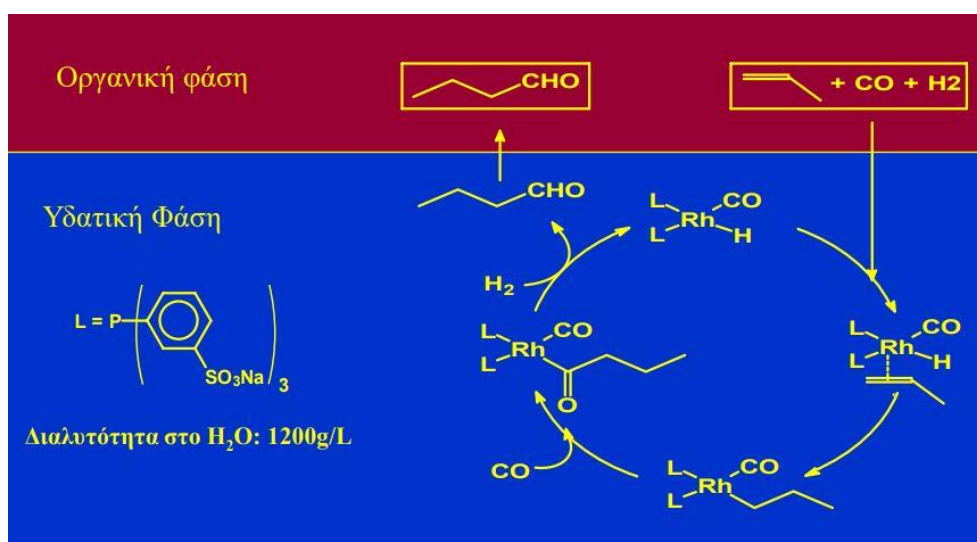
Παραπάνω έγινε αναφορά στο κυρίαρχο αρνητικό γνώρισμα της ομογενούς κατάλυσης, η αδυναμία ανάκτησης του καταλύτη, που αποτελεί παρεμποδιστικός παράγοντας στην έκταση βιομηχανικών εφαρμογών. Η μόνη επιτυχής βιομηχανική μέθοδος ετερογενοποίησης ομογενών καταλυτών είναι εκείνη, κατά την οποία ο φορέας μπορεί να κινείται και, είναι η κατάλυση σε υδατικά/ οργανικά διφασικά συστήματα με χρήση υδατοδιαλυτών καταλυτικών συμπλόκων στοιχείων μετάπτωσης. Στο πέρας της αντίδρασης, ο υδατοδιαλυτός καταλύτης δεν αναμειγνύεται με τις οργανικές ουσίες κι έτσι προκύπτουν δύο φάσεις, όπου ο καταλύτης παραμένει στην υδατική φάση και διαχωρίζεται εύκολα από την οργανική φάση. Τα οφέλη αυτής της μεθόδου ποικίλουν, καθώς συνδυάζονται τα θετικά στοιχεία της ομογενούς με της ετερογενούς κατάλυσης. Συνεπώς, το σύστημα μπορεί να παρουσιάζει:

- ✓ υψηλή δραστικότητα και εκλεκτικότητα,
- ✓ ήπιες συνθήκες αντίδρασης,
- ✓ δυνατότητα για ασύμμετρη κατάλυση,
- ✓ εύκολη ανάκτηση του καταλύτη,
- ✓ εύκολη διαμόρφωση των στερεοχημικών και ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων του καταλύτη,
- ✓ ανακύκλωση του καταλύτη στο διφασικό σύστημα με απλό διαχωρισμό των δύο φάσεων.[1,30,31]

2.2.1.1.1 Διφασική Διεργασία Ruhrchemie/Rhône-Poulenc (RCH/RP)

Η σύλληψη της ιδέας δύο μη αναμίξιμων υγρών φάσεων προτάθηκε αρχικά το 1972 από τον Manassen[30,32], ενώ μόλις δύο χρόνια αργότερα, το 1974 ο Bailar[33] δημοσίευσε ένα ερευνητικό άρθρο με τίτλο «Ετερογενοποιώντας Ομογενείς Καταλύτες». Το ίδιο έτος, ένας επιστήμονας από την εταιρία Rhône-Poulenc, ο Kuntz [34], παρασκεύασε το μετά νατρίου άλας της τρισουλφονικής τριφαινυλοφωσφίνης (TPPTS) και επιτέλεσε την υδροφορμυλίωση του προπενίου στην εργαστηριακή κλίμακα με τη βοήθεια του υδατοδιαλυτού καταλύτη $RhH(CO)(TPPTS)_3$ σε υδατικό/οργανικό διφασικό σύστημα. Στη συνέχεια, το 1984 ο Cornils και οι συνεργάτες του [35]

από την Ruhrchemie AG ανέπτυξαν μια βιομηχανική διεργασία υδροφορμυλίωσης του προπενίου προς παραγωγή αλδευδών σε υδατικό/οργανικό διφασικό σύστημα. Αυτή η διεργασία προέκυψε έπειτα από βελτιστοποίηση στη σύνθεση και στην αύξηση της καθαρότητας του TPPTS με σουλφονίωση της τριφαινυλοφωσφίνης με 30% ατμίζον θειικό οξύ στους 20°C για 24 ώρες (Εικόνα 3). Η διφασική διεργασία RCH/RP θεωρείται σταθμός στην ανάπτυξη του πεδίου της κατάλυσης σε υδατικό περιβάλλον και έδωσε έναυσμα για ένα ευρύ φάσμα καταλυτικών αντιδράσεων.[1]

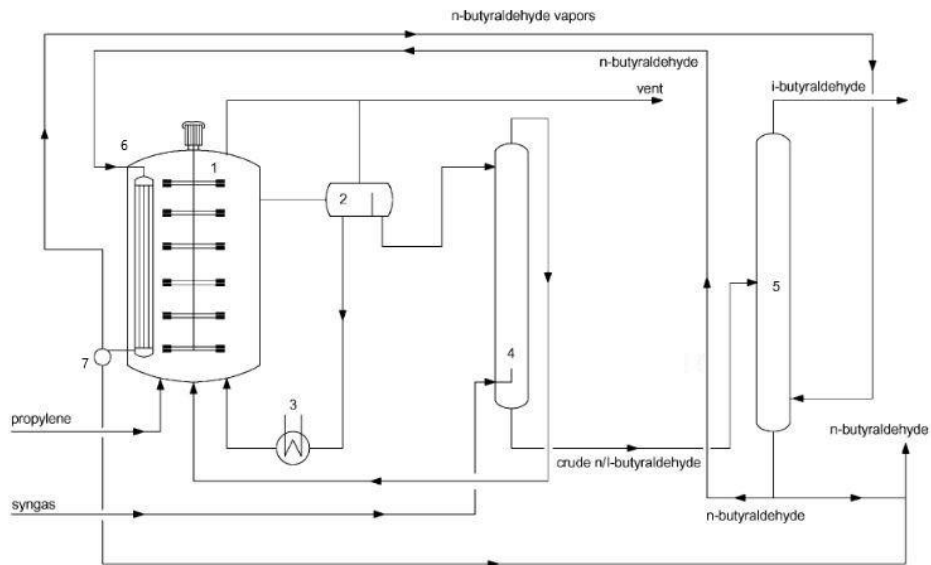


Εικόνα 3: Η διφασική διεργασία Ruhrchemie- Rhone Poulenc.

Η αδιαμφισβήτητη επιτυχία οφείλεται στα σημαντικά πλεονεκτήματα αυτής της διφασικής μεθόδου RCH/RP που την καθιστά αξιοσημείωτη στον τομέα της οργανομεταλλικής κατάλυσης, όπως: Εύκολη ανάκτηση και ανακύκλωση του ομογενούς καταλύτη με απλό διαχωρισμό των δύο φάσεων, Μειωμένο κόστος της εγκατάστασης παραγωγής, Χαμηλότερες εκπομπές επικίνδυνων ουσιών στην ατμόσφαιρα, Απλουστευμένη χημική μηχανική με λιγότερα στάδια, Εξοικονόμηση ενέργειας και πόρων, Χρήση υδατικού διαλύτη με πολλαπλά οφέλη (το νερό είναι μη τοξικό, μη αναφλέξιμο, ασφαλές μέσο, φθηνό ως πρώτη ύλη, ευρύτατα διαδεδομένο και βρίσκεται σε αφθονία, φιλικό ως προς το περιβάλλον με μεγάλη θερμοχωρητικότητα.) [1]

Στην εικόνα 4, απεικονίζεται το διάγραμμα ροής της μονάδας παραγωγής αλδευδών της διφασικής διεργασίας RCH/RP με υδροφορμυλίωση προπυλενίου σε υδατικά/οργανικά συστήματα, το οποίο αποτελείται από τον

αντιδραστήρα 1 τύπου αναδευόμενου δοχείου συνεχούς ροής CSTR, τον διαχωριστήρα φάσεων 2 στον οποίον διαχωρίζεται η υδατική φάση που περιέχει τον καταλύτη κι έπειτα κατευθύνεται στον εναλλακτή θερμότητας 3, όπου ο καταλύτης ανακυκλώνεται πάλι στον αντιδραστήρα. Η υπερκείμενη οργανική φάση του διαχωριστήρα 2 εισάγεται κοντά στην κορυφή της στήλης διαχωρισμού κατ' αντιρροή 4 και συγχρόνως γίνεται προσθήκη συνθετικού αερίου κοντά στον πυθμένα της στήλης όπου πραγματοποιείται ο διαχωρισμός του προπυλενίου που δεν έχει μετατραπεί από το μείγμα της αντίδρασης κατ' αντιρροή. Στη συνέχεια, το εμπλουτισμένο συνθετικό αέριο με το υπόστρωμα της αντίδρασης, το προπυλένιο, δεσμεύονται από την κορυφή της στήλης και παρέχονται στον αντιδραστήρα. Από την άλλη πλευρά, το μείγμα αλδεϋδών, που είναι πλέον ελεύθερο από προπυλένιο, λαμβάνεται από τον πυθμένα της στήλης διαχωρισμού κατ' αντιρροή και εισάγεται στη στήλη απόσταξης 5. Εκεί επιτελείται στην κορυφή και στον πυθμένα της στήλης η διαδικασία διαχωρισμού της ισοβουτυρικής αλδεϋδης με την n-βουτυρική αλδεϋδη αντίστοιχα. Επιπροσθέτως, σε μια συσκευή εξάτμισης λεπτής ροής υγρού φιλμ 6 διοχετεύεται ένα μέρος της n-βουτυρικής αλδεϋδης για την παραγωγή ατμών. Με τη βοήθεια των ατμών εξοικονομείται ενέργεια στη στήλη απόσταξης 5, καθώς διοχετεύονται σε αυτή. Μια ποσότητα των ατμών n-βουτυρικής αλδεϋδης που έχει εξέλθει από την συσκευή εξάτμισης 6 και έχει υγροποιηθεί, εισέρχεται στη συσκευή 7 όπου διαχωρίζεται η υγροποιημένη βουτυρική αλδεϋδη και ενώνεται με τη υπόλοιπη βουτυρική αλδεϋδη, που έχει ληφθεί από την έξοδο του πυθμένα στήλης απόσταξης 5.[1,30,31]



Εικόνα 4: Διάγραμμα Ροής της διφασικής διεργασίας RCH/RP

Εν κατακλείδι, η διφασική διεργασία RCH/RP παρουσιάζει υψηλή δραστηριότητα και εκλεκτικότητα στην βουτυρική αλδεΐδη σε ποσοστό 99%, και ο λόγος n/iso (γραμμικής προς διακλαδισμένης αλδεΐδης) είναι 95/5. Επιπλέον, υπάρχει χαμηλή ποσότητα υδρογόνωσης του προπυλενίου και δεν εντοπίζεται καμία ευαισθησία σε δηλητήρια.[1]

2.3 Καταλυτική Δραστηριότητα

Η δραστηριότητα (activity) ενός καταλυτικού συστήματος αποτελεί θεμελιώδη έννοια στην κατάλυση και περιγράφει την ικανότητα του να αυξάνει την ταχύτητα μιας αντίδρασης. Χρησιμοποιούνται ευρέως διάφορα μέτρα δραστηριότητας, όπως η ταχύτητα r της αντίδρασης, η σταθερά ταχύτητας k , η ενέργεια ενεργοποίησης E_a κ.α. Ωστόσο, ο πιο συνηθισμένος τρόπος εκτίμησης, στο πλαίσιο της βιομηχανικής κατάλυσης, είναι η συχνότητα επανάληψης ενός καταλυτικού κύκλου, η οποία ονομάζεται TOF (Turnover Frequency).[1]

Η TOF είναι αριθμός που εκφράζει πόσες φορές πραγματοποιείται μια συνολική καταλυτική αντίδραση ανά ενεργό κέντρο του καταλύτη στη μονάδα του χρόνου κάτω από καθορισμένες συνθήκες αντίδρασης. Ο όρος αυτός προέρχεται από την ενζυματική κατάλυση και μπορεί εύκολα να προσδιοριστεί ο αριθμός των καταλυτικών ενεργών κέντρων, όπως και στις ομογενείς διεργασίες. Αντιθέτως, εξαιτίας της περιπλοκότητας της φύσεως της

επιφάνειας του ετερογενούς καταλύτη, ο αριθμός των ενεργών κέντρων δύσκολα υπολογίζεται, με αποτέλεσμα να αντικαθίσταται με το εμβαδόν επιφάνειας του καταλύτη. Γενικά, η δραστηριότητα των ομογενών καταλυτικών συστημάτων είναι υψηλότερη από αυτή των ετερογενών καταλυτών. Ο τύπος του TOF είναι ο εξής:

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

Η $\text{TOF}_{\text{AVERAGE}}$ είναι η μέση δραστηριότητα που παρατηρείται σε μία αντίδραση όταν το υπόστρωμα μετατρέπεται σε ποσοστό άνω του 95%. Επιπλέον, ορισμένοι ζεόλιθοι μπορούν να έχουν εντυπωσιακά υψηλή δραστηριότητα σε υψηλές θερμοκρασίες, η οποία πλησιάζει μάλιστα αυτή των ενζύμων. Το πλεονέκτημα των αντιδράσεων, όπου συμμετέχουν ζεόλιθοι, είναι πως μπορεί να υπολογιστεί με ακρίβεια ο αριθμός των ενεργών κέντρων, έτσι και η τιμή της TOF. Αξιοσημείωτο, είναι το γεγονός πως ένας καταλύτης για να θεωρείται χρήσιμος σε μια βιομηχανική καταλυτική διεργασία πρέπει να πληροί τον κανόνα ελάχιστης δραστηριότητας: $\text{TOF}_{\text{AVERAGE}} > 2000 \text{ h}^{-1}$ για παραγωγή χημικών προϊόντων μεγάλης κλίμακας (bulk chemicals). Όσον αφορά την παραγωγή προϊόντων μικρότερης κλίμακας (fine chemicals), η $\text{TOF}_{\text{AVERAGE}}$ μπορεί να είναι χαμηλότερη.[1]

Ένας ακόμη βασικός όρος στην κατάλυση, είναι η έννοια TON (turnover number) που εκφράζει τον αριθμό επανάληψης του καταλυτικού κύκλου και ορίζεται με τη βοήθεια του εξής τύπου:

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

Ο TON προσδιορίζει την παραγωγικότητα και το κόστος ενός καταλυτικού συστήματος. Τέλος, κατά την παραγωγή χημικών προϊόντων μεγάλης

κλίμακας, ο ΤΟΝ ενός καταλύτη επιβάλλεται να είναι της τάξεως 20000 με 50000 προκειμένου να έχει βιομηχανική εφαρμογή.[1]

2.4 Καταλυτική Εκλεκτικότητα

Μια άλλη σπουδαία παράμετρος, πέρα από τη δραστικότητα που αναφέρθηκε παραπάνω, είναι η καταλυτική εκλεκτικότητα (selectivity) και δηλώνει την ικανότητα ενός καταλυτικού συστήματος να κατευθύνει μια αντίδραση προς το επιθυμητό προϊόν. Από βιομηχανική άποψη, αυτή η ιδιότητα καθίσταται ίσως ένα από τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά που μπορεί να παρουσιάζει ένας καταλύτης, καθώς επιταχύνει επιλεκτικά την παραγωγή ενός προϊόντος σε πολύπλοκες αντιδράσεις.[1]

Η εκλεκτικότητα ενός καταλυτικού συστήματος μπορεί να επηρεαστεί καθοριστικά από ενεργειακούς φραγμούς. Ενδεικτικά, ακόμα και μικρές μεταβολές στους ενεργειακούς φραγμούς είναι δυνατό να έχουν μεγάλες επιπτώσεις στην εκλεκτικότητα μιας αντίδρασης. Ένας άλλος παράγοντας που προκαλεί αλλαγή στην εκλεκτικότητα είναι η μεταβολή της θερμοκρασίας. Συγκεκριμένα, όταν αυξάνεται η θερμοκρασία κάτω από την οποία επιτελείται μια αντίδραση, τότε μειώνεται η εκλεκτικότητα, διότι επιταχύνεται αναλογικά ο σχηματισμός παραπροϊόντων σε σχέση με τον σχηματισμό των κυρίως προϊόντων. Αυτό το γεγονός συμβαίνει επειδή με την αύξηση της θερμοκρασίας, η αντίδραση μπορεί πιο εύκολα να υπερπηδήσει υψηλότερους ενεργειακούς φραγμούς, με συνέπεια τη δημιουργία παραπροϊόντων.[1]

Όπως έχει προαναφερθεί, ένας καταλύτης μπορεί να μεταβάλλει την ταχύτητα μιας αντίδρασης με την οποία σχηματίζεται ένα προϊόν, αλλά και των παραπροϊόντων. Επομένως, το καταλυτικό σύστημα παραμένει να χαρακτηρίζεται ως εκλεκτικό, όταν παρά τις αλλαγές των σχετικών ταχυτήτων των αντιδράσεων, ο σχηματισμός του επιθυμητού προϊόντος βρίσκεται σε υψηλότερο ποσοστό έναντι των παραπροϊόντων. Σε πολλές αντιδράσεις η υψηλή δραστικότητα μπορεί να συνδέεται με τη χαμηλή εκλεκτικότητα.[1]

2.5 Πράσινη Χημεία

2.5.1 Ορισμός Πράσινη Χημεία - Βιώσιμη Χημεία

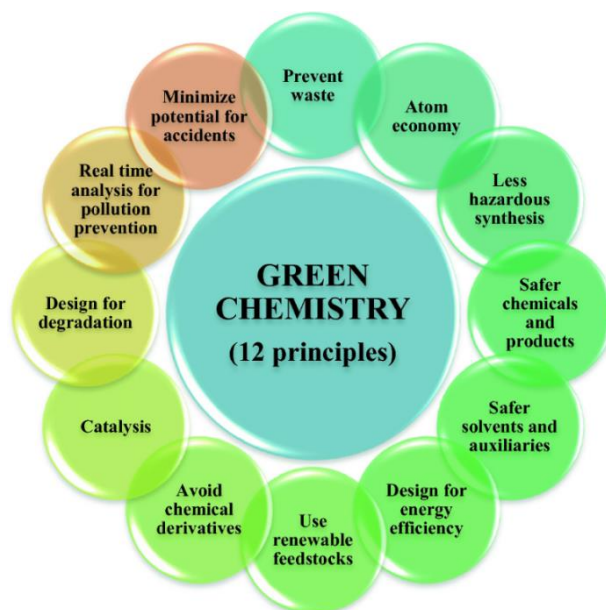
Η έννοια «Πράσινη Χημεία» (Green Chemistry) εμφανίστηκε το 1991 από την Υπηρεσία Περιβαλλοντικής Προστασίας των ΗΠΑ με στόχο την πρόληψη της περιβαλλοντικής ρύπανσης και τη σχεδίαση αποδοτικών χημικών διεργασιών και προϊόντων που είναι ασφαλή και φιλικά ως προς το περιβάλλον. Άρα είναι εμφανές πως η Πράσινη Χημεία είναι ένα σημαντικό μέσο επίτευξης βιώσιμης ανάπτυξης. Επιπλέον, ο ΟΟΣΑ χρησιμοποιεί τον όρο «Βιώσιμη Χημεία» (Sustainable Chemistry) αντί του όρου Πράσινη Χημεία.[1]

2.5.2 Οι 12 Αρχές της Πράσινης Χημείας

Η Πράσινη Χημεία, ενστερνίζοντας την περιβαλλοντική συνείδηση, βασίζεται σε δώδεκα κομβικές αρχές (Εικόνα 5), οι οποίες αναλύονται παρακάτω:

1. **Πρόληψη:** μείωση στο σχηματισμό αποβλήτων αντί να γίνεται εκ των υστέρων κατεργασία ή καθαρισμός των αποβλήτων.
2. **Οικονομία Ατόμων:** πρέπει όσο το δυνατόν περισσότερα αντιδρώντα να συμμετέχουν στο τελικό προϊόν.
3. **Λιγότερο επικίνδυνες χημικές συνθέσεις:** πρέπει να χρησιμοποιούνται/δημιουργούνται ουσίες με ελάχιστη ή μηδενική τοξικότητα.
4. **Ασφαλέστερα χημικά προϊόντα:** πρέπει να σχεδιάζονται αποτελεσματικά και μη τοξικά προϊόντα.
5. **Ασφαλέστεροι διαλύτες και βοηθητικά μέσα:** πρέπει να αξιοποιούνται μη τοξικοί και φιλικόι προς το περιβάλλον διαλύτες και μέσα, όπως το νερό.
6. **Ενεργειακή αποτελεσματικότητα:** ο σχεδιασμός των χημικών διεργασιών πρέπει να έχει μειωμένη απαιτούμενη ενέργεια και οι συνθέσεις να γίνονται σε ήπιες συνθήκες και πιέσεις.
7. **Χρήση ανανεώσιμων πρώτων υλών** όπως η αξιοποίηση της βιομάζας.
8. **Μείωση ενδιάμεσων παραγώγων:** ελαχιστοποίηση ή αποφυγή μη απαραίτητων παραγώγων, καθώς απαιτούν επιπλέον αντιδραστήρια και δημιουργούν απόβλητα.
9. **Κατάλυση:** τα καταλυτικά αντιδραστήρια υπερέχουν από αυτά των στοιχειομετρικών αντιδράσεων.

10. **Αποικοδομήσιμα και/ ή ανακυκλώσιμα προϊόντα:** πρέπει να σχεδιάζονται προϊόντα που δεν παραμένουν αναλλοίωτα για μεγάλα χρονικά διαστήματα ή να ανακυκλώνονται.
11. **Ανάλυση πραγματικού χρόνου για πρόληψη της ρύπανσης** που θα ελέγχουν τον σχηματισμό τυχόν επικίνδυνων ουσιών.
12. **Ασφαλέστερη χημεία για την πρόληψη ατυχημάτων** όπως εκπομπές, αναφλέξεις και εκρήξεις.[1]



Εικόνα 5: Οι 12 αρχές της Πράσινης Χημείας

2.6 Ανανεώσιμη Βιομάζα

Η ανανεώσιμη βιομάζα αποτελείται από 75% υδατάνθρακες, 20% λιγνίνη και 5% τριγλυκερίδια (δηλαδή λίπη και έλαια), τερπένια και πρωτεΐνες. Τα τελευταία χρόνια, οι ανανεώσιμες πρώτες ύλες από νέα βιομάζα (new biomass), όπως είναι οι ενεργειακές καλλιέργειες εμφανίζονται στο προσκήνιο των χημικών βιομηχανικών διεργασιών για την παραγωγή εναλλακτικών προϊόντων και βιοκαυσίμων. Ενδεικτικά, το 2017 η σπουδαία εφαρμογή παραγωγής ενέργειας ηλεκτρισμού από βιομάζα κατείχε την Τρίτη θέση ως μεγαλύτερη ανανεώσιμη ηλεκτρική πηγή μετά από την υδροηλεκτρική και αιολική ενέργεια. Επίσης, κατά μέσο όρο η χρήση βιοενέργειας επιτρέπει την εξοικονόμηση περίπου 50% σε εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα σε σχέση με ορυκτά καύσιμα. Πρέπει να τονιστεί πως το δυναμικό των υδατανθράκων και φυτικών ελαίων ως ανανεώσιμες πρώτες ύλες είναι εντυπωσιακό. Πράγματι, οι υδατάνθρακες αποτελούν την καλύτερη τάξη οργανικών

ενώσεων, όσον αφορά τη δυνατότητα χωρητικότητας παραγωγής τους. Αυτό γίνεται αντιληπτό από την τεράστια χωρητικότητα παραγωγής της βιομάζας, η οποία είναι 2×10^{11} τόνοι τον χρόνο. Ωστόσο, τη σήμερον ημέρα, η ετήσια χωρητικότητα παραγωγής της ανανεώσιμης βιομάζας ανέρχεται μόλις στο 3,3% με χρήσεις όπως διατροφή, ξυλεία, παραγωγή βιοενέργειας/ βιοκαυσίμων/ χημικών ουσιών κ.α. [1,36]

2.6.1 Βιοδιυλιστήριο και Βιοκαύσιμα

Βιοδιυλιστήριο (Biorefinery) ονομάζεται μια βιομηχανική εγκατάσταση που παράγει ενέργεια, καύσιμα και χημικά προϊόντα από διεργασίες οι οποίες βασίζονται στη βιομάζα σύμφωνα με τον ορισμό του Εθνικού Εργαστηρίου Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας των ΗΠΑ. Τη δεκαετία του 1970 σε Βραζιλία και ΗΠΑ όμως είχε ξεκινήσει ήδη το πεδίο των βιοκαυσίμων για παραγωγή βιοαιθανόλης. Παρόλ' αυτά, η ανάπτυξη του βιοδιυλιστηρίου μόλις άρχισε να κάνει τα πρώτα του βήματα για την ολοκληρωμένη μορφή του με την παραγωγή βιοντίζελ 1^{ης} γενιάς (1G - first generation), και την παραγωγή εναλλακτικών χημικών προϊόντων και υλικών. Συγκεκριμένα, το έτος 2010 η συνολική χωρητικότητα παραγωγής του βιοντίζελ 1G στην Ευρωπαϊκή Ένωση Ε.Ε. ανέρχεται στους $9,5 \times 10^6$ τόνους.[1]

Σημείο αναφοράς αποτελούν τα παρακάτω παραδείγματα βιομηχανικών διεργασιών ενός βιοδιυλιστηρίου, τα οποία βασίζονται στην παραγωγή χημικών ενώσεων από ανανεώσιμη βιομάζα ως πρώτη ύλη: Η βιομηχανική διεργασία της υδρογονόλυσης ανανεώσιμων μεθυλεστέρων τροπικών ελαίων προς λιπαρές αλκοόλες. Οι διεργασίες που στηρίζονται σε ανανεώσιμη βιομάζα από υδατάνθρακες για παραγωγή του πολυεστέρα PEF. Η διεργασία αφυδάτωσης της ανανεώσιμης βιοαιθανόλης για παραγωγή της βασικής χημικής ένωσης αιθυλενίου.[1]

Σύμφωνα με την Κοινοτική Οδηγία 2009/28/EC του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και της Επιτροπής ένας από τους στόχους που έχει τεθεί στις χώρες της Ε.Ε. για το έτος 2020, είναι το ποσοστό βιοκαυσίμων σε καύσιμα κίνησης να ανέρχεται στο 10%. Επομένως, τα βασικά αυτά στοιχεία, που προάγουν την αειφορία και οικονομία χαμηλών εκπομπών CO₂, εντείνουν την ανάγκη για χρήση και βελτίωση των εναλλακτικών βιοκαυσίμων. Ένα από

παράδειγμα είναι η παραγωγή μεθανόλης από την επαναχρησιμοποίηση CO₂ με ενεργειακή αποδοτικότητα. Ωστόσο, πρέπει να αναφερθεί πως η μετάβαση από 1G σε 2G/3G βιοκαυσίμων προβλέπεται να είναι πιο χρονοβόρα απ' ό τι αναμενόταν, διότι τα βιοκαύσιμα 1G παράγονται από εδώδιμα σάκχαρα, άμυλο, φυτικά έλαια ή ζωικά λίπη χρησιμοποιώντας συμβατικές τεχνολογίες. Όπως, έχει γίνει αντιληπτό, η βιομάζα αξιοποιείται ως πρώτη ύλη σε βιοδιυλιστήρια για την παραγωγή βιοκαυσίμων 1ης και 2ης γενιάς. Συγκεκριμένα, το βιοντίζελ 1ης γενιάς, το οποίο είναι μείγμα μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων, παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα σε σχέση με το πετρελαϊκό ντίζελ για αυτό και προωθείται εμπορικά η χρήση του.[1,36]

2.7 Νανοσωματίδια - NPs

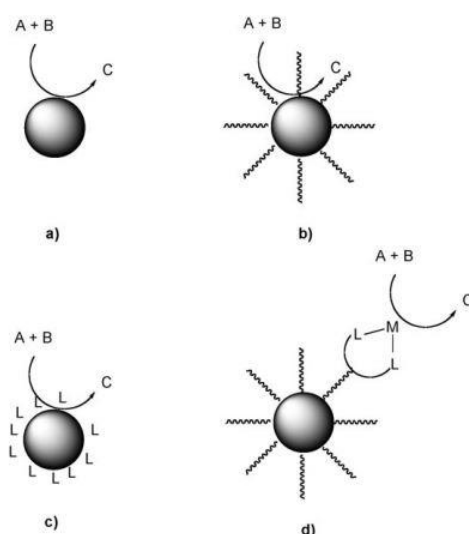
2.7.1 Εισαγωγή NPs

Η Νανοχημεία θεωρείται ένας σχετικά νέος κλάδος στον χώρο της επιστήμης με όλο και μεγαλύτερη άνοδο. Σε ακαδημαϊκό επίπεδο, η χημεία των νανοσωματιδίων (nanoparticles NPs) εξελίχθηκε μόλις στα τέλη του 20^{ου} αιώνα με τη σύγχρονη πρόοδο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας και λοιπών τεχνικών εξοπλισμών, όπου κατέστησαν εφικτή την έρευνα τους με χρήση κατάλληλων εργαλείων για την ακριβή ανάλυση σωματιδίων μεγέθους νανομέτρων. Πρέπει να σημειωθεί πως τα NPs αξιοποιούνται εδώ και πολλά χρόνια σε διάφορες εφαρμογές, όπως κατασκευαστικά υλικά, χρώματα και βαφές, πριν ακόμη οι επιστημονικές κοινότητες να έχουν επίγνωση της ύπαρξής τους. Τα NPs υπήρχαν ανέκαθεν στη φύση (κυρίως υπό μορφή σκόνης και καπνού) και χρησιμοποιούνταν χωρίς να έχουν γίνει πλήρως αντιληπτές και κατανοητές οι ξεχωριστές ιδιότητές τους.[4]

Μία από τις μεγαλύτερες ανακαλύψεις, που έχουν φέρει την επανάσταση στην επιστήμη της κατάλυσης, είναι η ανάπτυξη της επιστήμης των νανοϋλικών, η οποία κατέστησε δυνατή τη σύνθεση μετάλλων, διμετάλλων, μεσοπορώδη μεταλλικά οξειδία, και ένζυμα στο νανοκαταλυτικό εύρος μεταξύ 0,8 και 10 nm.[5] Σε πολλές περιπτώσεις έχει εντοπιστεί ότι το σχήμα των NPs έχουν άμεσο αντίκτυπο στις φυσικές του ιδιότητες, όπως η συχνότητα του συντονισμού στην επιφάνεια των NPs χρυσού και αργύρου, ή η πόλωση φωταύγειας των ημιαγωγών νανοράβδων. Μετά από δύο δεκαετίες

εκτεταμένης έρευνας και ανάπτυξης, τα NPs έχουν γίνει πρακτικά και τεχνολογικά σημαντικά υλικά. Αναπτύσσονται αυστηρές μεθοδολογίες που ελέγχουν το μέγεθος, σχήμα και την επιφανειακή δομή των NPs για παραγωγή λειτουργικών υλικών.[4]

Τα νανοσωματίδια μπορούν να χρησιμεύσουν ως ετερογενή συστήματα, καθώς διασκορπίζονται εύκολα σε κοινούς διαλύτες και έχουν επιφάνεια με εξαιρετική προσβασιμότητα. Η αναστρέψιμη συσσωμάτωση μέσω αλλαγής διαλυτών και μαγνητικού διαχωρισμού παρέχει τεχνικά ελκυστικές εναλλακτικές λύσεις σε σχέση με την κλασική διήθηση ενός καταλύτη.[3]



Εικόνα 6: Κατάλυση με a) νανοσωματίδια μετάλλων, b) νανοσωματίδια μετάλλων σε προστατευτικό κέλυφος, c) νανοσωματίδια μετάλλων με υποκαταστάτες και d) νανοσωματίδια μετάλλων με καταλύτες που υποστηρίζονται στο προστατευτικό κέλυφος.

Αν ληφθούν υπόψη τα διμεταλλικά νανοσωματίδια ή πολυεπίπεδα κελύφη τότε είναι δυνατές ακόμη πιο περίπλοκες μορφολογίες στη σύνθεση NPs. Οι τρεις πρώτες προσεγγίσεις περιλαμβάνουν τη χρήση συστημάτων στα οποία τα μεταλλικά νανοσωματίδια ασκούν την κύρια επίδραση στην καταλυτική δραστηριότητα (εικόνα 6 a-c). Σε όλες αυτές τις περιπτώσεις, οι καταλυτικές διεργασίες πραγματοποιούνται στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων, που επηρεάζονται μόνο σε μία δομή από υποκαταστάτες/ παράγοντες κάλυψης οι οποίοι με τη σειρά τους επηρεάζουν τα γειννικά μεταλλικά-συντονισμένα συστήματα (εικόνα 6 c). Τα νανοϋλικά δρουν αποκλειστικά ως φορείς των καταλυτών (εικόνα 6 d). Σε αυτήν την περίπτωση, οι συστάδες δρουν ως

δομικό στοιχείο για ένα συγκρότημα υποκαταστατών, τα οποία συνδέονται με το υλικό πυρήνα μέσω μιας πρόσθετης λειτουργίας, διαφορετικής από τις χηλικές λειτουργικές ομάδες που ορίζουν το καταλυτικό κέντρο. Είναι σημαντικό ότι η καταλυτική δραστηριότητα δεν προκύπτει από το υλικό του πυρήνα. Για αυτές τις νανοσυστάδες, οι καταλύτες εκτίθενται στην επιφάνεια των σωματιδίων, γεγονός που τους καθιστά προσιτούς σχεδόν σαν τους ομογενείς καταλύτες. [3]

2.7.2 Είδη και Εφαρμογές των NPs

Τα μεταλλικά NPs είναι η πιο μελετημένη κατηγορία στον τομέα των νανοσυστημάτων. Παρουσιάζονται παραδείγματα από την αρχαία εποχή, κατά την ρωμαϊκή αυτοκρατορία που χρησιμοποιούσαν NPs χρυσού για τη δημιουργία υάλινων βιτρό, έως τις σύγχρονες μέρες μας με την εξέλιξη της τεχνολογίας νανοσωματιδίων. Οι διαφορετικές κρυσταλλικές επιφάνειες προσφέρουν διαφορετική καταλυτική δραστηριότητα και με τη χρήση σύνθεσης NPs καθορισμένης μορφής, είναι δυνατόν να ελεγχθούν οι τύποι των επιφανειακών όψεων και έτσι να προσδιοριστεί η επιθυμητή καταλυτική και εκλεκτική δραστηριότητα.[4]

Αναλυτικότερα, η καταλυτική δραστηριότητα των μετάλλων μετάπτωσης εξαρτάται κυρίως από τις d τροχιακές τους ιδιότητες και επομένως η επιλογή του τύπου μετάλλου είναι η πρώτη επιλογή για τον έλεγχο εκλεκτικότητας. Σύμφωνα με την καταλυτική τους συμπεριφορά, οι Yan et al.[7], διαχώρισαν τα συχνότερα εκμεταλλευόμενα μέταλλα στην κατάλυση σε πέντε κατηγορίες: (1) Ti, Zr, Nb, Mn, V, Cr, Mo, W, (2) Fe, Co, Ni, (3) Cu, Ag, Au, (4) Ru, Rh, Pt, Ir και (5) Pd.

Στην τέταρτη κατηγορία: τα αναγραφόμενα ευγενή μέταλλα είναι τυπικοί καταλύτες με εξαιρετική ικανότητα υδρογόνωσης.[7]

Γενικά, οι έρευνες επικεντρώνονται στη χρήση NPs ευγενών μετάλλων, εν μέρει λόγω της γενικής αστάθειας του 3-d μηδενικού σθένους μετάλλων NPs. Πρόσφατα, ωστόσο, ορισμένες έρευνες έδειξαν ότι τα 3-d μεταλλικά NPs είναι πολύ πιο σταθερά από ό,τι αναμενόταν, εάν παρασκευάζονται σε νερό.[7] Οι μεταλλικές νανοπλειάδες (nanoclusters NCs) ή αλλιώς νανοσυστάδες αποτελούνται συνήθως από μερικά μεταλλικά άτομα και έχουν ανελιχθεί ως

μια σημαντική μετάβαση μεταξύ των μεταλλικών ατόμων και των μεταλλικών νανοσωματιδίων. Συγκεκριμένα, λόγω του εξαιρετικά μικρού μεγέθους τους, του ισχυρού φθορισμού, της χαμηλής τοξικότητας, της εξαιρετικής σταθερότητας και της μοναδικής δομής πυρήνας-κελύφους, τα μεταλλικά NCs έχουν θεωρηθεί ως πολλά υποσχόμενα για οπτικά υλικά στην κατασκευή εξαιρετικών αισθητήρων φθορισμού. Ένα ακόμη πλεονέκτημα των μεταλλικών NCs είναι η συνεισφορά τους στον περιβαλλοντικό έλεγχο χάρις την υψηλή απόδοσή τους. Το μέγεθος των μεταλλικών NCs είναι πολύ μικρό, συνήθως μικρότερο από 2 nm. Τα μεταλλικά NCs, που έχουν μεγάλη επιφανειακή ενέργεια, είναι εύκολο να συσσωματωθούν σε μεγάλα σωματίδια χωρίς φθορισμό. Προς το παρόν, σύμφωνα με τη χρήση πρόδρομων ενώσεων, η σύνθεση των μεταλλικών NCs μπορεί να χωριστεί στη μέθοδο «bottom-up» (από κάτω προς τα πάνω) και στη μέθοδο «top-down» (από πάνω προς τα κάτω).[9]

Σύμφωνα με διάφορες ερευνητικές δημοσιεύσεις τα διμεταλλικά NPs επιδεικνύουν υψηλή δυνατότητα ως ετερογενείς καταλύτες, τα οποία συνδυάζουν αυξημένη δραστηριότητα και εκλεκτικότητα ενώ χρησιμοποιούν αποτελεσματικά ακριβά συστατικά μέταλλων.[4]

Τα μαγνητικά NPs μελετώνται ενεργά για μαγνητική τομογραφία MRI, θεραπεία και αποθήκευση μαγνητικών δεδομένων. Επίσης, ορισμένες μαγνητικές ενώσεις εμφανίζουν εξαιρετικές καταλυτικές ιδιότητες. Υπάρχει ένα ευρύ πεδίο μαγνητικών NPs που περιλαμβάνει μαγνητικά μέταλλα, μεταλλικά κράματα, μεταλλικά οξείδια και νανοδομές.[4]

Τα ημιαγώγιμα NPs καλύπτουν ποικίλες έρευνες ως προς τις ευεργετικές τους ιδιότητες, οι οποίες έχουν διευκρινιστεί σχετικά πρόσφατα. Στις αρχές του 1980, ο Ekimov και οι συνεργάτες του [41], όπως και ο Brus [42], έθεσαν την έννοια του κβαντικού φαινομένου στο πεδίο των μικροκρυσταλλικών ημιαγωγών. Επίσης, υπάρχουν πλεονεκτήματα στην υδατική σύνθεση των νανοκρυστάλλων ημιαγωγών. Έτσι, προτείνεται για μείωση του κατασκευαστικού κόστους, η εκτέλεση της σύνθεσης σε υδατικό μέσο αντί η χρήση ακριβών οργανικών διαλυτών. Τα ημιαγώγιμα NPs έχουν εφαρμογές

σε οθόνες, στερεάς κατάστασης φωτισμοί, ηλιακά συστήματα, αισθητήρες και άλλα.[4]

Τα NPs οξειδίων χρησιμοποιούνται ευρέως σε καλλυντικά και αντηλιακά, ενώ η αξιοποίηση των NPs χρυσού επεκτείνεται στον τομέα των ηλεκτρικών και των αισθητήρων ιατρικής διάγνωσης.[4]

2.7.3 Ομογενής - Ετερογενής Κατάλυση με NPs

Τα NPs στη φάση ενός διαλύματος είναι ετερογενούς φύσεως. Ωστόσο, «φαίνονται» απίστευτα ομογενείς, καθώς ο καταλύτης είναι καλά διασκορπισμένος, προκειμένου το αντιδραστήριο να φτάσει το καταλυτικό ενεργό κέντρο με διάχυση. Αυτό το χαρακτηριστικό παρέχει στο καταλυτικό σύστημα των νανοσωματιδίων με εγγενή πλεονεκτήματα και περιορισμούς, παρόμοια με αυτά ενός ομογενούς καταλυτικού συστήματος. Έτσι, εφαρμόζοντας μια σχέση δομής- δραστηριότητας, μπορούν να επιτευχθούν με ορθολογική ανάπτυξη πιο αποτελεσματικά καταλυτικά συστήματα NPs για μια δεδομένη αντίδραση.[7]

Ορισμένες απόψεις υποστηρίζουν ότι η ενοποίηση των δύο πεδίων της ομογενούς με την ετερογενή κατάλυση είναι το κλειδί για την επίτευξη του στόχου της υψηλής δραστηριότητας και εκλεκτικότητας. Τα νανοσωματίδια είναι το πεδίο επαφής μεταξύ της ομογενούς με την ετερογενή κατάλυση, διότι κατέχουν το πλεονέκτημα της υψηλής δραστηριότητας σε ήπιες συνθήκες. Οι καταλύτες των νανοσωματιδίων σχηματίζονται συνήθως από άλας μετάλλου, αναγωγικό μέσο, σταθεροποιητή και διαλύτη.[7,38]

Η καταλυτική συμπεριφορά και οι τάσεις συνδέονται στενά με την οξειδωτική κατάσταση, τον αριθμό σύνταξης και τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό των μεταλλικών θέσεων, και τη σύνδεση και τον προσανατολισμό των προσροφητικών επιφανειών. Διαπιστώνεται επίσης ότι η καταλυτική απόδοση μπορεί να συντονιστεί με προσεκτικό σχεδιασμό και κατασκευάζοντας καταλύτες με την τεχνική bottom up.[5]

Πρέπει να αναφερθεί πως παρόλο που υπάρχει να είναι μια γενική τάση να μετασχηματίζεται ένας ομογενής καταλύτης σε έναν ετερογενή, δεν συνιστάται ιδιαίτερα αυτή η στρατηγική για καταλύτες NPs. Η αποφυγή μιας τέτοιας

τακτικής γίνεται διότι είναι τρισδιάστατα ελεύθερα σωματίδια, που διαθέτουν μεγάλη επιφάνεια και καταλυτική δραστηριότητα, η οποία επηρεάζεται αρνητικά από την ετερογενή ακινητοποίηση.[7] Η υδρογόνωση του διπλού δεσμού C=C εξαρτάται από τη δραστικότητα των NPs, τα οποία μπορούν να καταταχθούν ανάλογα με το κεντρικό μέταλλο τους ως εξής Rh>Ru>Pt>Ir. Συγκεκριμένα, το Rh και το Ru διαθέτουν καλύτερη ικανότητα να υδρογονώσουν τον βενζολικό δακτύλιο, αλλά η κύρια διαφορά μεταξύ τους είναι το γεγονός ότι παρότι το Ru είναι λιγότερο ενεργό, έχει το πλεονέκτημα της μικρότερης τιμής. Τα πρώτα πειράματα πραγματοποιήθηκαν το 1983 όπου ο Januszkiewicz με τους συνεργάτες του [39], χρησιμοποίησαν NPs ρουθηνίου για την υδρογόνωση του βενζολίου.

2.7.4 Σύνθεση NPs

Ένα από τα θετικά γνωρίσματα των NPs είναι πως συντίθενται με ποικίλλες μεθόδους και συγχρόνως υπάρχουν περαιτέρω προοπτικές στον χώρο αυτό. Αναμφισβήτητα, ο χειρισμός τέτοιων συνθέσεων απαιτούσαν βαθιά κατανόηση των διαδικασιών ανάπτυξης και τρόπου πυρήνωσης, που ώθησαν την ενεργό έρευνα σε υλικά NPs. Τα τελευταία χρόνια ξεχωρίζει αναπτυξιακά η σύνθεση νανοϋλικών σε υγρή φάση διαλυμάτων όπου εντοπίζονται κάποιοι περιορισμοί, οι οποίοι κυρίως σχετίζονται με την μειωμένη σταθερότητα των αντιδραστηρίων και διαλυτών σε υψηλές θερμοκρασίες. Αυτό το πρόβλημα θα μπορούσε να ελαττωθεί με τη χρήση αντιδράσεων στερεής κατάστασης ή τη σύνθεση NPs σε αέρια φάση. Αξίζει να προστεθεί πως οι συνθέσεις στην αέρια φάση είναι πιο συμβατικά βολική και ευδόκιμη. Ως συνέπεια, η πλειοψηφία των πρόσφατων ερευνών επικεντρώνεται στη δημιουργία NPs μέσω κolloειδών τεχνικών χρησιμοποιώντας πολικούς και άπολους διαλύτες σαν μέσο αντίδρασης.[4]

Όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη ενότητα, σε αντίθεση με τους κλασικούς ετερογενείς καταλύτες, τα νανοσωματίδια (NPs) συντίθενται τυπικά σε μια bottom-up προσέγγιση (από κάτω προς τα πάνω) από μοριακές πρόδρομες ενώσεις όπως ένα μεταλλικό άλας, έναν σταθεροποιητή και έναν παράγοντα αναγωγής (με τους δύο τελευταίους να είναι μερικές φορές ταυτόσημοι).[3]

Προηγούμενες μελέτες εξέταζαν καταλύτες μόνο πριν πραγματοποιηθεί κάποια χρήση (δηλ. καταλύτες πριν την αντίδραση) και μετά τη χρήση (δηλ. καταλύτες απενεργοποιημένους) κι έτσι δεν μπορούσαν να προσδιορίσουν τις αλλαγές στη δομή ενός μεταλλικού νανοκαταλύτη. Έτσι, ο χειρισμός των χημικών και φυσικών ιδιοτήτων σε μοριακά επίπεδα είναι ένα δύσκολο εγχείρημα που απαιτεί εργαλεία και στρατηγικές σύνθεσης για τον *in situ* χαρακτηρισμό καταλυτών κατά τη διάρκεια και υπό συνθήκες της καταλυτικής αντίδρασης. Αξιοποιώντας αυτή την τακτική, έγινε δυνατή η μελέτη των νανοκαταλυτών που συμμετέχουν σε μια αντίδραση. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε ότι όχι μόνο τα προσροφημένα μόρια μετακινούνται υπό συνθήκες της καταλυτικής αντίδρασης, αλλά και η προσρόφηση των αναδιαρθρωμένων μεταλλικών επιφανειών ενισχύεται επίσης από υψηλές πιέσεις.[4]

2.7.4.1 Παράγοντες της Πράσινης Νανοσύνθεσης

Ο παράγοντας σταθεροποίησης (*stabilizer*), ο παράγοντας αναγωγής (*reducing agent*) και ο διαλύτης αντίδρασης (*reaction solvent*) έχουν μεγάλη σημασία για τη σύνθεση νανοσωματιδίων με βάση τις αρχές της Πράσινης Χημείας. Χάρη την κατάλληλη επιλογή τους, αποφεύγεται η χρήση τοξικών οργανικών σταθεροποιητών και διαλυτών, που θα είχαν αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία αλλά και στο περιβάλλον. Μια εξίσου σημαντική προϋπόθεση για τη νανοσύνθεση σε βιομηχανικό επίπεδο είναι η χρήση πρόδρομων ουσιών φιλική ως προς το περιβάλλον με υψηλή απόδοση.[6]

2.7.4.1.1 Σταθεροποίησης

Οι παράγοντες σταθεροποίησης χρησιμοποιούνται σε μεγάλο βαθμό στην σύνθεση νανοσωματιδίων για ποικίλους λόγους. Συγκεκριμένα, επιβάλουν περιορισμούς στην ανάπτυξη μεγέθους, ελέγχουν τη μορφολογία σωματιδίων και προστατεύουν την επιφάνεια από ενδεχόμενη συσσωμάτωση. Ωστόσο, απαιτείται πολύπλοκη προ-επεξεργασία προκειμένου τα σωματίδια να χρησιμοποιηθούν ως βιομηχανικοί καταλύτες, γεγονός που αυξάνει το ενεργειακό κόστος και καθιστά αυτήν την τεχνική δυσμενή από περιβαλλοντική και οικονομική άποψη.[6]

Πολυσακχαρίτες: Με τους πολυσακχαρίτες ως παράγοντες σταθεροποίησης, η σύνθεση νανοσωματιδίων επιτρέπει τη χρήση νερού ως διαλύτη. Αυτό έχει ως πλεονέκτημα, να αποφεύγονται οι σχετικά τοξικοί διαλύτες. Επιπλέον, οι αδύναμες χημικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ πολυσακχαριτών και νανοσωματιδίων διασφαλίζουν ότι τα ληφθέντα νανοσωματίδια θα μπορούσαν εύκολα να διαχωριστούν από το μίγμα της αντίδρασης, καθιστώντας την παραγωγή ενεργειακά πιο αποδοτική.[6]

Βιομόρια: Τα βιομόρια θεωρούνται εναλλακτικοί πράσινοι παράγοντες κάλυψης για τη σύνθεση νανοσωματιδίων λόγω της υψηλής βιοσυμβατότητάς τους και της μικρότερης τοξικότητάς τους. Πέρα από αυτά τα περιβαλλοντικά πλεονεκτήματα, οι ειδικές τους ιδιότητες παρέχουν τη βάση για ακριβή έλεγχο στη μορφολογία των νανοσωματιδίων. [6]

Μόρια χαμηλού μοριακού βάρους: Η χρήση μικρών μορίων ως μοναδικών παραγόντων κάλυψης θα μπορούσε να οδηγήσει σε μείωση των περιβαλλοντικών κινδύνων που προέρχονται από οργανικές ουσίες, καθώς και στην κατανάλωση ενέργειας. Επιπλέον, με την αξιοποίηση τέτοιων μορίων, η επεξεργασία καθαρισμού της επιφάνειας των νανοσωματιδίων μπορεί να απλοποιηθεί σημαντικά, αποδίδοντας ανώτερη καταλυτική απόδοση.[6]

2.7.4.1.2 Παράγοντες Αναγωγής

Η πλειονότητα των συνθετικών μεθόδων ασχολείται με τη χρήση ισχυρών αντιδραστικών παραγόντων αναγωγής, όπως βοροϋδρίδιο του νατρίου (NaBH_4). Ένας άλλος παράγοντας αναγωγής που αξιοποιείται συχνά σε παρασκευές νανοσωματιδίων σε εργαστηριακό επίπεδο είναι το H_2 , εξαιτίας της καθαρότητας και αναγωγιμότητάς του.[6]

Πολυσακχαρίτες: Οι υδροξυλομάδες στις δομές των πολυσακχαριτών παρέχουν την ικανότητα να αναγάγουν το μέταλλο ή τους προδρόμους ημιαγωγούς και να επιτρέπουν στους πολυσακχαρίτες να διαλύονται στο νερό με υψηλή διαλυτότητα, αποφεύγοντας τη χρήση επικίνδυνων οργανικών διαλυτών. Επιπλέον, είναι δυνατόν να εφαρμοστούν σε νανοσωματίδια που συντίθενται από πολυσακχαρίτες στον φαρμακευτικό και βιοϊατρικό κλάδο, καθώς συχνά δεν παρουσιάζουν σημαντική τοξικότητα σε κύτταρα με ισχυρή

βιοσυμβατότητα. Κατά συνέπεια, λαμβάνονται νανοσωματίδια που μπορούν να διασκορπιστούν καλά σε νερό χωρίς τη δημιουργία συσσωμάτωσης.[6]

Βιολογικές Μέθοδοι: Με βάση την προέλευση των πρωτεϊνών και των πεπτιδίων, υπάρχουν δύο περιβαλλοντικά εφικτές συνθέσεις που ταξινομούνται ως τα μικροβιακά συστήματα (όπως βακτήρια, μύκητες, ακτινομύκητες) και η φυτοσύνθεση (εφαρμόζεται σε κύρια μέρη φυτών ως βιολογικά εργαστήρια για σύνθεση μεταλλικών NPs). Τα νανοσωματίδια που συντίθενται χρησιμοποιώντας φυτά είναι πιο σταθερά και οι ρυθμοί σύνθεσης είναι πιο γρήγοροι σε σύγκριση με τη μικροβιακή σύνθεση. Προβλήματα που σχετίζονται με πολύπλοκες προ-επεξεργασίες (π.χ. μικροβιακή απομόνωση, καλλιέργεια, συντήρηση) επιλύονται στην περίπτωση της φυτοσύνθεσης.[6]

2.7.4.1.3 Διαλύτες

Οι διαλύτες έχουν σημαντικό ρόλο στη διεξαγωγή μίας αντίδρασης γι' αυτό και παρατηρείται η μεγάλη κατανάλωσή τους στη βιομηχανική κλίμακα παραγωγής. Έτσι, η ορθολογική επιλογή των διαλυτών έχει καταστεί απαραίτητη προϋπόθεση για το σχεδιασμό μίας χημικής σύνθεσης. Συγκεκριμένα, οι διαλύτες χρησιμοποιούνται ευρέως παρέχοντας μέσο για τη διάλυση των προδρόμων συστημάτων, τη μεταφορά θερμότητας και αντιδρώντων, και τη διασπορά των νανοσωματιδίων που εν τέλει προκύπτουν. Παρακάτω παρουσιάζονται οι τρεις κύριες κατηγορίες διαλυτών: νερό, υπερκρίσιμα υγρά και ιοντικά υγρά, ως πολλά υποσχόμενες εναλλακτικές λύσεις που επιλύουν τα προβλήματα που σχετίζονται με τυπικούς οργανικούς διαλύτες.[6]

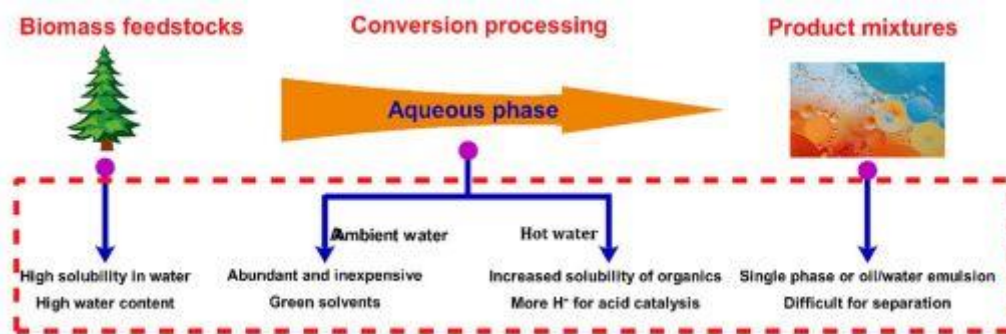
2.7.4.1.3.1 Νερό

Η χρήση του νερού είναι ευνοϊκή για το περιβάλλον, επειδή έχει μη τοξική και μη εύφλεκτη φύση, ενώ συγχρόνως είναι οικονομικά διαθέσιμη λόγω της χαμηλής τιμής και των άφθονων αποθεμάτων. Ωστόσο, το νερό έχει την υψηλότερη θερμοχωρητικότητα μεταξύ πολλών υλικών. Οι εντατικές εισροές ενέργειας που σχετίζονται με την παραγωγή που χρησιμοποιούν νερό το καθιστούν πρόκληση για τη ζήτηση παραγωγής και εξοικονόμηση ενέργειας. Κατά την τελευταία δεκαετία, έγινε μια εκτεταμένη προσπάθεια για την

αναζήτηση εναλλακτικών λύσεων για την αντιμετώπιση των περιβαλλοντικών προβλημάτων.[6]

«Ο καλύτερος διαλύτης είναι να μην υπάρχει διαλύτης, αλλά εάν απαιτείται τότε προτιμάται να είναι το νερό», τα λεγόμενα αυτά είναι δήλωση του Sheldon[7]. Επίσης, περιγράφει μεθόδους που αξιολογούν περιβαλλοντικές επιπτώσεις σε χημικές διαδικασίες. Πράγματι, το νερό είναι φθηνό, άμεσα διαθέσιμο, μη τοξικό, μη εύφλεκτο και ασφαλές στο περιβάλλον. Ειδικότερα, για τον σκοπό της κατάλυσης, υπάρχουν πολλά άλλα πλεονεκτήματα που μπορεί να παρέχει το νερό:

- i. Η αδράνεια έναντι της οξειδωσης και της αναγωγής. Το νερό δεν μπορεί να οξειδωθεί ούτε να αναχθεί εύκολα. Στην πραγματικότητα, τόσο η οξειδωση όσο και η αναγωγή του νερού είναι από τις πιο δύσκολες χημικές αντιδράσεις. Αυτό το χαρακτηριστικό έχει μεγάλη αξία όταν το νερό δρα ως μέσο αντίδρασης, ειδικά για αντιδράσεις οξειδωσης, οι οποίες ασκούνται πολύ λιγότερο σε άλλους πράσινους διαλύτες, όπως τα H₂S.
- ii. Υψηλή πολικότητα. Οι περισσότερες αντιδράσεις, που αφορούν τη βιομηχανική κλίμακα παραγωγής, είναι ο μετασχηματισμός οργανικών ενώσεων και συνήθως έχουν πολύ χαμηλότερη πολικότητα σε σύγκριση με το νερό. Ως αποτέλεσμα, η διφασική κατάλυση καθίσταται διαθέσιμη, γεγονός που μειώνει δραματικά τη διαδικασία επεξεργασίας.
- iii. Υψηλή ικανότητα διάλυσης. Το νερό έχει πολύ υψηλή ικανότητα διαλυτοποίησης σε πολλά κατιόντα και ανιόντα. Μερικά ιόντα που είναι συνήθως δηλητήρια για τον καταλύτη, όπως το Cl⁻, μπορούν να διαλυτοποιηθούν με το νερό και η χημική συγγένεια τους με τα μέταλλα μειώνεται σημαντικά.[7]



Εικόνα 7: Πλεονεκτήματα χημικών αντιδράσεων σε υδατική φάση.[55]

Η βιομάζα περιέχει συνήθως πολλές λειτουργικές ομάδες υδροξυλίου, οι οποίες καθιστούν τη βιομάζα εύκολα διαλυτή στο νερό, και συνήθως υποβάλλεται σε επεξεργασία υπό υδατική φάση. Επιπλέον, η βιομάζα έχει υψηλή περιεκτικότητα σε νερό και απαιτεί βήματα αφυδάτωσης και ξήρανσης. Έτσι, μια αποτελεσματική στρατηγική είναι η εκτέλεση της διαδικασίας μετατροπής στην υδατική φάση, η οποία αποφεύγει τη διαδικασία ξήρανσης. Οι περισσότερες τεχνολογίες μετατροπής βιομάζας έχουν ως αποτέλεσμα ένα μείγμα προϊόντων και νερού, γιατί το βήμα διαχωρισμού είναι πολύ δύσκολο. Παρ'όλα αυτά, ο διαχωρισμός των τελικών προϊόντων από το νερό δεν απαιτείται, εάν το νερό εισάγεται ως μέσο αντίδρασης. Η συνολική ενεργειακή απόδοση βελτιώνεται σημαντικά και αυτό οδηγεί σε πιθανή χρήση του ύδατος σε βιοδιυλιστήρια στο μέλλον.[55]

Η θέρμανση του νερού, έως την κρίσιμη θερμοκρασία του και πίεση, έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της διηλεκτρικής σταθεράς του, ενώ η διαλυτότητα μικρών οργανικών μορίων αυξάνεται δραστικά και αυτό επιτρέπει την εμφάνιση αντιδράσεων σε μία μόνο υγρή φάση. Αυτό συμβαίνει διότι σε υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης, το νερό με υψηλή συγκέντρωση H⁺ μπορεί να επιταχύνει το ρυθμό των αντιδράσεων που καταλύονται με οξύ. Το νερό μπορεί να δρα ως μέσο αντίδρασης, αντιδραστήριο και καταλύτης κατά τη διάρκεια υδατικών διαδικασιών μετατροπής της βιομάζας.[55]

2.7.4.1.3.2 Υπερκρίσιμα Υγρά

Στην κρίσιμη θερμοκρασία και πίεση, οι συμβατικές ενώσεις μετατρέπονται σε υπερκρίσιμα υγρά (supercritical sc fluids) που έχουν περισσότερο κενό χώρο και είναι πιο συμπιέσιμοι.[6]

A) Το υπερκρίσιμο νερό (sc Water) με μη πολικό χαρακτήρα μπορεί να διαλύσει μη πολικά οργανικά, ενώ τα υδατικά άλατα δεν είναι διαλυτά. Κατά συνέπεια, η υπερκρίσιμη υδροθερμική σύνθεση νανοσωματιδίων ελέγχεται ρυθμίζοντας τη διηλεκτρική σταθερά. Αυτή η διαφορά είναι περιβαλλοντικά προτιμητέα, επειδή απαιτεί απλώς το νερό ως διαλύτη. Ωστόσο, υπάρχουν τεχνικά προβλήματα που σχετίζονται με τη διάβρωση και μπορεί να παρακάμψουν την εμπορική χρήση του υπερκρίσιμου νερού.[6]

B) Το υπερκρίσιμο CO₂ (sc CO₂) θεωρείται πολλά υποσχόμενο ως μία εναλλακτική λύση για διαλύτη. Αναλυτικότερα, το sc CO₂ παρουσιάζει ομοιότητες με το νερό, καθώς είναι μη τοξικό, ενεργειακά αποδοτικό, μη εύφλεκτο, φθινό και φιλικό προς το περιβάλλον. Ωστόσο, χημικά αδρανές σε πολλές ουσίες και η υπερκρίσιμη θερμοκρασία και πίεση του CO₂ είναι πιο ήπιες από αυτές του νερού. Αυτά τα χαρακτηριστικά, μαζί με την ανάκτηση και τη δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης μέσω αποσυμπίεσης, οδηγούν σε σημαντική μείωση στην απαίτηση ενέργειας στη βιομηχανική παραγωγή.[6]

2.7.4.1.3.3 Ιονικά Υγρά

Τα Ιονικά Υγρά (Ionic liquids - IIs) αποτελούνται από φορτισμένα ανόργανα και οργανικά ζεύγη ιόντων, τα οποία βρίσκονται σε υγρή κατάσταση στη θερμοκρασία δωματίου. Τα ιοντικά υγρά αναγνωρίζονται ως υποσχόμενες εναλλακτικές λύσεις για την αντικατάσταση τοξικών πτητικών οργανικών διαλυτών για τη μείωση περιβαλλοντικών κινδύνων. Επιπλέον, πρόσθετοι παράγοντες κάλυψης είναι γενικά περιττοί όταν χρησιμοποιούνται IIs ως διαλύτες, γεγονός που απλοποιεί περαιτέρω τα συστήματα αντίδρασης.[6]

2.7.4.2 Στρατηγικές Πράσινων Συνθέσεων

Ολοένα αυξανόμενη προσοχή προσελκύει η ανάπτυξη πράσινων συνθετικών στρατηγικών, καθώς ξεπερνούν τα προβλήματα μετάδοσης θερμότητας που σχετίζονται με συμβατικές μεθόδους, αξιοποιώντας τη θερμική αγωγιμότητα των υλικών αντίδρασης.[6]

2.7.4.2.1 Ακτινοβολία Μικροκυμάτων

Η Ακτινοβολία Μικροκυμάτων (Microwave Irradiation) θεωρείται μια ενδιαφέρουσα με υψηλές προοπτικές εναλλακτική λύση για την ελεγχόμενη σύνθεση νανοσωματιδίων με περιβαλλοντικά οφέλη. Με τη βοήθεια

μικροκυμάτων, μπορούν να κατασκευαστούν διάφοροι τύποι νανοσωματιδίων και οι εφαρμογές τους σε βιομηχανίες και τεχνολογίες ενθαρρύνουν έντονα την πρόοδο αυτή στη σύνθεση παρουσία μικροκυμάτων. Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι το πλήρες δυναμικό της σύνθεσης αυτής δεν έχει ακόμη υλοποιηθεί, όσον αφορά την κατανόηση των μηχανισμών αντίδρασης και τη βελτιστοποίηση των παραμέτρων αντίδρασης.[6]

2.7.4.2.2 Ηχοχημική Σύνθεση

Η Ηχοχημική Σύνθεση (Sonochemical synthesis) αποτελεί μια σημαντική «πράσινη μέθοδο» για την παραγωγή νανοσωματιδίων. Ιστορικά, η χρήση υπερήχων έχει χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση υλικών μεγάλης κλίμακας και πλέον έχει επεκταθεί σε παρασκευή νανοσωματιδίων. Ο υπέρηχος είναι ικανός να παράγει νανοσωματίδια με στενή κατανομή μεγέθους και συγχρόνως με υψηλή καθαρότητα. Σε σύγκριση με τις συμβατικές μεθόδους, η σύνθεση παρουσία υπερήχων είναι ταχύτερη και πραγματοποιείται πάντα υπό συνθήκες περιβάλλοντος χωρίς επιπλέον ανάγκες προσθήκης ενός παράγοντα αναγωγής. Το νερό, που χαρακτηρίζεται ως μη τοξικό, χρησιμοποιείται συχνά στη σύνθεση παρουσία υπερήχων.[6]

Η ηχοχημική αναγωγή των αλάτων με μέταλλα μετάπτωσης συμβαίνει σε τρία στάδια: τη δημιουργία ενεργών ενώσεων, την αναγωγή του μετάλλου και την ανάπτυξη των κolloειδών. Αυτά τα τρία βήματα συμβαίνουν σε διαφορετικά τμήματα: (i) Σε αέρια φάση μέσα σε φυσαλίδες κοιλότητας, όπου η υψηλή θερμοκρασία και η πίεση επιτρέπουν την πυρόλυση του νερού για να σχηματίσουν H^{\bullet} και OH^{\bullet} , (ii) στη διεπαφή μεταξύ των φυσαλίδων κοιλότητας και του διαλύματος, και τέλος (iii) στο διάλυμα. [2]

2.7.5 Σταθερότητα νανοκαταλυτικού συστήματος

Τα κριτήρια ESSR για την αξιολόγηση ενός καταλυτικού συστήματος νανοσωματιδίων είναι τα εξής: Αποδοτικότητα (efficiency E), Σταθερότητα (stability S), Βιωσιμότητα (sustainability S) και Ανακυκλωσιμότητα (recyclability R). Το κριτήριο της αποδοτικότητας απασχολεί τα καταλυτικά συστήματα NPs για να είναι πολυλειτουργικά στην ενσωμάτωση καταλυτικών βημάτων σε μία διαδικασία. Για την ενίσχυση της σταθερότητας, χρησιμοποιούνται συχνά σταθεροποιητές. Η αειφορία δεν απαιτείται μόνο από

την πράσινη χημεία, αλλά είναι ιδιαίτερα επιθυμητή για τη μακροπρόθεσμη ανάπτυξη της κατάλυσης των NPs. Συγκεκριμένα, για την νανοσωματιδιακή κατάλυση, η βιωσιμότητα χωρίζεται σε τρεις παράγοντες που έχουν ιδιαίτερη σημασία. Το ένα είναι η βιωσιμότητα του μετάλλου που ενσωματώνεται στα NPs. Οι δύο άλλοι παράγοντες αφορούν τη βιωσιμότητα στην κατάλυση νανοσωματιδίων και είναι σύμφωνοι με τον λεγόμενο κανόνα PBT (Persistence/ επιμονή, Bioaccumulation/ βιοσυσσώρευση, Toxicity/ τοξικότητα) για τα υποστρώματα, τα προϊόντα και τους διαλύτες.[7]

2.7.5.1 Σταθεροποιητές νανοσωματιδίων

Ένα καταλυτικό σύστημα βασισμένο σε NPs περιλαμβάνει τουλάχιστον τρία συστατικά, δηλαδή μεταλλικό πυρήνα (metal core M), σταθεροποιητή (stabilizer S) και διαλύτη (solvent S). Ο σταθεροποιητής παίζει κυρίαρχο ρόλο στη σταθερότητα και τη δραστικότητα των καταλυτών NPs. Υπάρχουν δύο άλλες λειτουργίες που μπορεί να παρέχει ο σταθεροποιητής, η μία είναι η δυνατότητα ανακύκλωσης και η άλλη είναι η πολυλειτουργικότητα σε καταλυτικά συστήματα NPs. Ως σταθεροποιητές μπορούν να θεωρηθούν οι ανόργανοι φορείς που χρησιμοποιούνται σε ένα κλασικό ετερογενές καταλυτικό σύστημα. [7]

Η σταθεροποίηση των νανοπλειάδων χωρίζεται συνήθως σε δύο γενικές κατηγορίες: (i) σταθεροποίηση φορτίου και (ii) στερεοχημική σταθεροποίηση. Οι Roucoux et al.[2], με βάση τους χρησιμοποιούμενους σταθεροποιητικούς παράγοντες, διακρίνουν τέσσερα είδη διαδικασιών σταθεροποίησης των NPs:

1. την ηλεκτροστατική σταθεροποίηση στην επιφάνεια προσροφημένων ανιόντων,
2. τη στερεοχημική σταθεροποίηση με την παρουσία ογκωδών ομάδων,
3. ο συνδυασμός αυτών των δύο ειδών σταθεροποίησης με την ηλεκτροστερεοχημική σταθεροποίηση όπως οι επιφανειοδραστικές ουσίες,
4. η σταθεροποίηση λόγω σύμπλεξης με έναν υποκαταστάτη.

Επειδή ο διαλύτης με διασπορά νανοσωματιδίων είναι εκ φύσεως ασταθής, απαιτούνται σταθεροποιητές για να παραταθεί η διάρκεια ζωής του και ιδίως για αντιδράσεις που λειτουργούν υπό σχετικά δραστικές συνθήκες. Δυστυχώς, οι σταθεροποιητές που παρέχουν στα NPs υψηλή σταθερότητα είναι εγγενώς

λιγότερο καταλυτικά δραστικοί, αν και η εκλεκτικότητα μπορεί να ενισχυθεί. Γενικά, οι υποκαταστάτες με δότες αζώτου που βασίζονται σε πυριδίνη, φαινανθρολίνη και διπυριδίνη είναι αποτελεσματικοί σταθεροποιητές νανοσωματιδίων, ιδιαιτέρως όταν χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με IIs ή στερεά υποστρώματα. Για παράδειγμα, οι Dykeman et al.[8], σχεδίασαν ένα νέο σταθεροποιητή που περιλάμβανε έναν ενεργοποιημένο διμερισμένο-διπυριδινικό υποκαταστάτη ιμιδαζολίου, ο οποίος αύξησε τόσο τη σταθερότητα όσο και τη δραστικότητα των NPs. Συνοπτικά, η δραστικότητα και η σταθερότητα των τροποποιημένων υποκαταστατών διμερούς διπυριδίνης σε αντιδράσεις υδρογόνωσης καταλυόμενες από νανοσωματίδια του Rh, συσχετίστηκαν με τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των υποκαταστατών. Ο σταθεροποιητής διμερούς διπυριδίνης είναι φτωχός σε ηλεκτρόνια, ο οποίος προσδίδει στα NPs υψηλή καταλυτική δραστικότητα και σταθερότητα.

2.8 Διεργασίες Υδρογόνωσης

Η Υδρογόνωση (Hydrogenation) αποτελεί ένα μεγάλο και ιδιαίτερα σημαντικό πεδίο χημικών αντιδράσεων με απαραίτητο χαρακτηριστικό την ύπαρξη μοριακού υδρογόνου H_2 , το οποίο αντιδρά με ένα στοιχείο ή μια ένωση, ενώ συνήθως είναι παρόν και ένας καταλύτης που υποβοηθά την πραγματοποίηση της αντίδρασης.[1]

Αξίζει να αναφερθεί πως ο πρώτος ερευνητής που εισήγαγε την υδρογόνωση ήταν ο Sabatier το 1897, χρησιμοποιώντας ένα μεταλλικό καταλυτικό σύστημα νικελίου που επέτρεπε με μεγαλύτερη ευκολία την προσθήκη του υδρογόνου στο μόριο του αιθυλενίου για τον σχηματισμό αιθανίου.[1]

2.8.1 Υδρογονοεπεξεργασία (Hydrotreating)

Οι αντιδράσεις της υδρογονοεπεξεργασίας αποτελούν ένα σημαντικό παράγοντα στην προστασία του περιβάλλοντος, γι'αυτό και αξιοποιούνται αποτελεσματικά στη διύλιση πετρελαίου. Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι υδρογονόλυση οργανικών θειούχων, αζωτούχων και οξυγονούχων ενώσεων προς παραγωγή των αντίστοιχων ουδέτερων οργανικών παραγώγων. Για τη μετατροπή νάφθας συμμετέχουν τα εξής καταλυτικά συστήματα $CoS-MoS_2/\gamma-Al_2O_3$ ή $NiS-MoS_2/\gamma-Al_2O_3$, ενώ ο καταλύτης $CoMo/\gamma-$

Al_2O_3 στη μετατροπή αεριοελαίου. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι όλες οι αντιδράσεις υδρογονοεπεξεργασίας είναι εξώθερμες.[1]

Η καταλυτική υδρογονοεπεξεργασία των κλασμάτων της απόσταξης του πετρελαίου είναι απαραίτητη διεργασία διότι προστατεύει το περιβάλλον και τους καταλύτες από ενδεχόμενη δηλητηρίαση που θα επηρεάσει την απόδοση και τον χρόνο ζωής τους από ενώσεις που περιέχουν ετεροάτομα S, N και O. Συγκεκριμένα, ανάλογα με το μέταλλο που απομακρύνεται από την εκάστοτε αντίδραση ονομάζεται αντιστοίχως υδρογονοαποθείωση, υδρογονοαπαζώτωση, υδρογονοαποξυγώνωση ή γενικότερα υδρογονοαπομετάλλωση. Επίσης, αποτρέπει τον πολυμερισμό ολεφινών και συμβάλλει στην παραγωγή ανώτερης ποιότητας καυσίμων ως προς διάφορα χαρακτηριστικά, όπως οσμή, χρώμα, διάβρωση και σταθερότητα.[1]

2.8.2 Υδρογονοδιάσπαση (Hydrocracking)

Η υδρογονοδιάσπαση είναι μια ευέλικτη διεργασία που απασχολεί τον βιομηχανικό κλάδο με αυξανόμενη πρόοδο, καθώς αξιοποιείται εξίσου στα διυλιστήρια πετρελαίου. Στην υδρογονοδιάσπαση χρησιμοποιούνται συνήθως βαρύτερα υποστρώματα που περιέχουν αρωματικές ενώσεις, ενώ στην καταλυτική διάσπαση χρησιμοποιούνται υποστρώματα που διασπώνται ευκολότερα όπως αερίελαια πλούσια σε αλκάνια. Η συνολική διεργασία είναι εξώθερμη, εφόσον η θερμότητα που απαιτείται για τη διάσπαση είναι λιγότερη από τη θερμότητα που εκλύεται κατά την υδρογόνωση.[1]

Σε σύγκριση με την υδρογονοδιάσπαση, η καταλυτική διάσπαση (διεργασία FCC) δεν έχει παροχή υδρογόνου και στην υδρογονοεπεξεργασία δεν διασπώνται οι δεσμοί C-C. Επιπλέον, σε αντιδράσεις υδρογόνωσης απαιτούνται ως καταλυτικά συστήματα τα μεικτά θειούχα μέταλλα ή ευγενή μέταλλα, εν αντιθέσει οι αντιδράσεις διάσπασης πραγματοποιούνται με όξινους καταλύτες που προσδίδουν αυξημένη δραστικότητα, όπως όξινοι φορείς οξειδίου του πυριτίου/αργιλίου και ζεόλιθοι. [1]

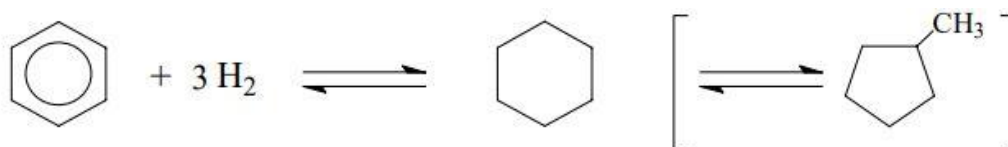
Κατά τη διαδικασία της υδρογονοδιάσπασης, κρίσιμο ρόλο κατέχει η υδρογονοαπαζώτωση, καθώς η υψηλή περιεκτικότητα αζωτούχων ενώσεων στο μείγμα τροφοδοσίας μπορεί να δηλητηριάσει τον όξινο καταλύτη και να οδηγήσει στην απενεργοποίησή του. Έτσι, τις περισσότερες φορές πρώτα

επιτελείται η υδρογονοαπαζώτωση κι ύστερα ακολουθεί η υδρογονοδιάσπαση. [1]

Αξίζει να αναφερθεί μια τελευταία τεχνολογία που έχει συνεισφέρει στον χώρο της βιομηχανικής ανάπτυξης, η διεργασία υδρογονοδιάσπασης Mild Hydrocracking που συντελείται υπό ήπιες συνθήκες σε θερμοκρασίες 397-427°C και πιέσεις 70-100 bar. Το κύριο χαρακτηριστικό αυτής της ήπιας υδρογονοδιάσπασης είναι ότι δεν επιβάλλεται μεγάλο κόστος επένδυσης, καθώς αξιοποιούνται οι ήδη υπάρχουσες βιομηχανικές εγκαταστάσεις όπου πραγματοποιείται η διεργασία της καταλυτικής υδρογονοεπεξεργασίας αλλά υπό εντονότερες συνθήκες αντίδρασης.[1]

2.8.3 Υδρογόνωση Αρωματικών Ενώσεων

Ένα εξαιρετικό παράδειγμα καταλυτικής υδρογόνωσης σε αρωματική ένωση είναι η υδρογόνωση βελζολίου προς κυκλοεξάνιο. Το βενζόλιο (benzene) έχει μοριακό τύπο C_6H_6 και αποτελεί συστατικό του αργού πετρελαίου, όπου κατά τη διεργασία υδρογόνωσης παρατηρείται μεγάλη εξωθερμικότητα της αντίδρασης. Αυτό απαιτεί ελεγχόμενη θερμοκρασία, πίεση και χρόνο επαφής για ποσοτική μετατροπή και καθαρό προϊόν, συγχρόνως καθ' αυτόν τον τρόπο μπορεί να αποφευχθεί μια παράπλευρη αντίδραση ισομερείωσης του κυκλοεξανίου προς μεθυλοκυκλοπεντάνιο. Ο σχηματισμός διάφορων μη επιθυμητών παραπροϊόντων, όπως μεθυλοπεντάνιο, η-εξάνιο κ.α. μπορούν να διαχωριστούν από το κυκλοεξάνιο με μεθόδους διαχωρισμού.[1]



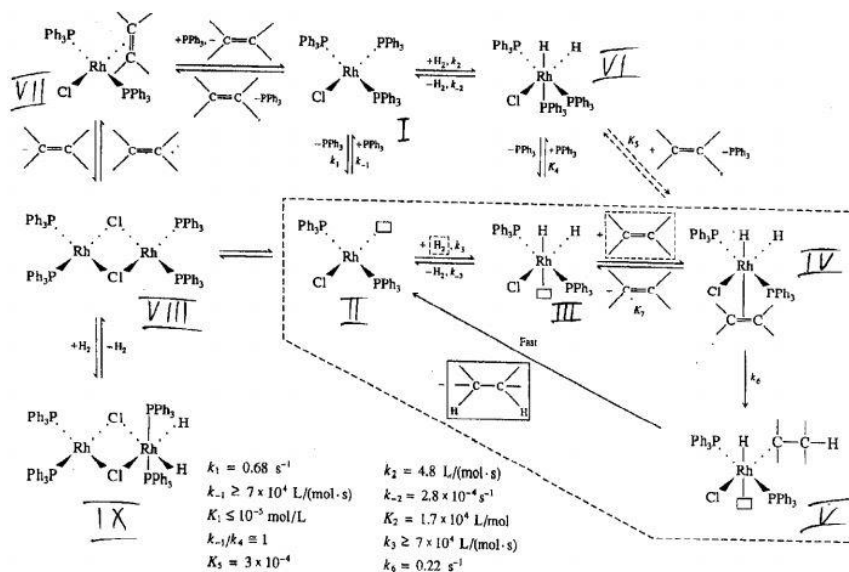
Εικόνα 8: Υδρογόνωση βενζολίου προς κυκλοεξάνιο και αντίδραση ισομερείωσης του κυκλοεξανίου προς μεθυλοκυκλοπεντάνιο.

Βιομηχανικές διεργασίες υδρογόνωσης βενζολίου έχουν αναπτυχθεί από το Ινστιτούτο Πετρελαίου της Γαλλίας IFP σε υγρή φάση με καταλύτη νικελίου του Raney, η οποία ωστόσο παρουσιάζει δυο μειονεκτήματα που επηρεάζουν άμεσα τον καταλύτη: η παρουσία θειούχων ενώσεων προκαλώντας αστάθεια και το πρόβλημα ότι είναι πυροφόρο σύστημα. Έτσι, συμπεραίνεται ότι είναι μία κοστοβόρα διαδικασία λόγω της ανάγκης για βαθιά υδρογονοαποθείωση.

Επιπλέον, το IFP έχει αναπτύξει μια ακόμη διεργασία υδρογόνωσης βενζολίου, αλλά ομογενούς φύσεως καταλυόμενη από συστήματα τύπου Ziegler. Τέλος, η παραγωγή βιομηχανικής κλίμακας των πολυαμιδίων nylon6 και nylon6,6 βασίζεται στην υδρογόνωση του βενζολίου προς κυκλοεξάνιο.[1]

2.8.4 Υδρογόνωση Ολεφινών

Η αντίδραση της υδρογόνωσης ολεφινών ανακαλύφθηκε το 1897 και αφορά την ετερογενή υδρογόνωση του αιθυλενίου σε αέρια φάση καταλυόμενη από νικέλιο. Μια σημαντική ανακάλυψη του 1965 έδωσε το έναυσμα για παγκόσμιου επιπέδου έρευνα στο πεδίο της ομογενούς καταλυτικής υδρογόνωσης καταλυόμενη από σύμπλοκα των στοιχείων μετάπτωσης. Αναπτύχθηκε η υδρογόνωση ολεφινών με τον καταλύτη Wilkinson, που είναι το σύμπλοκο $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$. Ο καταλύτης αυτός έχει υψηλή δραστηριότητα σε τέτοιου είδους αντιδράσεις κάτω ακόμα κι από ήπιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Ο Halpern πρότεινε τον μηχανισμό της εικόνας 9 της υδρογόνωσης ολεφινών καταλυόμενη από το σύστημα $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$. [1]



Εικόνα 9: Μηχανισμός Halpern.

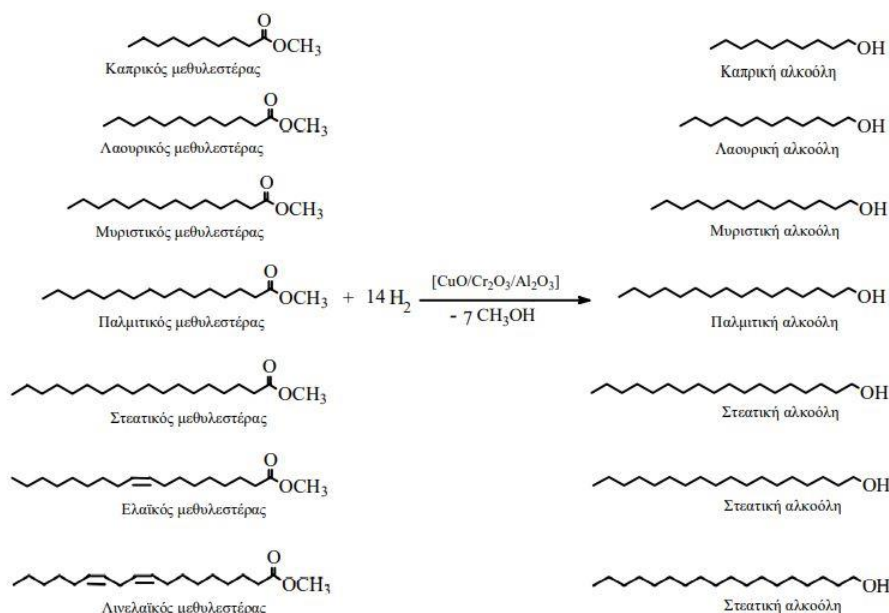
Μελετώντας τον μηχανισμό αυτό, παρατηρήθηκε ότι τα σύμπλοκα I, VI, VII, VIII και IX συμμετέχουν στην έκπλυση του ροδίου από τον κύκλο υδρογόνωσης της ολεφίνης, χωρίς όμως να παίρνουν μέρος στον καθαυτό καταλυτικό κύκλο. Αναλυτικότερα, ως πρώτο στάδιο αποσπάται ένας υποκαταστάτης PPh_3 από το σύμπλοκο (I) σχηματίζοντας το συμπλεκτικά

ακόρεστο σωματίδιο $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2$ (II), με μία κενή σφαίρα σύνταξης στο οποίο πιθανώς υπάρχει συμπλοκοποιημένο ένα μόριο διαλύτη. Στη συνέχεια, το ενδιάμεσο σωματίδιο $\text{RhCl}(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_2$ (III) με επίσης μία κενή σφαίρα σύνταξης προκύπτει από οξειδωτική προσθήκη διυδρογόνου στο σύστημα (II). Στη σφαίρα σύνταξης συμπλέκεται η ολεφίνη σχηματίζοντας το π-σύμπλοκο (IV) και μετά με μετανάστευση υδριδίου προκύπτει το αλκυλοσύμπλοκο (V). Τέλος, ο καταλυτικός κύκλος ολοκληρώνεται με την αναγέννηση του αρχικού σωματιδίου (II), το οποίο αποτελεί κλειδί του μηχανισμού αυτού, καθώς αποσπάται αλκάνιο από το ενδιάμεσο σωματίδιο του τρισθενούς ροδίου (V). Έτσι, το σωματίδιο (II) είναι πλέον σε θέση να δεχθεί ξανά ένα άλλο μόριο διυδρογόνου για την έναρξη του επόμενου κύκλου. Οι πειραματικές μελέτες του Halpern απέδειξαν πως το καθοριστικό στάδιο στη ταχύτητα αντίδρασης της υδρογόνωσης ολεφινών παρουσία του καταλύτη του Wilkinson, είναι το στάδιο της μετανάστευσης του υδριδίου ως προς την ολεφίνη και έτσι το αλκυλο-σωματίδιο (V) προκύπτει από το π-σύμπλοκο (IV).[1]

2.8.5 Υδρογόνωση ανανεώσιμων ελαίων

Μια γνωστή υδρογόνωση ανανεώσιμων πρώτων υλών είναι η μερική υδρογόνωση εδώδιμων φυτικών ελαίων προς λίπη ή έλαια. Τα προϊόντα αυτά είναι κατάλληλα για παραγωγή διαφόρων τροφίμων ανώτερης ποιότητας, καθώς διαθέτουν υψηλή οξειδωτική σταθερότητα και άλλες επιθυμητές ιδιότητες, ενώ συγχρόνως αποτελούν πιο υγιεινά λίπη από αυτά ζωικής προέλευσης. Προκειμένου να υπάρχει όσο το δυνατόν υψηλός λόγος πολυακόρεστων/ κορεσμένων λιπών στο τελικό προϊόν αναπτύχθηκε ένα μείγμα διαφόρων επιπέδων υδρογόνωσης μαζί με ένα ποσοστό από το αρχικό φυτικό έλαιο. Αργότερα, η βιομηχανία εδώδιμων ελαίων αναπροσάρμοσε τις διεργασίες φυτικών ελαίων, έτσι ώστε να μειωθεί η παραγωγή των βαρέων υδρογονωμένων ελαίων που είναι επιζήμια στην υγεία, όπως τα *trans* λίπη. Ελαφρά υδρογονωμένα έλαια με υψηλό ποσοστό κορεσμένων λιπαρών, που αξιοποιούνται τα τελευταία χρόνια, είναι τα τροπικά έλαια, όπως το φοινικέλαιο, το φοινικικό πυρηνέλαιο και το έλαιο καρύδας.[1]

Ένα αξιόλογο παράδειγμα που βρίσκει εφαρμογή σε βιοδιυλιστήριο είναι η διεργασία της καταλυτικής υδρογονόλυσης ανανεώσιμων λιπαρών μεθυλεστέρων προς λιπαρές αλκοόλες, οι οποίες χρησιμοποιούνται στην παραγωγή ενώσεων με εξειδικευμένες χρήσεις, όπως είναι οι γαλακτωματοποιητές, οι επιφανειοδραστικές ουσίες, τα λιπαντικά, οι πλαστικοποιητές κ.α. Το μείγμα τροφοδοσίας της υδρογονόλυσης που είναι οι λιπαροί μεθυλεστέρες λαμβάνονται από τη μετεστεροποίηση τροπικών ελαίων ή φυτικών ελαίων με μεθανόλη παρουσία βάσεων ως καταλύτες. Συγκεκριμένα, η υδρογονόλυση αυτή συντελείται υπό απαραίτητα δραστικές συνθήκες παρουσία καταλυτών τύπου Adkins (εικόνα 10), διότι δίχως υψηλές πιέσεις υπάρχουν προβλήματα μεταφοράς μάζας εξαιτίας της χαμηλής διαλυτότητας του υδρογόνου στο μείγμα της αντίδρασης.[1]



Εικόνα 10: Υδρογονόλυση μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου προς τις αντίστοιχες λιπαρές αλκοόλες υπό ετερογενή καταλυτικά συστήματα τύπου Adkins.

2.9 Αφυδάτωση ανανεώσιμων υδατανθράκων για την παραγωγή της χημικής ένωσης πλατφόρμας φουρφουράλης.

Σε παγκόσμιο επίπεδο, έχει διεξαχθεί έρευνα για την ανάπτυξη διαδικασιών και ενεργών καταλυτών για τη μετατροπή της άφθονης πρώτης ύλης βιομάζας σε καύσιμα για τον τομέα των μεταφορών, καθώς και την παραγωγή χημικών προϊόντων πλατφόρμας. Οι ανανεώσιμοι υδατάνθρακες επιτελούν αυτόν τον ρόλο, καθώς είναι το μεγαλύτερο δυναμικό της βιομάζας και συνεισφέρουν ως εναλλακτικές πρώτες ύλες. Ωστόσο, ως κύριο μειονέκτημά τους, είναι η

μεγάλη περίσσεια του οξυγόνου στη μοριακή τους δομή. Το πρόβλημα αυτό ξεπεράστηκε με τις παρακάτω μεθόδους:

- απομάκρυνση του οξυγόνου με τη μορφή μικρών ενώσεων του άνθρακα υψηλά οξειδωμένων,
- αντιδράσεις υδρογονόλυσης, δηλαδή ένα μόριο προστιθέμενου διυδρογόνου απομακρύνει ένα άτομο οξυγόνου από τον υδατάνθρακα με σχηματισμό ύδατος,
- απομάκρυνση ύδατος από τον υδατάνθρακα. [1]

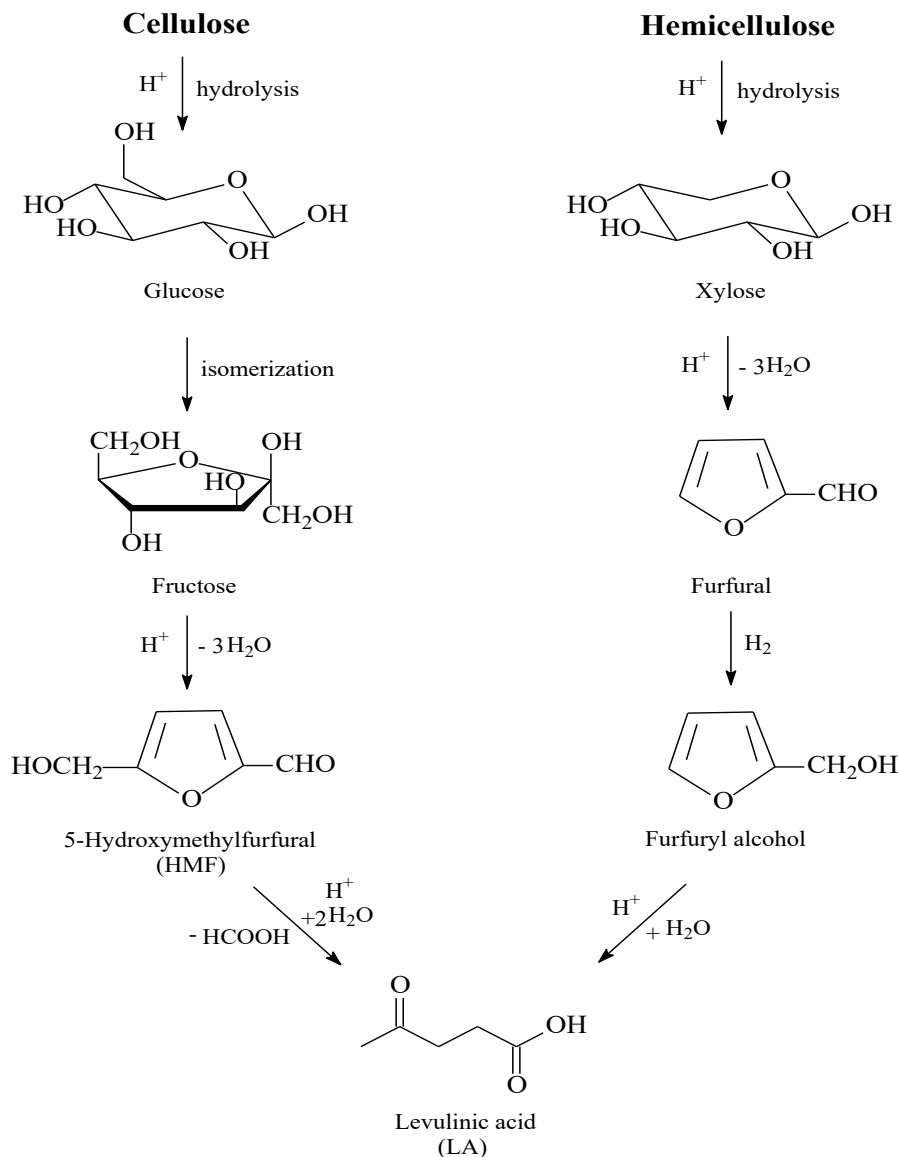
Τα τελευταία χρόνια, η φουρφουράλη έχει λάβει περαιτέρω προσοχή ως χημική ένωση πλατφόρμας για την παραγωγή βιοκαυσίμων και βιοχημικών. Σε μια μελέτη που πραγματοποιήθηκε από το Υπουργείο Ενέργειας των ΗΠΑ (US Department of Energy - DOE), η φουρφουράλη επιλέχθηκε ως μία από τις κορυφαίες 12 χημικές ουσίες πλατφόρμας, η οποία λαμβάνεται από υδατάνθρακες και θα μπορούσαν να κατασκευαστούν από βιομάζα. [1]

Ο μοριακός τύπος της FAL (φουρφουράλη, 2-φουραλδεΐδη) είναι $C_5H_4O_2$, και έχει έναν ετεροαρωματικό δακτύλιο φουρανίου με μια λειτουργική ομάδα αλδεΐδης (εικόνα 11). Οι δύο χαρακτηριστικές λειτουργικές ομάδες (η ομάδα αλδεΐδης και ο αρωματικός δακτύλιος) ευθύνονται για την υψηλή χημική δραστηριότητα της FAL. [10] Η φουρφουράλη προέρχεται από C_5 υδατάνθρακες και παράγεται κυρίως από υδρόλυση και αφυδάτωση ξυλόζης / ξυλάνης (xylose/xylan), η οποία υπάρχει σε μεγάλες ποσότητες στην ημικυτταρίνη (hemicellulose) παρουσία ενός ομογενούς όξινου καταλύτη. Η μετατροπή της ξυλόζης σε φουρφουράλη βιομηχανοποιήθηκε πρώτη φορά το 1921 από την εταιρεία Quaker Oats και αξιοποιήθηκε εμπορικά.[43] Συγκεκριμένα, η ημικυτταρίνη υδρολύεται καταλυόμενη από θειικό οξύ προς ξυλόζη και στη συνέχεια με αφυδάτωση της ξυλόζης καταλυόμενη από οξέα λαμβάνεται η φουρφουράλη (εικόνα 11). Ωστόσο, η τρέχουσα βιομηχανική παραγωγή φουρφουράλης εξακολουθεί να χρησιμοποιεί παραδοσιακές και ίσως αναποτελεσματικές τεχνολογίες, διότι εντοπίζονται διάφορα προβλήματα, όπως η χαμηλή απόδοση της φουρφουράλης, η χρήση διαβρωτικών όξινων καταλυτών, ο δύσκολος διαχωρισμός και επαναχρησιμοποίηση, η υψηλή κατανάλωση ενέργειας και η σοβαρή

ρύπανση. Για παράδειγμα, η τυπική διεργασία του Quaker Oats με αραιό θειικό οξύ ως καταλύτης έχει απόδοση ~50% φουρφουράλης. Η μέτρια απόδοση της φουρφουράλης οφείλεται κυρίως στο σχηματισμό στερεών οργανικών ενώσεων (humins) μέσω ανεπιθύμητων αντιδράσεων πολυμερισμού.[11,48]

Στην εικόνα 11 παριστάνονται οι δυο πορείες σχηματισμού του λεβουλινικού οξέος. Ωστόσο, είναι εμφανές ότι στη δεύτερη πορεία, από την ημικυτταρίνη, παράγεται και η φουρφουράλη, όπως εξηγήθηκε αναλυτικά παραπάνω. Η FAL, όπως και η 5-HMF (5-υδροξυμεθυλοφουρφουράλη), είναι ενδιάμεσες ενώσεις στη διεργασία παραγωγής της ένωσης πλατφόρμας του λεβουλινικού οξέος. Συγκεκριμένα, ο Σερέτης και οι συνεργάτες του,[42] αναφέρουν πως έχουν πραγματοποιηθεί πολλές μελέτες, ιδίως την τελευταία δεκαετία καθώς από το λεβουλινικό οξύ προκύπτουν υψηλής ποιότητας βιοκαυσίμων, όπως τα βαλερικά καύσιμα.

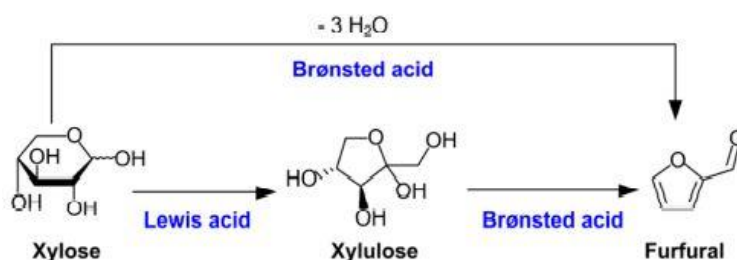
Ως νέες τεχνολογίες για να ξεπεραστούν σημαντικά εμπόδια, έχουν τεθεί προσπάθειες για την εύρεση μίας διαδικασίας παραγωγής καθαρότερης και πιο πράσινης, έτσι ώστε να επέλθει η ενίσχυση της παραγωγής φουρφουράλης χρησιμοποιώντας ετερογενείς όξινους καταλύτες και βελτιώνοντας την αποτελεσματικότητα της αντίδρασης και του διαχωρισμού. Οι προσεγγίσεις αυτές, περιλαμβάνουν την εκχύλιση με διαλύτη σε ένα διφασικό σύστημα, την εισαγωγή ιοντικών υγρών ως πρόσθετα και την τεχνική υπερκρίσιμης εκχύλισης διοξειδίου του άνθρακα.[47] Για παράδειγμα, οι πιο μελετημένοι στερεοί καταλύτες είναι οι ζεόλιθοι, οι οποίοι έχουν εξαιρετικές θερμικές και χημικές σταθερότητες και εκλεκτικότητα.[11]



Εικόνα 11: Πορείες παραγωγής λεβουλινικού οξέος.

Η ξυλόζη μπορεί επίσης με αφυδάτωση με παραγωγή φουρφουράλης από σουλφονωμένα μεταλλικά οξείδια, σουλφονωμένο οξείδιο γραφενίου και ρητίνες ανταλλαγής ιόντων. Έχουν προταθεί διάφοροι μηχανισμοί αντίδρασης για την παραγωγή φουρφουράλης από ξυλόζη, αλλά οι περισσότερες μελέτες με χρήση ετερογενών καταλυτών βασίζονται στον μηχανισμό κυκλικής αφυδάτωσης που περιλαμβάνει τη σταδιακή απελευθέρωση τριών μορίων νερού. Αυτός ο μηχανισμός χρησιμοποιείται συνήθως με καταλύτες οξέων κατά Brønsted, ενώ γίνονται κάποιες τροποποιήσεις στα στάδια που οδηγούν σε φουρφουράλη έναντι καταλυτών οξέων κατά Lewis. Όπως φαίνεται στην εικόνα 12, ο ισομερισμός ξυλόζης σε ξυλουλόζη αποδεικνύεται ότι είναι η κυρίαρχη οδός παρουσία οξέος κατά Lewis. Οι ιδιότητες ενός ετερογενούς

καταλύτη μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά την καταλυτική απόδοση. Για παράδειγμα, υπό παρουσία καταλυτών οξέων κατά Lewis μπορούν να μετατοπίσουν την αντίδραση στην οδό ξυλόζης - ξυλουλόζης - φουρφουράλης, η οποία είναι ταχύτερη από την άμεση οδό ξυλόζης-φουρφουράλης που καταλύεται υπό οξέα κατά Brønsted. Επίσης, απαιτείται η παρουσία οξέος κατά Brønsted για να καταλύσει την αφυδάτωση της ξυλουλόζης σε φουρφουράλη και να βελτιώσει την απόδοση.[11]

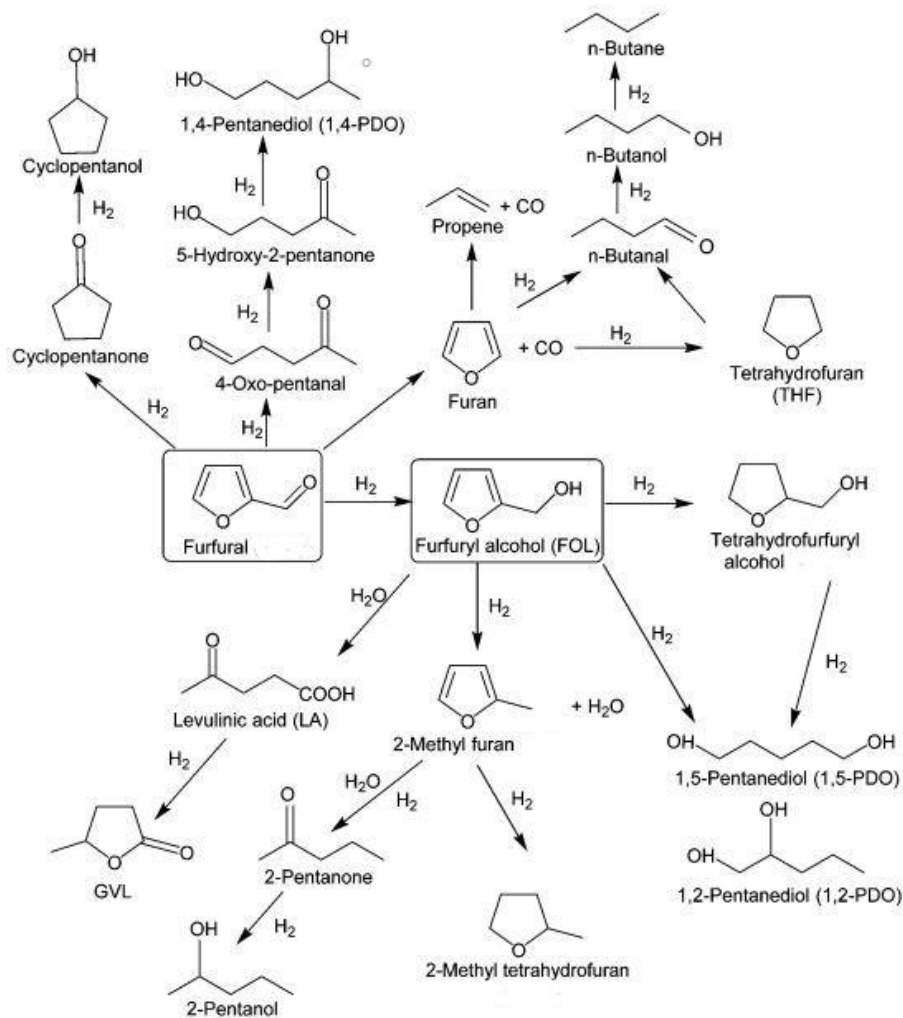


Εικόνα 12: Ο μηχανισμός κυκλοαφυδάτωσης για την αφυδάτωση της ξυλόζης σε φουρφουράλη με καταλύτες οξέος κατά Brønsted και Lewis.

2.10 Υδρογόνωση Φουρφουράλης

Οι αντιδράσεις υδρογόνωσης της FAL ως ένωση πλατφόρμας περιλαμβάνουν ένα μεγάλο αριθμό προϊόντων, τα περισσότερα από τα οποία έχουν ήδη χρήση βιομηχανική και εμπορική. Αυτά περιλαμβάνουν προϊόντα και βιοκαύσιμα που προέρχονται από την παραγωγή φουρφουρόλης και άλλων C5 ετεροκυκλικών ενώσεων που περιέχουν οξυγόνο, όπως φουράνιο, 2-μεθυλοφουράνιο κ.λ.π. (εικόνα 13).[10]

Πιο αναλυτικά, ο δακτύλιος φουρανίου μπορεί να υδρογονωθεί περαιτέρω και να ανοίξει δακτύλιος για να παράγει διόλες (π.χ. 1,2- και 1,5-πεντανοδιόλη) και αλκοόλες (π.χ. 1- και 2-πεντανόλη) χρησιμοποιώντας καταλύτες μετάλλων σε υψηλή θερμοκρασία. Αυτά τα προϊόντα θα μπορούσαν να μετατραπούν περαιτέρω σε πολύτιμα βιοκαύσιμα με εστεροποίηση ή αιθεροποίηση. Η υδρογόνωση προχωρά μέσω του σχηματισμού τετραϋδροφουρφουρόλης που ακολουθείται από υδρογονόλυση και διάνοιξη δακτυλίου. Η διάσπαση του C-O ήταν από καιρό μια πρόκληση, καθώς το προϊόν γενικά αποτελείται από ένα μίγμα οξυγονωμένων. Ωστόσο, πρόσφατα αποδείχθηκε ότι οι νέοι διμεταλλικοί καταλύτες είναι πολύ αποτελεσματικοί για το σκοπό αυτό.[54]



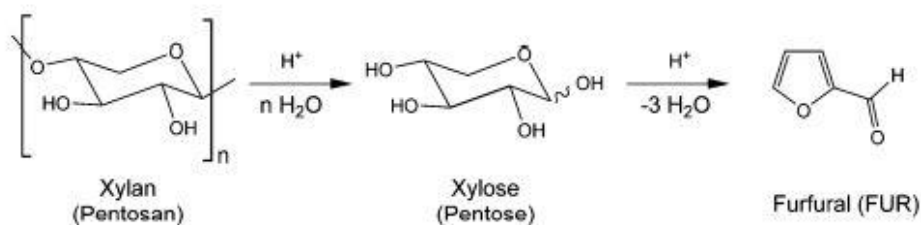
Εικόνα 13: Προϊόντα κατά την υδρογόνωση της φουρφουράλης σε φουρφουρόλη.[10]

2.10.1 Γενικές Πληροφορίες για την Φουρφουράλη

Η φουρφουράλη (furfural-FAL) έχει αναγνωριστεί ως μία από τις κορυφαίες χημικές ουσίες προστιθέμενης αξίας που προέρχονται από τη βιομάζα και παράγεται σε βιοδιυλιστήρια λιγνοκυτταρίνης.[44] Η κύρια παραγωγή της προέρχεται από πηγές ανανεώσιμης γεωργικής καλλιέργειας, όπως υπολείμματα καλλιεργειών τροφίμων (καλαμπόκι, βρώμη, σιτάρι, πίτουρο) ή απόβλητα ξύλου (πριονίδι). Η σύνθεση της FAL με βάση τα ορυκτά ως πρώτη ύλη δεν είναι ιδιαίτερα προσιτή λόγω υψηλού κόστους. Οι χώρες που αντιπροσωπεύουν περίπου το 90% της παγκόσμιας παραγωγικής ικανότητας της FAL είναι η Κίνα, η Δομινικανή Δημοκρατία και η Νότια Αφρική.[10,13]

Λόγω της χαμηλής απόδοσης του προϊόντος και της υψηλής ενεργειακής απαίτησης, η συμβατική τεχνολογία δεν υπόσχεται να παράγει φουρφουράλη

με ανταγωνιστικό κόστος για εφαρμογή βιοκαυσίμων.[54] Πρόσφατες προσπάθειες εστιάζονται στην ανάπτυξη νέων τεχνολογιών για τη λήψη FAL με έναν φθινό και περιβαλλοντικά βιώσιμο τρόπο. Προς το παρόν, η FAL παράγεται βιομηχανικά μέσω καταλύτη οξέος για τη μετατροπή των σακχάρων πεντόζης που υπάρχουν στη βιομάζα. Οι C5 πολυσακχαρίτες υδρολύονται πρώτα με H_2SO_4 σε μονοσακχαρίτες (κυρίως ξυλόζη), οι οποίοι στη συνέχεια αφυδατώνονται λαμβάνοντας την FAL. Η FAL ανακτάται από την υγρή φάση με ατμό για αποφυγή περαιτέρω αποικοδόμησης και καθαρίζεται με διπλή απόσταξη. Στην εικόνα 14 αποδίδεται με συντομία η σύνθεση της FAL.[10,45]

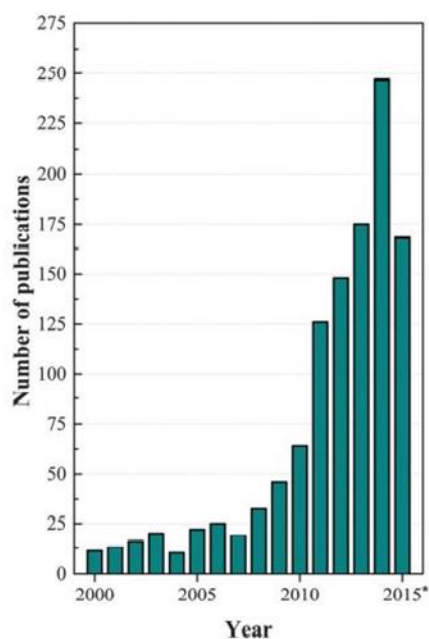


Εικόνα 14: Μετατροπή C5 πολυσακχαρίτη σε φουρφουράλη.

Ο G.Centi και η ομάδα του,[52] προτείνουν ότι μέρος των σακχάρων της ημικυτταρίνης μπορούν να μετατραπούν σε υδρογονάνθρακες μετά την αναμόρφωση υδατικής φάσης (APR aqueous phase reforming) ή να προσαρμοστούν για να παράγουν βιο-υδρογόνο που απαιτείται σε διάφορα στάδια υδρογόνωσης της φουρφουράλης σε ανώτερα προϊόντα. Η Virent Energy Systems αναπτύσσει τη διαδικασία APR τόσο για υδρογονάνθρακες όσο και για το βιο-υδρογόνο. Μια πρόσφατη μελέτη έδειξε τα πλεονεκτήματα της οικονομική βιωσιμότητας στην παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα χρησιμοποιώντας ζύμωση σε συνδυασμό με APR.[53]

Μια ενδιαφέρουσα προσέγγιση για αύξηση απόδοσης της FAL είναι η χρήση διφασικών συστημάτων οργανικού διαλύτη και H_2O . Η FAL εμφανίζει υψηλότερη συγγένεια με την οργανική φάση, όπου οι αντιδράσεις αποικοδόμησης αναστέλλονται κυρίως λόγω της απουσίας καταλύτη. Η χρυσή εποχή της χημικής επεξεργασίας των φουρανικών ενώσεων έλαβε δράση κατά το πρώτο μισό του 20ού αιώνα λόγω της επαναστατικής εφαρμογής της FAL ως διαλύτης και στην παραγωγή ρητινών φαινόλης-φουρφουράλης, με

εντυπωσιακή ανοδική πορεία. Ο αριθμός πιθανών διαδρομών για τη μετατροπή της FAL σε καύσιμα και χρήσιμες χημικές ουσίες είναι πολύ μεγάλος και υπάρχουν αναφορές ότι περισσότερες από 80 χημικές ουσίες προέρχονται άμεσα ή έμμεσα από τη FAL. Όπως είναι αισθητά σκιαγραφημένο στην εικόνα 15, η χρήση της FAL ως πρώτη ύλη για βιοκαύσιμα και βιοχημικά ολοένα και αυξάνεται.[10]



Εικόνα 15: Αριθμός δημοσιεύσεων για τη FAL ανά έτος (Ιαν 2000 - Δεκ 2014).

2.10.2 Υδρογόνωση Φουρφουράλης σε αέρια φάση

Η υδρογόνωση σε αέρια φάση είναι μια βιομηχανική διαδικασία που διεξάγεται τροφοδοτώντας τη FAL σε ένα σύστημα εξάτμισης το οποίο περιλαμβάνει μια συσκευασμένη στήλη, μια αντλία κυκλοφορίας και έναν θερμαντήρα για τη διατήρηση της θερμοκρασίας FAL στους 120 °C. Το H₂ εισάγεται στο κάτω μέρος της στήλης αντίδρασης σε ένα αντίστροφο ρεύμα υγρής FAL που ρέει προς τα κάτω. Τα προϊόντα αντίδρασης συμπυκνώνονται και η FOL διαχωρίζεται με απόσταξη. Η διαδικασία της αέριας φάσης αναφέρθηκε για πρώτη φορά το 1929 χρησιμοποιώντας χαλκό σε αμίαντο ως καταλύτης, ενώ η χρήση του χαλκού-χρωμίτη κατοχυρώθηκε με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας το 1937 από την Du Pont de Nemours. Αργότερα, η εταιρία Quaker Oats πέτυχε υψηλές αποδόσεις φουρφουρόλης 99% στους 132-177 °C χρησιμοποιώντας

καταλύτη Cu σε $\text{Na}_2\text{O}_x\text{SiO}_2$. Έκτοτε, πολλά άλλα καταλυτικά συστήματα που βασίζονται σε Cu και άλλα μέταλλα (Pd, Pt, Co, Fe, Ni και Zn) έχουν προταθεί για αυτήν τη διαδικασία, σε μια προσπάθεια να ξεπεραστούν οι περιβαλλοντικές επιβαρύνσεις που σχετίζονται με την παρουσία χρωμίου σε καταλύτες χαλκού-χρωμίτη. Τα περισσότερα από τα καταλυτικά συστήματα που είναι ιδιαίτερα ενεργά στην υδρογόνωση αέριας φάσης της FAL σε FOL περιέχουν χαλκό ως ενεργό φάση και φορέα πυριτίου.[10]

2.10.3 Υδρογόνωση Φουρφουράλης σε υγρή φάση

Η υδρογόνωση υγρής φάσης της FAL αναφέρθηκε για πρώτη φορά το 1933 από την εταιρεία Quaker Oats. Χρησιμοποιήθηκε ο καταλύτης Ni/MgO, αλλά η διαδικασία απαιτούσε ακριβή έλεγχο για να αποφευχθεί ο σχηματισμός της THFOL. Ο αναγόμενος χαλκός-χρωμίτης έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως υπό υψηλές πιέσεις H_2 και θερμοκρασίες, με αποδόσεις σε FOL > 90%. Σε βιομηχανικές εργασίες, έχει προταθεί ότι η υδρογόνωση της FAL σε υγρή φάση μπορεί να πραγματοποιηθεί με ανάμιξη χαλκού-χρωμίτη με FAL για σχηματισμό ενός εναιωρήματος, το οποίο τροφοδοτείται συνεχώς σε αυλωτό αντιδραστήρα φυσαλίδων μαζί με H_2 . Ύστερα, αποσυμπιέζεται και η περίσσεια H_2 επανα-εγχέεται στον αντιδραστήρα, όπου η υγρή φάση και οι υγροποιημένοι ατμοί της στήλης διαχωρίζονται για να ληφθεί καθαρή φουρφουρόλη. Το κύριο μειονέκτημα των καταλυτών με βάση το χρώμιο είναι η περιβαλλοντική ρύπανση που σχετίζεται με την τοξικότητά τους, και για αυτόν τον λόγο, γίνονται προσπάθειες για την ανάπτυξη πιο φιλικών προς το περιβάλλον καταλυτών.[10]

Μια πολύ ενδιαφέρουσα εναλλακτική λύση για την υδρογόνωση υγρής φάσης της FAL σε FOL είναι η υδρογόνωση-εστεροποίηση ενός σταδίου της FAL για την παραγωγή φουρφουρυλεστέρων. Αυτοί οι φουρφουρυλεστέρες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως παράγοντες ανάμιξης καυσίμων και διαθέτουν υψηλή ενεργειακή πυκνότητα. Έχει επίσης επιχειρηθεί κάτω από μη συμβατικές συνθήκες, η καταλυτική υδρογόνωση μεταφοράς (transfer hydrogenation) με χρήση υπερκρίσιμου CO_2 και ηλεκτροκαταλυτικής αναγωγής για τη μετατροπή FAL σε FOL. Τέλος, μια άλλη ελκυστική προσέγγιση για τη σύνθεση της FOL είναι η υδατική ηλεκτροκαταλυτική υδρογόνωση της FAL χρησιμοποιώντας ως άνοδο Ni ή ένα κράμα Ni/Fe. [10]

Η υδρογόνωση υγρής φάσης της FAL οδηγεί σε καλύτερα καταλυτικά αποτελέσματα από ό,τι επιτυγχάνεται με τη διαδικασία της αέριας φάσης και το εύρος των καταλυτών που μπορούν να παράγουν αποδόσεις σε FOL κοντά στο 100% είναι μεγαλύτερο, αν και απαιτούνται υψηλές πιέσεις H_2 . [10]

2.10.4 Υδρογόνωση φουρφουράλης καταλυόμενη από σύμπλοκα και νανοσωματίδια ρουθηνίου.

Ο X.Li και οι συνεργάτες του [11], συνέλεξαν στοιχεία για διάφορους καταλύτες, οδηγώντας στο συμπέρασμα πως στην υδρογόνωση αέριας φάσης φουρφουράλης, οι περισσότεροι από τους καταλύτες έδωσαν αποδόσεις άνω του 70%. Όσον αφορά την υδρογόνωση υγρής φάσης αποδείχθηκε καλύτερη, καθώς το μεγαλύτερο εύρος καταλυτών είχε απόδοση άνω του 90%. Για παράδειγμα, στην υδρογόνωση υγρής φάσης FAL με καταλύτη Ru/UiO-66 σε υδατικό μέσο, ανέδειξε υψηλή εκλεκτικότητα σε FOL με ποσοστό μετατροπής 94%. Η αντίδραση αυτή πραγματοποιήθηκε κάτω από ήπια θερμοκρασία 20°C και η πίεση H_2 ήταν 5 bar.

Αναλυτικότερα, οι C.Ramirez-Barría και συνεργάτες [12], έκαναν μελέτες που έλαβαν χώρα κάτω από μια σειρά καταλυτών με βάση το Ru στην υδρογόνωση FAL σε FOL με υδατική φάση υπό πολύ ήπιες συνθήκες. Έτσι, χρησιμοποιήθηκαν οι εξής πρόδρομοι καταλύτες $RuCl_3$, $RuNO(NO_3)_3$ και $Ru_3(CO)_{12}$, αλλά και διάφοροι φορείς, όπως SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , ενεργός άνθρακας και γραφίτης υψηλής επιφάνειας, και δύο συνθετικά υλικά γραφενίου που έγιναν στο εργαστήριο (με και χωρίς προσθήκη αζώτου). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι όλες αυτές οι παράμετροι τροποποιούν σημαντικά την καταλυτική συμπεριφορά του Ru, ενώ συγκεκριμένα οι καταλύτες που παρασκευάζονται χρησιμοποιώντας συνθετικά υλικά με αναχθέν οξειδίο του γραφενίου είναι αυτοί που προκαλούν την υψηλότερη μετατροπή FAL και τη μέγιστη εκλεκτικότητα σε FOL. Επιπλέον, η υψηλότερη απόδοση FOL επιτεύχθηκε με χρήση του $Ru_3(CO)_{12}$. Τέλος, οι ερευνητές καταλήγουν ότι οι καταλυτικές διαφορές μπορούν να αποδοθούν στο μέγεθος σωματιδίων των νανοκρυστάλλων Ru, καθώς και στην αλληλεπίδρασή τους με την επιφάνεια του αναχθέντος οξειδίου του γραφενίου. Επίσης, αναφέρουν πως τα καταλυτικά αποτελέσματα επηρεάζονται από τον τύπο του προδρόμου μετάλλου υποδηλώνοντας ότι η ύπαρξη των νανοσωματιδίων Ru μπορεί να

διαδραματίζει κρίσιμο ρόλο στον έλεγχο των καταλυτικών ενεργειών που λαμβάνονται με αυτούς τους καταλύτες κατά την υδρογόνωση της FAL σε FOL.

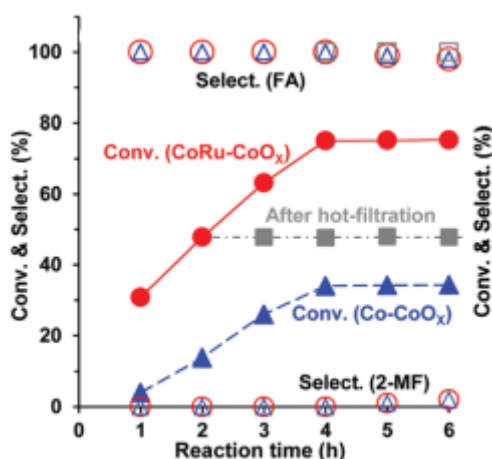
Μια νέα μέθοδος έχει συντεθεί για την επιλεκτική υδρογόνωση της φουρφουράλης σε φουρφουρόλη υπό ήπιες συνθήκες από Bagnato και τους λοιπούς συνεργάτες [13], η οποία διαφοροποιείται από τις συμβατικές μεθόδους, που περιλαμβάνουν υψηλή πίεση και τροφοδοσία H_2 . Έτσι, έχει προταθεί ο σχηματισμός μιας καταλυτικής μεμβράνης σε κατάλληλα προσαρμοσμένο αντιδραστήρα (Catalytic Membrane Reactor -CMR) με βάση το ρουθίνιο, όπου υπερβαίνει τους περιορισμούς μεταφοράς μάζας. Η τεχνική αυτή έχει ως αποτέλεσμα τις χαμηλές απαιτήσεις σε H_2 , την υψηλή καταλυτική δραστηριότητα και εκλεκτικότητα προς φουρφουρόλη. Συγκεκριμένα, η μεμβράνη αυτή τροποποιείται από μια εμπορική μεμβράνη πολυαιθερασουλφόνης (PES), στην οποία προστίθεται ως υλικό επικάλυψης ένα υδρόφιλο μονομερές ακρυλικού οξέος με πολυμερισμό UV όπου στη συνέχεια σταθεροποιούνται τα νανοσωματίδια Ru. Σκοπός αυτής της μελέτης ήταν να υδρογονωθούν εκλεκτικά οι ενώσεις που προέρχονται από βιο-έλαια, μειώνοντας την ποσότητα υδρογόνου που χρησιμοποιείται. Πράγματι, η ελαττωμένη παροχή H_2 μέσω της πορώδους μεμβράνης επέτρεψε στο υδρογόνο να απορροφηθεί απευθείας στην επιφάνεια του καταλύτη Ru και εν μέρει να διαλυτοποιηθεί στην υγρή φάση. Επιπλέον, το PES παρουσίασε μεγάλη αντοχή σε συνθήκες $70^\circ C$. Αξιοσημείωτη παρατήρηση είναι πως η μεταβολή αναλογίας H_2 /φουρφουράλη σε 4:1 οδηγεί σε πλήρη εκλεκτικότητα τετραϋδρο-φουρφουρόλης (THFOL). Αυτό εξηγείται από την πλήρη υδρογόνωση του δακτυλίου λόγω περίσσειας H_2 . Επίσης, η απουσία τετραϋδροφουρφουράλης (THFAL) από το φάσμα των προϊόντων υποδεικνύει ότι μια αύξηση H_2 ευνοεί την περαιτέρω υδρογόνωση της FOL σε THFOL, παρά την υδρογόνωσή της FAL σε THFAL.

Μια ακόμα ενδιαφέρουσα εργασία υδρογόνωσης της φουρφουράλης σε φουρφουρολόλη υπό υδάτινο περιβάλλον των Herbois και συνεργατών [14], ήταν η διερεύνηση της χρήσης κυκλοδεξτρινών (Cyclodextrins - CDs) για τη σύνθεση μεταλλικών NPs του Ru, σταθεροποιημένα με πολυμερή κolloειδή εναιωρήματα. Οι CDs είναι κυκλικοί ολιγοσακχαρίτες, που χάριν τις αμφίφιλες

ιδιότητες τους, καθώς και την ικανότητά τους να σταθεροποιούν τα ιοντικά μέταλλα με ανόργανα μεταλλικά άλατα, αξιοποιήθηκαν ως παράγοντες ελέγχου ανάπτυξης και μεγέθους των μεταλλικών συστάδων. Αυτή η στρατηγική έχει εξεταστεί με τη σύνθεση Ru(0)NPs, έχοντας ως πρόδρομο μέταλλο το $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ και ως προστατευτικό πολυμερές το PVP. Αναλυτικότερα, η συμβολή του PVP επιτρέπει την παροχή μακροπρόθεσμης προστασίας στα NPs με την παραγωγή ενός σταθερού πολυμερούς στρώματος που τυλίγει τις μεταλλικές συστάδες. Ωστόσο, η προστατευτική δράση του PVP μπορεί να επιτευχθεί μόνο εάν ο πολυμερικός παράγοντας προστεθεί σε πολύ μεγάλη περίσσεια, δηλαδή $\text{PVP/Ru} > 8:1$. Συμπερασματικά, τα πιο εντυπωσιακά αποτελέσματα παρουσιάζονται με β και γ -μεθυλιωμένα CDs, τα οποία επιτρέπουν τη σταθεροποίηση καταλυτικά ενεργών NPs σε μοριακό λόγο $\text{PVP/CD} = 8/2$ με στενή κατανομή μεγέθους, ενώ συγχρόνως διατηρούν εξαιρετική σταθερότητα κάτω από τις συνθήκες αντίδρασης.

Η ερευνητική εργασία των Wang και λοιπών συνεργατών[18], εστιάζει στην νέα ανάπτυξη ενός ανακτήσιμου καταλύτη διμεταλλικού νανოსύνθετου $\text{CoRu} - \text{CoO}_x$ με μαγνητικές ιδιότητες για την ποσοτική μετατροπή της FAL σε FOL με παροχή H_2 κάτω από υδάτινες συνθήκες περιβάλλοντος. Αναλυτικότερα, ο καταλύτης $\text{CoRu} - \text{CoO}_x$ εμφανίζει εξαιρετική σταθερότητα υπό βελτιστοποιημένες συνθήκες αντίδρασης κατά τη διάρκεια τριών κύκλων ανακύκλωσης. Είναι γνωστό ότι τα μαγνητικά υλικά συνήθως παρουσιάζουν υψηλή μηχανική και θερμική σταθερότητα, γι αυτό και επιλέχθηκε η χρήση του Co και των οξειδίων του, ενώ παράλληλα αποτελούν οι πλέον προτιμώμενοι μαγνητικοί καταλύτες. Επιπλέον, ο μαγνητισμός και η εγγενής αδιαλυτότητα των νανοσωματιδίων με βάση το Co είναι ιδιαίτερα επιθυμητά για οργανικές αντιδράσεις υγρής φάσεως, γιατί απαιτούν ελάχιστη ενέργεια και χημικές ουσίες για την εύκολη ανάκτηση και διαχωρισμό των καταλυτών σε αντίθεση με τις παραδοσιακές μεθόδους διήθησης ή φυγοκέντρωσης. Οι διμεταλλικές ενεργές θέσεις $\text{Co}(0) - \text{Ru}(0)$, έχοντας ισχυρή αλληλεπίδραση, ενισχύουν την καταλυτική δραστηριότητα και σταθερότητα του $\text{CoRu} - \text{CoO}_x$ και προσφέρουν αποτελεσματική ενεργοποίηση του H_2 . Όπως φαίνεται στην εικόνα 16 από τη μετατροπή της FAL συναρτήσει του χρόνου, παρατηρείται ότι αυξάνεται σχεδόν γραμμικά κατά τις πρώτες 4 ώρες, τόσο για τον καταλύτη $\text{CoRu} - \text{CoO}_x$

όσο και για τον Co-CoO_x, ενώ η εκλεκτικότητα της FOL παραμένει πάντα στο 100%. Ωστόσο, πρέπει να τονιστεί ότι ο διμεταλλικός καταλύτης CoRu-CoO_x εμφανίζει σαφώς υψηλότερο ποσοστό μετατροπής. Ωστόσο, έπειτα από 6 ώρες χρόνου αντίδρασης, δεν προωθείται η μετατροπή της FOL αλλά παράγεται 2-MF (2%). Κατά τη δοκιμή έκπλυσης μετά από θερμή διήθηση παρουσιάζεται αμετάβλητη δραστηριότητα. Αυτό υποδηλώνει τη μηδενική απώλεια δραστικών συστατικών Co ή Ru από τον καταλύτη στο μίγμα της αντίδρασης.



Εικόνα 16: Μετατροπή φουρφουρόλης κατά την πορεία αντίδρασης.[18]

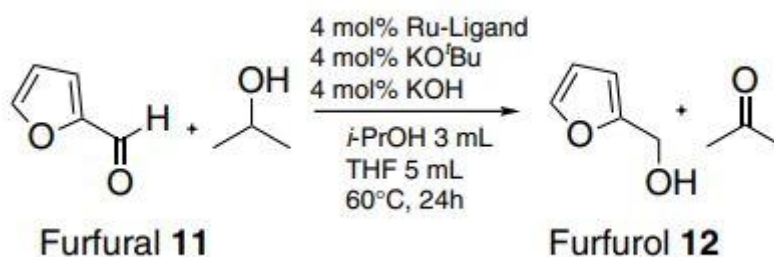
Στη μελέτη του Y.Liu και της ομάδας του [49], ερεύνησαν την υδρογόνωση φουρφουράλης καταλυόμενη από νανοσωματίδια Ru που υποστηρίζονται από νανοσωλήνες άνθρακα Ru/CNT (carbon nanotubes) σε υδατικό περιβάλλον. Η υδρογόνωση της φουρφουράλης με την υψηλότερη μετατροπή επιτυγχάνεται όταν χρησιμοποιείται το νερό ως διαλύτης της αντίδρασης. Υπό συνθήκες αντίδρασης 10 bar H₂, 160°C και 500 rpm λαμβάνονται 99% μετατροπή φουρφουράλης και 91% εκλεκτικότητα κυκλοπεντανόνης μετά από 5 ώρες αντίδρασης. Η επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης στην καταλυτική απόδοση των Ru/CNTs για την επιλεκτική υδρογόνωση της φουρφουράλης φαίνεται ότι έχει μεγάλη σημασία στην εκλεκτικότητα των προϊόντων. Συγκεκριμένα, λόγω υψηλών θερμοκρασιών η φουρφουρόλη μετά από διάνοιξη δακτυλίου παρουσία ύδατος και υδρογόνωσης των ενδιάμεσων προϊόντων, λαμβάνεται κυρίως κυκλοπεντανόνη. Έτσι, στους 160°C, η εκλεκτικότητα της κυκλοπεντανόνης είναι η υψηλότερη σε σύγκριση με εκείνη στους 140 και 150°C. Μελετήθηκε επίσης η επίδραση της ταχύτητας

ανάδευσης στην καταλυτική απόδοση και συμπεραίνεται ότι η αύξηση της ταχύτητας ανάδευσης από 500 σε 800 rpm, οδηγεί στην υδρογόνωση της κυκλοπεντανόνης που προωθείται σε κυκλοπεντανόλη.

Στη μελέτη του Huang και των συνεργατών του [50], παρασκευάζεται ένας ομογενής καταλύτης $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ που χρησιμοποιείται για την καταλυτική υδρογόνωση φουρφουράλης, η οποία δεν πραγματοποιήθηκε σε υδατικό περιβάλλον. Το $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ επιλέγεται λόγω της σημαντικής σταθερότητας και απόδοσής του στην υδρογόνωση αλδεΐδης σε μονοφασικό σύστημα. Αρχικά, τα πειράματα έγιναν χωρίς τον καταλύτη και η φουρφουράλη παρέμεινε σταθερή υπό τις συνθήκες αντίδρασης (3 ώρες στους 70°C και 33 bar H_2), χωρίς το σχηματισμό οποιωνδήποτε προϊόντων. Μετά την καταλυτική υδρογόνωση, η φουρφουράλη μετατράπηκε σε υψηλό ποσοστό προς φουρφουρόλη, χωρίς να ανιχνευθούν άλλα παραπροϊόντα, υποδεικνύοντας την υψηλή εκλεκτικότητα αυτού του ομοιογενούς καταλύτη. Η θερμοκρασία παίζει σημαντικό ρόλο στη μετατροπή της φουρφουράλης, διότι όταν αυξάνεται από 55°C σε 70°C , τότε η μετατροπή κυμαίνεται από 46,2% σε 93,1%. Επίσης, καθώς η πίεση διυδρογόνου αυξάνεται από 13 σε 33 bar, η μετατροπή της φουρφουράλης αυξάνεται από 81,8 % σε 93,6 %. Η ομογενής κατάλυση προσφέρει μεγάλες δυνατότητες για καταλυτική αναβάθμιση του βιο-ελαίου για να αποφευχθεί ή να επιβραδυνθεί η απενεργοποίηση του καταλύτη με εναπόθεση κοκ. Συγκεκριμένα, το βιο-έλαιο περιέχει άφθονα καρβοξυλικά οξέα και κυρίως οξικό οξύ. Επομένως, στην παρούσα εργασία διερευνάται η επίδραση του οξικού οξέος στη μετατροπή της φουρφουράλης, αποκαλύπτοντας πως επιταχύνεται από 60,5% σε 88% υπό παρουσία οξικού οξέος στα πρώτα 30 λεπτά αντίδρασης. Αυτό ίσως οφείλεται στο ότι ο καταλύτης $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ θα μπορούσε να μετατραπεί στο σύμπλοκο $[\text{Ru}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{PPh}_3)_3] \cdot 2\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$. Αυτό το σύμπλοκο οξικού ρουθηνίου έχει επιβεβαιωθεί ότι είναι ένας αποτελεσματικός καταλύτης υδρογόνωσης σε προηγούμενη μελέτη [51] και μπορεί επίσης να έχει υψηλή καταλυτική δραστηριότητα στην υδρογόνωση της φουρφουράλης.

Μια εξαιρετική εργασία που αξίζει να αναφερθεί, παρότι δεν έλαβε χώρα σε υδατικό περιβάλλον, είναι των Z.Strassberger και των λοιπών συνεργατών [15], όπου παρουσιάζουν μια απλή διαδρομή με χαμηλό κόστος σύνθεσης

που βασίζεται σε μια αποκαλούμενη αντίδραση πολλαπλών συστατικών (multicomponent reaction - MCR). Η σύνθεση αυτή αφορά έναν αριθμό νέων υποκαταστατών N-ετεροκυκλικού καρβενίου (N-heterocyclic carbene NHC) και συντέθηκαν χρησιμοποιώντας μια αλδεΐδη ή κετόνη, μια πρωτοταγής αμίνη και ένα α-όξινο ισοκυανίδιο, δίνοντας τις αντίστοιχες 2H-2-ιμιδαζολίνες. Ύστερα αλκυλιώθηκαν εύκολα με ένα αλκυλαλογονίδιο στη θέση N-3, αποδίδοντας ως τελικό πρόδρομο σύστημα το NHC, το οποίο έπειτα συμπλοκοποιήθηκε *in situ* με το Ru. Από την ένωση αυτή, προέκυψε ότι είναι ενεργοί και εκλεκτικοί καταλύτες, κατάλληλοι για την υδρογόνωση της μεταφοράς της φουρφουράλης σε φουρφουρόλη, χρησιμοποιώντας ισοπροπανόλη ως πηγή υδρογόνου και ως διαλύτη THF (εικόνα 17). Είναι σημαντικό ότι το καρβενιο παραμένει συμπλοκοποιημένο στο κέντρο του ρουθηνίου καθ' όλη τη διάρκεια της αντίδρασης.

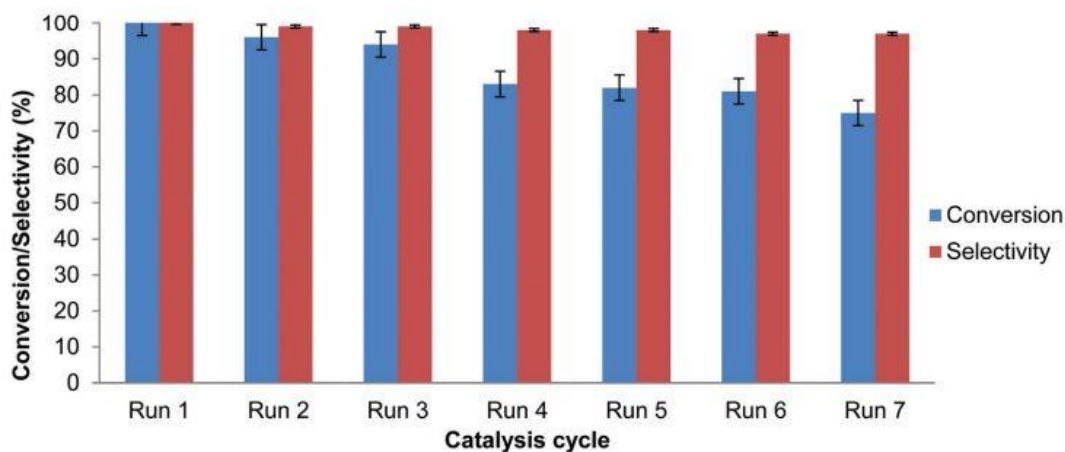


Εικόνα 17: Μετατροπή FAL σε FOL με Ru-NHC.[15]

2.10.4.1 Υδρογόνωση φουρφουράλης καταλυόμενη από σύμπλοκα και νανοσωματίδια ρουθηνίου χωρίς διαλυτικό μέσο.

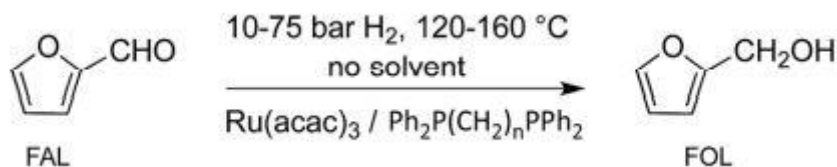
Αξίζει να αναφερθούν δυο ερευνητικές εργασίες, κατά τις οποίες δεν έχει χρησιμοποιηθεί κανένα διαλυτικό μέσο. Η μία εργασία, σύμφωνα με τον Oklu και τους συνεργάτες του [16], παρουσιάζει νέα σύμπλοκα πυριδυλο-ιμίνης Ιριδίου(III) και Ρουθηνίου(II) που μπορούν να χρησιμοποιηθούν επιτυχώς ως πρόδρομοι καταλύτες στην υδρογόνωση μεταφοράς της φουρφουράλης προς φουρφουρόλη παρουσία μυρμηκικού οξέος, σε σύντομο χρονικό διάστημα. Ωστόσο, τα σύμπλοκα του ιριδίου απέδωσαν ελαφρώς καλύτερα ως προς την εκλεκτικότητα στη FOL. Επιπλέον, η αποτελεσματικότητα των συμπλόκων διακρίνεται από τις υψηλές τιμές TON=2961 και TOF=1481h⁻¹. Μετά από 7 κύκλους ανακύκλωσης σύμπλοκα ιριδίου πυριδυλο-ιμίνης παρουσιάζουν μια

μικρή πτώση στη δραστικότητα χωρίς μείωση της εκλεκτικότητας σε FOL στην υδρογόνωση μεταφοράς της FAL παρουσία μυρμηκικού οξέος στους 140°C και διάρκεια αντίδρασης 2h (εικόνα 18).



Εικόνα 18: Μετατροπή/Εκλεκτικότητα% ανά επτά καταλυτικούς κύκλους.[16]

Η δεύτερη εργασία που αξίζει να παρουσιαστεί είναι των Τυκάς και λοιπών συνεργατών [17], στην οποία έχουν συντεθεί ομογενή καταλυτικά συστήματα βασισμένα στο Ru και τροποποιημένα με διφωσφίνες για τη μετατροπή της φουρφουράλης σε φουρφουρόλη. Υπό βελτιστοποιημένες συνθήκες, επιτεύχθηκε η πλήρης μετατροπή της FAL σε FOL, απουσία πρόσθετου διαλύτη και χωρίς σχηματισμό παραπροϊόντος. Συγκεκριμένα, με τη χρήση καταλύτη $\text{Ru}/\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2$ λήφθηκαν τα εξής εντυπωσιακά αποτελέσματα $\text{TOF}=6273\text{h}^{-1}$ και παρατηρήθηκε 100% οικονομία ατόμων, ενώ ο καταλύτης ήταν ανακυκλώσιμος για δώδεκα συνεχόμενους κύκλους χωρίς να επηρεάζεται η καταλυτική του απόδοση (εικόνα 19).



Εικόνα 19: Μετατροπή FAL σε FOL, n=2-6. [17]

Είναι γνωστό ότι ο δεσμός C=O μπορεί να αναχθεί επιλεκτικά με παρουσία καταλυτών ρουθηνίου τροποποιημένους με σουλφονιωμένη φωσφίνη, είτε υπό υδατικές συνθήκες είτε χωρίς διαλύτη. Είναι εμφανές ότι η επιλεκτική

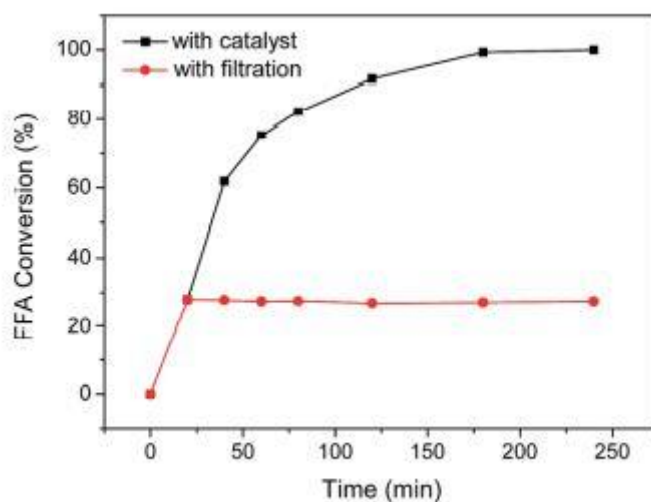
μετατροπή FAL σε FOL υγρής φάσης χωρίς διαλύτη, μπορεί να οδηγήσει σ'έναν πράσινο τρόπο παραγωγής FOL με βάση τη βιομάζα.[17]

2.10.5 Υδρογόνωση φουρφουράλης καταλυόμενη από σύμπλοκα και νανοσωματίδια λευκοχρύσου.

Διάφορες έρευνες αναφέρουν πως η υδρογόνωση FAL προς FOL είναι ιδιαίτερα υποσχόμενη με καταλυτικά συστήματα λευκόχρυσου κάτω από υδατικές συνθήκες. Μια μελέτη που αξίζει να σημειωθεί είναι των Liu και λοιπών συνεργατών [19], όπου περιγράφεται ο σχεδιασμός νέων καταλυτών από νανοσωματίδια Pt σταθεροποιημένα σε πορώδη υλικά άνθρακα προερχόμενα από βλαστούς μπαμπού, τα οποία είναι περαιτέρω εμπλουτισμένα με ετεροάτομα που η φρύξη (calcination) έγινε στους 500 °C (Pt/NC-BS-500) και στους 800 °C (Pt/NC-BS-800). Οι σύνθετοι αυτοί καταλύτες σχεδιάστηκαν προκειμένου να παρουσιάζουν εξαιρετική δραστηριότητα για ελεγχόμενη υδρογόνωση της φουρφουράλης σε υδατικά μέσα. Πράγματι, είναι προικισμένοι με μεγάλες επιφανειακές ιδιότητες, υψηλή περιεκτικότητα αζώτου και οξυγόνου, υψηλή διασπορά νανοσωματιδίων Pt, στο νερό και σταθερότητα κατά την αντίδραση. Η εκλεκτικότητα του προϊόντος ρυθμίστηκε εύκολα με έλεγχο της θερμοκρασίας και πίεσης H₂. Συγκεκριμένα, υπό ήπιες συνθήκες (100°C, 10 bar H₂), ελήφθη FOL με πλήρη μετατροπή της FAL και εντυπωσιακή εκλεκτικότητα FOL > 99% παρουσία καταλυτικού συστήματος Pt/NC-BS-500. Ωστόσο, σε μια υψηλότερη θερμοκρασία αντίδρασης, ευνοείται η διάνοιξη δακτυλίου με H₂O της FOL με τον καταλύτη Pt/NC-BS-800, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την υψηλή απόδοση κυκλοπεντανόνης (CPON) > 76% στους 150°C και 30 bar H₂. [19]

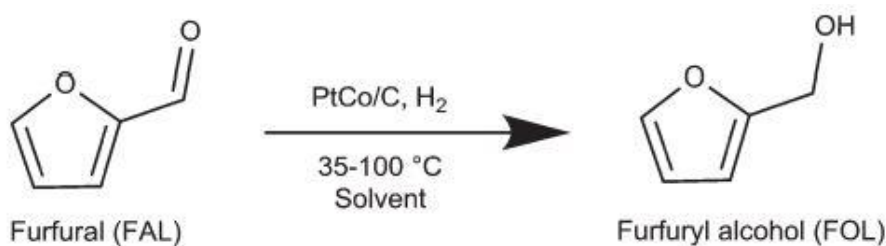
Στην εικόνα 20, αναπαριστάται η διεξαγωγή ενός παράλληλου πειράματος για να ελεγχθεί η ανθεκτικότητα του καταλύτη, στην οποία φαίνεται η δραστηριότητα για την υδρογόνωση της FAL με τον καταλύτη Pt/NC-BS-500 ως συνάρτηση του χρόνου αντίδρασης. Η μετατροπή βρέθηκε να αυξάνεται όταν ο χρόνος αντίδρασης παρατείνεται και τελικά φτάνει το 100% μετά από 240 λεπτά. Ωστόσο, όταν ο καταλύτης απομακρύνθηκε από το σύστημα με διήθηση στα 30 λεπτά και η μετατροπή FAL παρέμεινε αμετάβλητη καθώς προχωρούσε ο χρόνος αντίδρασης. Αυτό υποδεικνύει ότι η αντίδραση υδρογόνωσης σταμάτησε μετά την απομάκρυνση του καταλύτη. Επίσης, τα

αποτελέσματα της ανάλυσης ICP έδειξαν ότι δεν ανιχνεύθηκαν νανοσωματίδια Pt στο διάλυμα μετά το πέρας της αντίδρασης. Συνολικά, αυτά τα στοιχεία αποδεικνύουν ότι ο καταλύτης Pt/NC-BS-500 είναι σταθερός και κατάλληλα ισχυρός για υδρογόνωση της FAL στο νερό.



Εικόνα 20: Μετατροπή FAL: με Pt/NC-BS-500 και με διήθηση (όπου FFA=FAL)[19]

Στην εργασία του Dohade και Dhere [20], αξιοποιήθηκαν διμεταλλικοί καταλύτες PtCo/C με μεταβαλλόμενες συγκεντρώσεις μετάλλων για να επιτευχθεί όσο γίνεται καλύτερη απόδοση της FOL. Πράγματι, κατάφεραν ποσοτικές αποδόσεις σε FOL υπό ήπιες συνθήκες στους 35°C και 10 bar πίεση H₂ σε 5h στο υδατικό περιβάλλον, όπως αναπαριστάται στην εικόνα 21.



Εικόνα 21: Μετατροπή της FAL σε FOL.[20]

Όταν το υπόστρωμα FAL είναι συμπυκνωμένο στο επίπεδο 40% κ.β. που έχει βιομηχανικό ενδιαφέρον στους 50°C και υπό πίεση H₂ 10 bar, τότε η αντίδραση προσδίνει απόδοση φουρφουρόλης 86%. Επίσης, εντοπίστηκε υψηλή ικανότητα ανακύκλωσης του καταλύτη με τουλάχιστον τέσσερις κύκλους, έχοντας μόνο ελάχιστη απώλεια δραστηριότητας λόγω έκπλυσης του

Co μετάλλου, καθώς και οξειδωσης των Pt και Co. Έπειτα από μελέτη με ποικίλες φυσικοχημικές τεχνικές (XPS, ICP, TPR, XRD, TEM,) αποκαλύφθηκε η πλούσια παρουσία σε ηλεκτρόνια στον Pt και πρέπει να τονιστεί πως ο Pt γίνεται πιο πλούσιος σε ηλεκτρόνια όταν βρίσκεται σε διμεταλλικό καταλύτη, παρά όταν είναι σε μονομεταλλικό. Το Co βρίσκεται ως μείγμα οξειδίων CoO Co₅O₄ δηλαδή ως CO(II) και CO(III) όπου με προσρόφηση του οξυγόνου πολώνει την καρβονυλομάδα της FAL ενώ το πλούσιο σε ηλεκτρόνια Pt(0) διευκολύνει την ετερολυτική διάσπαση του H₂ σε H⁺ και H⁻ και προωθεί την υδρογόνωση της C=O ομάδας της FAL. [20]

Ο ρόλος του άνθρακα στο καταλυτικό σύστημα είναι ιδιαίτερα σημαντικός ως φορέας, διότι βοηθά στην επίτευξη της υψηλότερης δραστηριότητας, καθώς αποτρέπεται η δηλητηρίαση του καταλύτη από το νερό εξαιτίας της υδρόφοβης φύσης του. Ένας ακόμη κρίσιμος παράγοντας που επηρέασε την δραστηριότητα της αντίδρασης ήταν η επιλογή του διαλύτη. Όπως διακρίνεται στον πίνακα 1, ο πιο κατάλληλος διαλύτης ήταν το νερό.

Πίνακας 1: Χρήση διαλυτών κατά τη μετατροπή της FAL.[20]

Entry no.	Solvent	FAL conversion (%)	FOL yield (%)
1	Methanol	60	33
2	Ethanol	48	40
3	1-Propanol	18	16
4	2-Propanol	17	15
5	1-Butanol	17	13
6	2-Butanol	17	11
7	Toluene	7	6
8	Water	95	95

Συνθήκες αντίδρασης: FAL 0.35 g, Pt(3)Co(3)/C 0.078g, διαλύτης 35ml, 50°C, 1 ώρα, 10 bar H₂ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, 900 rpm. [20]

2.10.6 Υδρογόνωση φουρφουράλης καταλυόμενη από σύμπλοκα και νανοσωματίδια Νικελίου.

Μια αξιολογη εργασία των Herrera και συνεργατών [21], εστιάζει στη σύνθεση καταλυτών Ni/CNT που συμβάλλουν στην υδρογόνωση της φουρφουράλης. Πιο αναλυτικά, οι καταλύτες Ni που υποστηρίζονται από νανοσωλήνες άνθρακα (Carbon Nanotubes CNT) διερευνήθηκαν για την υδρογόνωση της φουρφουράλης στους 200°C και πίεση H₂ 20 bar. Διαπιστώθηκε ότι η αύξηση

των επιφανειακών ομάδων οξυγόνου (surface oxygen groups SOG), μειώνει τον υδρόφοβο χαρακτήρα των CNTs και επιτρέπει το σχηματισμό αμφιφιλικών σωματιδίων. Έτσι, με τη σειρά τους τα αμφίφιλα σωματίδια 10% Ni/CNTox διασκορπίστηκαν ομογενώς στη μεσεπιφάνεια ύδατος-δωδεκανίου των σταγονιδίων γαλακτώματος τύπου Pickering, ενισχύοντας έτσι την καταλυτική δραστηριότητα στη μετατροπή της φουρφουράλης.

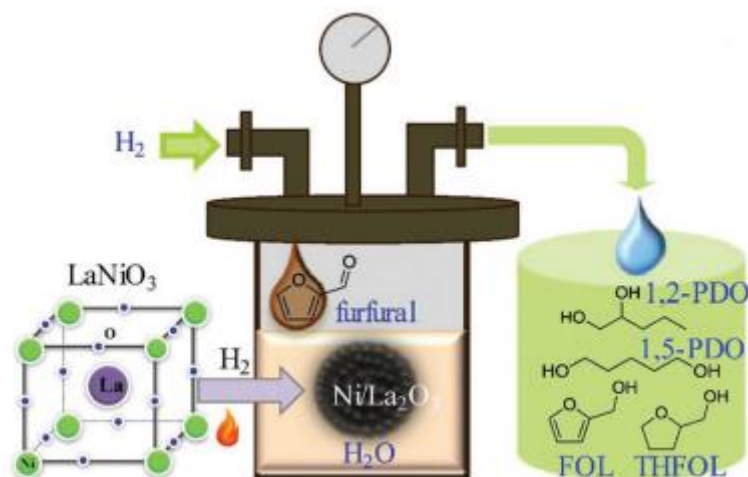
Προκειμένου να εκτιμηθεί σωστά η διασπορά μετάλλου των νανοσωματιδίων Ni, πραγματοποιήθηκε χημική απορρόφηση CO (πίνακας 2). Όταν τα νανοσωματίδια Ni ακινητοποιήθηκαν με CNTox, εντοπίστηκε σημαντική μείωση της πρόσληψης CO. Μπορεί να παρατηρηθεί ότι σε σύγκριση με τον καταλύτη 10%Ni/CNT, η ατομική αναλογία CO/Ni μειώθηκε κατά 2,4 φορές για τον 10%Ni/CNTox. Αυτά τα αποτελέσματα υποδηλώνουν ότι μετά την επεξεργασία με νιτρικό οξύ υπάρχει μείωση της διασποράς των νανοσωματιδίων Ni, η οποία σχετίζεται με την αδύναμη ικανότητα οξύτητας που εμφανίζεται λόγω των SOG στους νανωσώληνες CNTox.

Πίνακας 2: Διασπορά μετάλλων καταλυτών Ni.[21]

Catalysts	CO uptake (cm ³ g ⁻¹)	CO/Ni	Particle size (nm)
10%Ni/CNT	5.73	0.225	4.5
10%Ni/CNTox	2.44	0.096	10.6

Μια εξίσου ενδιαφέρουσα εργασία, που έχει ως μεταλλικό κέντρο το νικέλιο, είναι των Chen και λοιπών συνεργατών [22] και πρόκειται για τη σύνθεση ενός ακινητοποιημένου καταλύτη νικελίου (Ni-LN650) από την αναγωγή του προδρόμου LaNiO₃ (ενός οξειδίου τύπου perovskite) στους 650°C. Ο παραγόμενος καταλύτης παρέχει εντυπωσιακή δραστηριότητα στην υδρογόνωση της φουρφουράλης, χρησιμοποιώντας νερό ως διαλυτικό μέσο αντίδρασης, η οποία μετατρέπεται πλήρως σε τετραϋδροφουρφουρόλη με την υψηλότερη παραγωγικότητα να παρατηρείται στους 120°C και πίεση 10 bar H₂ εντός 5 ωρών από την αντίδραση. Ο καταλύτης Ni-LN650 επιδεικνύει επίσης καλή σταθερότητα και δυνατότητα ανακύκλωσης, που απορρέει από την ιδιαιτερότητα της αυτο-αναγέννησης του προδρόμου οξειδίου τύπου perovskite. Για λόγους σύγκρισης, μια σειρά καταλυτών Ni συντέθηκαν επίσης

χρησιμοποιώντας παρόμοιες πειραματικές διαδικασίες αλλά σε διαφορετικές θερμοκρασίες (450 °C, 550 °C, 750 °C και 850 °C) στις 4 ώρες και έτσι σημειώθηκαν ως Ni-LN450, Ni-LN550, Ni-LN750 και Ni-LN850, αντίστοιχα.

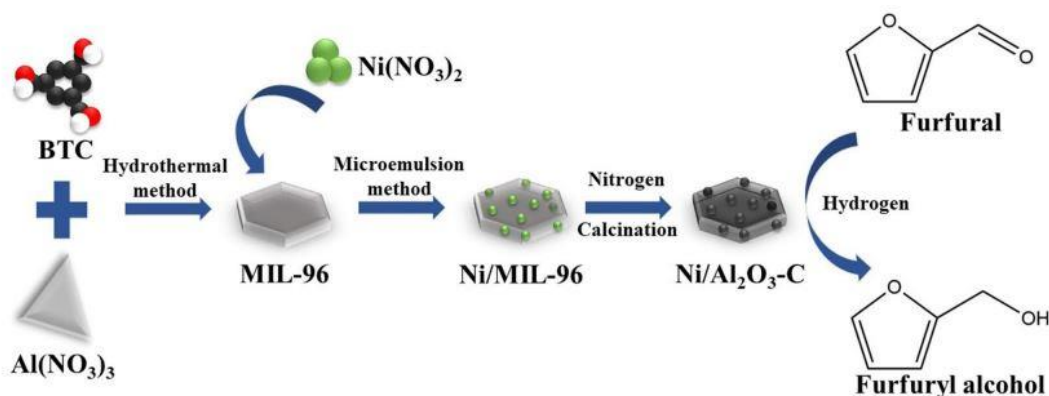


Εικόνα 22: Σχεδιάγραμμα υδρογόνωσης με καταλύτη Ni-LN650.[22]

Πρέπει να σημειωθεί πως η αρχική ύλη, η φουρφουράλη, μετατρέπεται αρχικά σε FOL κάτω από χαμηλή θερμοκρασία (120 °C) ή σε σύντομο χρόνο αντίδρασης, ενώ ως ενδιάμεσο προϊόν της FOL μπορεί να μετατραπεί περαιτέρω σε THFOL στους 120 °C σε μεγαλύτερους χρόνους αντίδρασης. Έτσι, γίνεται κατανοητό πως η κατανομή του προϊόντος σχετίζεται σε μεγάλο βαθμό με τη θερμοκρασία αντίδρασης. Για παράδειγμα, μια ορισμένη ποσότητα 1,2-PDO και 1,5-PDO θα μπορούσε να δημιουργηθεί λόγω διάνοιξης δακτυλίου της THFOL με συμμετοχή του υδατικού διαλύτη παρουσία H_2 σε ιδιαίτερα αυξημένη θερμοκρασία της τάξεως των 150 °C.[22]

Στην μελέτη των Hu και συνεργατών [23], η εκλεκτική υδρογόνωση της φουρφουράλης σε φουρφουρόλη πραγματοποιήθηκε με καταλυτικά νανοσωματίδια νικελίου σε φορέα Al_2O_3-C . Το πρόδρομο σύστημα Ni επεξεργάστηκε σε μεταλλο-οργανικές κατασκευές ανοικτής δομής και έπειτα συντέθηκε με αντίστροφη μέθοδο μικρο-γαλακτώματος/ micro-emulsion method (δηλαδή νερό σε έλαιο) και τέλος οι καταλύτες Ni/ Al_2O_3-C λήφθηκαν με φρύξη (calcination) σε θερμοκρασίες 400-600 °C υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Αξίζει να σημειωθεί πως οι μεταλλο-οργανικές κατασκευές ανοικτής δομής (Metal-organic frameworks MOF) είναι ένα είδος πολυμερούς συντονισμού

που έχει αναπτυχθεί ταχέα τα τελευταία δέκα χρόνια. Πρόσφατα, νανοϋβρίδια μετάλλου/οξειδίου μετάλλου-άνθρακα, που προέρχονται από MOF, μελετώνται ευρέως και εφαρμόζονται κυρίως στην κατάλυση. Το αντίστροφο μικρογαλάκτωμα, σχηματίζεται όταν υπάρχουν μικροσταγονίδια με τη μορφή διογκωμένων μικκυλίων νερού διασκορπισμένων σε λάδι. Η μέθοδος σύνθεσης και υδρογόνωσης στο τελικό προϊόν αναπαρίσταται στην εικόνα 23.



Εικόνα 23: Γραφική αναπαράσταση σύνθεσης του καταλύτη Ni/Al₂O₃-C.

Το Al₂O₃ είναι ένα αποτελεσματικό συστατικό για τη βελτίωση της θερμικής σταθερότητας του καταλύτη και για την ομοιόμορφη διασπορά των νανοσωματιδίων μετάλλου. Η διατήρηση της πορώδους εξαγωνικής δομής του καταλυτικού συστήματος είναι επίσης εγγύηση υψηλής εκλεκτικότητας και μετατροπής. Πράγματι, ο καταλύτης Ni/Al₂O₃-C σε θερμοκρασία φρύξης 500 °C παρουσίασε εξαιρετική απόδοση με μετατροπή FAL 98,7% και εκλεκτικότητα FOL 93,2%, THFAL 1,2% και 2-κυκλο-πεντενόνη 4,3% υπό συνθήκες θερμοκρασίας 160 °C και πίεσης 40 bar H₂ εντός 6 ωρών.

2.10.7 Υδρογόνωση φουρφουράλης καταλυόμενη από σύμπλοκα και νανοσωματίδια Παλλαδίου.

Στην εργασία των Zhao και συνεργατών,[56] αποκαλύπτεται ο σημαντικός ρόλος του υδατικού διαλύτη στην υδρογόνωση της φουρφουράλης καταλυόμενη από Pd/ α-Al₂O₃. Έγιναν πειράματα με δύο ειδών διαλυτών, το κυκλοεξάνιο και το νερό. Όταν η αντίδραση διεξήχθη σε νερό, η μετατροπή της φουρφουράλης ήταν διπλάσια από αυτή του κυκλοεξανίου. Επιπλέον, παρατηρήθηκε μια μεγάλη διαφορά στην εκλεκτικότητα. Δηλαδή, το κυκλοεξάνιο είχε ως κυρίαρχο προϊόν την THFAL, ενώ στο νερό ήταν η FOL.

Επίσης, υπάρχει αυξημένη παραγωγή στο νερό του πλήρως υδρογονωμένου προϊόντος, THFOL, το οποίο παράγεται κυρίως από FOL. Άρα, παρατηρήθηκε ότι ο υδατικός διαλύτης έχει πολλαπλά διακριτά αποτελέσματα που μπορεί να επηρεάσουν σε μεγάλο βαθμό την καταλυτική αντίδραση, καθώς και ξεχωριστή εκλεκτικότητα προς υδρογόνωση των συζευγμένων διπλών δεσμών C=O και C=C.

Θεωρητικές μελέτες έδειξαν ότι η παρουσία του ύδατος μειώνει περισσότερο από 50 kJ/mol τον ενεργειακό φραγμό της μεταβατικής κατάστασης των ενδιάμεσων συστημάτων σε σχέση με την απουσία του H₂O και το νερό συμμετέχει στην ετερολυτική διάσπαση του H₂ και στη μεταφορά του H⁺ κυρίως διαμέσου της υδατικής φάσης ή διαμέσου του προσροφημένου H₂O επί της επιφάνειας του Pd για την υδρογόνωση του ατόμου του O της καρβονυλομάδας της προσροφημένης FAL με το καθοριστικό στάδιο, όμως να είναι η υδρογόνωση του ατόμου του C της C=O ομάδας του υποστρώματος της FAL.

Ο Mironenko και οι συνεργάτες του, [57] εξέτασαν καταλύτες που περιείχαν 0.5, 1 και 2% κατά βάρος Pd σε φορείς διαφορετικής φύσης (CNGs, CNTs, γ-Al₂O₃, mixed MgAl oxide) στην υδρογόνωση υδατικής φάσης της FAL σε θερμοκρασία 150 °C και πίεση 30 bar με χρόνο αντίδρασης 1 ώρα. Υπό πολύ ήπιες συνθήκες αντίδρασης, το νερό δεν συμμετέχει σε καταλυτικές μετατροπές και παράγονται μόνο η FOL, η THFOL και η THFAL κατά τη διάρκεια της υδρογόνωσης FAL. Παρουσία των συστημάτων Pd/CNGs και Pd/CNTs, επιτυγχάνεται σχεδόν πλήρης μετατροπή της FAL. Αποδείχθηκε επίσης ότι η υδρογόνωση υδατικής φάσης της FAL με Pd/CNGs έδινε κυρίως 4-οξοπεντανάλη με εκλεκτικότητα 63% και με Pd/CNTs κυρίως κυκλοπεντανόνη με εκλεκτικότητα έως 57% λόγω πρωτονίωσης της FOL και διάνοιξης του φουρανικού δακτυλίου με τη βοήθεια του νερού.

Οι καταλύτες παλλαδίου σε φορείς οξειδίων (γ-Al₂O₃, MgAlO_x) είναι πολύ λιγότερο δραστήριοι στην υδρογόνωση της FAL σε υδατική φάση συγκριτικά με τους καταλύτες σε φορείς άνθρακα Pd/CNGs και Pd/CNTs, διότι δεν παρουσιάζουν πλήρη μετατροπή του FAL (η μετατροπή φτάνει έως και 55% για τους περισσότερους καταλύτες 2% Pd/ γ-Al₂O₃). Παρουσία καταλυτών

Pd/MgAlO_x, ανεξάρτητα από τις συνθήκες για την παρασκευή τους, δεν υπάρχουν αντιδράσεις που να συμμετέχει το νερό και τα κύρια προϊόντα είναι FOL και THFOL. Οι διαφορές στην απόδοση των καταλυτών παλλαδίου προκαλούνται από την επίδραση της φύσης στήριξης κατά τον σχηματισμό και τη διασπορά των NPs του Pd, καθώς και από τις διακρίσεις στη δομή και τις όξινες ιδιότητες των φορέων.

Η μελέτη του Kosydar και της ομάδας του, [58] αφορά υδρογόνωση FAL υπό ήπιες συνθήκες αντίδρασης (2- προπανόλη, 35 °C, 6 bar H₂) με δύο σειρές καταλυτών Pd σε μεσοπορώδεις φορείς άνθρακα, χρησιμοποιώντας διάφορες ποσότητες επιφανειακών οξειδωμένων ανθράκων. Τα αντίγραφα των μεσοπορώδων φορέων άνθρακα συντέθηκαν μέσω μιας πρότυπης προσέγγισης χρησιμοποιώντας τα ζεύγη SBA-15-φουρφουρόλη και SiO₂-σακχαρόζη και οξειδώθηκαν με νιτρικό οξύ ή H₂O₂, αντίστοιχα. Η παρουσία των αρχικών καταλυτών με φορείς άνθρακα παρουσιάζει δραστηριότητα με το ποσοστό μετατροπής FAL να είναι υψηλό. Εκτός από τη FOL και τη THFOL ως βασικά προϊόντα, σχηματίστηκαν και παραπροϊόντα σε χαμηλή περιεκτικότητα. Ωστόσο, οι καταλύτες του Pd σε οξειδωμένους φορείς άνθρακα ήταν λιγότερο δραστικοί, αλλά πιο εκλεκτικοί στην υδρογόνωση του δακτυλίου φουρανίου με σχεδόν πλήρη παρεμπόδιση του σχηματισμού παραπροϊόντων. Όσο αυξάνεται η αναλογία O/Pd οδηγεί σε μειωμένη δραστηριότητα. Επίσης, με την αυξανόμενη περιεκτικότητα σε καρβονυλομάδες, η συνολική μετατροπή της φουρφουράλης αναστέλλεται όλο και περισσότερο.

Στην έρευνα των Lee και των συνεργατών του, [59] συγκρίνονται οι καταλυτικές ιδιότητες με τη χρήση διαφορετικών φορέων άνθρακα κατά την υδρογόνωση FAL καταλυόμενη με Pd. Διάφοροι μεσοπορώδεις φορείς ανθράκων (ordered mesoporous carbons -OMCs), συμπεριλαμβανομένων των CMK-3, CMK-5, CMK-8 και MSU-F-C, χρησιμοποιούνται για την ακινητοποίηση καταλυτών Pd. Η μετατροπή της FAL ενισχύεται σημαντικά με τη χρήση OMCs με Pd, αλλά ο καταλύτης του Pd στον φορέα CMK-5 που έχει τη μεγαλύτερη επιφάνεια παρουσίασε την υψηλότερη μετατροπή. Η εκλεκτικότητα του προϊόντος στην υδρογόνωση FAL έναντι διαφόρων καταλυτών Pd/C επηρεάζεται κυρίως από τον τύπο του διαλύτη και όχι από

φορείς άνθρακα. Συγκεκριμένα, οι καταλύτες Pd/C δείχνουν παρόμοιες εκλεκτικότητες προϊόντων με διαλύτη 2-προπανόλη, ωστόσο παρατηρείται υψηλή εκλεκτικότητα προς κυκλοπεντανόνη όταν χρησιμοποιείται το νερό ως διαλύτης.

Στην εργασία των O'Driscoll et al. [60] διερευνήθηκε η αντικατάσταση τοξικών καταλυτών που περιέχουν χρώμιο για την εκλεκτική υδρογόνωση της φουρφουράλης σε φουρφουρόλη. Η αρχική εστίαση ήταν στη σύνθεση μονομεταλλικών καταλυτών με υγρό εμπότισμό και επικεντρώθηκε στη χρήση μετάλλων όπως ο λευκόχρυσος, το παλλάδιο, ο χαλκός και το νικέλιο. Τα καλύτερα αποτελέσματα αφορούσαν τον λευκόχρυσο και η προσθήκη ενός δεύτερου μετάλλου αύξησε τη μετατροπή της FAL σύμφωνα με την εξής σειρά δραστηριότητας: Sn>Mo>Mn>Ba>Fe>Ni. Χρησιμοποιώντας το καταλυτικό σύστημα Pt-Sn/SiO₂ η μετατροπή της FAL ήταν 47% με σχεδόν ποσοτική εκλεκτικότητα σε FOL στους 100 °C και 20 H₂ σε διαλύτη τολουολίου.

2.11 Χρήσεις της Φουρφουρόλης

Η φουρφουρόλη (2-φουρανμεθανόλη, FOL) είναι η πιο σημαντική χημική ουσία, όπως έχει προαναφερθεί, που η σύνθεσης της πραγματοποιείται μέσω της καταλυτικής υδρογόνωσης της FAL σε αέρια ή υγρή φάση, με ευρύ φάσμα εφαρμογών στη χημική βιομηχανία. Η παραγωγή της FOL αποτελεί περίπου το 65% από τη συνολική παραγωγή της FAL.[46]

Η FOL παράγει μια σειρά υψηλής ποιότητας εκλεκτών χημικών ουσιών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ευρέως σε βιομηχανίες φαρμακευτικής και πολυμερών. Συγκεκριμένα, αξιοποιείται κυρίως για την παραγωγή ρητινών ως υψηλής ποιότητας πυρήνων και για την κατασκευή καλουπιών άμμου στη χύτευση μετάλλων και άλλων υλικών σε βιομηχανία χυτηρίου. Επίσης, χρησιμοποιείται ως πολύ καλός διαλύτης για φαινολικές ρητίνες σε βιομηχανία πυρίμαχων, ως μειωτής ιξώδους για εποξικές ρητίνες, στην κατασκευή αφρών πολυουρεθάνης και πολυεστέρων. Επιπλέον, η FOL χρησιμοποιείται ως χημικό δομικό στοιχείο για τη σύνθεση της τετραϋδροφουρφουρόλης (THFOL), σε φαρμακευτικά προϊόντα και στην παρασκευή αρωμάτων. Άλλες χρήσιμες χημικές ουσίες που μπορούν να ληφθούν από τη FOL και να οδηγήσουν σε περαιτέρω προϊόντα, περιλαμβάνουν τον αιθυλικό

φουρφουρλαιθέρα (ethyl furfurylether EFE), το λεβουλινικό οξύ (levulinic acid LA), τη γ-βαλερολακτόνη (γ-valerolactone GVL) κ.α.[10,11]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Αντιδραστήρια

Κατά την διεκπεραίωση της εργασίας αυτής χρησιμοποιήθηκαν διάφορα αντιδραστήρια, τα οποία παρατίθενται αναλυτικά παρακάτω, όπως το αρχικό υπόστρωμα, τα πρόδρομα καταλυτικά συστήματα, οι σταθεροποιητές, οι διαλύτες, αέρια και λοιπές ουσίες.

- Υπόστρωμα: φουρφουράλη (98% καθαρότητα, Merck).
- Πρόδρομα καταλυτικά συστήματα: $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar), $\text{RuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (56% Ru, Alfa Aesar), $\text{Ru}(\text{acac})_3$ (Alfa Aesar), $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ (31,3% Ru, Alfa Aesar), $\text{Ru}(\text{NO})(\text{oAc})_3$ (99,99%, Alfa Aesar), $[\text{Ru}(\text{NO})]_2(\text{SO}_4)_3$ (36,62% Ru, Alfa Aesar).
- Σταθεροποιητές: PEG Mw=200 (Alfa Aesar), PEG Mw=400 (Alfa Aesar), PEG Mw=1000 (Serva), PEG Mw=2000 (Alfa Aesar), PEG Mw=4000 (Serva), PEG Mw=8000 (Alfa Aesar), PEG Mw=20000 (Alfa Aesar), PPG Mw=1000 (Alfa Aesar), PPG Mw=4000 (Alfa Aesar), PVP Mw=8000 (Alfa Aesar), PVP Mw=58000 (Alfa Aesar), PVP Mw=1300000 (Alfa Aesar), PAA Mw=1800 (Aldrich), PAA Mw=100000 (35 wt% in H₂O, Aldrich), PAA Mw=240000 (25 wt% soln in water, Alfa Aesar), PAA Mw=1250000 (Aldrich), PAAS Mw=2100 (Aldrich), PAAS Mw=5100 (Aldrich), PEI Mw=2000 (50 wt% soln in water, Aldrich), PEI Mw=25000 (Alfa Aesar), PEI Mw=750000 (50% in H₂O, Aldrich), PEI Mw=800000 (50% in H₂O, Fluka), PEIB Mw=600 (99%, Alfa Aesar), PEIB Mw=1200 (99%, Alfa Aesar), PEIB Mw=1800 (99%, Alfa Aesar), PEIB Mw=10000 (99%, Alfa Aesar), PEIB Mw=25000 (Aldrich), PEIB Mw=70000 (30% w/v aq soln, Alfa Aesar), PVA Mw=21000 (Alfa Aesar), PVA Mw=92500 (Alfa Aesar), PLA Mw=60000 (Aldrich), P4VP Mw=60000 (Aldrich), P4VP Mw=160000 (Aldrich), P2VP Mw=159000 (Fluka), P4SS Mw=200000 (30 wt% solution in water, Aldrich), P4SS Mw=1000000 (25 wt% solution in water, Aldrich), PAS Mw=10000 (Aldrich), PAM·HCl Mw=60000 (Alfa Aesar).
- Εσωτερικό πρότυπο: 1 τετραδεκανόλη (98% καθαρότητα, Merck).
- Αέριο: H₂ (καθαρότητα 5.0, Air Liquide)

- Διαλύτες: H_2O , Et_2O (Sigma-Aldrich).
- Λοιπές ουσίες: Na_2SO_4 (άνυδρο, 99.5% ως ξηραντικό μέσο), $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (100%, Merck), NaOH , FOL, 1-POL, 1-BOL, CPON, THFOL

3.2 Αντιδραστήρας

Η διεξαγωγή των πειραμάτων έγινε με τη χρήση ενός αυτόκλειστου αντιδραστήρα μικρού μεγέθους (mini reactor), ο οποίος είναι κατάλληλος για εργαστηριακές καταλυτικές αντιδράσεις. Ο συγκεκριμένος αντιδραστήρας, που παρασκευάζεται από την εταιρεία Autoclave Engineers, διαθέτει χωρητικότητα 100 ml με ενσωματωμένη μηχανική ανάδευση. Για την εύρυθμη λειτουργία του αντιδραστήρα κατά τη διάρκεια μιας αντίδρασης, περιλαμβάνεται ένα σύστημα εισαγωγής και εξαγωγής αερίων. Επιπλέον, συμπεριλαμβάνεται ένας θερμομανδύας, από τον οποίο ρυθμίζεται η θερμοκρασία του εκάστοτε πειράματος, και συνδέεται μέσω θερμοστοιχείου με τον πύργο ελέγχου. Από τον πύργο αυτό, που ονομάζεται Universal Reactor Controller, γίνονται όλες οι απαραίτητες ρυθμίσεις στη θερμοκρασία και ταχύτητα ανάδευσης. Για την ασφαλή διεξαγωγή του πειράματος, ο αντιδραστήρας με τον πύργο ελέγχου ήταν πάντα μέσα στον απαγωγό (εικόνα 24).



Εικόνα 24: Ο αντιδραστήρας μικρού μεγέθους με τον πύργο ελέγχου μέσα στον απαγωγό.

Ο αντιδραστήρας μικρού μεγέθους (εικόνα 25) είναι ένας εξαιρετικά ικανός σχεδιασμός από ανοξείδωτο ατσάλι υψηλής αντοχής, που ενσωματώνει σε μειωμένους αντίστοιχους όγκους, όλα τα χαρακτηριστικά που βρίσκονται σε έναν εργαστηριακό αντιδραστήρα πλήρους μεγέθους. Έτσι, ο ελαττωμένος όγκος μειώνει τις δαπανηρές απαιτήσεις ενός εργαστηρίου, καθώς χρειάζεται μικρότερη ποσότητα αντιδραστηρίων. Επιπλέον, ο αντιδραστήρας μπορεί να τελέσει πειράματα κάτω από υψηλή πίεση, χάρις τον ειδικό μηχανισμό σφράγισης.[24]



Εικόνα 25: Αντιδραστήρας μικρού μεγέθους.[24]

3.3 Παρασκευή Απαερωμένου Νερού

Προκειμένου να λάβουμε τα καλύτερα δυνατά αποτελέσματα από τη διεξαγωγή πειραμάτων στο εργαστήριο, απαιτείται μια κατάλληλη επεξεργασία του νερού που χρησιμοποιείται ως διαλυτικό μέσο. Έτσι, γίνεται η παρασκευή απαερωμένου νερού για να περιοριστεί η επαφή του καταλυτικού συστήματος με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας. Αρχικά, φροντίζουμε όλα τα σκεύη να είναι καθαρά και στεγνά πριν ξεκινήσουμε οποιαδήποτε διεργασία. Σε μια τρίλαιμη φιάλη των 1000ml γεμίζουμε περίπου τα $\frac{3}{4}$ με απιοντισμένο νερό, το οποίο λαμβάνουμε στάγδην από ιονταλλακτική στήλη.

Επίσης, χρησιμοποιούμε τρία αντίστοιχα πώματα, που έχουμε τοποθετήσει περιμετρικά λίπος για την εύκολη αφαίρεσή τους από τη φιάλη. Εν ακολουθία, η φιάλη τοποθετείται σε λουτρό υπερήχων (Ultrasonic bath) της εταιρείας Grant, φροντίζοντας η στάθμη νερού της φιάλης να καλύπτεται πλήρως. Μπορούμε να παρατηρήσουμε από την εικόνα 26 πως όταν τίθεται σε λειτουργία το μηχάνημα υπερήχων τότε δημιουργούνται πολλές φυσαλίδες στην επιφάνεια του νερού μέσα στη φιάλη όταν εξασκηθεί σε κενό.



Εικόνα 26: Φιάλη εμβαπτιζόμενη σε λουτρό υπερήχων.

Μια από τις εξόδους της φιάλης συνδέεται με παγίδα που βρίσκεται σε δοχείο Dewar και αυτό ενώνεται με αντλία υψηλού κενού. Η απαραίτητη ψύξη της παγίδας γίνεται με χρήση υγρού αζώτου, το οποίο αναπληρώνεται ανά τακτά διαστήματα με χρήση ειδικών γαντιών προστασίας έναντι εγκαυμάτων. Η διαδικασία αποξυγονωσης (εικόνα 27) πραγματοποιείται σε σύνολο περίπου 90 λεπτών, ενώ αξίζει να σημειωθεί ότι ανά 30 λεπτά η φιάλη αποσυνδέεται από τη διάταξη και προστίθεται αργό. Την τελευταία φορά που γίνεται προσθήκη αργού, ακολουθεί μια μικρή εκτόνωση και η φιάλη με το απαερωμένο νερό σε ειδική βάση, είναι έτοιμη για μετέπειτα χρήση. Αξίζει να σημειωθεί πως η τρίλαιμη φιάλη πρέπει πάντα να αποθηκεύεται με όλα τα πώματα κλειστά κι όταν

επιθυμούμε να πάρουμε νερό γίνεται με τη βοήθεια πιπέτας, ενώ συγχρόνως προστίθεται αργό στη φιάλη.



Εικόνα 27: Διάταξη για παρασκευή απαερωμένου νερού.

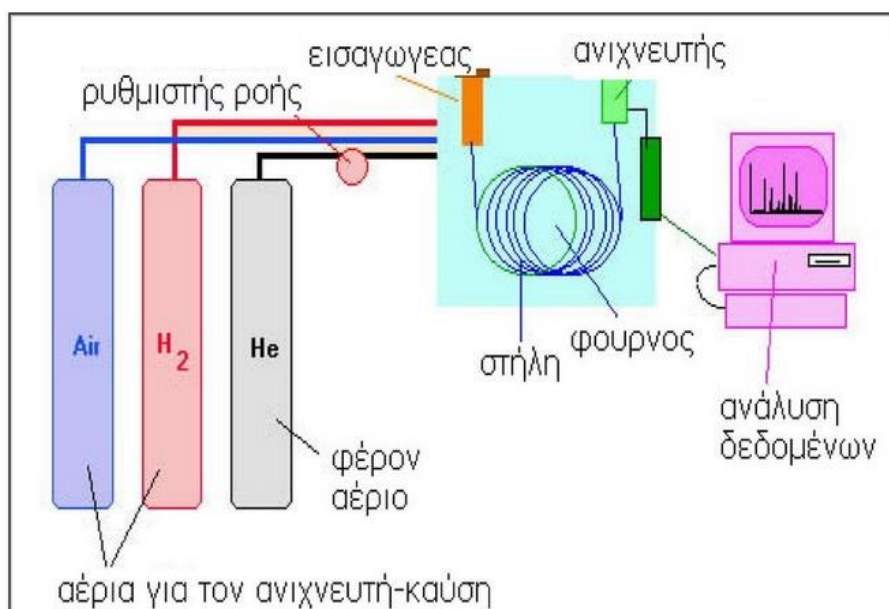
3.4 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας της υδρογόνωσης.

Πρωτίστως, ζυγίζουμε το πρόδρομο καταλυτικό σύστημα απευθείας στο ποτήρι ζέσεως για αποφυγή σφάλματος, με τη βοήθεια αναλυτικού ζυγού ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων. Ύστερα, ζυγίζουμε τον σταθεροποιητή και τον μεταφέρουμε στο ποτήρι ζέσεως με τον πρόδρομο καταλύτη. Η πλειονότητα των πειραμάτων έλαβε χώρα σε ρυθμισμένο ουδέτερο pH, οπότε απαιτείται και η ζύγιση του άλατος $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ στο ποτήρι ζέσεως με τις λοιπές ενώσεις. Αρχικά, προσθέτουμε σε ένα ποτήρι ζέσεως αργό και μετά προσθέτουμε τα ακριβή ml απαερωμένου νερού με μια πιπέτα, εν όσο τροφοδοτούμε τη τρίλαιμη φιάλη με αργό. Προσέχουμε η πιπέτα να μην ακουμπήσει το στόμιο της φιάλης διότι περιέχει λίπος και δεν πρέπει να ρυπανθεί το νερό. Βάζουμε μέσα στο διάλυμα ένα μαγνητάκι και τοποθετούμε το ποτήρι ζέσεως πάνω σε αναδευτήρα IKA για 5 λεπτά με ταχύτητα ανάδευσης $\text{rpm}=700$ (στροφές ανά λεπτό) για να γίνει κατάλληλη

συμπλοκοποίηση. Κατά το τέλος της μαγνητικής ανάδευσης, μετράμε το αρχικό pH του διαλύματος με ηλεκτρονικό πεχάμετρο (Thermo Electron Corporation Orion 410A+) και εάν το απαιτεί το πείραμα τότε κάνουμε τη ρύθμιση pH στην τιμή 7 προσθέτοντας στάγδην 1% υδατικό διάλυμα NaOH. Επίσης, σε νέο ποτήρι ζέσεως ζυγίζουμε τη σωστή ποσότητα υποστρώματος φουρφουράλης κάτω από απαγωγό. Μόλις ολοκληρωθεί η διαδικασία αυτή, αφαιρούμε το μαγνητάκι και προσθέτουμε τα δυο διαλύματα στο μεταλλικό δοχείο του αντιδραστήρα. Βιδώνουμε περιστρέφοντας το δοχείο στον αντιδραστήρα και ανοίγουμε τον πύργο ελέγχου για να ρυθμίσουμε κατάλληλα τις παραμέτρους θερμοκρασίας του εκάστοτε πειράματος. Υπό ανάδευση στις 890 rpm προσθέτουμε μια μικρή πίεση περίπου 15 bar H₂ για 30 δευτερόλεπτα κι έπειτα κάνουμε εκτόνωση. Αυτή η διαδικασία έκπλυσης, πραγματοποιείται τρεις φορές για να ελαττώσουμε την ποσότητα ατμοσφαιρικού αέρα μέσα στον αντιδραστήρα. Τοποθετούμε τον θερμομανδύα που καταλαμβάνει όλη την επιφάνεια του μεταλλικού δοχείου του αντιδραστήρα και τον συνδέουμε με το θερμοστοιχείο του πύργου ελέγχου, ενώ προσθέτουμε την ποσότητα υδρογόνου που χρειαζόμαστε. Θέτουμε σε εφαρμογή τη μηχανική ανάδευση, ανοίγουμε τη θέρμανση και καθώς η θερμοκρασία αρχίζει να ανεβαίνει, όταν πλέον φτάσει στην επιθυμητή, τότε ξεκινάει ο χρόνος αντίδρασης. Με το πέρας της αντίδρασης, κλείνουμε τη θέρμανση και αφαιρούμε τον θερμομανδύα για να αρχίσουμε τη ψύξη του πειράματος. Προκειμένου να επιταχύνουμε αυτή τη διαδικασία, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε νερό με πάγο. Όταν η θερμοκρασία φτάσει <20 °C, τότε κλείνουμε την ανάδευση και κάνουμε αργή εκτόνωση. Μετά τοποθετούμε το μίγμα σε ένα ποτήρι ζέσεως και μετράμε το τελικό pH. Ύστερα, μεταφέρεται το μίγμα σε διαχωριστική χοάνη των 250 ml και προστίθενται 10 ml Et₂O για να προκύψει διφασικό σύστημα. Η κατώτερη φάση (υδατική) απορρίπτεται και η ανώτερη (οργανική) περισυλλέγεται σε ποτήρι ζέσεως. Η οργανική φάση μετά από ξήρανση, που περιέχει όλα τα προϊόντα της αντίδρασης, αναλύεται κάθε φορά με αέρια χρωματογραφία στην οποία προστίθεται το εσωτερικό πρότυπο (ist) 1τετραδεκανόλη και το δείγμα αραιώνεται με Et₂O.

3.5 Αέρια Χρωματογραφία GC

Η Αέρια Χρωματογραφία (Gas Chromatography) αποτελεί μια πολύ χρήσιμη μέθοδος διαχωρισμού ενώσεων, οι οποίες πρέπει να είναι ή έστω να καθίστανται πτητικές και είναι αρκετά σταθερές για να διατρέξουν σε στήλη GC. Ένα από τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι ότι μπορεί να εφαρμοστεί σε αναλυτική κλίμακα, δηλαδή οι ποσότητες των δειγμάτων δεν ξεπερνούν τα $10^{-6}\text{g}=1\mu\text{g}/\text{συστατικό}$. Η αεριοχρωματογραφία αξιοποιείται τόσο σε ποσοτικές αναλύσεις, όσο και σε ποιοτικές, ενώ χρησιμοποιείται και ως μέθοδος απομόνωσης της καθαρής μορφής ενός συστατικού μίγματος. Επίσης, διακρίνεται σε δύο κατηγορίες, την χρωματογραφία κατανομής (GLC Gas Liquid Chromatography), η οποία χρησιμοποιείται πιο ευρέως στην επιστημονική κοινότητα, και η χρωματογραφία προσρόφησης (GSC Gas Solid Chromatography). Μια βασική αρχή της αεριοχρωματογραφίας είναι ότι διαχωρίζεται στη στατική και στη κινητή φάση. Η στατική φάση αποτελείται από την υγρή (liquid) και στερεά (solid), ενώ η κινητή από την αέρια (gas). Η στατική φάση πρέπει να έχει μικρή πτητικότητα, υψηλό σημείο ζέσεως και να είναι χημικά αδρανής (συνήθως είναι από πολυσιλοξάνιο ή πολυαιθυλενογλυκόλη).



Εικόνα 28: Σχηματική διάταξη ενός GC.[29]

Μια κρίσιμη παράμετρος είναι να ελέγχεται σωστά η ροή αερίων και κυρίως να διατηρείται σταθερή διότι ακόμα και μια φαινομενικά μικρή μεταβολή κατά 1%

στην ταχύτητα ροής του φέροντος αερίου μπορεί να προκαλέσει μεταβολή περίπου 1% στον χρόνο κατακράτησης. Όλοι οι αέριοι χρωματογράφοι έχουν ειδικές παγίδες καθαρισμού αερίων, έτσι ώστε να κατακρατούν την υγρασία ή τυχόν έλαια, που έχουν εισέλθει στις φιάλες των αερίων κατά τη διάρκεια της πλήρωσής τους. Οι παγίδες αυτές είναι απαραίτητες, διότι διαφορετικά οι προσμίξεις μπορεί να επιδράσουν στη στατική φάση δίνοντας επιπλέον κορυφές. Υπάρχουν δύο ειδών στήλης, η τριχοειδή (ανοιχτού σωλήνα) και η πακεταρισμένη (πληρωμένη), όπου ανάλογα με την επιλογή της στήλης προτείνεται και η κατάλληλη παγίδα αερίου, όπως: παγίδα οξυγόνου, παγίδα υδρογονάνθρακα, παγίδα υγρασίας και παγίδα ένδειξης οξυγόνου. Η κύρια διαφορά μεταξύ των στηλών είναι στον τρόπο εισαγωγής του δείγματος, στις πληρωμένες στήλες γίνεται με “on column injection”, ενώ στις τριχοειδείς στήλες γίνεται με “split injection”. Ωστόσο, ο προτιμώμενος τρόπος για αποφυγή επιπλοκών είναι η χρήση τριχοειδής στήλης μεγαλύτερης διαμέτρου όπου χρησιμοποιείται η τεχνική “splitless injection” ή ακόμα καλύτερα οι σύγχρονοι εισαγωγείς έχουν τον συνδυασμό “split/splitless injection”. Οι στήλες που χρησιμοποιούνται είναι γυάλινες, τηγμένη πυριτία ή χαλύβδινες γεμισμένες με υλικά ανάλογα με τα συστατικά που επιθυμούμε να διαχωρίσουμε. Αντίστοιχα, οι τριχοειδείς στήλες διαχωρίζονται περαιτέρω σε στήλες με επικάλυψη τοιχώματος ή επικάλυψη υλικού στήριξης. ένα κύριο πλεονέκτημα των τριχοειδών στηλών είναι ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για σύζευξη με διάφορους ανιχνευτές. Κάποιοι ανιχνευτές που υπάρχουν είναι: Ανιχνευτής ιοντισμού φλόγας (FID), Ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας (TCD), Ανιχνευτής χημειοφωταύγειας θείου (SCD), Ανιχνευτής σύλληψης ηλεκτρονίου (ECD), Ανιχνευτής ατομικής εκπομπής (AED), Θερμιοντικός ανιχνευτής (TID), Φλογοφωτομετρικός ανιχνευτής (FPD) κ.α. Ο ανιχνευτής που χρησιμοποιείται πιο ευρέως είναι ο ανιχνευτής ιοντισμού φλόγας FID κατά τον οποίο το έκλουσμα καίγεται με μίγμα υδρογόνου και αέρα.

Η αρχή της μεθόδου είναι ως εξής: το δείγμα εισάγεται στον εισαγωγέα του μηχανήματος με τη βοήθεια μιας μικροσύριγγας μέσω ενός ελαστικού διαφράγματος, το septum. Είναι σημαντικό να αποφεύγεται η υπερθέρμανση του εισαγωγέα, γιατί μπορεί να προκαλέσει έκλυση αερίων προσμίξεων από το septum. Ύστερα, το δείγμα εξατμίζεται με μεγάλη ταχύτητα και εγχέεται

κατευθείαν στη στατική φάση που είναι στην κεφαλή της χρωματογραφικής στήλης. Η έκλυση των ουσιών πραγματοποιείται με τη ροή του αδρανούς φέροντος αερίου και αποτελεί την κινητή φάση. Το φέρον αέριο είναι συνήθως ήλιο, υδρογόνο, άζωτο ή αργό.[25-29]

3.6 Ανάλυση βασικών χρωματογραφημάτων

Τα πειράματα που έλαβαν χώρα με υπόστρωμα την φουρφουράλη (FAL), έδωσαν ως κύριο προϊόν στην πλειονότητα των περιπτώσεων τη φουρφουρόλη (FOL). Ωστόσο, υπήρξαν και άλλα προϊόντα όπως τετραυδροφουρφουρόλη (THFOL), 1-πεντανόλη (1-POL), 1-βουτανόλη (1-BOL), κυκλοπεντανόνη (CPON), 1,2-πεντανοδιόλη (1,2-PDO).

Η ταυτοποίηση των ενώσεων έγινε με τη χρήση του αεριοχρωματογράφου Shimadzu GC-14B (εικόνα 29) με συμβατό ανιχνευτή ιοντισμού φλόγας (FID) και τριχοειδή στήλη HP-Innowax (30m length x 0.250mm into diam. X 0.50μm film thickness) της εταιρίας Agilent Technologies με όρια θερμοκρασίας από 40°C μέχρι 260°C (270°C). Ως φέρον αέριο επιλέχθηκε το άζωτο και για τον ανιχνευτή: υδρογόνο-αέρας. Οι κατάλληλες συνθήκες λειτουργίας του αερίου χρωματογράφου Shimadzu GC-14B στα πειράματα είναι οι εξής:

- Αρχική θερμοκρασία (Initial Temperature): 35 °C
- Τελική θερμοκρασία (Final Temperature): 240 °C
- Θερμοκρασία εισαγωγέα (Injector): 240 °C
- Θερμοκρασία ανιχνευτή (Detector): 240 °C
- Ρυθμός προγράμματος (Progress rate): 10 °C/min
- Αρχικός χρόνος (Initial Time): 4 min
- Τελικός χρόνος (Final Time): 50 min
- Πίεση P_{carrier} : 40 kPa
- Πίεση $P_{\text{make up}}$: 40 kPa



Εικόνα 29: Αεριοχρωματογράφος Shimadzu GC-14B.

Στα παρακάτω χρωματογραφήματα με τη μέθοδο του εμπλουτισμού έγινε προσεκτική ταυτοποίηση των ενώσεων που προαναφέρθηκαν με προσθήκη εσωτερικού προτύπου 1-τετραδεκανόλη (καθαρότητας 98%) και υπολογίστηκαν οι συντελεστές απόκρισης Response Factor, R_f τους. Για τον υπολογισμό R_f μιας ένωσης ακολουθείται η εξής διαδικασία: πραγματοποιούνται 3 αναλύσεις του ίδιου δείγματος τροφοδοσίας για την καθεμία, προκειμένου να εντοπίζεται με ακρίβεια ως και στο τρίτο δεκαδικό ψηφίο, με τις υπόλοιπες αναλύσεις της ίδιας ένωσης. Έπειτα, η τιμή R_f προκύπτει βγάζοντας τον μέσο όρο των αναλύσεων αυτών, δηλαδή προστίθενται οι R_f s και έπειτα το άθροισμα διαιρείται ανάλογα με τον αριθμό των αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν.

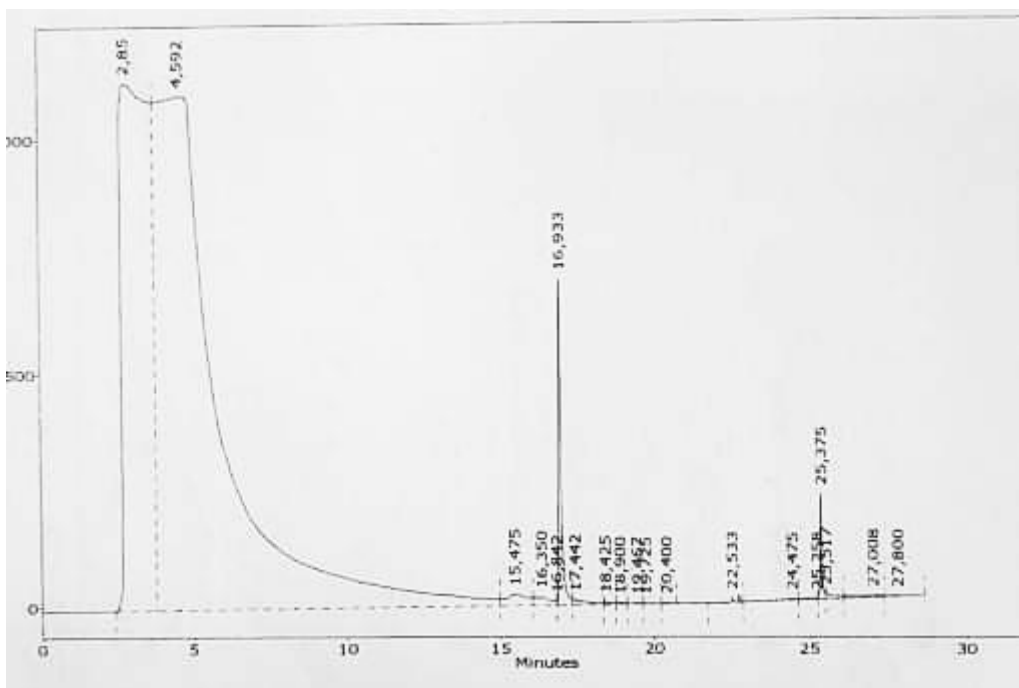
- Η %περιεκτικότητα κατά βάρος της εκάστοτε ένωσης υπολογίζεται με τον τύπο:
$$i_{(\%wt)} = (W_{st} \cdot A_i \cdot R_{f_i} \cdot 100) / (W \cdot A_{st})$$

Όπου W_{st} : το βάρος του εσωτερικού προτύπου, A_i : το εμβαδόν της ένωσης i , R_{f_i} : ο συντελεστής απόκρισης της ένωσης i , W : το βάρος του δείγματος, A_{st} : το εμβαδόν κορυφής του εσωτερικού προτύπου.

- Η %μετατροπή του υποστρώματος FAL υπολογίζεται από τον τύπο:
Μετατροπή(%) = (αρχικά mole FAL- τελικά mole FAL)*100/αρχικά mole FAL
- Η %εκλεκτικότητα του κάθε προϊόντος υπολογίζεται από τον τύπο:
Εκλεκτικότητα(%) = mole προϊόντος*100/(αρχικά mole FAL- τελικά mole FAL)

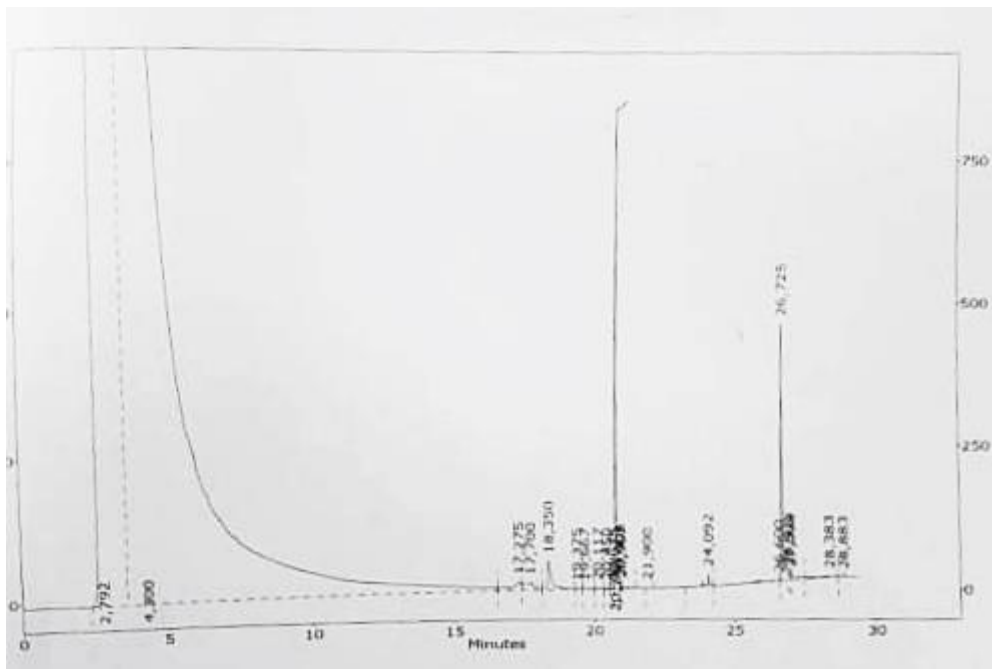
Σε ένα χρωματογράφημα, ισχύει η εξής αρχή: κάθε κορυφή αντιστοιχεί σε καθορισμένη ένωση και το εμβαδόν της κορυφή αυτής προσδιορίζει ποσοτικά την ένωση. Συγκεκριμένα, στον άξονα Y βλέπουμε το ύψος της κορυφής σε mV και στον άξονα των X βλέπουμε τον χρόνο έκλουσης της ένωσης σε minutes, ο οποίος διαμορφώνεται ανάλογα με την πολικότητα της. Δηλαδή, οι λιγότερο πολικές ενώσεις εκλούνται πιο γρήγορα και έπειτα ακολουθούν οι περισσότερες πολικές.

Στην εικόνα 30 απεικονίζεται το χρωματογράφημα της FAL (ως καθαρή ένωση) με τιμή Rf=1,02568 και εκλούεται στα 16,93 min.



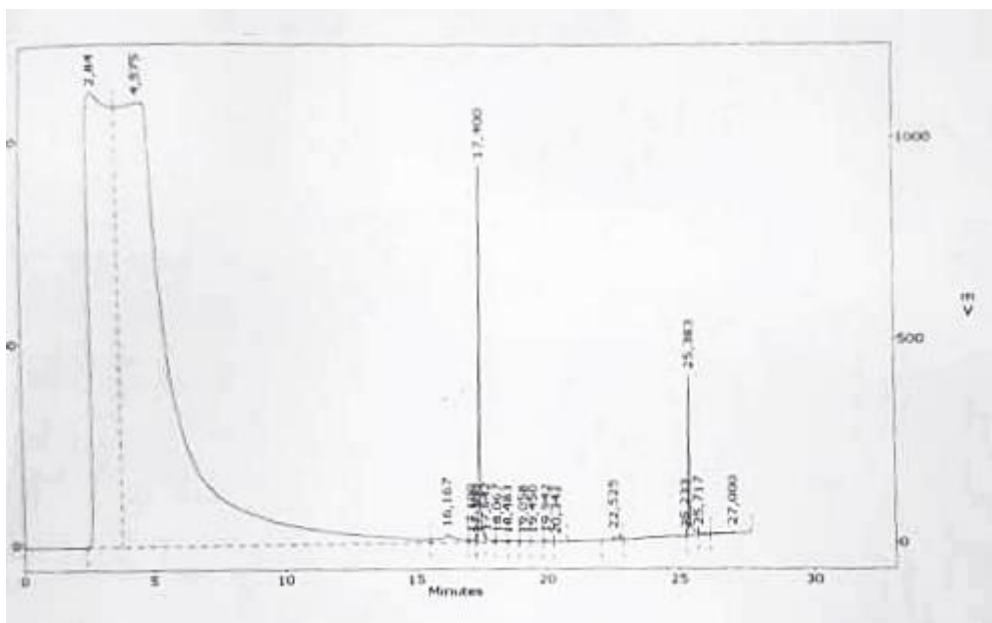
Εικόνα 30: Αέριο χρωματογράφημα του υποστρώματος FAL.

Στην εικόνα 31 απεικονίζεται το χρωματογράφημα της FOL (ως καθαρή ένωση) με τιμή Rf=1,36511 και εκλούεται στα 20,75 min.



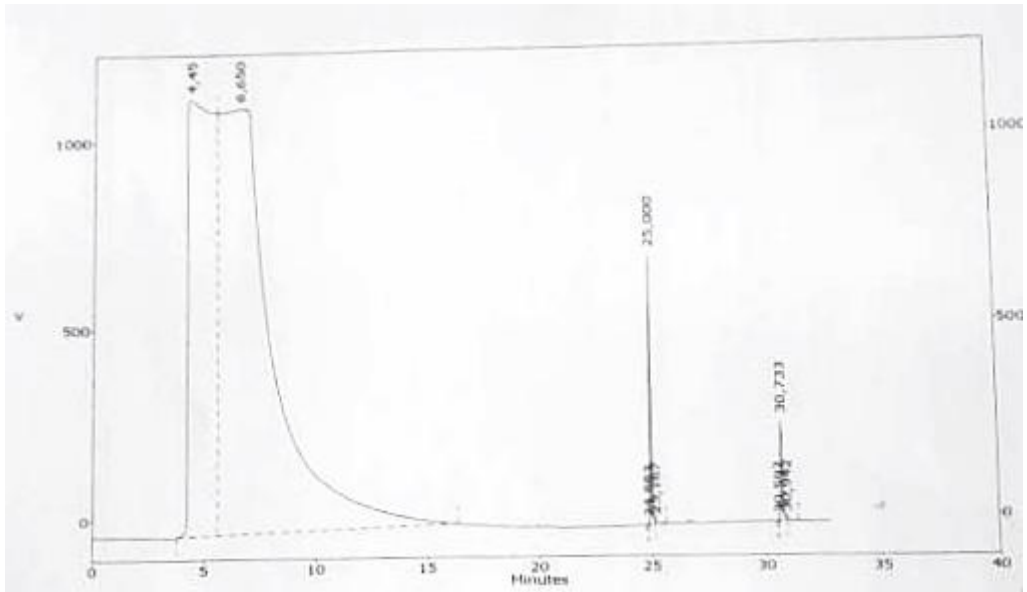
Εικόνα 31: Αέριο χρωματογράφημα της FOL.

Στην εικόνα 32 απεικονίζεται το χρωματογράφημα της THFOL (ως καθαρή ένωση) με τιμή $R_f=1,13086$ και εκλούεται στα 17,40 min.



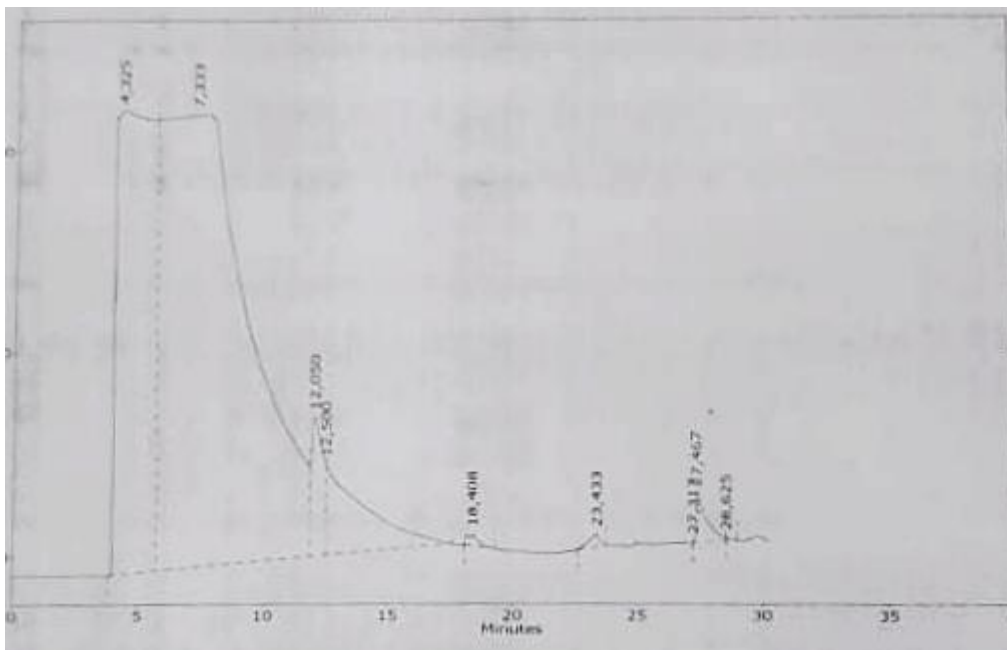
Εικόνα 32: Αέριο χρωματογράφημα της THFOL.

Στην εικόνα 33 απεικονίζεται το χρωματογράφημα της 1.2-PDO (ως καθαρή ένωση) με τιμή $R_f=1,46361$ και εκλούεται στα 25,00 min.



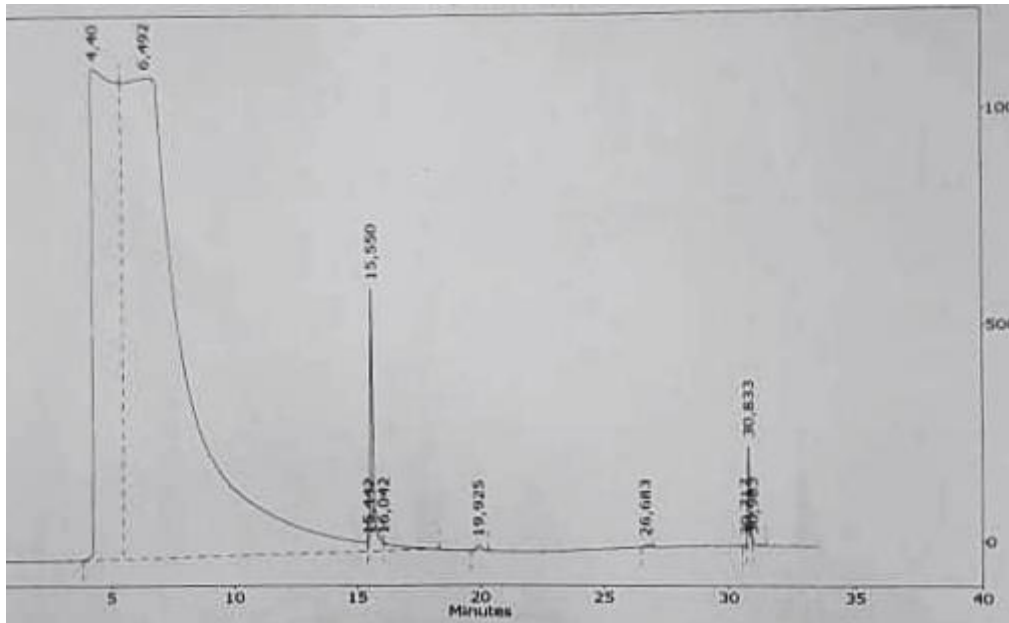
Εικόνα 33: Αέριο χρωματογράφημα της 1,2-PDO.

Στην εικόνα 34 απεικονίζεται το χρωματογράφημα της 1-BOL (ως καθαρή ένωση) με τιμή $R_f=0,95121$ και εκλούεται στα 12,05 min.



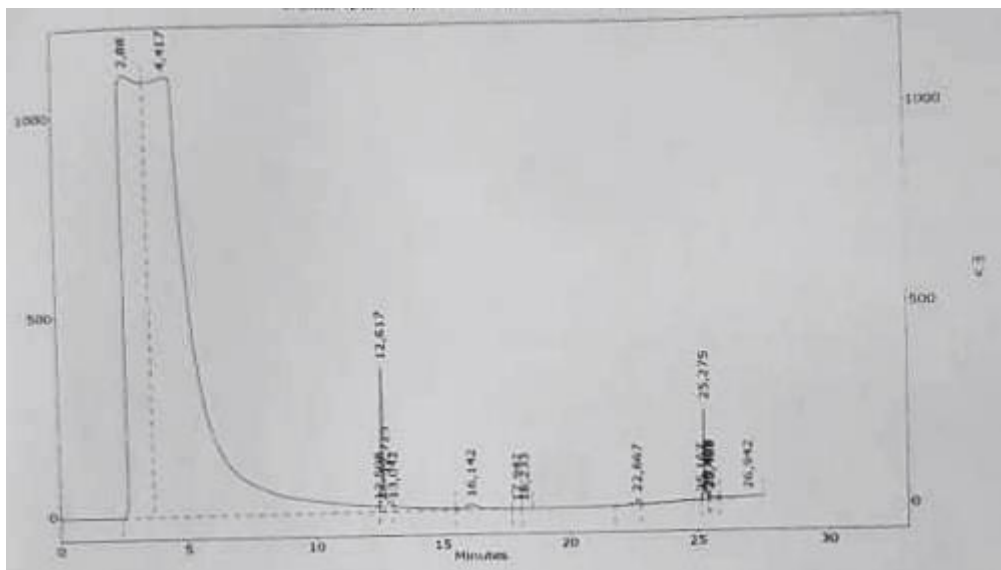
Εικόνα 34: Αέριο χρωματογράφημα της 1-BOL.

Στην εικόνα 35 απεικονίζεται το χρωματογράφημα της CPON (ως καθαρή ένωση) με τιμή $R_f=0,53678$ και εκλούεται στα 15,55 min.



Εικόνα 35: Αέριο χρωματογράφημα της CPON.

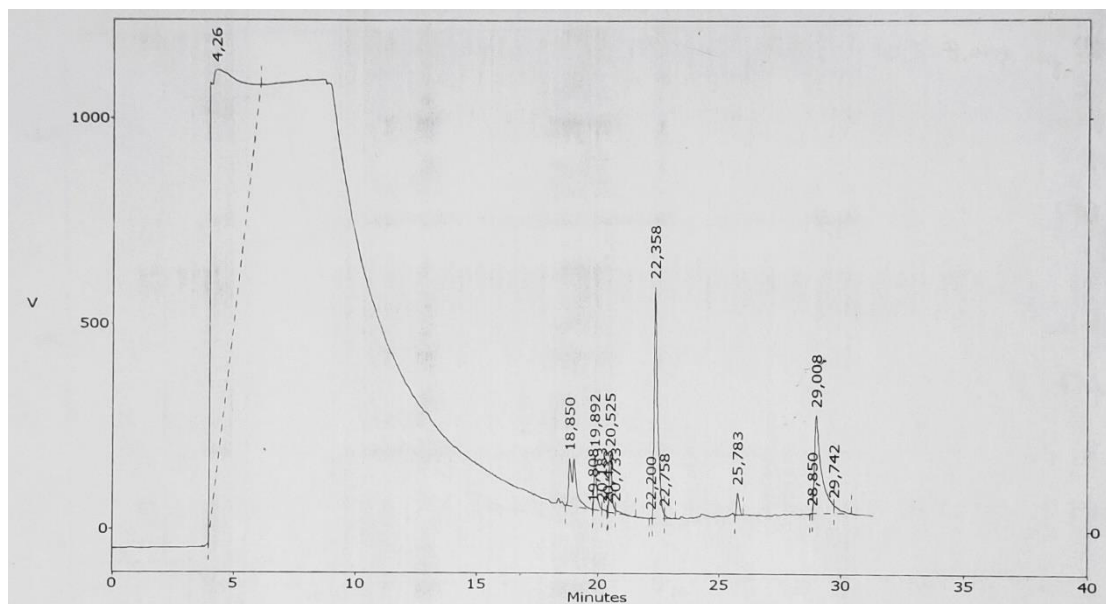
Στην εικόνα 36 απεικονίζεται το χρωματογράφημα της 1-POL (ως καθαρή ένωση) με τιμή $R_f=0,85420$ και εκλούεται στα 12,62 min.



Εικόνα 36: Αέριο χρωματογράφημα της 1-POL.

Σε όλα τα παραπάνω χρωματογραφήματα η πρώτη πλατιά κορυφή αντιστοιχεί στον διαιθυλαιθερα, ο οποίος έχει διπλό ρόλο. Χρησιμοποιείται στο στάδιο διαχωρισμού της οργανικής από την υδατική φάση, αλλά και ως μέσο αραίωσης του δείγματος τροφοδοσίας για την ανάλυση στον αέριο χρωματογράφο.

Στην εικόνα 37 παρουσιάζεται ένα τυπικό αέριο χρωματογράφημα με τα προϊόντα υδρογόνωσης της FAL όπου στα 19,89 min η κορυφή ανήκει στη FAL, στα 20,52 min η κορυφή ανήκει στη THFOL, στα 22,36 min η κορυφή ανήκει στη FOL, στα 29,01 min η κορυφή ανήκει στην 1-τετραδεκανόλη (εσωτερικό πρότυπο). Επιπλέον, η πρώτη πλατιά κορυφή ανήκει στον διαιθυλεθέρα, ενώ τα υπόλοιπα σήματα (18,85 min και 25,78 min) ανήκουν σε προσμίξεις της στήλης.



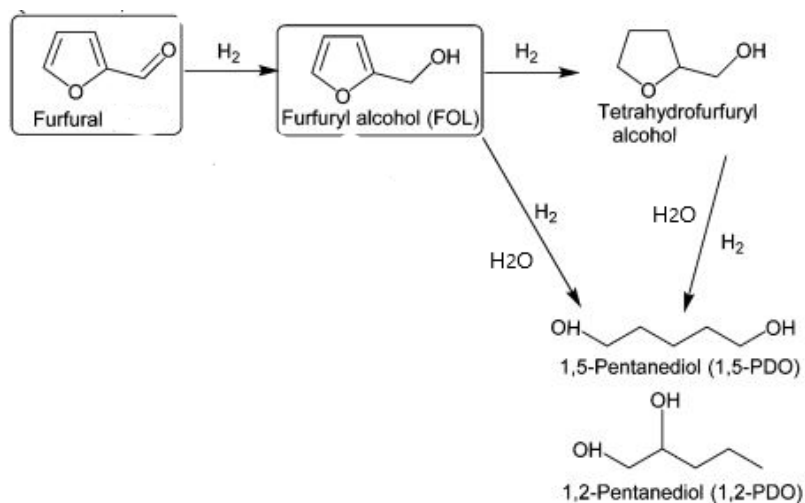
Εικόνα 37: Τυπικό αέριο χρωματογράφημα μείγματος των προϊόντων της FAL.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1 Εκλεκτική υδρογόνωση της φουρφουράλης καταλυόμενη από νοσωματίδια του ρουθηνίου τροποποιημένα με σταθεροποιητές σε υδατικό περιβάλλον.

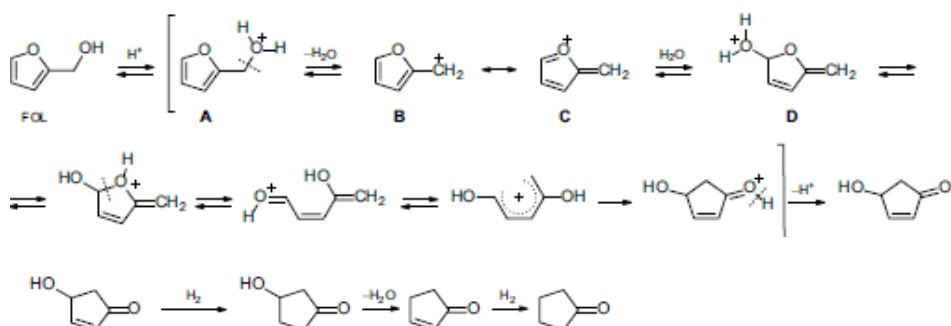
Η καταλυτική υδρογόνωση της φουρφουράλης παράγει ως κύριο προϊόν τη φουρφουρόλη κι αυτή η αρχή αποτελεί τη βάση των πειραμάτων της παρούσας εργασίας. Συγκεκριμένα, η ημικυτταρίνη, η οποία μετά από υδρόλυση καταλυόμενη από θειικό οξύ, οδηγεί προς ξυλόζη και εν συνεχεία με αφυδάτωση της ξυλόζης, καταλυόμενη από οξέα, λαμβάνεται η FAL (εικόνα 11). Έτσι, με υδρογόνωση της FAL μπορούμε να λάβουμε τη FOL, που είναι το επιθυμητό προϊόν. Ωστόσο, η βασική αντίδραση υδρογόνωσης μπορεί να προχωρήσει και σε παραπροϊόντα, όπως η THFOL που προκύπτει με περαιτέρω υδρογόνωση της FOL. Ύστερα, είναι πιθανό με υδρογονόλυση παρουσία H_2O της THFOL να ληφθεί 1,5-PDO ή 1,2-PDO, ανάλογα σε ποιο σημείο θα γίνει η διάνοιξη δακτυλίου. Στην περίπτωση των πειραμάτων που διεξάχθηκαν σε αυτή την εργασία παρατηρήθηκε ο σχηματισμός της 1,2-PDO. Μια άλλη πιθανή πορεία παραγωγής της 1,2-PDO, είναι η απευθείας αντίδραση διάνοιξης δακτυλίου με H_2O και παρουσία H_2 της FOL. Οι πορείες αυτές, απεικονίζονται στην εικόνα 38.



Εικόνα 38: Παραγωγή παραπροϊόντων THFOL και 1,2-PDO.

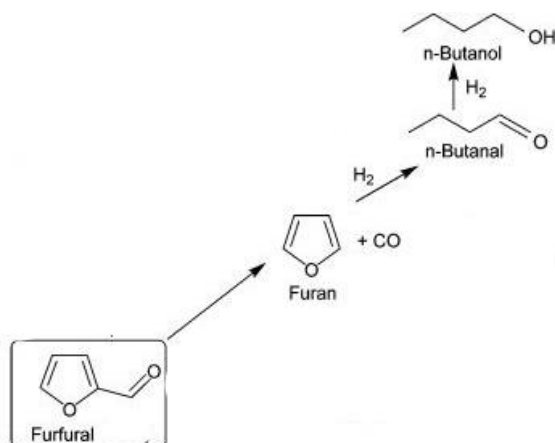
Η 1-πεντανόλη (1-POL) είναι ένα από τα παραπροϊόντα που παρουσιάζονται στα πειράματα υδρογόνωσης και ο σχηματισμός της μπορεί να εξηγηθεί με τη βοήθεια της εικόνας 38 όπου με την υδρογονόλυση της 1,2-PDO λαμβάνεται η 1-POL.

Ένα ακόμη παραπροϊόν που εμφανίζεται στα πειράματα είναι η κυκλοπεντανόνη (CPON) και προκύπτει από την υδρογόνωση του προϊόντος φουρφουρόλη η οποία μετά από αναδιάταξη Pisciarelli προς 4-υδροξυ-2-κυκλοπεντενόνη, υδρογόνωση προς 4-υδροξυκυκλο-πεντανόνη, αφυδάτωση σε 2-κυκλοπεντενόνη και υδρογόνωση προκύπτει η CPON (εικόνα39).[57] Η πορεία παραγωγής της CPON δίνεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 39: Πορεία σχηματισμού της CPON από την FOL.

Από την επεξεργασία του υποστρώματος φουρφουράλης, είναι δυνατό να λάβουμε και 1-BOL. Αυτό συμβαίνει διότι από την FAL σχηματίζεται φουράνιο και μετά με υδρογόνωση λαμβάνεται βουτανάλη, όπου με περαιτέρω υδρογόνωση της αλδευδομάδας, παίρνουμε το τελικό παραπροϊόν, την βουτανόλη. Η πορεία παραγωγής της 1-BOL δίνεται στην εικόνα 40.



Εικόνα 40: Παραγωγή της 1-βουτανόλης.

4.1.1 Επίδραση των πρόδρομων καταλυτικών συστημάτων ρουθηνίου

Κυρίαρχο παράγοντα παίζει η επιλογή σωστού πρόδρομου καταλυτικού συστήματος, προκειμένου να πάρουμε το πιο αποδοτικό καταλυτικό σύστημα που θα αποτελέσει τη βάση για την υλοποίηση των λοιπών πειραμάτων. Όπως παρουσιάζεται στον πίνακα 3, χρησιμοποιούνται στα έξι πειράματα οι ίδιοι παράμετροι, πλην του πρόδρομου συστήματος, έτσι ώστε τα αποτελέσματα να είναι συγκρίσιμα. Ως σταθεροποιητής των NPs του Ru επιλέχθηκε το PAAS (μετά νατρίου άλας του πολυακρυλικού οξέος) με μοριακό λόγο PAAS/Ru=10 και το μήκος αλυσίδας του σταθεροποιητή είναι Mw=2100.

Πίνακας 3: Επίδραση πρόδρομων καταλυτικών συστημάτων Ru με σταθεροποιητή PAAS (Mw = 2100) στην εκλεκτική υδρογόνωση της FAL προς φουρφουρόλη σε υδατικό περιβάλλον^α.

Πείραμα	Πρόδρομο Καταλυτικό Σύστημα Ru	Μετατροπή FAL (mol%)	Εκλεκτ. FOL (mol%)	Εκλεκτ. THFOL (mol%)	Εκλεκτ. 1,2-PDO (mol%)	TOF ^β (h ⁻¹)
3/1	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PAAS	69	96.7	3.3	-	1450
3/2 ^γ	Ru(acac) ₃ /PAAS	80	97.2	2.8	-	1680
3/3 ^γ	RuO ₂ ·H ₂ O/PAAS	81	94.4	4.3	1.3	1690
3/4 ^γ	Ru(NO)(NO ₃) ₃ /PAAS	82	96.2	3.8	-	1720
3/5 ^γ	Ru(NO)(OAc) ₃ /PAAS	83	95.9	4.1	-	1740
3/6 ^γ	[Ru(NO)] ₂ (SO ₄) ₃ /PAAS	91	86.1	13.9	-	1920

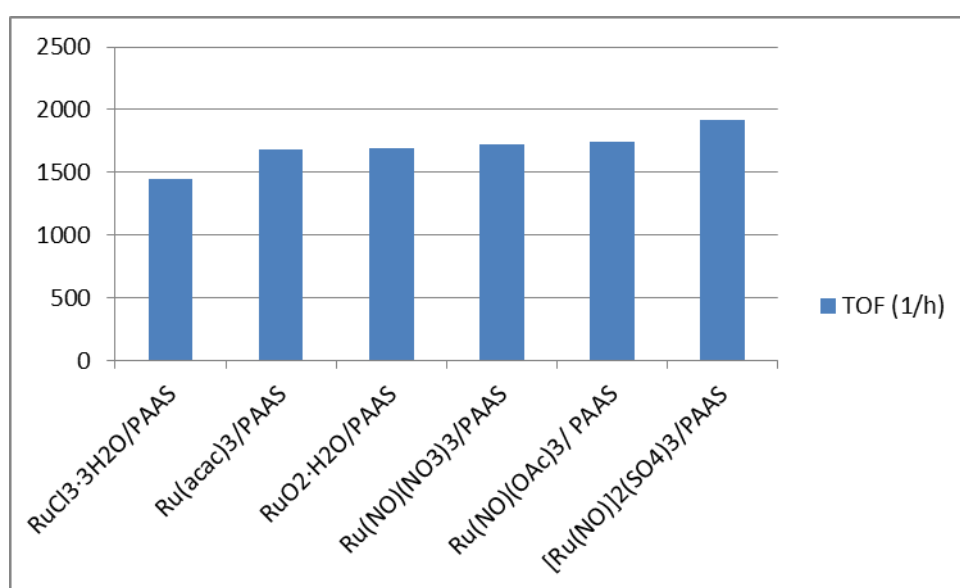
^α Συνθήκες αντίδρασης: T=120°C, P_{H₂}=30 bar σε θερμοκρασία δωματίου (70 bar σε θερμοκρασία αντίδρασης), t=20 λεπτά, 1.31 mg (0.005 mmol) Ru, 336.2 mg (3.5 mmol) FAL (μοριακός λόγος FAL/Ru = 700), μοριακός λόγος PAAS/Ru=10, 15 mL απαερωμένου απιοντισμένου νερού, 13.799 mg (0.1 mmol) of NaH₂PO₄·H₂O, pH = 7.00 - 7.09 ρυθμισμένο με 1% υδατικό διάλυμα NaOH, [Ru] = 32 ppm. Σχηματισμός ελάχιστης ποσότητας μαύρου ιζήματος που θεωρείται ότι είναι μεταλλικό ρουθίνιο, ταχύτητα ανάδευσης: 890 rpm.

^β Ορίζεται ως παραγόμενα mole της FOL, THFOL και 1,2-PDO ανά mole του ρουθηνίου ανά ώρα.

^γ Σχηματισμός μαύρου μεταλλικού ρουθηνίου.

Το πείραμα 3/1 είναι το μόνο που παρουσιάζει ελάχιστη ποσότητα μαύρου ιζήματος μεταλλικού ρουθηνίου, γεγονός που υποδηλώνει ότι είναι το πιο σταθερό πρόδρομο καταλυτικό σύστημα σε σύγκριση με τα υπόλοιπα πρόδρομα. Η δραστηριότητα του πειράματος είναι στα 1450 TOFs ανά ώρα

(Σχήμα 1) με αρκετά ικανοποιητική μετατροπή φουρφουράλης 69%. Επίσης, παρουσιάζει την αμέσως καλύτερη εκλεκτικότητα ως προς το κύριο προϊόν, που είναι 96.7% φουρφουρόλη. Η υψηλή εκλεκτικότητα προς το επιθυμητό προϊόν είναι ιδιαίτερα σημαντικό κριτήριο επιλογής κατάλληλου πρόδρομου συστήματος, οπότε η ιδιότητα αυτή του καταλύτη $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, αποτελεί ένα ακόμα πλεονέκτημα σε αντίθεση με τα άλλα συστήματα. Το υπόλοιπο ποσοστό αφορά τον σχηματισμό ενός μόνο παραπροϊόντος, της τετραυδροφουρφουρόλης στα 3.3%. Το παραπροϊόν δημιουργείται εξαιτίας της περαιτέρω υδρογόνωσης των $\text{C}=\text{C}$ ομάδων του κυρίως προϊόντος FOL.



Σχήμα 1 Επίδραση πρόδρομων συστημάτων του ρουθηνίου στη δραστικότητα

Τα υπόλοιπα πρόδρομα συστήματα του ρουθηνίου παρουσιάζουν πολύ μεγάλη αστάθεια υπό συνθήκες υδρογόνωσης της FAL στο νερό, καθώς στο πέρας της αντίδρασης παρατηρείται έντονος σχηματισμός μαύρου ιζήματος μεταλλικού ρουθηνίου. Αυτό το γεγονός, καθιστά ακατάλληλα αυτά τα πρόδρομα καταλυτικά συστήματα προς αξιοποίηση, γι' αυτό και επιλέχθηκε ο υδατοδιαλυτός πρόδρομος καταλύτης $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Επιπλέον, παρατηρούμε ότι παρότι τα πρόδρομα συστήματα στα πειράματα 3/2 ως 3/6 εμφανίζουν καλύτερη μετατροπή υποστρώματος σε σχέση με το 3/1, η εκλεκτικότητα του επιθυμητού προϊόντος FOL μειώνεται, ενώ αυξάνεται η εκλεκτικότητα των παραπροϊόντων. Η μόνη περίπτωση που δεν γίνεται εμφανές αυτό το γεγονός, είναι με τον καταλύτη $\text{Ru}(\text{acac})_3$, ο οποίος συγκριτικά με το πείραμα 3/1, έχει υψηλότερη εκλεκτικότητα σε FOL κατά 0.5%. Ωστόσο, αυτή η

διαφορά είναι σχεδόν αμελητέα και έτσι δεν μπορεί να παραληφθεί το κύριο πρόβλημα, η μεγάλη διάσπαση, δηλαδή ο έντονος σχηματισμός μαύρης ποσότητας μεταλλικού ρουθηνίου στον πυθμένα του μεταλλικού δοχείου στο οποίο διεξάγεται το πείραμα. Μία ενδιαφέρουσα παρατήρηση για το πείραμα 3/3 με πρόδρομο καταλύτη $\text{RuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{PAAS}$ είναι ότι παρουσιάζει ένα ακόμα παραπροϊόν σε σχέση με τα υπόλοιπα πειράματα, που είναι η 1,2-PDO με εκλεκτικότητα 1.3%. Τέλος, το πείραμα 3/6 με πρόδρομο καταλύτη $[\text{Ru}(\text{NO})]_2(\text{SO}_4)_3/\text{PAAS}$ εμφανίζει ομολογουμένως την υψηλότερη δραστηριότητα (σχήμα 6), όμως συγχρόνως παρουσιάζει την μικρότερη εκλεκτικότητα προς FOL% και μεγάλη διάσπαση καταλύτη στο πέρας της αντίδρασης.

Συμπερασματικά, λαμβάνοντας υπόψη όλες τις παραπάνω παρατηρήσεις, κρίθηκε ως καταλληλότερο πρόδρομο καταλυτικό σύστημα το $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, που έχει άριστη εκλεκτικότητα προς FOL άνω του 95% και υψηλή δραστηριότητα $\text{TOF}=1450 \text{ h}^{-1}$. Το καθοριστικό πλεονέκτημα του καταλύτη αυτού είναι η απουσία διάσπασης του ρουθηνίου εξαιτίας της εντυπωσιακής σταθερότητας του συστήματος.

4.1.2 Επίδραση του pH

Ένας σημαντικός παράγοντας που ερευνήθηκε προσεκτικά είναι η επιρροή του pH σε όξινο και ουδέτερο διάλυμα. Στον πίνακα 4 παρουσιάζονται δύο πειράματα, στα οποία έχουν διατηρηθεί όλες οι παράμετροι ίδιες προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση του pH.

Πίνακας 4: Επίδραση του pH στην εκλεκτική υδρογόνωση της φουρφουράλης προς φουρφουρόλη καταλυόμενη από $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ σταθεροποιημένο με PEG (Mw= 200) σε υδατικό περιβάλλον^α.

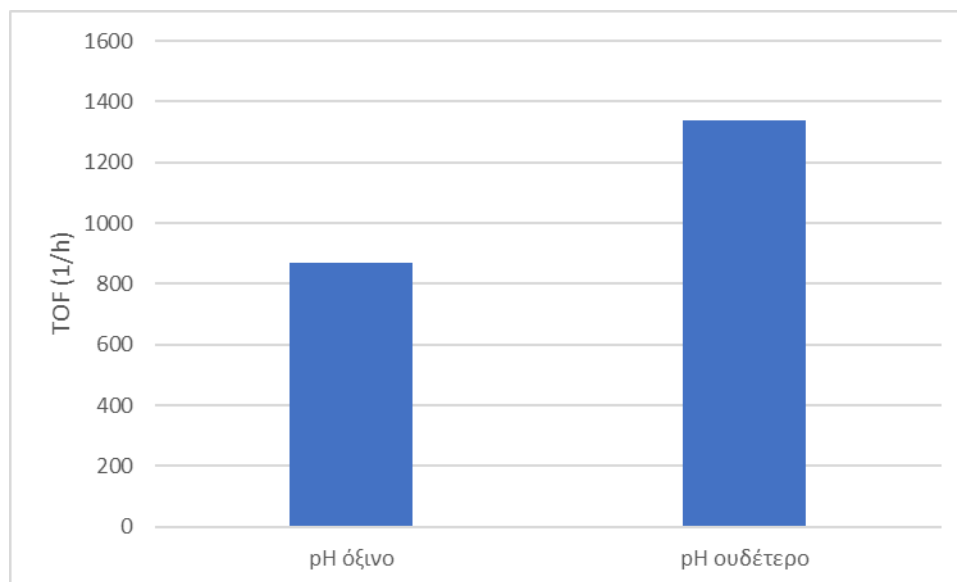
Πείραμα	Πρόδρομος Καταλύτης Ru	pH	Μετατροπή FAL (mol%)	Εκλεκτ. FOL (mol%)	Εκλεκτ. THFOL (mol%)	TOF ^β (h ⁻¹)
4/1	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{PEG}$	3.15	48	87.8	12.2	870
4/2 ^γ	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{PEG}$	7.01	75	94.9	5.1	1340

^α Συνθήκες αντίδρασης: T = 120 °C, P_{H₂} = 30 bar σε θερμοκρασία δωματίου (70 bar σε θερμοκρασία αντίδρασης), t = 20 λεπτά, 1,31 mg (0,005 mmol) $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 288,2 mg (3 mmol) FAL (μοριακός λόγος FAL/Ru = 600), μοριακός λόγος PEG/Ru=20, 15 ml

απαερωμένου απιοντισμένου νερού, $[Ru] = 32 \text{ ppm}$. Σχηματισμός ελάχιστης ποσότητας μαύρου ιζήματος που θεωρείται ότι είναι μεταλλικό ρουθίνιο, ταχύτητα ανάδευσης: 890 rpm.

^β Ορίζεται ως παραγόμενα mole της FOL και THFOL ανά mole του ρουθηνίου ανά ώρα.

^γ Προσθήκη 13,799 mg (0,1 mmol) $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ και $\text{pH} = 7,01$ ρυθμισμένο με 1% υδατικό διάλυμα NaOH .



Σχήμα 2 Επίδραση pH στο σύστημα $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{PEG}$ στους 120°C .

Στο πείραμα 4/1 δεν πραγματοποιήθηκε ρύθμιση pH, με αποτέλεσμα η αντίδραση να λάβει χώρα σε όξινο pH με τιμή 3,15. Αυτό είχε ως συνέπεια τη χαμηλή μετατροπή της FAL 48% και τη μέτρια εκλεκτικότητα προς FOL, δηλαδή κάτω του 90%. Παρατηρήθηκε ελάχιστη ποσότητα μαύρου μεταλλικού ρουθηνίου μετά τη λήξη του πειράματος, ωστόσο παρά τη σταθερότητα του καταλυτικού συστήματος, η δραστηκότητα είναι ιδιαίτερα ελαττωμένη. Στο πείραμα 4/2 έχει γίνει προσθήκη $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ και περίπου 7-8 σταγόνες 1% υδατικό διάλυμα NaOH με τη χρήση πιπέτας. Έτσι, το πείραμα αυτό διεξάγεται σε ρυθμισμένο ουδέτερο $\text{pH}=7,01$, γεγονός που δημιουργεί αισθητή διαφορά στην απόδοση της αντίδρασης. Συγκεκριμένα, η μετατροπή της FAL αυξάνεται κατά 27% και ανέρχεται σε 75 mol%, η εκλεκτικότητα του κύριου προϊόντος FOL είναι 94,9 mol%, δηλαδή αυξάνεται κατά 7,1%. Επιπλέον, η διάσπαση του καταλύτη είναι ελάχιστη και συγχρόνως η συνολική δραστηκότητα της αντίδρασης βελτιώνεται αισθητά κατά 470 h^{-1} , φτάνοντας τη τιμή $\text{TOF}=1340 \text{ h}^{-1}$.

Συμπερασματικά, η αντίδραση υδρογόνωσης της φουρφουράλης προς φουρφουρόλη καταλυόμενη από $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ σταθεροποιημένο με PEG ($M_w = 200$) σε υδατικό περιβάλλον, επιδεικνύει καλύτερα αποτελέσματα κάτω από ουδέτερο pH. Τα πολλαπλά πλεονεκτήματα που παρουσιάζονται σε μετατροπή FAL, εκλεκτικότητα FOL και δραστηριότητα, καθιστούν αναμφίβολα τη ρύθμιση ουδέτερου pH ως προτιμώμενη μέθοδο πειραμάτων.

Στον πίνακα 5 έγιναν τα πειράματα 5/1 και 5/2 σε διαφορετικές συνθήκες σε σχέση με τα πειράματα του πιν.4. Οι συνθήκες αντίδρασης είναι όμοιες και στα δύο, έτσι ώστε να διακρίνουμε την επίδραση του pH στην υδρογόνωση της FAL προς FOL με καταλύτη $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ και σταθεροποιητή PEG με μήκος αλυσίδα $M_w = 200$ και μοριακό λόγο PEG/Ru = 20. Στην προκειμένη περίπτωση η θερμοκρασία μειώνεται στους 90°C και διατηρούμε ίδια την αρχική πίεση υδρογόνου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος 30 bar, ενώ η τελική πίεση στη θερμοκρασία αντίδρασης είναι 49 bar. Ο χρόνος αντίδρασης αυξάνεται στα 30 λεπτά, όπως και ο μοριακός λόγος FAL/Ru = 1000 και 20 ml απαερωμένου απιονισμένου νερού.

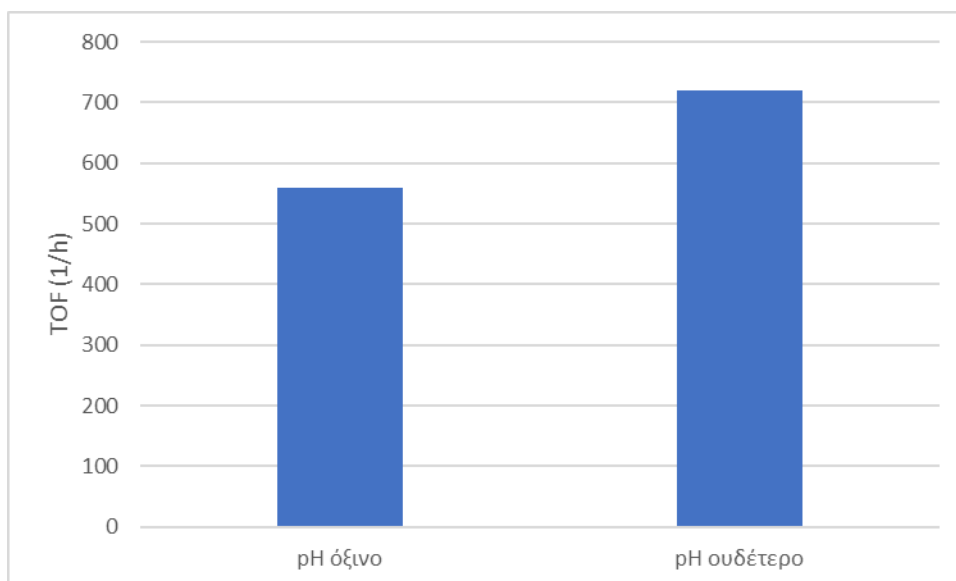
Πίνακας 5: Επίδραση του pH στην υδρογόνωση της φουρφουράλης προς φουρφουρόλη καταλυόμενη από $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ σταθεροποιημένο με PEG ($M_w = 200$) σε υδατικό περιβάλλον^α

Πείραμα	Πρόδρομος Καταλύτης Ru	pH	Μετατροπή FAL (mol%)	Εκλεκτ. FOL (mol%)	Εκλεκτ. THFOL (mol%)	TOF ^β (h^{-1})
5/1	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{PEG}$	3.27	28	98.7	1.3	560
5/2 ^γ	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{PEG}$	7.04	36	99.1	0.9	720

^α Συνθήκες αντίδρασης: $T = 90^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 30$ bar σε θερμοκρασία δωματίου (49 bar σε θερμοκρασία αντίδρασης), $t = 30$ λεπτά, 1,31 mg (0,005 mmol) $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 480.4 mg (5 mmol) FAL (μοριακός λόγος FAL/Ru = 1000), μοριακός λόγος PEG/Ru = 20, 20 ml απαερωμένου απιονισμένου νερού, [Ru] = 24 ppm. Σχηματισμός μικρής ποσότητας μαύρου ιζήματος θεωρείται ότι είναι μεταλλικό ρουθίνιο, ταχύτητα ανάδευσης: 890 rpm.

^β Ορίζεται ως παραγόμενα mole της FOL και THFOL ανά mole του ρουθηνίου ανά ώρα.

^γ Προσθήκη 13,799 mg (0,1 mmol) $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ και pH = 7,04 ρυθμισμένο με 1% υδατικό διάλυμα NaOH.



Σχήμα 3 Επίδραση pH στο σύστημα $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{PEG}$ στους 90°C .

Στο πείραμα 5/1 δεν έχει γίνει ρύθμιση pH, με αποτέλεσμα η αντίδραση να λάβει χώρα σε όξινο pH με τιμή 3,27 κι αυτό οδηγεί σε χαμηλή μετατροπή FAL 28%. Δεν παρατηρήθηκε κάποιος σχηματισμός ποσότητας μαύρου μεταλλικού ρουθινίου μετά τη λήξη του πειράματος, ωστόσο παρά τη σταθερότητα του καταλυτικού συστήματος, η δραστηκότητα είναι ιδιαίτερα ελαττωμένη με $\text{TOF} = 560 \text{ h}^{-1}$. Στο πείραμα 5/2 έχει γίνει προσθήκη $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ και περίπου 7-8 σταγόνες 1% υδατικό διάλυμα NaOH με τη χρήση πιπέτας. Έτσι, το πείραμα αυτό που πραγματοποιείται σε ρυθμισμένο ουδέτερο $\text{pH} = 7,04$, παρουσιάζει διαφοροποίηση στα αποτελέσματα της αντίδρασης. Συγκεκριμένα, η μετατροπή της FAL αυξάνεται στο 36%, ενώ παρατηρείται και μια μικρή αύξηση στην εκλεκτικότητα του κύριου προϊόντος κατά 0.4%, η οποία είναι άνω του 99%. Επιπλέον, η διάσπαση του καταλύτη είναι μηδαμινή και η πιο σημαντική διαφορά σε σχέση με το πείραμα 5/1 είναι ότι η δραστηκότητα της αντίδρασης είναι $\text{TOF} = 720 \text{ h}^{-1}$ που δείχνει αισθητή βελτίωση κατά 160 h^{-1} .

Συμπερασματικά, και οι δύο πίνακες επιβεβαιώνουν το ίδιο φαινόμενο, δηλαδή η ρύθμιση ουδέτερου pH έχει ωφέλιμα αποτελέσματα στην εκλεκτική υδρογόνωση της φουρφουράλης προς φουρφουρόλη καταλυόμενη από $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ σε υδατικό περιβάλλον, καθώς παρουσιάζεται εντυπωσιακή

βελτίωση στη δραστικότητα, όπως και στη μετατροπή της FAL και στην εκλεκτικότητα της FOL που είναι το κύριο προϊόν.

4.1.3 Επίδραση διάφορων σταθεροποιητών των NPs του Ru

Το κύριο μέρος της παρούσας εργασίας περιλαμβάνει πειράματα υδρογόνωσης της φουρφουράλης καταλυόμενη από $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ τροποποιημένο με διάφορους σταθεροποιητές με σκοπό να προσδιοριστεί αυτός που προσδίδει τη μεγαλύτερη δραστικότητα στο καταλυτικό σύστημα.

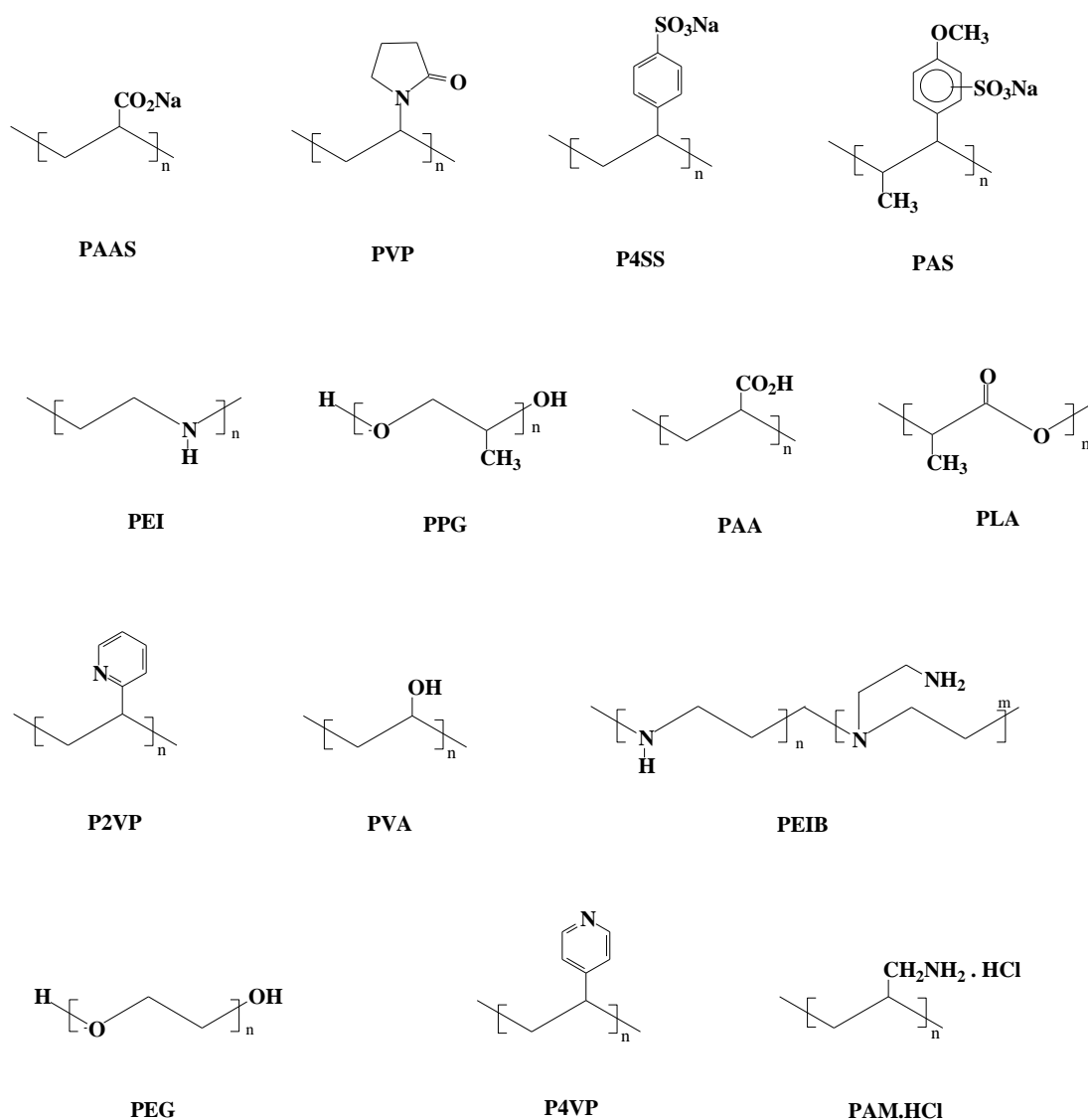
Προκειμένου να οριστούν όλες οι ιδανικές συνθήκες αντίδρασης αρχικά διεξήχθησαν πειράματα, στα οποία προσαρμόζονταν αρκετές παράμετροι, όπως η θερμοκρασία, ο χρόνος αντίδρασης, η τελική πίεση υδρογόνου στην ορισμένη θερμοκρασία, η ποσότητα του διαλυτικού μέσου, ο μοριακός λόγος FAL/Ru. Αυτές οι παράμετροι συνέβαλαν στη διαμόρφωση των τελικών συνθηκών αντίδρασης για να λάβουμε τα καλύτερα δυνατά αποτελέσματα και χρησιμοποιήθηκαν σε όλους τους σταθεροποιητές που μελετήθηκαν.

Τα πρώτα πειράματα που διεξήχθησαν με τις παρακάτω συνθήκες αντίδρασης: $T=90^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2}=30$ bar σε θερμοκρασία δωματίου (49 bar σε θερμοκρασία αντίδρασης), $t=30$ λεπτά, 1.31 mg (0.005 mmol) Ru, 480.4 mg (5 mmol) FAL (μοριακός λόγος FAL/Ru = 1000), 20 mL απαερωμένου απιονισμένου νερού, 13.799 mg (0.1 mmol) of $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{pH} = 7.00 - 7.09$ ρυθμισμένο με 1% υδατικό διάλυμα NaOH, $[\text{Ru}] = 32$ ppm, ταχύτητα ανάδευσης: 890 rpm.

Εν τέλει, όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν κάτω από τις εν μέρει βελτιστοποιημένες συνθήκες αντίδρασης: $T=120^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2}=30$ bar σε θερμοκρασία δωματίου (70 bar σε θερμοκρασία αντίδρασης), $t=20$ λεπτά, 1.31 mg (0.005 mmol) Ru, 288.2 mg (3 mmol) FAL (μοριακός λόγος FAL/Ru = 600), 15 mL απαερωμένου απιονισμένου νερού, 13.799 mg (0.1 mmol) of $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{pH} = 7.00 - 7.09$ ρυθμισμένο με 1% υδατικό διάλυμα NaOH, $[\text{Ru}] = 32$ ppm, ταχύτητα ανάδευσης 890 rpm.

Οι σταθεροποιητές που μελετήθηκαν στη σταθεροποίηση των NPs του Ru είναι οι εξής (εικόνα 41): **PEG** (πολυαιθυλενογλυκόλη), **PPG** (πολυπροπυλενογλυκόλη), **PVP** πολυ(N-βινυλοπυρρολιδόνη), **PAA**

(πολυακρυλικό οξύ), **PAAS** (μετά νατρίου άλας του πολυακρυλικού οξέος), **PEI** (πολυαιθυλενιμίνη), **PEIB** (διακλαδισμένη πολυαιθυλενιμίνη), **PVA** (πολυβινυλοαλκοόλη), **PLA** (πολυγαλακτικό οξύ), **P4VP** (πολυ-4-βινυλοπυριδίνη), **P2VP** (πολυ-2-βινυλοπυριδίνη), **P4SS** (μετά νατρίου άλας του πολυ-4-σουλφονικού στυρενίου), **PAS** (μετά νατρίου άλας του πολυανεθολοσουλφονικού οξέος) και **PAM·HCl** (πολυαλλυλαμίνο υδροχλωρίδιο).



Εικόνα 41: Δομές σταθεροποιητών των νανοσωματιδίων του ρουθηνίου που χρησιμοποιήθηκαν στην καταλυτική υδρογόνωση της φουρφουράλης.

4.1.3.1 Επίδραση των σταθεροποιητών PEG και PPG.

Σε αυτή τη σειρά πειραμάτων επιλέχθηκαν οι σταθεροποιητές PEG (πολυαιθυλενογλυκόλη) και PPG (πολυπροπυλενογλυκόλη) σε διαφορετικά μήκη αλυσίδας στις ίδιες συνθήκες. Το PEG είναι ένα υδατοδιαλυτό

πολυμερές με την εξής επαναλαμβανόμενη ομάδα -O-CH₂-CH₂-. Το PPG διαφοροποιείται από το PEG, εξαιτίας της παρουσίας μεθυλομάδας στην αλυσίδα του πολυμερούς.

Πίνακας 6: Επίδραση του μοριακού λόγου PEG/Ru (Mw = 200) στην υδρογόνωση της φουρφουράλης προς φουρφουρόλη καταλυόμενη από RuCl₃·3H₂O σε υδατικό περιβάλλον^α.

Πείραμα	Πρόδρομος Καταλύτης Ru	Μοριακός λόγος σταθεροποιητής/Ru	Μετατροπή FAL (mol%)	Εκλεκτ. FOL (mol%)	Εκλεκτ. THFOL (mol%)	TOF ^β (h ⁻¹)
6/1	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEG	5	32	98.9	1.1	640
6/2	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEG	10	33	99.0	1.0	660
6/3	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEG	20	36	99.1	0.9	720
6/4	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEG	40	35	99.2	0.8	700
6/5	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEG	80	32	99.4	0.6	650

^α Συνθήκες αντίδρασης: T=90°C, P_{H₂}=30 bar σε θερμοκρασία δωματίου (49 bar σε θερμοκρασία αντίδρασης), t=30 λεπτά, 1.31 mg (0.005 mmol) Ru, 480.4 mg (5 mmol) FAL (μοριακός λόγος FAL/Ru = 1000), 20 mL απαερωμένου απιοντισμένου νερού, 13.799 mg (0.1 mmol) of NaH₂PO₄·H₂O, pH = 7.00 - 7.09 ρυθμισμένο με 1% υδατικό διάλυμα NaOH, [Ru] = 24 ppm. Σχηματισμός ελάχιστης ποσότητας μαύρου ιζήματος που θεωρείται ότι είναι μεταλλικό ρουθίνιο, ταχύτητα ανάδευσης: 890 rpm.

^β Ορίζεται ως παραγόμενα mole της FOL και THFOL ανά mole του ρουθινίου ανά ώρα.

Πίνακας 7: Επίδραση του μοριακού λόγου PEG/Ru και PPG/Ru, όπως και του μήκους αλυσίδας των σταθεροποιητών στην υδρογόνωση της φουρφουράλης προς φουρφουρόλη καταλυόμενη από RuCl₃·3H₂O σε υδατικό περιβάλλον^α.

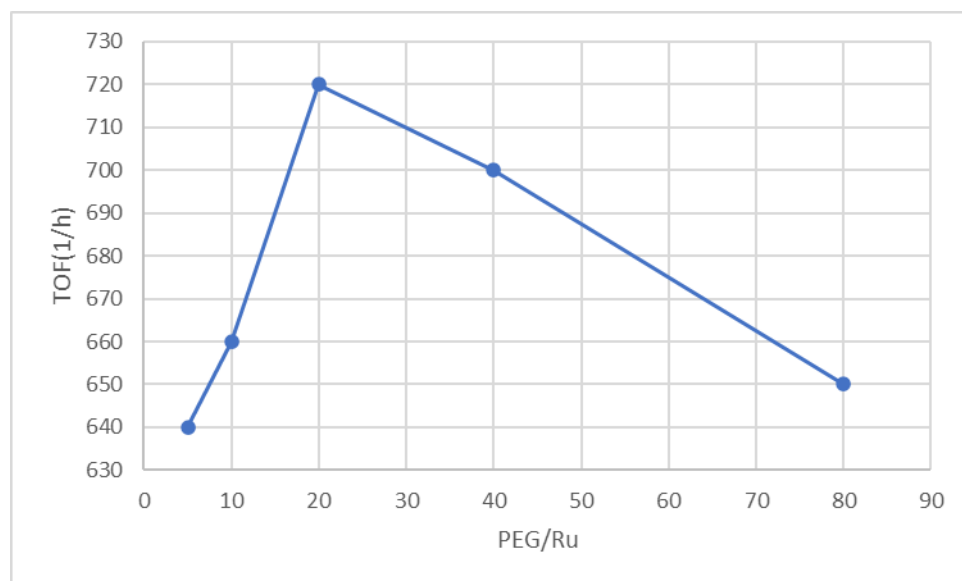
Πείραμα	Πρόδρομος Καταλύτης Ru	Μήκος αλυσίδας σταθεροποιητή (Mw)	μοριακός λόγος σταθεροποιητή /Ru	Μετατροπή FAL (mol%)	Εκλεκτ. FOL (mol%)	Εκλεκτ. THFOL (mol%)	TOF ^β (h ⁻¹)
7/1	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEG	200	5	69	95.2	4.8	1250
7/2	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEG	200	10	71	94.9	5.1	1280
7/3	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEG	200	20	75	94.9	5.1	1340
7/4	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEG	200	40	70	95.5	4.5	1260
7/5	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEG	200	80	69	96.4	3.6	1240
7/6	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEG	200	160	68	95.9	4.1	1230
7/7	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEG	400	20	73	95.1	4.9	1310
7/8	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEG	1000	20	72	95.8	4.2	1300
7/9	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEG	2000	20	72	94.8	5.2	1290

7/10	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEG	4000	20	70	95.2	4.8	1270
7/11	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEG	8000	20	71	95.1	4.9	1270
7/12	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEG	20000	20	69	96.2	3.8	1240
7/13	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PPG	1000	5	80	91.5	8.5	1440
7/14	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PPG	1000	10	85	87.9	12.1	1540
7/16	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PPG	1000	20	83	92.7	7.3	1490
7/17 ^γ	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PPG	1000	40	81	92.7	7.3	1470
7/18 ^γ	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PPG	1000	80	78	91.9	8.1	1400
7/19	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PPG	4000	10	85	90.7	9.3	1520

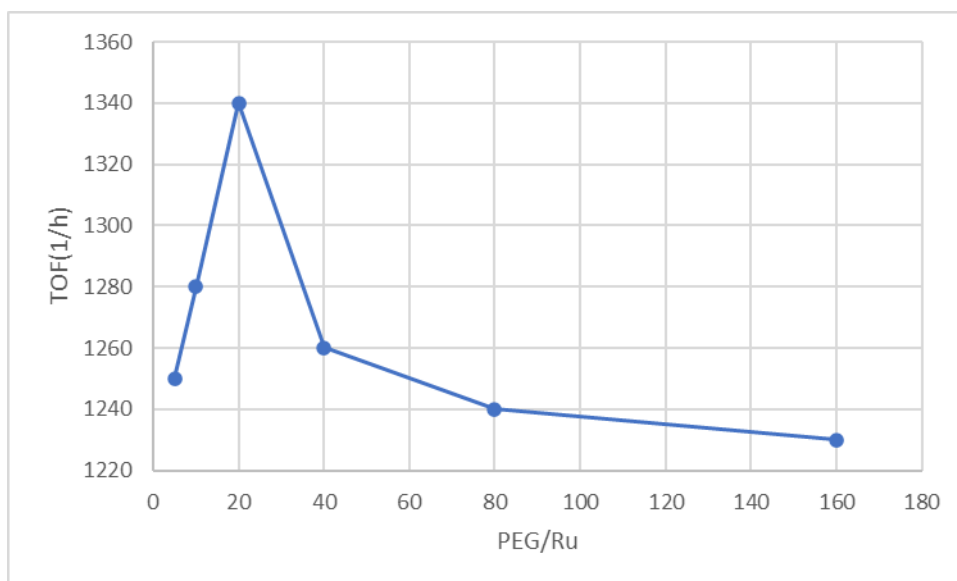
^α Συνθήκες αντίδρασης: T=120°C, P_{H₂}=30 bar σε θερμοκρασία δωματίου (70 bar σε θερμοκρασία αντίδρασης), t=20 λεπτά, 1.31 mg (0.005 mmol) Ru, 288.2 mg (3 mmol) FAL (μοριακός λόγος FAL/Ru = 600), 15 mL απαερωμένου απιοντισμένου νερού, 13.799 mg (0.1 mmol) of NaH₂PO₄·H₂O, pH = 7.00 - 7.09 ρυθμισμένο με 1% υδατικό διάλυμα NaOH, [Ru] = 32 ppm. Σχηματισμός ελάχιστης ποσότητας μαύρου ιζήματος που θεωρείται ότι είναι μεταλλικό ρουθίνιο, ταχύτητα ανάδευσης: 890 rpm.

^β Ορίζεται ως παραγόμενα mole της FOL και THFOL ανά mole του ρουθηνίου ανά ώρα.

^γ Καθόλου σχηματισμός μαύρου μεταλλικού ρουθηνίου.



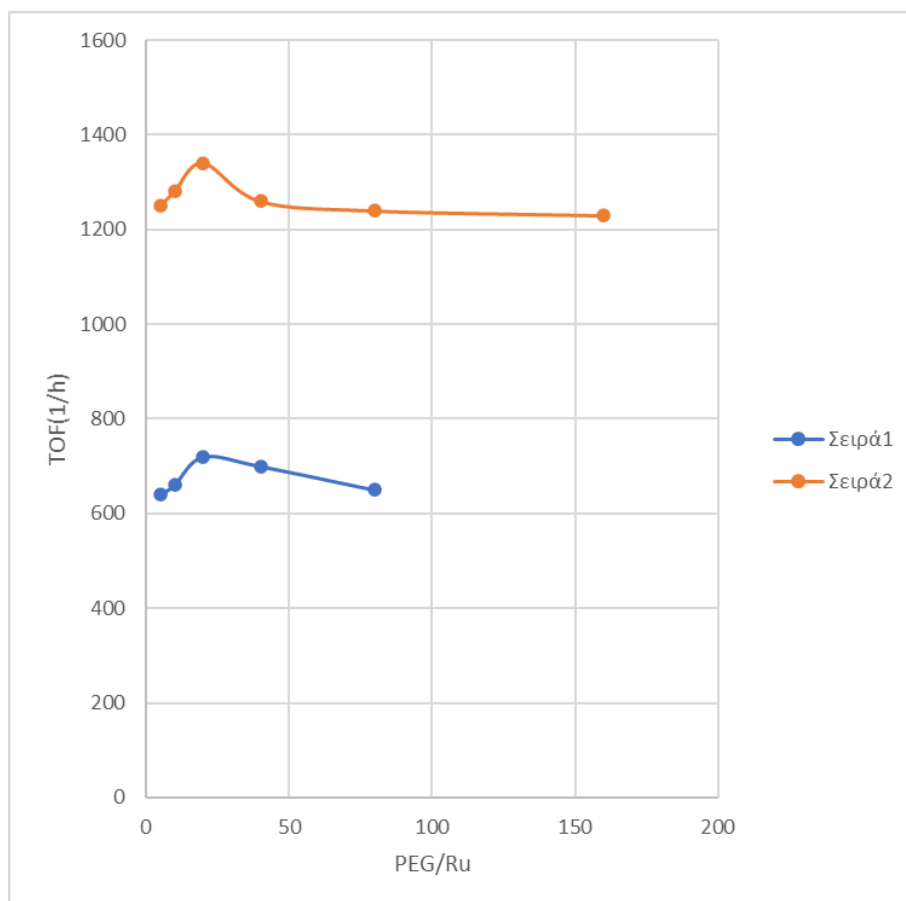
Σχήμα 4 Επίδραση μοριακού λόγου PEG/Ru στη δραστικότητα του συστήματος από τα δεδομένα του πίνακα 6.



Σχήμα 5 Επίδραση μοριακού λόγου PEG/Ru στη δραστικότητα του συστήματος από τα δεδομένα του πίνακα 7.

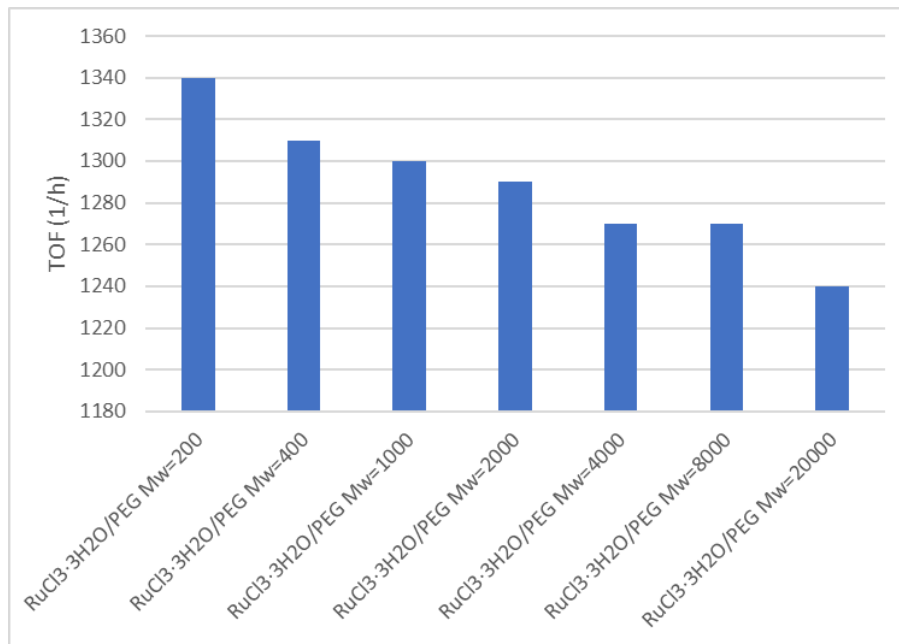
Αρχικά, εάν συγκρίνουμε τα πειράματα 6/1-6/5 με τα 7/1-7/5, που πραγματοποιούνται με σταθεροποιητή το PEG και μήκος αλυσίδας $M_w=200$ αλλά κάτω από διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης, γίνεται εμφανές πως η δραστικότητα είναι εμφανώς βελτιστοποιημένη στον πίνακα 7. Το πείραμα 6/3 είναι το πιο δραστικό του πίνακα 6, με μοριακό λόγο $PEG/Ru=20$ και η μετατροπή της FAL είναι μόλις 36% και $TOF=720h^{-1}$. Στον πίνακα 7 το δραστικότερο πείραμα με σταθεροποιητή PEG ($M_w=200$) είναι το πείραμα 7/3, όπου κι αυτό έχει μοριακό λόγο $PEG/Ru=20$. Ωστόσο, η δραστικότητα του καταλυτικού συστήματος είναι σχεδόν διπλάσια, με τιμή $TOF=1340h^{-1}$ (Σχήματα 4-6).

Όπως παρατηρούμε από το παράκτω διάγραμμα σύγκρισης, μπορούμε να καταλήξουμε στο συμπέρασμα πως με κατάλληλες τροποποιήσεις διάφορων παραμέτρων στις συνθήκες αντίδρασης (όπως η αύξηση της θερμοκρασίας, η αύξηση της πίεσης υδρογόνου στην ορισμένη θερμοκρασία αντίδρασης, η μείωση του χρόνου, η μείωση ποσότητας του απαερωμένου απιονισμένου νερού και η μείωση του μοριακού λόγου FAL/Ru) είναι δυνατό να βελτιώσει θεαματικά τη δραστικότητα του καταλυτικού συστήματος.



Σχήμα 6 Σύγκριση στην επίδραση μοριακού λόγου PEG/Ru στη δραστηριότητα του συστήματος. Όπου Σειρά1 είναι δεδομένα του Πίνακα 6 και Σειρά2 είναι δεδομένα του Πίνακα 7.

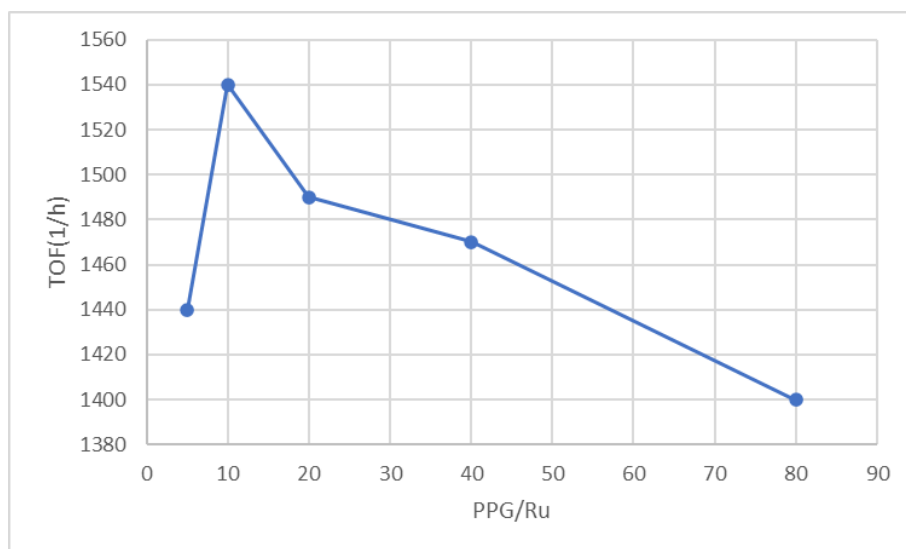
Στον πίνακα 7, για αρχή μελετούμε πειραματικά τον καταλύτη $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ σταθεροποιημένο με PEG ($M_w=200$) σε διάφορους μοριακούς λόγους PEG/Ru (από 5 έως 160), βρίσκοντας πως το πιο δραστικό είναι το πείραμα 7/3 με μοριακό λόγο PEG/Ru=20 και έχει τα εξής αποτελέσματα: μετατροπή FAL=75%, εκλεκτικότητα FOL=94.9%, εκλεκτικότητα παραπροϊόντος THFOL=5.1% και $\text{TOF}=1340\text{h}^{-1}$.



Σχήμα 7 Επίδραση του μήκους αλυσίδας με μοριακό λόγο PEG/Ru=20.

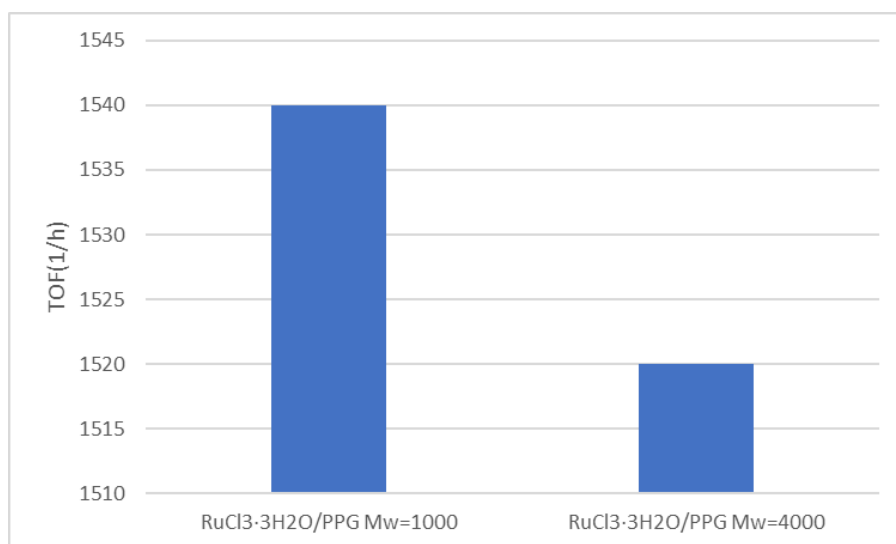
Έπειτα, χρησιμοποιώντας τον ίδιο μοριακό λόγο PEG/Ru=20, μελετήθηκε η επίδραση του μήκους αλυσίδας στο πολυμερές PEG. Τα διαθέσιμα μήκη αλυσίδας που ερευνήθηκαν ήταν 400, 1000, 2000, 4000, 8000 και 20000. Ο δραστηρότερος καταλύτης ήταν στο πείραμα 7/7 με $TOF=1310h^{-1}$, όμως μπορούμε να διακρίνουμε πως είναι λιγότερο δραστικό από το 7/3 με PEG (Mw=200) και επιπλέον η δραστηρότητα ολοένα και μειώνεται, καθώς μεγαλώνει το Mw του σταθεροποιητή. Ως γενική παρατήρηση, μπορούμε να διεξάγουμε πως όσο αυξάνεται το μήκος της πολυμερικής αλυσίδας, τόσο μειώνεται η δραστηρότητα του καταλυτικού συστήματος (Σχήμα 7).

Παρόμοια τακτική ακολουθήθηκε και για το PPG. Αρχικά, ερευνήθηκε η επίδραση του μοριακού λόγου PPG/Ru χρησιμοποιώντας το μικρότερο μήκος αλυσίδας, που είναι Mw=1000. Το εύρος του μοριακού λόγου είναι από 5 έως 80, και βρέθηκε πως το πιο δραστικό πείραμα είναι το 7/14 με PPG/Ru=10 και προκύπτουν τα εξής αποτελέσματα: μετατροπή FAL=85%, εκλεκτικότητα FOL=87.9%, εκλεκτικότητα παραπροϊόντος THFOL=12.1% και $TOF=1540h^{-1}$ (Σχήμα 8).



Σχήμα 8 Επίδραση μοριακού λόγου PPG/Ru στη δραστηκότητα του συστήματος.

Στη συνέχεια, μελετάται η επίδραση του μήκους της πολυμερικής αλυσίδας του PPG, χρησιμοποιώντας την ίδια αναλογία PPG/Ru=10. Αυξάνοντας το μήκος από Mw=1000 σε Mw=4000, παρατηρείται στο πείραμα 7/19 ότι η δραστηκότητα του καταλυτικού συστήματος μειώνεται στα TOF=1520h⁻¹. Αυτό το γεγονός, επιβεβαιώνει το φαινόμενο που παρατηρήθηκε και με τον σταθεροποιητή PEG.



Σχήμα 9 Επίδραση του μήκους αλυσίδας με μοριακό λόγο PPG/Ru=10.

Τέλος, όλα τα πειράματα παρουσίασαν πολύ καλή σταθερότητα, εφόσον ο σχηματισμός μαύρου μεταλλικού ρουθηνίου ήταν μηδαμινός ως και ελάχιστος. Αξίζει να συγκρίνουμε τους σταθεροποιητές PEG - PPG μεταξύ τους,

χρησιμοποιώντας τα πιο ανταγωνιστικά πειράματα τους, δηλαδή το 7/3 και το 7/14. Είναι εμφανές πως το πιο δραστικό πείραμα είναι το 7/14 με περισσότερα TOF κατά 200 h^{-1} , έτσι προκύπτει το συμπέρασμα πως το PPG είναι καλύτερος σταθεροποιητής από το PEG.

4.1.3.2 Επίδραση του σταθεροποιητή PVP.

Ο σταθεροποιητής πολυ(N-βινυλοπυρρολιδόνη) PVP χρησιμοποιήθηκε ώστε να ελεγχθεί η δραστικότητά του. Το PVP περιέχει μια γ-λακτάμη στην πολυμερική αλυσίδα του, δηλαδή έναν πενταμελή δακτύλιο με ετεροάτομο αζώτου και διπλό δεσμό με οξυγόνο σε διαφορετικό μοριακό λόγο PVP/Ru και Mw. Όπως παρουσιάζεται στον πίνακα 8, χρησιμοποιούνται και στα επτά πειράματα οι ίδιοι παράμετροι. Αυτό συμβαίνει διότι θέλουμε τα αποτελέσματα να είναι συγκρίσιμα για να διεξαχθεί σωστό συμπέρασμα. Οι συνθήκες αντίδρασης είναι: η θερμοκρασία 120°C , η πίεση υδρογόνου σε θερμοκρασία δωματίου στα 30 bar, ενώ στην ορισμένη θερμοκρασία αντίδρασης η τελική πίεση είναι στα 70 bar, ο χρόνος αντίδρασης στα 20 λεπτά, ο μοριακός λόγος FAL/Ru = 600, χρήση διαλυτικού μέσου 15 ml απαερωμένου απιονισμένου νερού, buffer για ρύθμιση ουδέτερου pH.

Πίνακας 8: Επίδραση του μοριακού λόγου PVP/Ru, όπως και του μήκους αλυσίδας του σταθεροποιητή στην υδρογόνωση της φουρφουράλης προς φουρφουρόλη καταλυόμενη από $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ σε υδατικό περιβάλλον^α.

Πείραμα	Πρόδρομος Καταλύτης Ru	Μήκος αλυσίδας σταθεροποιητή (Mw)	Μοριακός λόγος σταθεροποιητή /Ru	Μετατροπή FAL (mol%)	Εκλεκτ. FOL (mol%)	Εκλεκτ. THFOL (mol%)	TOF ^β (h^{-1})
8/1	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{PVP}$	8000	5	88	85.4	14.6	1580
8/2	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{PVP}$	8000	10	89	84.7	15.3	1600
8/3	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{PVP}$	8000	20	92	75.7	24.3	1650
8/4	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{PVP}$	8000	40	90	75.8	24.2	1620
8/5	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{PVP}$	8000	80	88	85.7	14.3	1580
8/6 ^γ	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{PVP}$	58000	20	88	87.4	12.6	1590
8/7 ^γ	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{PVP}$	1300000	20	85	82.7	17.3	1530

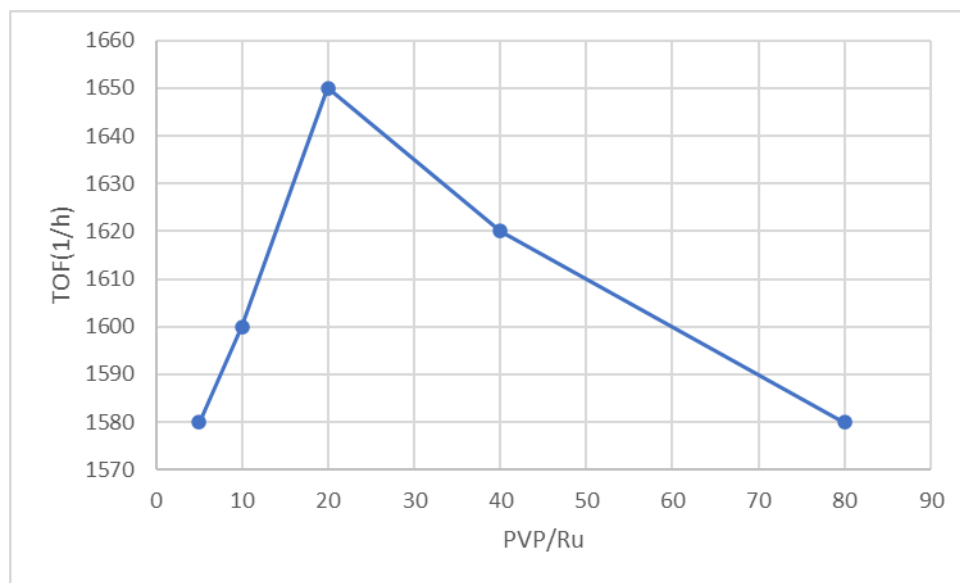
^α Συνθήκες αντίδρασης: $T=120^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2}=30 \text{ bar}$ σε θερμοκρασία δωματίου (70 bar σε θερμοκρασία αντίδρασης), $t=20 \text{ λεπτά}$, 1.31 mg (0.005 mmol) Ru, 288.2 mg (3 mmol) FAL (μοριακός λόγος FAL/Ru = 600), 15 mL απαερωμένου απιονισμένου νερού, 13.799 mg (0.1

mmol) of $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{pH} = 7.00 - 7.09$ ρυθμισμένο με 1% υδατικό διάλυμα NaOH , $[\text{Ru}] = 32 \text{ ppm}$. Σχηματισμός ελάχιστης ποσότητας μαύρου ιζήματος που θεωρείται ότι είναι μεταλλικό ρουθίνιο, ταχύτητα ανάδευσης: 890 rpm.

^β Ορίζεται ως παραγόμενα mole της FOL και THFOL ανά mole του ρουθινίου ανά ώρα.

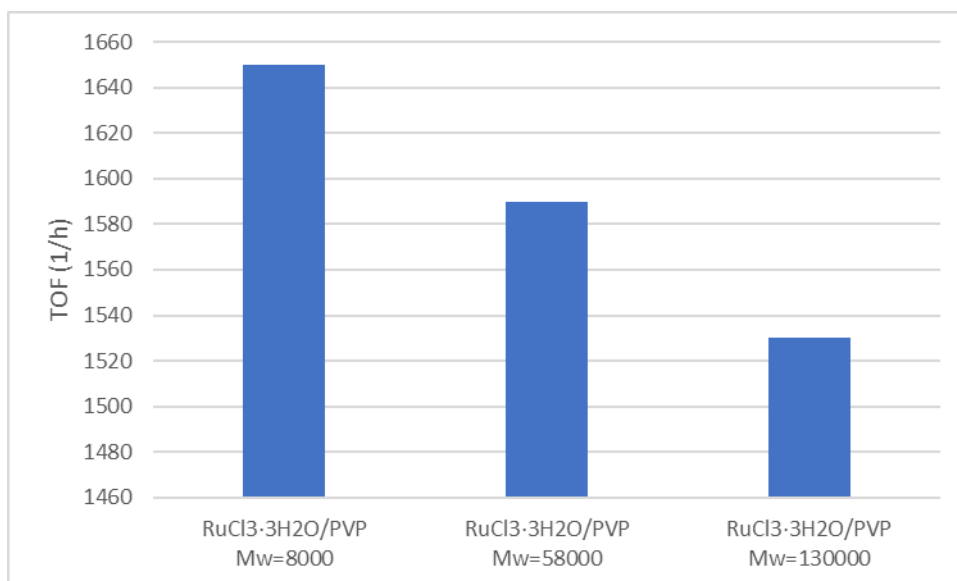
^γ Καθόλου σχηματισμός μαύρου μεταλλικού ρουθινίου.

Στα πειράματα 8/1 - 8/5, ο σταθεροποιητής PVP ερευνάται ως προς τον μοριακό λόγο PVP/Ru εύρους 5 ως 80 με μήκος αλυσίδας $M_w=8000$.



Σχήμα 10 Επίδραση μοριακού λόγου PVP/Ru στη δραστικότητα του συστήματος.

Το πείραμα που παρουσιάζει την υψηλότερη δραστικότητα είναι το 8/3 με $\text{TOF}=1650\text{h}^{-1}$ και άριστη μετατροπή FAL άνω του 90% σε ένα μοριακό λόγο $\text{PVP}_{M_w=8000}/\text{Ru}=20$ (Σχήμα 10). Όλα τα πειράματα δείχνουν ότι οι καταλύτες $\text{Ru}/\text{PVP } M_w=8000$ είναι ιδιαίτερα σταθεροί, καθώς σχηματίζεται ελάχιστη ποσότητα μαύρου ιζήματος ρουθινίου. Ωστόσο, παρατηρούμε πως χάρη της έντονης αύξησης στη δραστικότητα του καταλυτικού συστήματος μειώνεται η εκλεκτικότητα του κύριου προϊόντος FOL στο 75,7% και αυξάνεται η εκλεκτικότητα του παραπροϊόντος 24,3%, εφόσον για να σχηματιστεί η THFOL προαπαιτεί την περαιτέρω υδρογόνωση της FOL.



Σχήμα 11 Επίδραση του μήκους αλυσίδας με μοριακό λόγο PVP/Ru=20.

Ύστερα, προσδιορίστηκε η επίδραση του μήκους της αλυσίδας στο PVP με $M_w = 58000$ και 1300000 . Για λόγους σύγκρισης, οι συνθήκες αντίδρασης παρέμειναν ίδιες και αξιοποιήθηκε η μοριακή αναλογία $PVP/Ru=20$, που είχε την μεγαλύτερη δραστηριότητα. Το πείραμα 8/6 με $M_w = 58000$ παρουσίασε μικρότερη δραστηριότητα από το πρότυπο πείραμα 8/3, και αντίστοιχα το πείραμα 8/7 με $M_w = 1300000$ εμφάνισε ακόμα μικρότερη δραστηριότητα και από τα δύο προαναφερόμενα πειράματα (Σχήμα 11). Έτσι, καταλήγουμε στο συμπέρασμα πως η αύξηση στο μήκος της αλυσίδας του σταθεροποιητή συμβάλλει στην μείωση της δραστηριότητας του καταλυτικού συστήματος. Συμπερασματικά, ο σταθεροποιητής PVP ανέδειξε πολύ καλά αποτελέσματα με υψηλή μετατροπή και δραστηριότητα όπως και σταθερότητα στο καταλυτικό σύστημα, γεγονός που τον καθιστά ένας από τους καλύτερους σταθεροποιητές που μελετήθηκαν στην εργασία αυτή.

4.1.3.3 Επίδραση των σταθεροποιητών PAA και PAAS

Σε αυτή την υποενότητα, το πολυακρυλικό οξύ (PAA) είναι ένα ανιοντικό πολυμερές, ενώ το PAAS είναι μετά νατρίου άλας του πολυακρυλικού οξέος (εικόνα 41). Στον Πίνακα 9 βλέπουμε τα αποτελέσματα των πειραμάτων υδρογόνωσης της φουρφουράλης με νανοσωματίδια του ρουθηνίου τροποποιημένα από PAA και PAAS στις καθορισμένες συνθήκες.

Πίνακας 9: Επίδραση του μοριακού λόγου PAA/Ru και PAAS/Ru, και του μήκους αλυσίδας των σταθεροποιητών στην υδρογόνωση της φουρφουράλης προς φουρφουρόλη καταλυόμενη από RuCl₃·3H₂O σε υδατικό περιβάλλον^α.

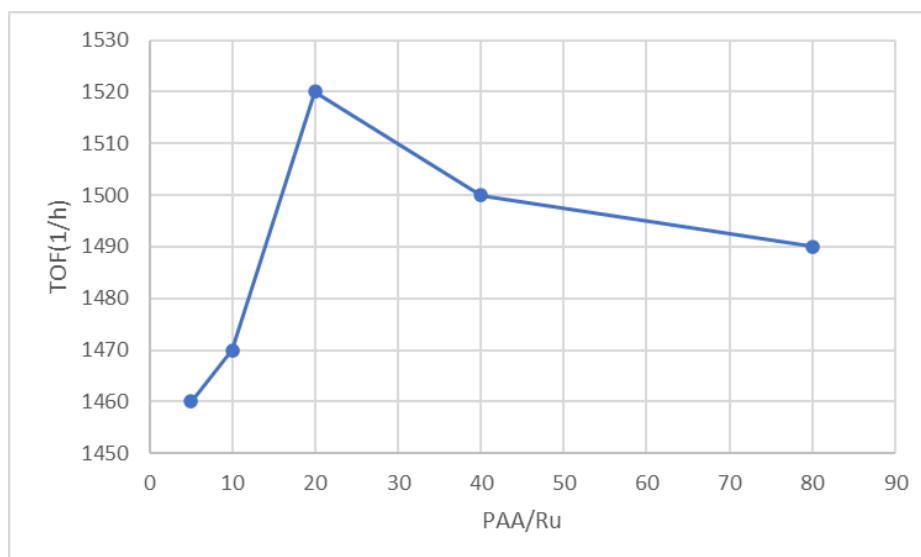
Πείραμα	Πρόδρομος Καταλύτης Ru	Μήκος αλυσίδας σταθεροποιητή (Mw)	Μοριακός λόγος σταθεροποιητή /Ru	Μετατροπή FAL (mol%)	Εκλεκτ. FOL (mol%)	Εκλεκτ. THFOL (mol%)	TOF ^β (h ⁻¹)
9/1	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PAA	1800	5	81	94.0	6.0	1460
9/2	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PAA	1800	10	81	94.5	5.5	1470
9/3	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PAA	1800	20	84	90.3	9.7	1520
9/4	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PAA	1800	40	83	90.2	9.8	1500
9/5	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PAA	1800	80	83	94.0	6.0	1490
9/6	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PAA	100000	20	84	92.9	7.1	1500
9/7	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PAA	240000	20	81	93.3	6.7	1460
9/8	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PAA	1250000	20	80	93.6	6.4	1430
9/9	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PAAS	2100	5	90	86.1	13.9	1620
9/10	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PAAS	2100	10	92	82.0	18.0	1650
9/11	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PAAS	2100	20	90	79.5	20.5	1620
9/12	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PAAS	2100	40	89	78.1	21.9	1600
9/13 ^γ	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PAAS	2100	80	89	77.4	22.4	1600
9/14	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PAAS	5100	20	89	87.8	12.2	1590

^α Συνθήκες αντίδρασης: T=120°C, P_{H₂}=30 bar σε θερμοκρασία δωματίου (70 bar σε θερμοκρασία αντίδρασης), t=20 λεπτά, 1.31 mg (0.005 mmol) Ru, 288.2 mg (3 mmol) FAL (μοριακός λόγος FAL/Ru = 600), 15 mL απαερωμένου απιοντισμένου νερού, 13.799 mg (0.1 mmol) of NaH₂PO₄·H₂O, pH = 7.00 - 7.09 ρυθμισμένο με 1% υδατικό διάλυμα NaOH, [Ru] = 32 ppm. Σχηματισμός ελάχιστης ποσότητας μαύρου ιζήματος που θεωρείται ότι είναι μεταλλικό ρουθίνιο, ταχύτητα ανάδευσης: 890 rpm.

^β Ορίζεται ως παραγόμενα mole της FOL και THFOL ανά mole του ρουθινίου ανά ώρα.

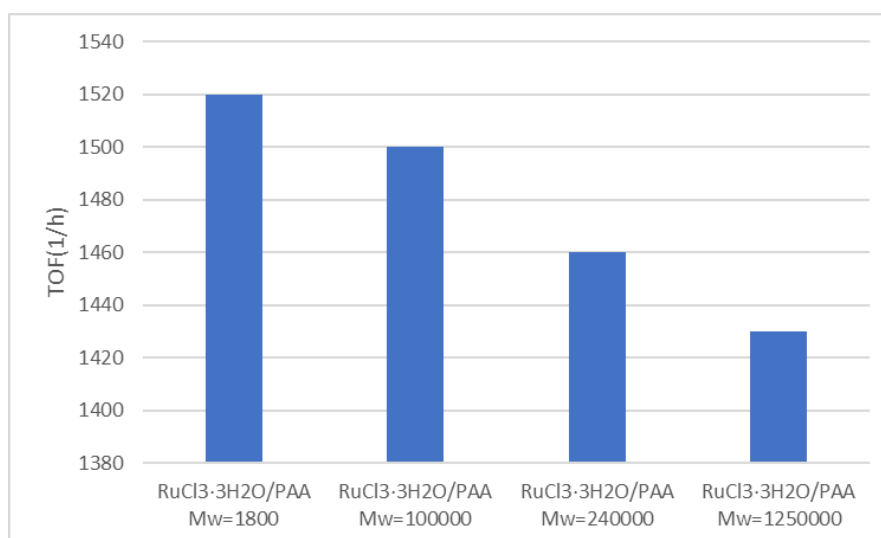
^γ Καθόλου σχηματισμός μαύρου μεταλλικού ρουθινίου.

Για αρχή, χρησιμοποιούμε τον σταθεροποιητή PAA με το μικρότερο μήκος αλυσίδας Mw=1800 και ερευνούμε την επίδραση του PAA σε διάφορες αναλογίες PAA/Ru από 5 ως 80.



Σχήμα 12 Επίδραση μοριακού λόγου PAA(Mw=1800)/Ru στη δραστικότητα του συστήματος.

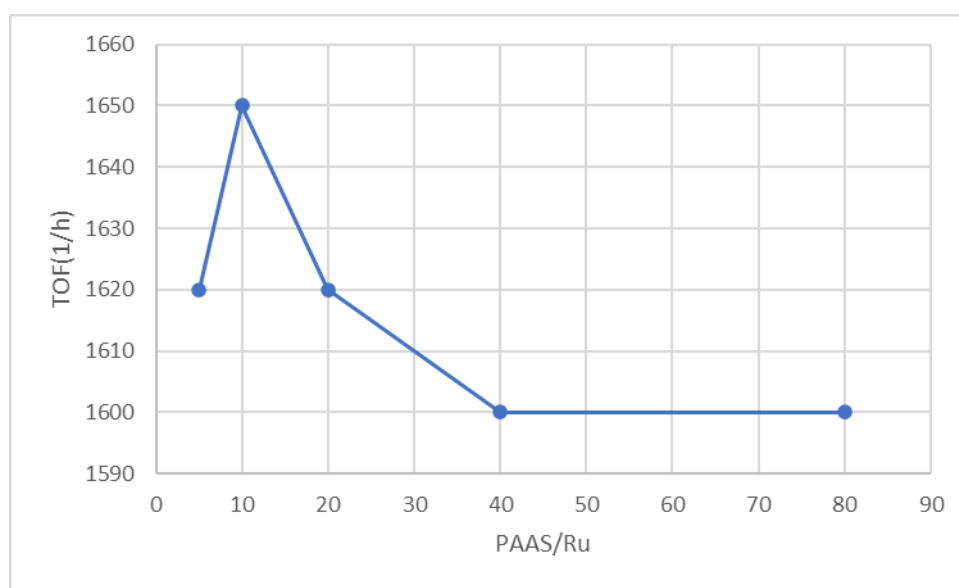
Συγκρίνοντας τα πειράματα 9/1-9/5, το πιο δραστικό καταλυτικό σύστημα Ru/PAA με Mw=1800 είναι το πείραμα 9/3 με PAA/Ru=20, το οποίο προσέδωσε $TOF=1520h^{-1}$ (Σχήμα 12), μετατροπή FAL 84%, πολύ υψηλή εκλεκτικότητα FOL 90,3% και το υπόλοιπο ποσοστό 9.7% σε εκλεκτικότητα THFOL. Και τα 5 πειράματα παρουσίασαν σταθερότητα, καθώς στο πέρας της αντίδρασης διακρίθηκε ελάχιστος σχηματισμός μαύρου ιζήματος ρουθηνίου. Γενικότερα, παρατηρείται μια ανοδική πορεία στη δραστικότητα του συστήματος, με κορυφή το πείραμα 9/3 στο λόγο PAA/Ru=20, κι έπειτα καθοδική πορεία για τους μοριακούς λόγους PAA/Ru= 40 και 80.



Σχήμα 13 Επίδραση του μήκους αλυσίδας με μοριακό λόγο PAA/Ru=20.

Έχοντας διαπιστώσει το μοριακό λόγο που είναι πιο δραστικό το καταλυτικό σύστημα, μπορούμε να ερευνήσουμε την επίδραση του μήκους της αλυσίδας του PAA με την αναλογία PAA/Ru=20. Τα μήκη που αναλύθηκαν στα πειράματα 9/6, 9/7, 9/8 ήταν Mw= 100000, 240000 και 1250000 αντίστοιχα. Τα πειράματα αυτά έχουν εξίσου καλή σταθερότητα με τα προηγούμενα, ωστόσο ως γενικευμένη παρατήρηση προκύπτει ότι η μετατροπή FAL% μειώνεται, όπως και η δραστικότητα του καταλυτικού συστήματος (Σχήματος 13). Αυτό μπορεί να εξηγείται στο γεγονός ότι με την αύξηση της πολυμερικής αλυσίδας γίνεται πιο έντονη η στερεοχημική παρεμπόδιση του ογκώδους σταθεροποιητή και δυσκολεύει την πρόσβαση της FAL στα ενεργά κέντρα του για του Ru για την αντίδραση της υδρογόνωσης.

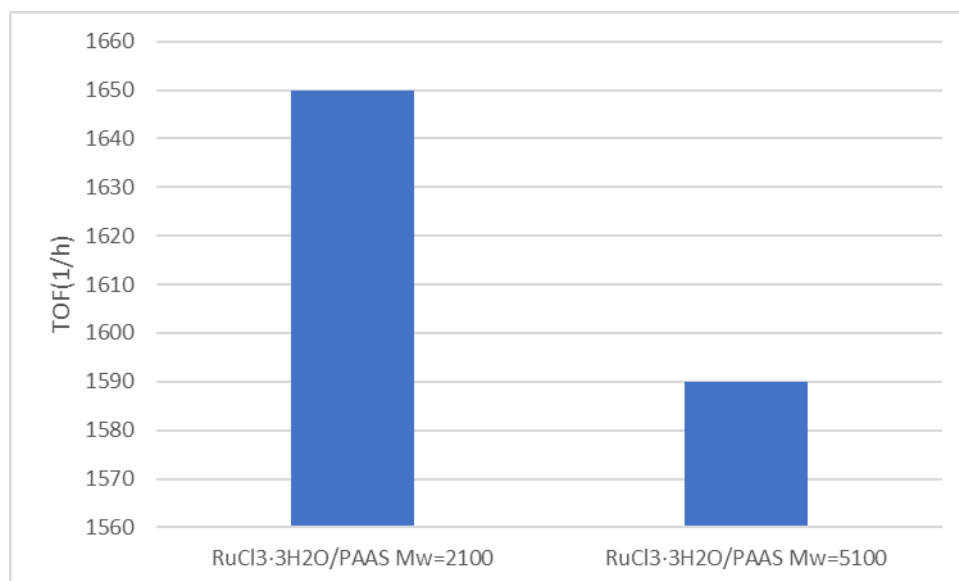
Προχωρώντας στον επόμενο σταθεροποιητή PAAS, ακολουθήθηκε το ίδιο σκεπτικό μεθοδολογίας και προέκυψαν ενδιαφέρουσα αποτελέσματα.



Σχήμα 14 Επίδραση μοριακού λόγου PAAS/Ru στη δραστικότητα του συστήματος.

Συγκεκριμένα, όσον αφορά την επίδραση μοριακού λόγου σταθεροποιητή/καταλύτη, προέκυψε πως υψηλότερη δραστικότητα παρουσιάζει το πείραμα 9/10 με PAAS/Ru=10. Πιο αναλυτικά, τα αποτελέσματα είναι: TOF=1650h⁻¹, μετατροπή FAL 92%, εκλεκτικότητα FOL 82,0% και το υπόλοιπο ποσοστό 18,0% σε εκλεκτικότητα THFOL. Στο πείραμα 9/13 παρουσιάστηκε μεγάλη σταθερότητα, καθώς στο τέλος της

αντίδρασης εντοπίστηκε μηδαμινός σχηματισμός μαύρου ιζήματος μεταλλικού ρουθηνίου.



Σχήμα 15 Επίδραση του μήκους αλυσίδας με μοριακό λόγο PAAS/Ru=20.

Στη συνέχεια, το πείραμα 9/14 έγινε κάτω από ίδιες συνθήκες και μοριακό λόγο, όπως του πειράματος 9/10 για να κρίνουμε πώς επηρεάζεται η δραστηριότητα σε σχέση με το μήκος της αλυσίδας. Το πόρισμα έδειξε πως όταν το PAAS έχει μεγαλύτερο μήκος Mw=5100, τότε η μετατροπή μειώνεται από 92% σε 89% και η δραστηριότητα έχει τιμή 1590 TOFs ανά ώρα, δηλαδή ελαττώνεται κατά 60h^{-1} (Σχήμα 15). Ως τελευταία φάση, συγκρίνουμε τους δυο σταθεροποιητές μεταξύ τους και οδηγούμαστε στο συμπέρασμα πως ο σταθεροποιητής μετά νατρίου άλας του πολυακρυλικού οξέος λειτουργεί πολύ καλύτερα σε σχέση με τον PAA, καθώς προσφέρει σταθερότητα στο σύστημα και η δραστηριότητα είναι $\text{TOF}=1650\text{h}^{-1}$, μεγαλύτερη με διαφορά 130h^{-1} . Αξίζει να σημειωθεί πως ο σταθεροποιητής PAAS(πείραμα 9/10) παρουσίασε την υψηλότερη δραστηριότητα, η οποία είναι ίση με αυτή του PVP(πείραμα 8/3). Ωστόσο, ο PAAS διακρίνεται καλύτερος εξαιτίας της καλύτερης εκλεκτικότητας του επιθυμητού προϊόντος FOL, που είναι σημαντικό κριτήριο επιλογής κατάλληλου σταθεροποιητή.

4.1.3.4 Επίδραση των σταθεροποιητών PEI και PEIB

Η μελέτη των σταθεροποιητών πολυαιθυλενιμίνη (PEI) και η διακλαδισμένη πολυαιθυλενιμίνη (PEIB) παρουσιάζεται στον πίνακα 10. Οι σταθεροποιητές

που χρησιμοποιήθηκαν είναι αζωτούχοι σταθεροποιητές των νανοσωματιδίων του ρουθηνίου. Μια κύρια διαφορά ανάμεσα στις γραμμικές πολυαιθυλενιμίνες (PEI) και στις διακλαδισμένες πολυαιθυλενιμίνες (PEIB), είναι ότι οι γραμμικές βρίσκονται σε στερεή κατάσταση σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ οι άλλες σε υγρή. Ο πίνακας 10 παρουσιάζει την επίδραση του μοριακού λόγου PEI/Ru και PEIB/Ru, όπως και του μήκους αλυσίδας τους στην υδρογόνωση της φουρφουράλης προς φουρφουρόλη καταλυόμενη από $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ σε υδατικό περιβάλλον.

Πίνακας 10: Επίδραση του μοριακού λόγου PEI/Ru και PEIB/Ru, και του μήκους αλυσίδας των σταθεροποιητών στην υδρογόνωση της φουρφουράλης προς φουρφουρόλη καταλυόμενη από $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ σε υδατικό περιβάλλον^α.

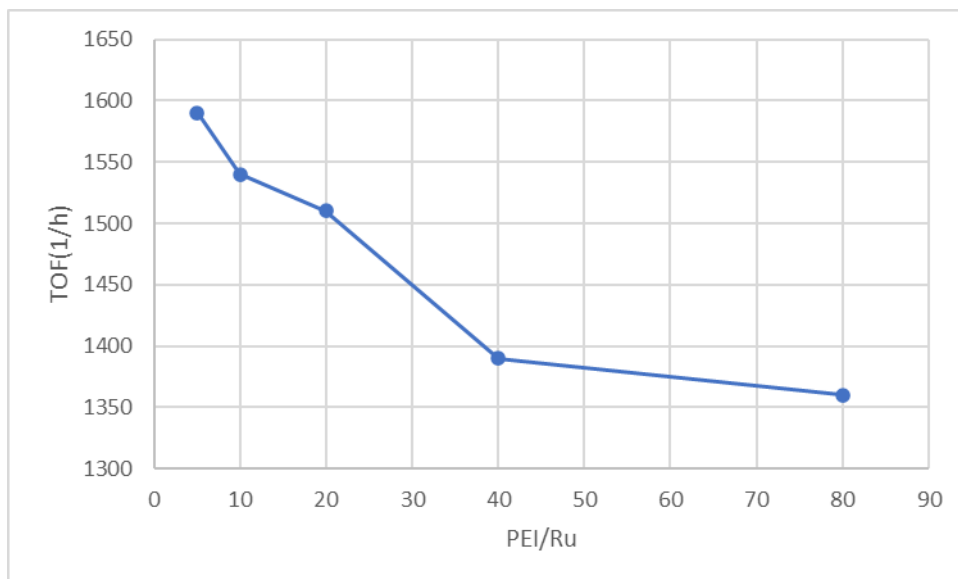
Πείραμα	Πρόδρομος Καταλύτης Ru	Μήκος αλυσίδας σταθεροποιητή (Mw)	Μοριακός λόγος σταθεροποιητή/Ru	Μετατροπή FAL (mol%)	Εκλεκτ. FOL (mol%)	Εκλεκτ. THFOL (mol%)	TOF ^β (h ⁻¹)
8/1	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{PEI}$	1300	5	89	89.9	10.1	1590
8/2	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{PEI}$	1300	10	86	89.2	10.8	1540
8/3	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{PEI}$	1300	20	84	91.1	8.9	1510
8/4 ^γ	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{PEI}$	1300	40	77	94.4	5.6	1390
8/5 ^γ	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{PEI}$	1300	80	76	93.4	6.6	1360
8/6	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{PEI}$	2000	5	81	93.2	6.8	1460
8/7	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{PEI}$	25000	5	81	94.4	5.6	1450
8/8 ^γ	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{PEI}$	750000	5	77	94.4	5.6	1380
8/9 ^γ	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{PEI}$	800000	5	76	93.6	6.4	1380
8/10 ^γ	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{PEIB}$	600	5	79	82.9	17.1	1430
8/11 ^γ	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{PEIB}$	1200	5	79	87.7	12.3	1420
8/12 ^γ	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{PEIB}$	1800	5	78	93.8	6.2	1410
8/13 ^γ	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{PEIB}$	10000	5	77	86.0	14.0	1390
8/14 ^γ	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{PEIB}$	25000	5	76	89.0	11.0	1370
8/15 ^γ	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{PEIB}$	70000	5	75	88.8	11.2	1350

^α Συνθήκες αντίδρασης: T=120°C, P_{H₂}=30 bar σε θερμοκρασία δωματίου (70 bar σε θερμοκρασία αντίδρασης), t=20 λεπτά, 1.31 mg (0.005 mmol) Ru, 288.2 mg (3 mmol) FAL (μοριακός λόγος FAL/Ru = 600), 15 mL απαερωμένου απιοντισμένου νερού, 13.799 mg (0.1 mmol) of $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, pH = 7.00 - 7.09 ρυθμισμένο με 1% υδατικό διάλυμα NaOH, [Ru] = 32 ppm. Σχηματισμός ελάχιστης ποσότητας μαύρου ιζήματος που θεωρείται ότι είναι μεταλλικό ρουθίνιο, ταχύτητα ανάδευσης: 890 rpm.

^β Ορίζεται ως παραγόμενα mole της FOL και THFOL ανά mole του ρουθηνίου ανά ώρα.

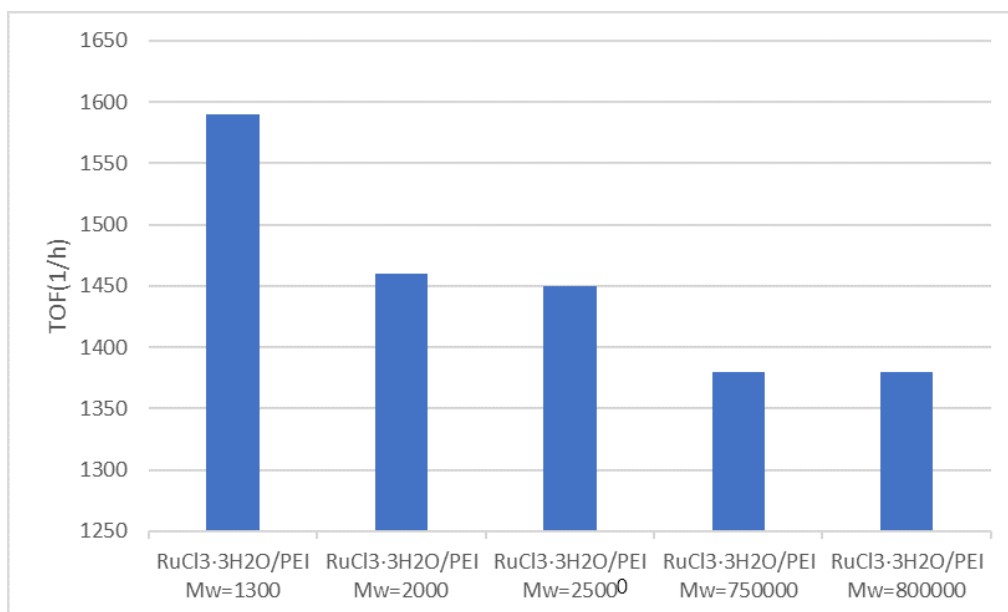
^γ Σχηματισμός μαύρου μεταλλικού ρουθηνίου.

Στα πειράματα 10/1 ως 10/5, χρησιμοποιήθηκε ο σταθεροποιητής PEI, προκειμένου να προσδιοριστεί ποιος είναι ο βέλτιστος μοριακός λόγος σταθεροποιητή/καταλύτη (Σχήμα 16).



Σχήμα 16 Επίδραση μοριακού λόγου PEI/Ru στη δραστικότητα του συστήματος.

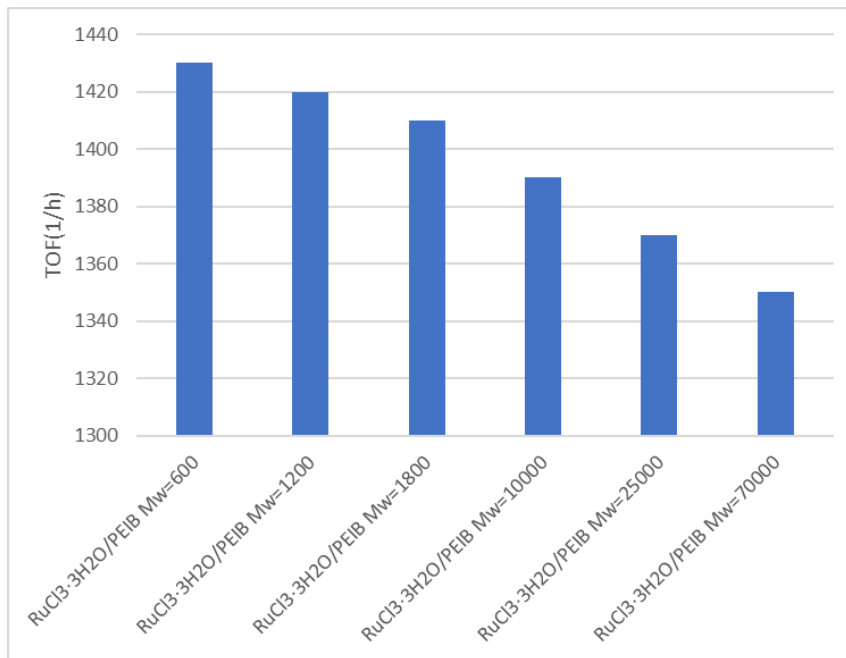
Συγκεκριμένα, το πείραμα με την υψηλότερη δραστικότητα είναι το 10/1 με $TOF=1590\text{ h}^{-1}$, που έχει τον μικρότερο μοριακό λόγο $PEI/Ru=5$. Με την αύξηση του μοριακού λόγου παρατηρείται μείωση στη δραστικότητα του συστήματος, όπως και στη μετατροπή της FAL. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, τα πειράματα 10/1-10/3 δεν προσέδωσαν κάποια αστάθεια με τον σταθεροποιητή PEI, καθώς ο σχηματισμός μαύρου ιζήματος ρουθηνίου ήταν αμελητέος. Ωστόσο, υπό παρουσία μεγάλου μοριακού λόγου $PEI/Ru=40$ και 80, το σύστημα είναι πολύ ασταθές με μεγάλη ποσότητα μαύρου ιζήματος στο πέρας της αντίδρασης.



Σχήμα 17 Επίδραση του μήκους αλυσίδας με μοριακό λόγο PEI/Ru=5.

Εφόσον, έχουμε προσδιορίσει τον βέλτιστο μοριακό λόγο σταθεροποιητή/καταλύτη, χρησιμοποιούμε την ίδια αναλογία για να μελετήσουμε την επίδραση του μήκους της αλυσίδας του PEI. Τα μήκη που αξιοποιήθηκαν είναι Mw=2000, 25000, 750000 και 800000. Το φαινόμενο που παρατηρήθηκε είναι όμοιο όπως και με τους προηγούμενους σταθεροποιητές που έχουν παρουσιαστεί έως εδώ.

Η αύξηση του μήκους στην αλυσίδα του σταθεροποιητή PEI επηρεάζει αρνητικά το καταλυτικό σύστημα κι αυτό οδηγεί στη μείωση της δραστηριότητας (Σχήμα 17). Αρχικά, η διαφορά δραστηριότητας είναι μικρή, όμως παρατηρείται έντονη πτώση στα πειράματα 10/7 και 10/8, δηλαδή όταν πάμε από το μήκος 25000 στο 750000. Αυτή η πτώση είναι εύλογη, διότι το μήκος αυξάνεται 30 φορές, γεγονός που δημιουργεί μεγάλες στερεοχημικές παρεμποδίσεις και βλάπτει την δραστηριότητα του συστήματος. Επίσης, με το σταθεροποιητή PEI με Mw=750000 και 800000 τα NPs του Ru είναι ιδιαίτερα ασταθή με μεγάλο σχηματισμό μαύρου μεταλλικού ρουθηνίου.



Σχήμα 18 Επίδραση του μήκους αλυσίδας με μοριακό λόγο PEIB/Ru=5.

Στη συνέχεια, μελετήθηκε η διακλαδισμένη πολυαιθυλενιμίνη PEIB ως προς την επίδραση του μήκους αλυσίδας, χρησιμοποιώντας τον ίδιο μοριακό λόγο με το πείραμα 10/1, δηλαδή PEI/Ru=5. Τα μήκη που αξιοποιήθηκαν είναι Mw=600, 1200, 1800, 10000, 25000 και 70000. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως η δραστηριότητα μειώνεται κατά την αύξηση του μήκους της πολυμερικής αλυσίδας (Σχήμα 18). Επιπλέον, το PEIB παρουσίασε γενικότερα χαμηλότερη δραστηριότητα και μετατροπή της FAL από το PEI, πιθανόν εξαιτίας της διακλαδισμένης του δομής που δημιουργεί περαιτέρω στερεοχημική παρεμπόδιση. Επίσης, στον σταθεροποιητή PEIB η εκλεκτικότητα του επιθυμητού προϊόντος ήταν χαμηλότερη και συγχρόνως ευνοείται ο σχηματισμός του παραπροϊόντος THFOL. Όλα τα πειράματα 10/10-10/15, που έλαβαν χώρα στη μελέτη του μήκους αλυσίδας με τον σταθεροποιητή PEIB είχαν υψηλή αστάθεια και σχηματίστηκε μεγάλη ποσότητα μαύρου ιζήματος μεταλλικού ρουθηνίου.

4.1.3.5 Επίδραση των σταθεροποιητών PVA και PLA

Μελετήθηκε ο μοριακός λόγος και των δύο σταθεροποιητών, η πολυβινυλοαλκοόλη (PVA) και το πολυγαλακτικό οξύ (PLA) (εικόνα 41), ως προς την επιρροή τους στην εκλεκτική υδρογόνωση της φουρφουράλης προς φουρφουρόλη. Ενώ επιπλέον, διερευνήθηκε η επίδραση του μήκους της

πολυμερικής αλυσίδας στον σταθεροποιητή PVA. Όλα τα αποτελέσματα παρουσιάζονται αναλυτικά στον πίνακα 11.

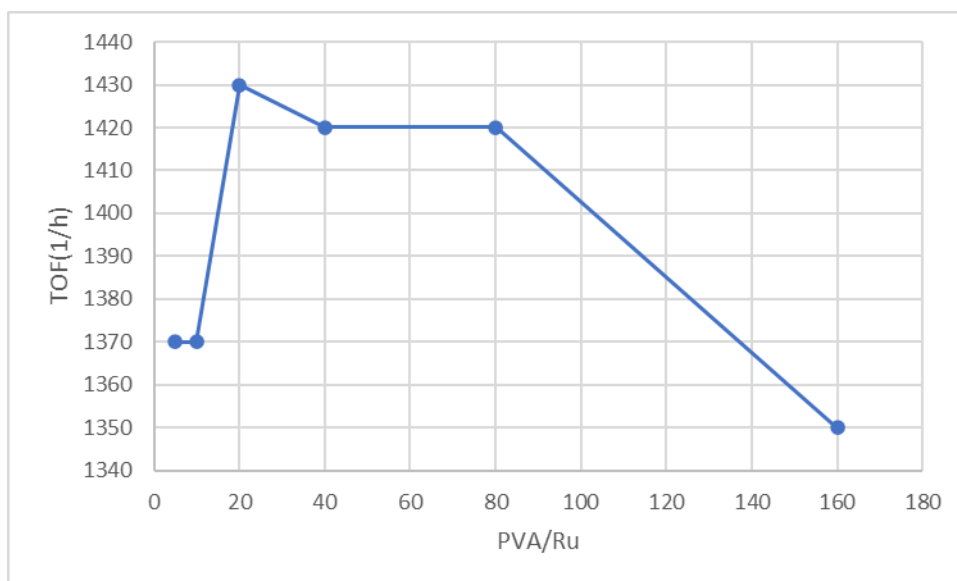
Πίνακας 11: Επίδραση του μοριακού λόγου PVA/Ru και PLA/Ru, και του μήκους αλυσίδας του σταθεροποιητή PVA στην υδρογόνωση της φουρφουράλης προς φουρφουρόλη καταλυόμενη από $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ σε υδατικό περιβάλλον^α.

Πείραμα	Πρόδρομος Καταλύτης Ru	Μήκος αλυσίδας σταθεροποιητή (Mw)	Μοριακός λόγος σταθεροποιητή /Ru	Μετατροπή FAL (mol%)	Εκλεκτ. FOL (mol%)	Εκλεκτ. THFOL (mol%)	TOF ^β (h ⁻¹)
11/1	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{PVA}$	21000	5	76	94.1	5.9	1370
11/2	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{PVA}$	21000	10	76	93.5	6.5	1370
11/3	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{PVA}$	21000	20	80	92.9	7.1	1430
11/4	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{PVA}$	21000	40	79	92.6	7.4	1420
11/5	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{PVA}$	21000	80	79	91.8	8.2	1420
11/6	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{PVA}$	21000	160	75	94.2	5.8	1350
11/7 ^γ	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{PVA}$	92500	20	76	94.1	5.9	1370
11/8	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{PLA}$	60000	5	79	94.2	5.8	1420
11/9	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{PLA}$	60000	10	83	93.7	6.3	1490
11/10	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{PLA}$	60000	20	84	92.9	7.1	1510
11/11	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{PLA}$	60000	40	82	93.4	6.6	1480
11/12	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{PLA}$	60000	80	81	93.8	6.2	1460

^α Συνθήκες αντίδρασης: $T=120^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2}=30$ bar σε θερμοκρασία δωματίου (70 bar σε θερμοκρασία αντίδρασης), $t=20$ λεπτά, 1.31 mg (0.005 mmol) Ru, 288.2 mg (3 mmol) FAL (μοριακός λόγος FAL/Ru = 600), 15 mL απαερωμένου απιοντισμένου νερού, 13.799 mg (0.1 mmol) of $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{pH} = 7.00 - 7.09$ ρυθμισμένο με 1% υδατικό διάλυμα NaOH, $[\text{Ru}] = 32$ ppm. Σχηματισμός ελάχιστης ποσότητας μαύρου ιζήματος που θεωρείται ότι είναι μεταλλικό ρουθίνιο, ταχύτητα ανάδευσης: 890 rpm.

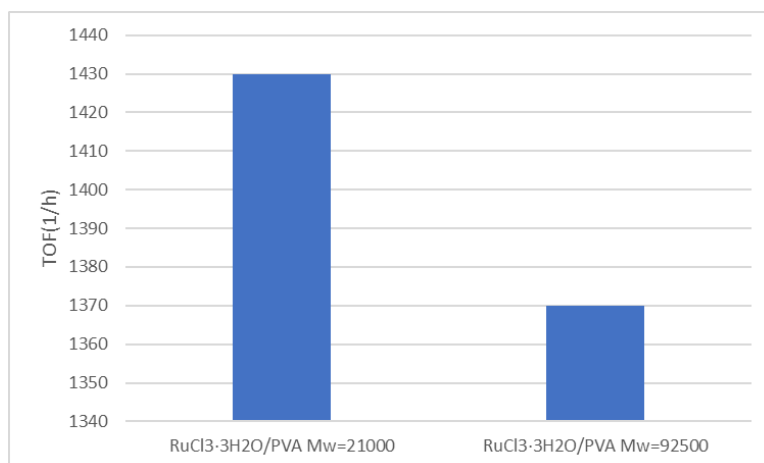
^β Ορίζεται ως παραγόμενα mole της FOL και THFOL ανά mole του ρουθινίου ανά ώρα.

^γ Καθόλου σχηματισμός μαύρου μεταλλικού ρουθινίου.



Σχήμα 19 Επίδραση μοριακού λόγου PVA/Ru στη δραστηκότητα του συστήματος.

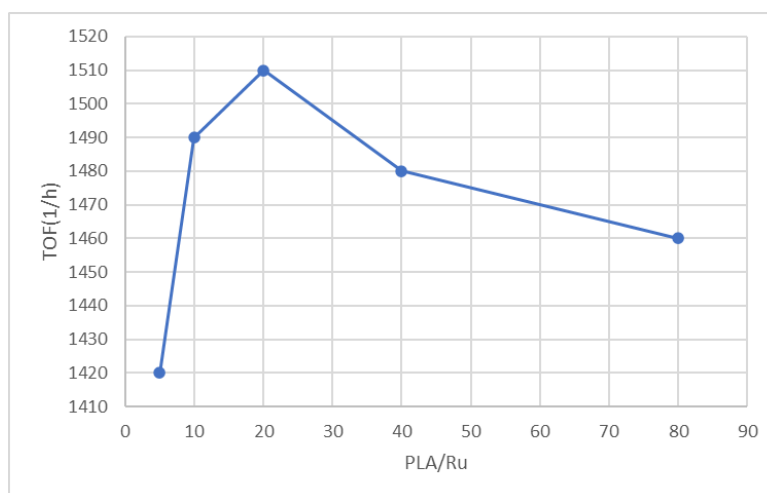
Πρωτίστως, εξετάσθηκε η πολυβινυλοαλκοόλη PVA με μήκος αλυσίδας $M_w=21000$ ως προς την επίδραση του μοριακού λόγου σταθεροποιητή/καταλύτη και οδήγησε στο συμπέρασμα πως η καλύτερη δραστηκότητα παρουσιάζεται στο πείραμα 11/3 με μοριακή αναλογία $PVA/Ru=20$ (σχήμα 19). Γενικότερα, η δραστηκότητα δεν είναι ιδιαίτερα υψηλή με τιμή $TOF=1430h^{-1}$, αν και παρουσιάζεται αρκετά καλή μετατροπή της FAL 80% και εξαιρετική εκλεκτικότητα του κυρίως προϊόντος FOL 92,9% με αντίστοιχη εκλεκτικότητα του παραπροϊόντος να είναι THFOL 7,1%. Αξίζει να αναφερθεί πως στα πειράματα 11/3 ως 11/5 δεν εμφάνισε ιδιαίτερη διαφορά στη δραστηκότητα η μεταβολή του μοριακού λόγου, ενώ στο πείραμα 11/6 που έχουμε τον μεγαλύτερο μοριακό λόγο $PVA/Ru=160$, εντοπίζεται σημαντική πτώση στα TOF του καταλυτικού συστήματος (σχήμα 19). Επιπλέον, και τα έξι πειράματα διατήρησαν πολύ καλή σταθερότητα, καθώς ο σχηματισμός μαύρου ιζήματος ήταν σε όλες τις περιπτώσεις ελάχιστος.



Σχήμα 20 Επίδραση του μήκους αλυσίδας με μοριακό λόγο PVA/Ru=20.

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε ένα ακόμα πείραμα με τον σταθεροποιητή PVA που στοχεύει στην επίδραση που έχει το μήκος της αλυσίδας και ήταν πλήρως σταθεροποιημένο σύστημα διότι δεν υπήρχε καθόλου σχηματισμός μαύρου μεταλλικού ρουθηνίου. Συγκεκριμένα, στο πείραμα 11/7 χρησιμοποιήθηκε το PVA με Mw=92500 και μοριακό λόγο PVA/Ru=20, όπως το πείραμα 11/3. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως υπήρξε μείωση στην δραστηριότητα κατά 60h^{-1} (σχήμα 20) και στη μετατροπή της FAL. Επομένως, το καταλυτικό σύστημα ευνοείται όταν ο σταθεροποιητής PVA έχει μικρότερο μήκος αλυσίδας Mw=21000.

Έπειτα, έγινε η μελέτη του σταθεροποιητή πολυγαλακτικού οξέος PLA όσον αφορά την επίδραση του μοριακού λόγου σταθεροποιητή/καταλύτη στην εκλεκτική υδρογόνωση της φουρφουράλης.



Σχήμα 21 Επίδραση μοριακού λόγου PLA/Ru στη δραστηριότητα του συστήματος.

Στο εργαστήριο ήταν διαθέσιμο το PLA Mw=60000 και συμπεραίνεται ότι το πείραμα 11/10 με μοριακό λόγο PLA/Ru=20 διαθέτει την καλύτερη δραστηριότητα TOF=1510h⁻¹. Η εκλεκτικότητα του επιθυμητού προϊόντος είναι άνω του 90% και σχηματίζεται ελάχιστη ποσότητα μαύρου ιζήματος ρουθηνίου, αυτά τα πλεονεκτήματα παρουσιάζονται σε όλα τα πειράματα 11/8-9/12 που έλαβαν χώρα με το σταθεροποιητή PLA. Τέλος, εάν συγκρίνουμε τους δύο σταθεροποιητές με τα βέλτιστα πειράματά τους 11/3 και 11/10, προκύπτει πως είναι εξίσου σταθερά όμως σε αυτό που ξεχωρίζει το πολυγαλακτικό οξύ είναι το γεγονός ότι προσέδωσε καλύτερα αποτελέσματα στη δραστηριότητα του καταλυτικού συστήματος κατά 80h⁻¹.

4.1.3.6 Επίδραση των σταθεροποιητών P2VP και P4VP

Σε αυτό το σημείο, προσδιορίσαμε πώς η πολυ-4-βινυλοπυριδίνη (P4VP) και η πολυ-2-βινυλοπυριδίνη (P2VP) (εικόνα 41) τροποποιούν το καταλυτικό σύστημα κατά την υδρογόνωση της φουρφουράλης προς φουρφουρόλη. Οι δύο αζωτούχους σταθεροποιητές, μελετήθηκαν στην επίδραση του μοριακού λόγου P2VP/Ru και P4VP/Ru, και του μήκους αλυσίδας του σταθεροποιητή P4VP με πρόδρομο καταλύτη RuCl₃·3H₂O σε υδατικό περιβάλλον. Όπως έχει προαναφερθεί, τα πρώτα πειράματα υδρογόνωσης της FAL διεξήχθησαν με τις συνθήκες αντίδρασης όπως αναγράφονται στον πίνακα 12 και ύστερα πραγματοποιήθηκαν ξανά με τις εν μέρει βελτιστοποιημένες συνθήκες του πίνακα 13.

Πίνακας 12: Επίδραση του μοριακού λόγου P2VP/Ru και P4VP/Ru, και του μήκους αλυσίδας του σταθεροποιητή P4VP στην υδρογόνωση της φουρφουράλης προς φουρφουρόλη καταλύομενη από RuCl₃·3H₂O σε υδατικό περιβάλλον^α.

Πείραμα	Πρόδρομος Καταλύτης Ru	Μήκος αλυσίδας σταθεροποιητή (Mw)	Μοριακός λόγος σταθεροποιητή /Ru	Μετατροπή FAL (mol%)	Εκλεκτ. FOL (mol%)	Εκλεκτ. THFOL (mol%)	TOF ^β (h ⁻¹)
12/1	RuCl ₃ ·3H ₂ O/P2VP	159000	5	50	97.1	2.9	1010
12/2	RuCl ₃ ·3H ₂ O/P2VP	159000	10	53	97.8	2.2	1060
12/3	RuCl ₃ ·3H ₂ O/P2VP	159000	20	54	97.7	2.3	1070
12/4	RuCl ₃ ·3H ₂ O/P2VP	159000	40	51	97.7	2.3	1020
12/5	RuCl ₃ ·3H ₂ O/P2VP	159000	80	50	97.9	2.1	1010

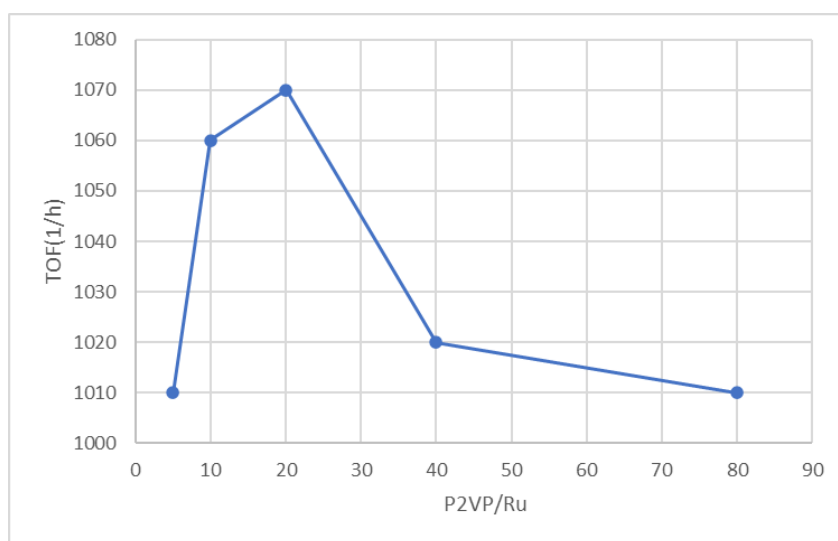
12/6 ^Y	RuCl ₃ ·3H ₂ O/P4VP	60000	5	31	98.9	1.1	610
12/7 ^Y	RuCl ₃ ·3H ₂ O/P4VP	60000	10	34	98.9	1.1	690
12/8	RuCl ₃ ·3H ₂ O/P4VP	60000	20	36	98.7	1.3	720
12/9 ^Y	RuCl ₃ ·3H ₂ O/P4VP	60000	40	33	98.8	1.2	660
12/10 ^Y	RuCl ₃ ·3H ₂ O/P4VP	60000	80	31	98.7	1.3	630
12/11 ^Y	RuCl ₃ ·3H ₂ O/P4VP	60000	160	30	99.0	1.0	600
12/12	RuCl ₃ ·3H ₂ O/P4VP	160000	20	29	98.8	1.2	590

^a Συνθήκες αντίδρασης: T=90°C, P_{H₂}=30 bar σε θερμοκρασία δωματίου (49 bar σε θερμοκρασία αντίδρασης), t=30 λεπτά, 1.31 mg (0.005 mmol) Ru, 480.4 mg (5 mmol) FAL (μοριακός λόγος FAL/Ru = 1000), 20 mL απαερωμένου απιοντισμένου νερού, 13.799 mg (0.1 mmol) of NaH₂PO₄·H₂O, pH = 7.00 - 7.09 ρυθμισμένο με 1% υδατικό διάλυμα NaOH, [Ru] = 24 ppm. Σχηματισμός ελάχιστης ποσότητας μαύρου ιζήματος που θεωρείται ότι είναι μεταλλικό ρουθίνιο, ταχύτητα ανάδευσης: 890 rpm.

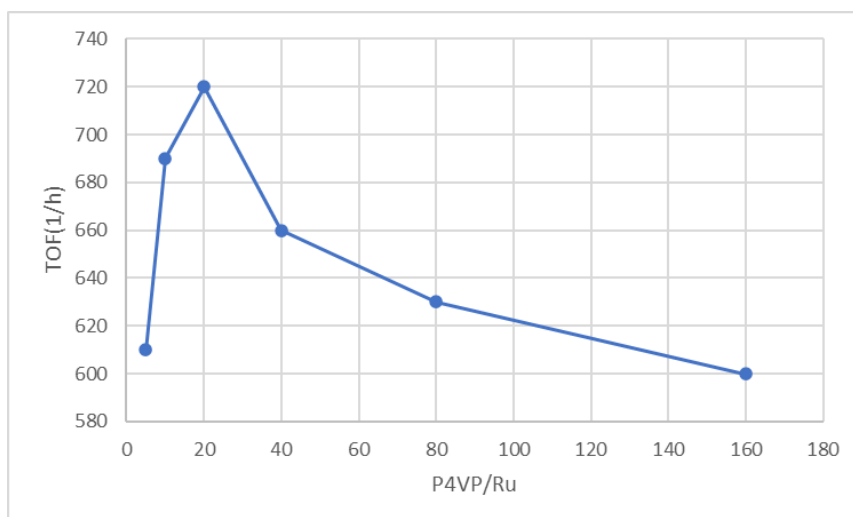
^β Ορίζεται ως παραγόμενα mole της FOL και THFOL ανά mole του ρουθινίου ανά ώρα.

^γ Καθόλου σχηματισμός μαύρου μεταλλικού ρουθινίου.

Ο σταθεροποιητής P2VP (Mw=159000) παρουσίασε στα πειράματα 12/1 ως 12/5 υψηλή σταθερότητα στο καταλυτικό σύστημα, καθώς η παρουσία μαύρου ιζήματος ρουθινίου ήταν ελάχιστη. Ο μοριακό λόγος, που προσέδωσε την πιο υψηλή δραστηριότητα των TOF=1070h⁻¹, είναι η αναλογία P2VP/Ru=20 (σχήμα 22) του πειράματος 12/3 και είχε μετατροπή FAL 54%. Επιπλέον, η εκλεκτικότητα του κύριου προϊόντος ήταν εντυπωσιακή 97,7%, ενώ οι εκλεκτικότητα του παραπροϊόντος ήταν μόλις 2,3%.

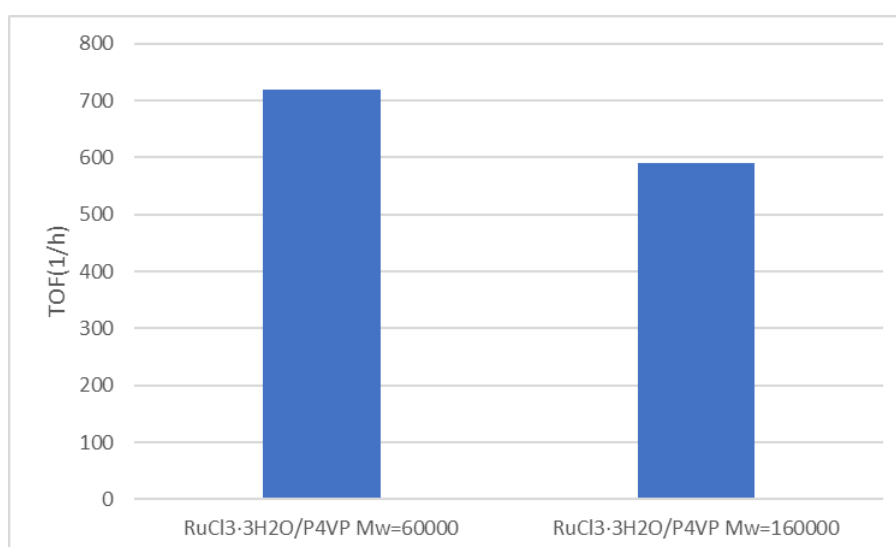


Σχήμα 22 Επίδραση μοριακού λόγου P2VP/Ru στη δραστηριότητα του συστήματος από τον Πίνακα 12.



Σχήμα 23 Επίδραση μοριακού λόγου P4VP/Ru στη δραστηριότητα του συστήματος από τον Πίνακα 12.

Στη συνέχεια, ο σταθεροποιητής P4VP με μήκος αλυσίδας $M_w=60000$ μελετήθηκε όσον αφορά την επίδραση του μοριακού λόγου P4VP/Ru στην αντίδραση υδρογόνωσης της φουρφουράλης και προέκυψε ως δραστικότερο πείραμα το 12/8 με αναλογία P4VP/Ru=20 και $TOF=720h^{-1}$ (σχήμα 23). Εάν συγκρίνουμε τους δυο σταθεροποιητές μεταξύ τους, προκύπτει αναμφίβολα πως ο πιο δραστήριος σταθεροποιητής είναι το P2VP με 350 TOFs ανά ώρα παραπάνω. Το P4VP παρουσιάζει άριστη σταθερότητα καθώς τα πειράματα 12/6, 12/7, 12/9, 12/10 και 12/11 δεν έχουν καθόλου σχηματισμό μαύρου μεταλλικού ρουθηνίου.



Σχήμα 24 Επίδραση του μήκους αλυσίδας με μοριακό λόγο P4VP/Ru=20 από τον Πίνακα 12.

Έπειτα, χρησιμοποιήθηκε ο σταθεροποιητής με μεγαλύτερο μήκος αλυσίδας στα 160000, που είναι το πείραμα 12/12, με μοριακό λόγο P4VP/Ru=20. Τα αποτελέσματα έδειξαν μείωση της μετατροπής FAL=29% και πτώση της δραστηριότητας για 130h⁻¹ (σχήμα 24), άλλωστε το φαινόμενο αυτό το αναμέναμε καθώς σε όλους τους σταθεροποιητές έχει συμβεί ομοίως.

Ωστόσο, παρατηρούμε πως είναι πολύ χαμηλές οι δραστηριότητες όλων των πειραμάτων, για αυτό και αργότερα βελτιστοποιήθηκαν οι παράμετροι των συνθηκών της αντίδρασης για να λάβουμε καλύτερα αποτελέσματα. Τα πειράματα με αυτούς τους σταθεροποιητές πραγματοποιήθηκαν εκ νέου κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες αντίδρασης για να είναι συγκρίσιμα τα αποτελέσματα. Τα πειραματικά αποτελέσματα στον πίνακα 13.

Πίνακας 13: Επίδραση του μοριακού λόγου P2VP/Ru και P4VP/Ru, και του μήκους αλυσίδας του σταθεροποιητή P4VP στην υδρογόνωση της φουρφουράλης προς φουρφουρόλη καταλυόμενη από RuCl₃·3H₂O σε υδατικό περιβάλλον^α.

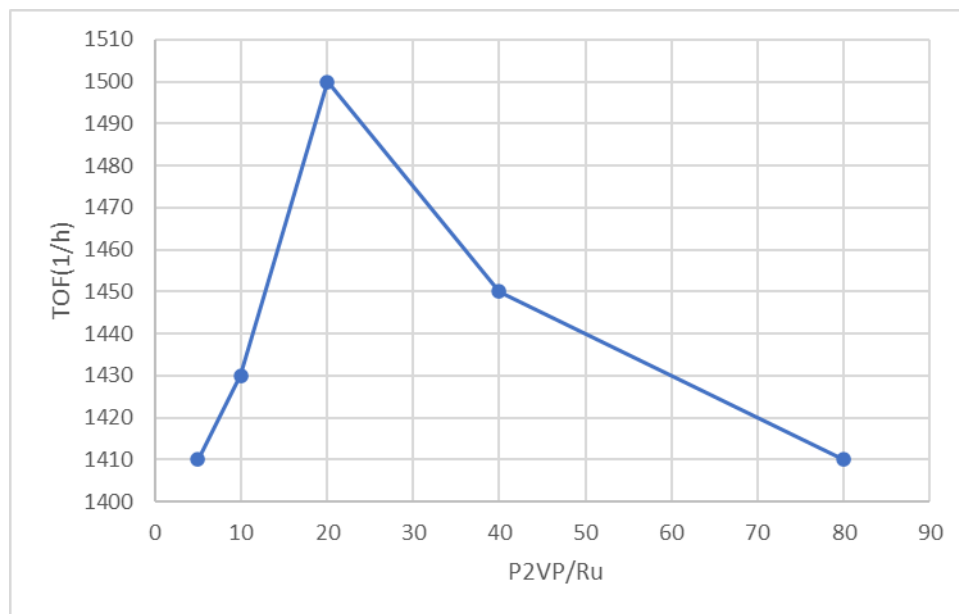
Πείραμα	Πρόδρομος Καταλύτης Ru	Μήκος αλυσίδας σταθεροποιητή (Mw)	Μοριακός λόγος σταθεροποιητή /Ru	Μετατροπή FAL (mol%)	Εκλεκτ. FOL (mol%)	Εκλεκτ. THFOL (mol%)	TOF ^β (h ⁻¹)
13/1 ^γ	RuCl ₃ ·3H ₂ O/P2VP	159000	5	79	95.5	4.5	1410
13/2 ^γ	RuCl ₃ ·3H ₂ O/P2VP	159000	10	79	95.6	4.4	1430
13/3	RuCl ₃ ·3H ₂ O/P2VP	159000	20	83	94.8	5.2	1500
13/4 ^γ	RuCl ₃ ·3H ₂ O/P2VP	159000	40	80	95.3	4.7	1450
13/5 ^γ	RuCl ₃ ·3H ₂ O/P2VP	159000	80	78	95.3	4.7	1410
13/6	RuCl ₃ ·3H ₂ O/P4VP	60000	5	66	96.2	3.8	1190
13/7	RuCl ₃ ·3H ₂ O/P4VP	60000	10	64	97.0	3.0	1150
13/8 ^γ	RuCl ₃ ·3H ₂ O/P4VP	60000	20	62	97.0	3.0	1120
13/9 ^γ	RuCl ₃ ·3H ₂ O/P4VP	60000	40	62	97.1	2.9	1110
13/10	RuCl ₃ ·3H ₂ O/P4VP	60000	80	60	99.2	0.8	1080
13/11 ^γ	RuCl ₃ ·3H ₂ O/P4VP	160000	5	62	96.8	3.2	1120

^α Συνθήκες αντίδρασης: T=120°C, P_{H₂}=30 bar σε θερμοκρασία δωματίου (70 bar σε θερμοκρασία αντίδρασης), t=20 λεπτά, 1.31 mg (0.005 mmol) Ru, 288.2 mg (3 mmol) FAL (μοριακός λόγος FAL/Ru = 600), 15 mL απαερωμένου απιοντισμένου νερού, 13.799 mg (0.1 mmol) of NaH₂PO₄·H₂O, pH = 7.00 - 7.09 ρυθμισμένο με 1% υδατικό διάλυμα NaOH, [Ru] =

32 ppm. Σχηματισμός ελάχιστης ποσότητας μαύρου ιζήματος που θεωρείται ότι είναι μεταλλικό ρουθίνιο, ταχύτητα ανάδευσης: 890 rpm.

^β Ορίζεται ως παραγόμενα mole της FOL και THFOL ανά mole του ρουθινίου ανά ώρα.

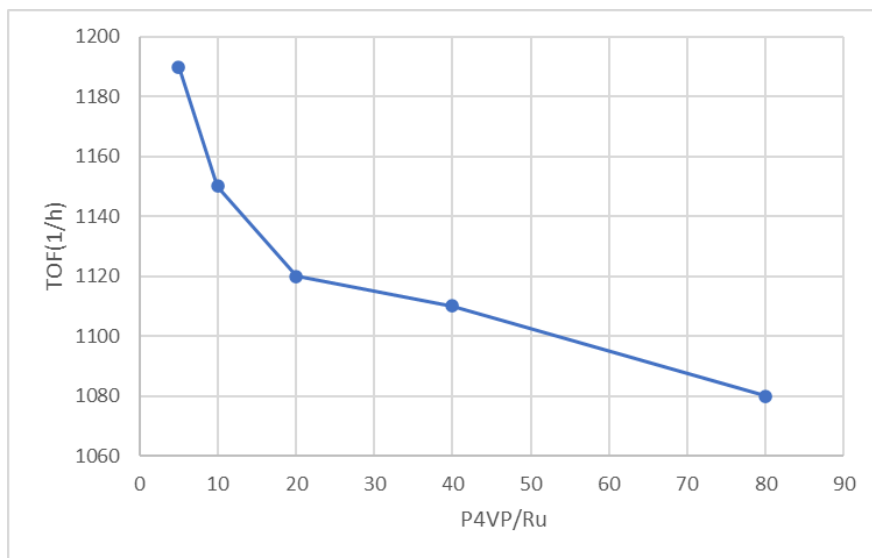
^γ Σχηματισμός μαύρου μεταλλικού ρουθινίου.



Σχήμα 25 Επίδραση μοριακού λόγου P2VP/Ru στη δραστικότητα του συστήματος από τον Πίνακα 13.

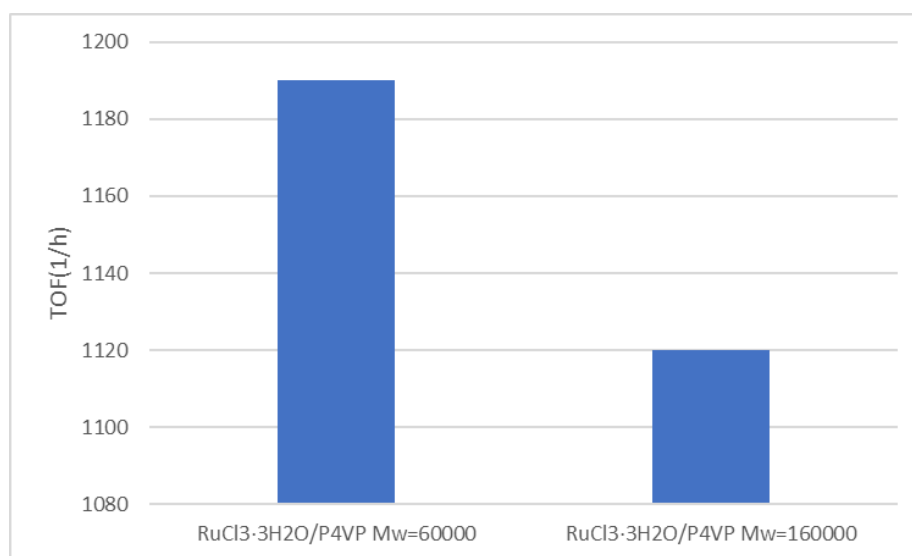
Ο σταθεροποιητής P2VP με μήκος αλυσίδας $M_w=159000$ ανέδειξε υψηλή δραστικότητα στο πείραμα 13/3 με $TOF=1500h^{-1}$ (σχήμα 25) και μετατροπή $FAL=83\%$. Με μοριακό λόγο $P2VP/Ru=20$ η εκλεκτικότητα του κύριου προϊόντος είναι ιδιαίτερα ικανοποιητική με ποσοστό 94,8%, ενώ η εκλεκτικότητα της THFOL είναι μόλις 5,2%. Το πείραμα 13/3 έχει εξαιρετική σταθερότητα, διότι κατά το πέρας της αντίδρασης βρέθηκε ελάχιστη ποσότητα σχηματισμού μαύρου ιζήματος ρουθινίου. Συγκρίνοντας τα πειράματα 12/3 με 13/3, τα οποία έχουν διεξαχθεί κάτω από διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης, εντοπίζουμε ως κύριες διαφορές την μεγάλη αύξηση στη δραστικότητα τους και τη μετατροπή της FAL. Το πείραμα 13/3 διαθέτει υψηλότερη δραστικότητα κατά $430h^{-1}$ και η μετατροπή έχει βελτιωθεί κατά 29%. Λόγω των δραστικών συνθηκών το καταλυτικό σύστημα παρουσιάζει αστάθεια στα πειράματα 13/1, 13/2, 13/4 και 13/5 με μεγάλο σχηματισμό μαύρου ιζήματος μεταλλικού ρουθινίου.

Μελετήθηκε η P4VP ($M_w=60000$) στην επίδραση του μοριακού λόγου P4VP/Ru στην υδρογόνωση της φουρφουράλης προς φουρφουρόλη.



Σχήμα 26 Επίδραση μοριακού λόγου P4VP/Ru στη δραστηριότητα του συστήματος από τον Πίνακα 13.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το πείραμα 13/6 μοριακού λόγου P4VP/Ru=5, είναι το πιο δραστικό με $TOF=1190h^{-1}$ (σχήμα 26) και μετατροπή FAL=66% με πολύ καλή εκλεκτικότητα της FOL=96,2%. Η δραστηριότητα και η μετατροπή του πειράματος 13/6 σε σύγκριση με του 12/8, έχουν αυξηθεί αισθητά. Τα πειράματα 13/8 και 13/9 με μοριακό λόγο P4VP/Ru=20 και 40, είναι ασταθή με μεγάλο σχηματισμό μαύρου ιζήματος ρουθηνίου.



Σχήμα 27 Επίδραση μήκους αλυσίδας με μοριακό λόγο P4VP/Ru=5 από τον Πίνακα 13.

Στη συνέχεια, το πείραμα 13/11 μοριακού λόγου P4VP/Ru=5 και Mw=160000, παρουσιάζει δραστικότητα TOF=1120h⁻¹ (σχήμα 27) και μετατροπή FAL=62% με πολύ καλή εκλεκτικότητα της FOL=96,8%. Συνεπώς, η δραστικότητα του RuCl₃·3H₂O/P4VP με μεγαλύτερο μήκος αλυσίδας υπόκειται σε μείωση μετατροπής και δραστικότητας κατά 70h⁻¹. Επιπλέον, το πείραμα 13/11 είναι ασταθές και υπάρχει έντονος σχηματισμός μαύρου ιζήματος μεταλλικού ρουθηνίου.

4.1.3.7 Επίδραση των σταθεροποιητών P4SS, PAS και PAM·HCl

Στην υποενότητα αυτή μελετήθηκαν τρεις σταθεροποιητές ως προς την επίδραση του μοριακού λόγου σταθεροποιητής/καταλύτης στην υδρογόνωση της φουρφουράλης σε φουρφουρόλη καταλυόμενη από RuCl₃·3H₂O σε υδατικό περιβάλλον, οι οποίοι είναι το P4SS (μετά νατρίου άλας του πολυ-4-σουλφονικού στυρενίου), το PAS (μετά νατρίου άλας του πολυ-ανεθολοσουλφονικού οξέος) και το PAM·HCl (πολυαλλυλαμίνιο υδροχλωρίδιο) (εικόνα 41). Επίσης, ερευνηθήκε η επίδραση του μήκους της αλυσίδας του σταθεροποιητή P4SS. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων εμφανίζονται αναλυτικά στον πίνακα 14.

Πίνακας 14: Επίδραση του μοριακού λόγου P4SS/Ru, PAS/Ru και PAM·HCl/Ru, όπως και η επίδραση του μήκους αλυσίδας του σταθεροποιητή P4SS στην υδρογόνωση της φουρφουράλης προς φουρφουρόλη καταλυόμενη από RuCl₃·3H₂O σε υδατικό περιβάλλον^a.

Πείραμα	Πρόδρομος Καταλύτης Ru	Μήκος αλυσίδας σταθεροπ. (Mw)	Μοριακός λόγος σταθεροπ. /Ru	Μετατροπή FAL (mol%)	Εκλεκτ. FOL (mol%)	Εκλεκτ. THFOL (mol%)	TOF ^β (h ⁻¹)
14/1 ^γ	RuCl ₃ ·3H ₂ O/P4SS	200000	5	87	89.3	10.7	1560
14/2	RuCl ₃ ·3H ₂ O/P4SS	200000	10	91	75.4	24.6	1640
14/3 ^γ	RuCl ₃ ·3H ₂ O/P4SS	200000	20	89	86.5	13.5	1610
14/4 ^γ	RuCl ₃ ·3H ₂ O/P4SS	200000	40	90	83.6	16.4	1610
14/5 ^γ	RuCl ₃ ·3H ₂ O/P4SS	200000	80	87	89.8	10.2	1570
14/6 ^γ	RuCl ₃ ·3H ₂ O/P4SS	1000000	10	88	84.9	15.1	1590
14/7 ^γ	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PAS	10000	5	84	89.3	10.7	1510
14/8 ^γ	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PAS	10000	10	87	80.3	19.7	1570
14/9 ^γ	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PAS	10000	20	90	76.8	23.2	1620
14/10 ^γ	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PAS	10000	40	88	77.8	22.2	1590
14/11 ^γ	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PAS	10000	80	88	89.1	10.9	1590

14/12	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{PAM} \cdot \text{HCl}$	60000	5	56	95.9	4.1	1010
14/13 ^δ	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{PAM} \cdot \text{HCl}$	60000	10	65	94.1	5.9	1170
14/14 ^δ	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{PAM} \cdot \text{HCl}$	60000	20	58	96.5	3.5	1040
14/15 ^δ	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{PAM} \cdot \text{HCl}$	60000	40	53	95.8	4.2	950
14/16 ^δ	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{PAM} \cdot \text{HCl}$	60000	80	52	96.7	3.3	940

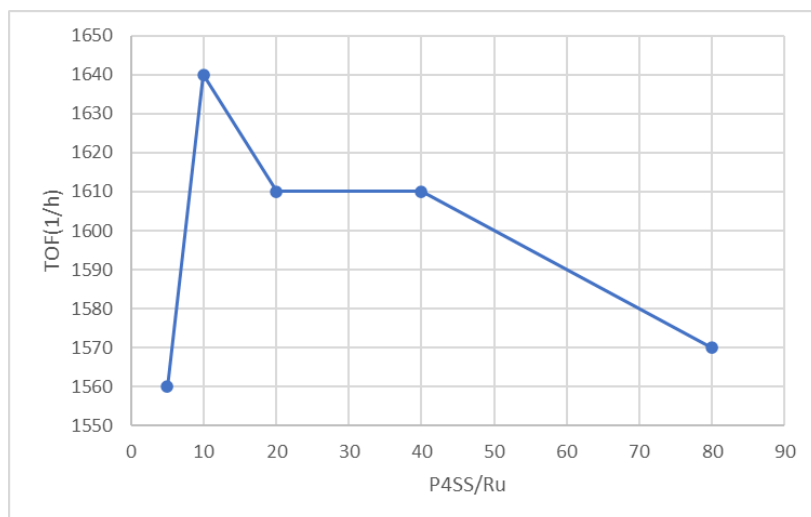
^α Συνθήκες αντίδρασης: $T=120^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2}=30$ bar σε θερμοκρασία δωματίου (70 bar σε θερμοκρασία αντίδρασης), $t=20$ λεπτά, 1.31 mg (0.005 mmol) Ru, 288.2 mg (3 mmol) FAL (μοριακός λόγος FAL/Ru = 600), 15 mL απαερωμένου απιοντισμένου νερού, 13.799 mg (0.1 mmol) of $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{pH} = 7.00 - 7.09$ ρυθμισμένο με 1% υδατικό διάλυμα NaOH, $[\text{Ru}] = 32$ ppm. Σχηματισμός ελάχιστης ποσότητας μαύρου ιζήματος που θεωρείται ότι είναι μεταλλικό ρουθίνιο, ταχύτητα ανάδευσης: 890 rpm.

^β Ορίζεται ως παραγόμενα mole της FOL και THFOL ανά mole του ρουθινίου ανά ώρα.

^γ Καθόλου σχηματισμός μαύρου μεταλλικού ρουθινίου.

^δ Σχηματισμός μαύρου μεταλλικού ρουθινίου.

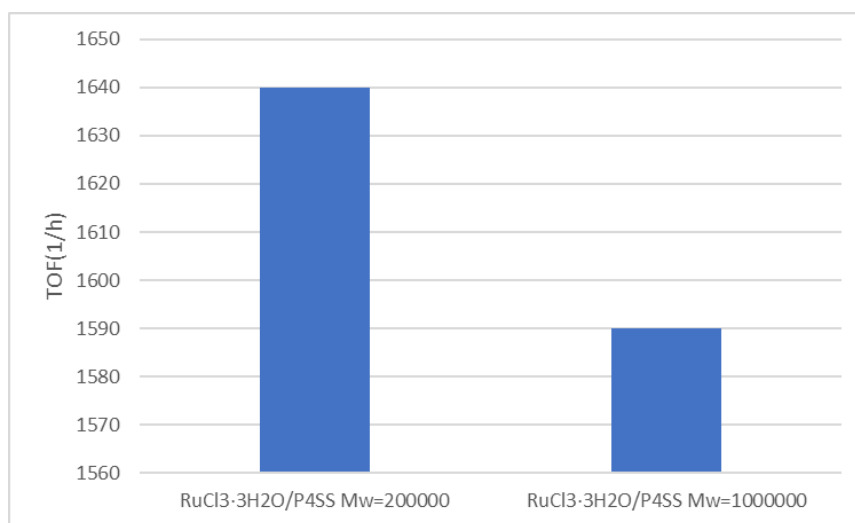
Στα πειράματα 14/1-14/5 μελετήθηκε το καταλυτικό σύστημα $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{P4SS}$ με $M_w=200000$ για τη δραστηριότητα αυτού του συστήματος σε σχέση με το μοριακό λόγο σταθεροποιητή/ρουθινίου (σχήμα 28).



Σχήμα 28 Επίδραση μοριακού λόγου P4SS/Ru στη δραστηριότητα του συστήματος.

Αρχικά, αξίζει να αναφερθεί πως ο σταθεροποιητής P4SS παρουσίασε υψηλή σταθερότητα στα πειράματα, καθώς όλα είχαν μηδενικό σχηματισμό μαύρου μεταλλικού ρουθινίου, πλην του πειράματος 14/2 στο οποίο σχηματίστηκε

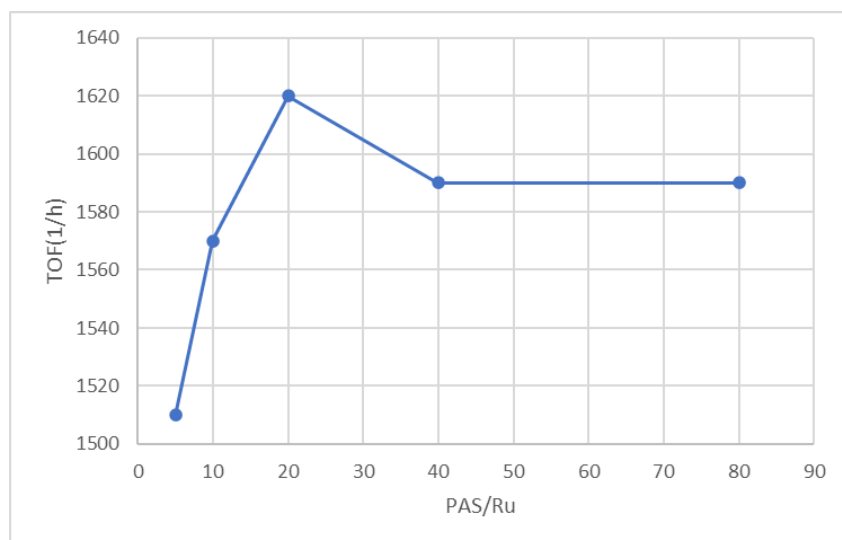
ελάχιστη ποσότητα μαύρου ιζήματος. Το πείραμα 14/2 με μοριακό λόγο P4SS/Ru=10 είχε την μεγαλύτερη δραστικότητα με TOF=1640h⁻¹ και άριστη μετατροπή FAL=91%, αλλά μέτρια εκλεκτικότητα της FOL=75,4%. Ο σταθεροποιητής P4SS είναι ένας από τους πιο δραστικούς σταθεροποιητές που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία, μετά το PAAS και PVP. Έπειτα, από το πείραμα 14/2 παρατηρούμε πως όσο αυξάνεται ο μοριακός λόγος σταθεροποιητή/καταλύτη, τόσο μειώνεται η δραστικότητα του συστήματος (σχήμα 28).



Σχήμα 29 Επίδραση του μήκους αλυσίδας με μοριακό λόγο P4SS/Ru=10.

Τέλος, ερευνήθηκε η επίδραση του μήκους της αλυσίδας στο πείραμα 14/6 αναλογίας P4SS/Ru=10 με Mw=1000000, το οποίο ήταν πολύ σταθερό με μηδενικό σχηματισμό μαύρου ιζήματος ρουθηνίου. Ωστόσο, εξαιτίας της μεγαλύτερης στερεοχημικής παρεμπόδισης του σταθεροποιητή παρατηρείται ότι η δραστικότητα μειώνεται κατά 50h⁻¹ σε σχέση με το πείραμα 14/2 (σχήμα 29). Ως γενική παρατήρηση, μπορεί να σημειωθεί ότι ανήκει στους καλύτερους σταθεροποιητές που έχουν ερευνηθεί σ' αυτή την εργασία.

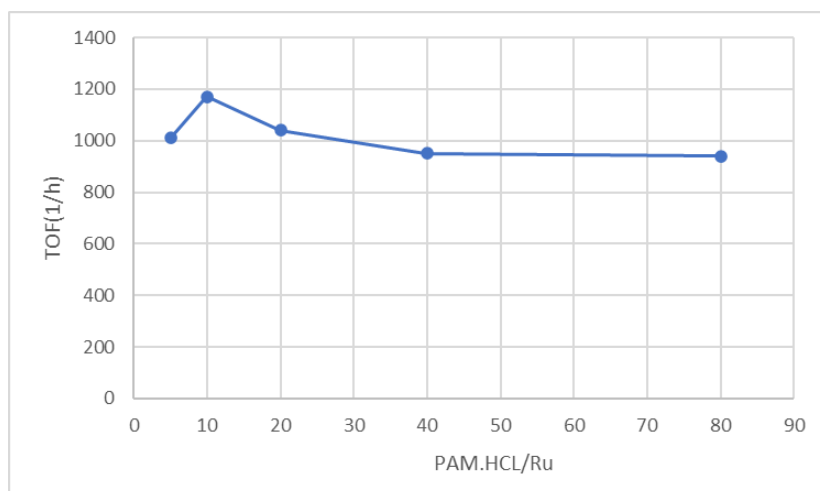
Στα πειράματα 14/7-14/11 έγινε μελέτη του καταλυτικού συστήματος RuCl₃·3H₂O/PAS με Mw=10000 για τον προσδιορισμό της δραστικότητάς του σχετικά με το μοριακό λόγο σταθεροποιητή/ρουθηνίου (σχήμα 30).



Σχήμα 30 Επίδραση μοριακού λόγου PAS/Ru στη δραστικότητα του συστήματος.

Ο σταθεροποιητής PAS είναι πλήρως σταθερός σε αυτά τα πειράματα, καθώς σε κανένα δεν σχηματίστηκε κάποια ποσότητα μαύρου μεταλλικού ρουθηνίου. Το πείραμα που είχε την μεγαλύτερη δραστικότητα ήταν το 14/9 με μοριακό λόγο PAS/Ru=20 με $TOF=1620h^{-1}$ (σχήμα 30) και άριστη μετατροπή $FAL=90\%$, μέτρια εκλεκτικότητα της $FOL=76,8\%$ και η εκλεκτικότητα του παραπροϊόντος της $THFOL=23,2\%$.

Τέλος, σύμφωνα με την ίδια λογική τα πειράματα 14/12-14/16 ερευνήθηκαν με καταλυτικό σύστημα $RuCl_3 \cdot 3H_2O/PAM \cdot HCl$ και $Mw=60000$ για τη δραστικότητα αυτού του συστήματος σε σχέση με την επίδραση του μοριακού λόγου σταθεροποιητή/ρουθηνίου (σχήμα 31).



Σχήμα 31 Επίδραση μοριακού λόγου PAM.HCL/Ru στη δραστικότητα του συστήματος.

Το πείραμα 14/13 ήταν το πιο δραστικό με $TOF=1170h^{-1}$ (σχήμα 31), μετατροπή $FAL=65\%$, εκλεκτικότητα της $FOL=94,1\%$ και η εκλεκτικότητα του παραπροϊόντος της $THFOL=5,9\%$. Πέρα από την χαμηλή μετατροπή και δραστικότητα του καταλυτικού συστήματος, ένα ακόμα σημαντικό μειονέκτημα είναι η αστάθεια που παρουσιάζουν τα πειράματα 14/13 ως 14/16. Η διάσπαση του καταλύτη στο τέλος αυτών των αντιδράσεων είναι πολύ έντονη, καθώς σχηματίζεται μεγάλη ποσότητα ιζήματος μαύρου μεταλλικού ρουθηνίου. Θα μπορούσαμε να εικάσουμε πως η χαμηλή δραστικότητα οφείλεται στη στερεοχημική παρεμπόδιση του σταθεροποιητή που δυσκολεύει τη συμπλοκοποίηση και επίσης το ιόν χλωρίου πιθανότατα συμπλέκεται ισχυρά στη σφαίρα σύνταξης του ρουθηνίου.

Συμπερασματικά, εάν κατατάξουμε τους τρεις σταθεροποιητές σε αύξουσα σειρά δραστικότητας, τότε είναι πρώτα το $PAM \cdot HCl$ ($M_w=60000$) με $TOF=1170h^{-1}$, έπειτα ακολουθεί το PAS ($M_w=10000$) με $TOF=1620h^{-1}$ και τέλος το $P4SS$ ($M_w=200000$) με $TOF=1640h^{-1}$. Ο σταθεροποιητής $P4SS$ είναι ένας από τους πιο δραστικούς σταθεροποιητές που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία και συγχρόνως παρουσιάζει μεγάλη σταθερότητα στο καταλυτικό σύστημα.

4.1.4 Επίδραση της θερμοκρασίας

Έχοντας καταλήξει στο συμπέρασμα πως το πιο δραστικό καταλυτικό σύστημα για την υδρογόνωση της φουρφουράλης προς φουρφουρόλη είναι στο πείραμα 9/10 (Πίνακας 9) $RuCl_3 \cdot 3H_2O/PAAS$ ($M_w=2100$) και με $TOF=1650 h^{-1}$, μοριακού λόγου $PAAS/Ru=10$ και $FAL/Ru=600$, μετατροπή υποστρώματος $FAL=92\%$, εκλεκτικότητα κύριου προϊόντος $FOL=82.0\%$ και εκλεκτικότητα παραπροϊόντος $THFOL=18.0\%$ επιλέχθηκε ο $PAAS$ σταθεροποιητής, ώστε να γίνουν τα πειράματα για την επίδραση της θερμοκρασίας. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 15.

Πίνακας 15: Επίδραση της θερμοκρασίας του σταθεροποιητή PAAS(Mw=2100)/Ru στην υδρογόνωση της φουρφουράλης προς φουρφουρόλη καταλυόμενη από RuCl₃·3H₂O σε υδατικό περιβάλλον^α.

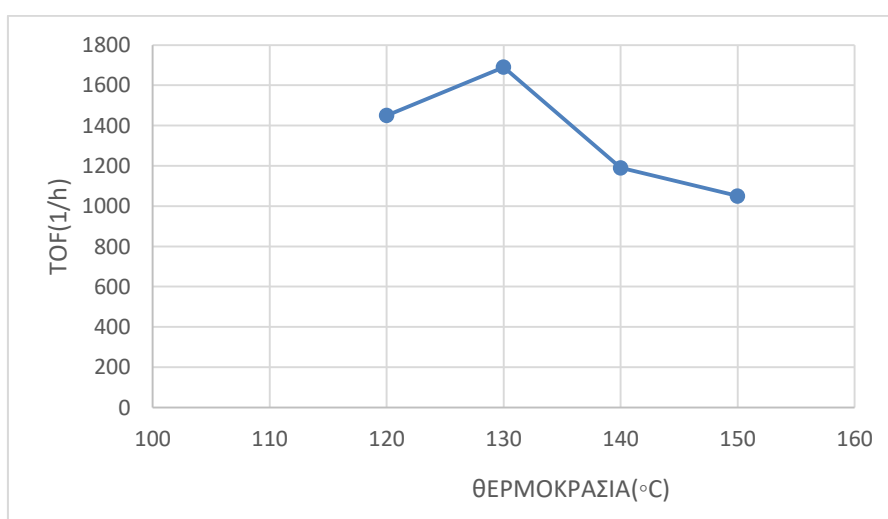
Πείραμα	Πρόδρομος Καταλύτης Ru	Θερμοκρασία (°C)	Μετατροπή FAL mol%	Εκλεκτικότητα (mol%)						TOF ^β (h ⁻¹)
				FOL	THFOL	1-BOL	CPON	1-POL	1,2-PDO	
15/1	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PAAS	120	69	96.7	3.3	-	-	-	-	1450
15/2 ^γ	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PAAS	130	80	94.4	5.6	-	-	-	-	1690
15/3 ^γ	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PAAS	140	57	48.2	2.4	25.5	1.1	1.7	21.1	1190
15/4 ^γ	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PAAS	150	50	1.9	13.0	35.7	1.6	4.1	43.7	1050

^α Συνθήκες αντίδρασης: P_{H₂} = 30 bar σε θερμοκρασία δωματίου (70 bar στο επίπεδο των 120-150 °C), PAAS(Mw=2100)/Ru=10, t = 20 min, 1.31 mg (0.005 mmol) RuCl₃·3H₂O, 336.2 mg (3.5 mmol) FAL (μοριακός λόγος FAL/Ru = 700), 15 ml απαερωμένο, απιοντισμένο νερό, 13.799 mg (0.1 mmol) NaH₂PO₄·H₂O, pH = 7.00 - 7.09 ρυθμισμένο με 1% υδατικό NaOH, [Ru] = 32 ppm. Σχηματισμός ελάχιστης ποσότητας μαύρου ιζήματος που θεωρείται ότι είναι μεταλλικό ρουθίνιο, ταχύτητα ανάδευσης: 890 rpm.

^β Ορίζεται ως παραγόμενα mole των FOL, THFOL, 1-BOL, CPON, 1-POL και 1.2-PDO ανά mole του ρουθινίου ανά ώρα.

^γ Σχηματισμός μαύρου μεταλλικού ρουθινίου.

Για τη μελέτη της επίδρασης θερμοκρασίας στο επίπεδο των 120-150°C χρησιμοποιήθηκε ο μοριακός λόγος FAL/Ru = 700 (σχήμα 32) στον πίνακα 15.



Σχήμα 32 Επίδραση της θερμοκρασίας στην καταλυτική δραστηριότητα.

Σε κάθε πείραμα η θερμοκρασία αυξάνεται ανά 10°C έως ότου η διάσπαση του καταλύτη ολοένα και μεγαλώνει. Το πιο δραστικό πείραμα είναι το 15/2 στους 130°C με $TOF=1690h^{-1}$ και την υψηλότερη μετατροπή υποστρώματος 80%. Ωστόσο, δεν μπορεί να παραληφθεί το γεγονός πως το καταλυτικό σύστημα δεν διαθέτει σταθερότητα, διότι υπάρχει μεγάλη ποσότητα μαύρου ιζήματος ρουθηνίου. Το αμέσως μετά πιο δραστικό πείραμα είναι το 15/1 με $TOF=1450h^{-1}$ και μετατροπή $FAL=69\%$. Συγκεκριμένα, τα καταλυτικά NPs του Ru σταθεροποιημένα με PAAS $M_w=2100$ στα πειράματα 15/2-15/4 στην περιοχή των 130-150 °C είναι πάρα πολύ ασταθή, σε αντίθεση με το πείραμα 15/1 στους 120 °C που έχει ελάχιστο σχηματισμό μαύρου ιζήματος ρουθηνίου. Επιπλέον, στις πολύ δραστικές συνθήκες δημιουργείται πληθώρα παραπροϊόντων (THFOL, CPON, 1BOL, 1POL, 1.2PDO), ενώ η εκλεκτικότητα του κύριου προϊόντος μειώνεται δραματικά στο 25-35%. Ο σχηματισμός των παραπροϊόντων έχει εξηγηθεί αναλυτικά στο κεφάλαιο 4.1. Εφόσον, παρατηρείται αστάθεια στα καταλυτικά συστήματα, οι συνθήκες αντίδρασης τους κρίνονται ακατάλληλες. Αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα πως η βέλτιστη θερμοκρασία είναι στους 120°C, καθώς κάτω από αυτές τις συνθήκες αντίδρασης το καταλυτικό σύστημα Ru/PAAS $M_w=2100$ συνδυάζει υψηλή δραστικότητα και εκλεκτικότητα στο επιθυμητό προϊόν FOL, αλλά και σταθερότητα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα υδρογόνωση της FAL προς FOL καταλυόμενη από νανοσωματίδια του ρουθηνίου τροποποιημένα με διάφορους σταθεροποιητές. Αρχικά, ελέγχθηκαν έξι διαφορετικά πρόδρομα καταλυτικά συστήματα του ρουθηνίου και όλα παρουσίασαν μεγάλη δραστηριότητα αλλά συγχρόνως και έντονη διάσπαση καταλύτη, πέρα από το $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ που ήταν ιδιαίτερα σταθερό. Έτσι, συμπεραίνεται ότι η κατάλληλη επιλογή πρόδρομου συστήματος είναι το $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Επιπλέον, διεξήχθησαν πειράματα κάτω από όξινο και ουδέτερο pH και τα αποτελέσματα έδειξαν η ρύθμιση ουδέτερου pH ευνοεί σημαντικά τη δραστηριότητα της αντίδρασης. Η κύρια έρευνα της εργασίας ήταν η μελέτη επίδρασης διάφορων σταθεροποιητών στην υδρογόνωση της φουρφουράλης. Οι 14 σταθεροποιητές που μελετήθηκαν κάτω από τις ίδιες συνθήκες αντίδρασης μπορούν να τοποθετηθούν σε αύξουσα σειρά τροποποίησης της δραστηριότητας των NPs του Ru ως εξής: PAM.HCl < P4VP < PEG < PEIB < PVA < P2VP < PLA < PAA < PPG < PEI < PAS < P4SS < PVP < PAAS (εικόνα 41). Από τα αποτελέσματα αυτά, προκύπτει το πόρισμα ότι η γραμμική δομή ενός σταθεροποιητή επιδρά θετικά στη δραστηριότητα του συστήματος, σε αντίθεση με μια διακλαδισμένη, όπως συμβαίνει στην περίπτωση των σταθεροποιητών PEI και PEIB. Επίσης, παρατηρείται ότι όταν ένας σταθεροποιητής είναι μετά νατρίου άλας, δηλαδή διαλυτοποιείται καλύτερα με μορφή ιόντων στο υδατικό διάλυμα, τότε προσδίδει καλύτερα αποτελέσματα, όπως φαίνεται από την σύγκριση των σταθεροποιητών PAA και PAAS. Αυτό το συμπέρασμα επιβεβαιώνεται και από τους PAS και P4SS, που ανήκουν στην τετράδα των πιο δραστικών σταθεροποιητών. Το πρόδρομο καταλυτικό σύστημα $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ σταθεροποιημένο με μετά νατρίου άλας του πολυακρυλικού οξέος (PAAS) $M_w=2100$ και μοριακές αναλογίες PAAS/ρουθηνίου=10 και FAL/ρουθηνίου=600 σε θερμοκρασία 120°C, πίεση 30 bar H_2 σε θερμοκρασία δωματίου και 70 bar σε θερμοκρασία αντίδρασης, χρόνος αντίδρασης 20 λεπτά, με συγκέντρωση ρουθηνίου 32 ppm, παρουσία 15 ml απαερωμένου απιονισμένου νερού και ρυθμισμένο σε ουδέτερο pH, παρουσίασε την υψηλότερη δραστηριότητα ίση με 1650 TOF's

ανά ώρα με μετατροπή φουρφουράλης 92%, εκλεκτικότητα φουρφουρόλης 82,0% και εκλεκτικότητα τετραυδροφουρφουρόλης 18.0%. Επίσης, μελετήθηκε διεξοδικά η επίδραση του μήκους της πολυμερικής αλυσίδας των σταθεροποιητών και σε όλα τα πειράματα προέκυψε το ίδιο αποτέλεσμα, ότι η αύξηση του μήκους της αλυσίδας δεν ευνοεί την αντίδραση κι έτσι μειώνεται η δραστηριότητα του καταλυτικού συστήματος. Τέλος, αφού επιλέχθηκε το καταλυτικό σύστημα $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{PAAS}$ ($M_w=2100$) ως το πιο δραστικό, ερευνήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας από 120°C έως 150°C με συνθήκες αντίδρασης: μοριακές αναλογίες $\text{PAAS}/\text{Ru}=10$ και $\text{FAL}/\text{Ru}=700$, πίεση 30 bar H_2 σε θερμοκρασία δωματίου και 70 bar σε θερμοκρασία αντίδρασης, χρόνος αντίδρασης 20 λεπτά, με συγκέντρωση ρουθηνίου 32 ppm, παρουσία 15 ml απαερωμένου απιονισμένου νερού και ρυθμισμένο σε ουδέτερο pH. Στις θερμοκρασίες 120°C και 130°C το καταλυτικό σύστημα αποδίδει καλές τιμές δραστηριότητας και άριστη εκλεκτικότητα στο κύριο προϊόν FOL (96,7% και 94,4%, αντίστοιχα) με σχηματισμό ενός μόνου παραπροϊόντος THFOL (3,3% και 5,6%, αντίστοιχα). Η θερμοκρασία στους 130°C κρίνεται ακατάλληλη για τη διεξαγωγή πειραμάτων λόγω αστάθειας του καταλυτικού συστήματος, καθώς εντοπίζεται σχηματισμός μεγάλης ποσότητας μαύρου ιζήματος ρουθηνίου. Ωστόσο, σε περαιτέρω αύξηση θερμοκρασίας, δηλαδή στους 140°C και 150°C , παρατηρείται έντονη διάσπαση του καταλυτικού συστήματος και η εκλεκτικότητα της FOL μειώνεται αισθητά με συνέπεια να ευνοείται ο σχηματισμός πολλών παραπροϊόντων (THFOL, 1-BOL, 1-POL, CPON, 1,2-PDO) εξαιτίας των δραστικών συνθηκών.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

Πίνακας 16: Πίνακας ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ξενόγλωσσων και των ελληνικών όρων.

Ξενόγλωσσος Όρος	Ελληνικός Όρος
turnover frequency	συχνότητα επανάληψης καταλυτικού κύκλου
turnover number	αριθμός επανάληψης καταλυτικού κύκλου
hydrosulfurization	υδρογονοαποθείωση
hydronitrogenation	υδρογονοαπαζώτωση
hydrodeoxygenation	υδρογονοαποξυγόνωση
hydrodemetallization	υδρογονοαπομεταλλοποίηση
hydrocracking	υδρογονοδιάσπαση
super critical water	υπερκρίσιμο νερό
super critical CO ₂	υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα
platform chemicals	χημικές ενώσεις πλατφόρμας
green chemistry	πράσινη χημεία
flame ionization detector	ανιχνευτής ιοντισμού φλόγας
thermal conductivity detector	ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας
electron-capture detector	ανιχνευτής σύλληψης ηλεκτρονίων
thermionic detector	θερμιοντικός ανιχνευτής
atomic emission detector	ανιχνευτής ατομικής εκπομπής
bulk chemicals	χημικά προϊόντα μεγάλης κλίμακας παραγωγής
hydrotreating	υδρογονοεπεξεργασία
ultra fine chemicals	χημικά προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας
N,N'-bis(diphenylphosphine)-2,6-diaminopyridine	N,N'-δι(διφαινυλοφωσφίνη)-2,6-διαμινοπυριδίνη
US Department of Energy	Υπουργείο Ενέργειας των ΗΠΑ
levulinic acid	λεβουλινικό οξύ
γ-valerolactone	γ-βαλερολακτόνη
triphenylphosphine trisulfonate	μετά νατρίου άλας της τρισουλφονικής τριφαινυλοφωσφίνης
nanoparticles	νανοσωματίδια

poly(ethyleneimine)	πολυαιθυλενιμίνη
branched poly(ethyleneimine)	διακλαδισμένη πολυαιθυλενιμίνη
poly(acrylic acid)	πολυακρυλικό οξύ
sodium polyacrylate	μετά νατρίου άλας του πολυακρυλικού οξέος
poly(N-vinylpyrrolidone)	πολυ(N-βινυλοπυρρολιδόνη)
polyethylene glycol	πολυαιθυλενογλυκόλη
polypropylene glycol	πολυπροπυλενογλυκόλη
poly(vinyl alcohol)	πολυβινυλοαλκοόλη
poly(4-vinylpyridine)	πολυ-4-βινυλοπυριδίνη
poly(2-vinylpyridine)	πολυ-2-βινυλοπυριδίνη
poly(lactic acid)	πολυγαλακτικό οξύ
poly(sodium 4-styrene sulfonate)	μετά νατρίου άλας του πολυ-4-σουλφονικού στυρενίου
poly(anetholesulfonic acid sodium salt)	μετά νατρίου άλας του πολυ ανεθολοσουλφονικού οξέος
poly(allylamine hydrochloride)	πολυαλλυλαμίνιο υδροχλωρίδιο
Metal-Organic Frameworks	μεταλλο-οργανικές κατασκευές ανοικτής δομής
Septum	ελαστικό διάφραγμα σιλικόνης
Gas chromatography	αεριοχρωματογραφία
Carrier gas	φέρων αέριο
Injector	σημείο έγχυσης του δείγματος
Detector	ανιχνευτής
Furfuryl alcohol	Φουρφουρόλη
Furfural	Φουρφουράλη
Tetrahydrofurfural	τετραυδροφουρφουράλη
Tetrahydrofurfuryl alcohol	Τετραυδροφουρφουρόλη
1-pentanol	1-πεντανόλη
2-butanol	1-βουτανόλη
Cyclopentanone	Κυκλοπεντανόνη
1,2-pentanediol	1,2-πεντανοδιόλη
Sodium salt of trisulfonated triphenylphosphine	Μετά νατρίου άλας της τρισουλφονικής τριφαινυλοφωσφίνης

Transfer hydrogenation	Υδρογόνωση μεταφοράς
Ionic liquids	Ιονικά υγρά
Nanoclusters	μεταλλικές νανοπλειάδες ή νανοσυστάδες

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

TOF	Turnover Frequency
TON	Turnover Number
HDS	hydrodesulfurization
HDN	hydrodenitrogenation
HDO	hydrodeoxygenation
GC	gas chromatography
FID	flame ionization detector
LA	levulinic acid
GVL	γ -valerolactone
1,2-PDO	1,2-pentanediol
NPs	nanoparticles
ILs	ionic liquids
MOFs	metal-organic frameworks
TEM	transmission electron microscopy
PEI	poly(ethylenimine)
PEIB	branched poly(ethylenimine)
PAA	poly(acrylic acid)
PAAS	sodium polyacrylate
PVP	poly(N-vinylpyrrolidone)
PEG	polyethylene glycol
PPG	polypropylene glycol
PVA	poly(vinyl alcohol)
P4VP	poly(4-vinylpyridine)
P2VP	poly(2-vinylpyridine)
PLA	poly(lactic acid)
P4SS	poly(sodium 4-styrene sulfonate)
PAS	poly(anetholesulfonic acid sodium salt)
PAM.HCl	poly(allylamine hydrochloride)
DOE	US Department of Energy

Mw	weight-average molecular weight
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
FAL	Furfural
FOL	Furfuryl alcohol
THFOL	Tetrahydrofurfuryl alcohol
THFAL	Tetrahydrofurfural
1-POL	1-pentanol
1-BOL	1-butanol
CPON	cyclopentanone
Ru	Ruthenium
Pt	Platinum
Pd	palladium
RCH/RP	Ruhrchemie/Rhône Poulenc
TPPTS	Sodium salt of trisulfonated triphenylphosphine
NCs	Nanoclusters

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. Γ.Κ. Παπαδογιαννάκης, Σημειώσεις του μαθήματος «Βασικές Αρχές της Κατάλυσης και Βιομηχανικές Εφαρμογές», ΠΜΣ «Κατάλυση και Εφαρμογές της στη Βιομηχανία», Τμήμα Χημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2019, σελ. 1-305.
2. A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, Reduced Transition Metal Colloids: A Novel Family of Reusable Catalysts?, *Chem. Rev.*, vol. 102, 2002, pp. 3757-3778.
3. A. Schaetz, O. Reiser, W. J. Stark, Nanoparticles as Semi-Heterogeneous Catalyst Supports, *Chem. Eur. J.*, vol. 16, 2010, pp. 8950-8967.
4. D.V. Talapin, E. V. Shevchenko, Introduction: Nanoparticle Chemistry, *Chem. Rev.*, vol. 116, 2016, pp. 10343-10345.
5. R. Ye, T. J. Hurlburt, K. Sabyrov, S. Alayoglu, G. A. Somorjai, Molecular catalysis science: Perspective on unifying the fields of catalysis, *PNAS*, vol. 113, 2016, pp. 5159-5166.
6. H. Duan, D. Wang, Y. Li, Green chemistry for nanoparticle synthesis, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, 2015, pp. 5778-5792.
7. N. Yan, C. Xiao, Y. Kou, Transition metal nanoparticle catalysis in green solvents, *Coord. Chem. Rev.*, vol. 254, 2010, pp. 1179-1218.
8. R. R. Dykeman, Y. Yuan, N. Yan, H. Asakura, K. Teramura, T. Tanaka, P. J. Dyson, Rational Design of a Molecular Nanocatalyst-Stabilizer that Enhances both Catalytic Activity and Nanoparticle Stability, *ChemCatChem*, vol. 4, 2012, pp. 1907-1910.
9. Z. Xia-Hong, Z. Ting-Yao, C. Xi, Applications of Metal Nanoclusters in Environmental Monitoring, *Chin. J. Anal. Chem.*, vol. 43, 2015, pp. 1296-1305.
10. R. Mariscal, P. Maireles-Torres, M. Ojeda, I. Sadaba, M. Lopez Granados, Furfural: a renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels, *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, 2016, pp. 1144-1189.
11. X. Li, P. Jia, T. Wang, Furfural: A Promising Platform Compound for Sustainable Production of C4 and C5 Chemicals, *ACS Catal.*, vol. 6, 2016, pp. 7621-7640.
12. C. Ramirez-Barria, M. Isaacs, K. Wilson, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, Optimization of ruthenium based catalysts for the aqueous phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 563, 2018, pp. 177-184.

13. G. Bagnato, A. Figoli, C. Ursino, F. Galiano, A. Sanna, A novel Ru–polyethersulfone (PES) catalytic membrane for highly efficient and selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol, *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, 2018, pp. 4955–4965.
14. R. Herbois, S. Noel, B. Leger, L. Bai, A. Roucoux, E. Monflier, A. Ponchel, Cyclodextrins as growth controlling agents for enhancing the catalytic activity of PVP-stabilized Ru(0) nanoparticles, *Chem. Commun.*, vol. 48, 2012, pp. 3451–3453.
15. Z. Strassberger, M. Mooijman, E. Ruijter, A. H. Alberts, C. Graaff, R. V. A. Orru, G. Rothenberg, A facile route to ruthenium–carbene complexes and their application in furfural hydrogenation, *Appl. Organometal. Chem.*, vol. 24, 2010, pp. 142–146.
16. N.K. Oklu, B.C.E. Makhubela, Chemoselective and efficient catalytic hydrogenation of furfural by iridium and ruthenium half-sandwich complexes, *New J. Chem.*, vol. 44, 2020, pp. 9382–9390.
17. J. M. Tukacs, M. Bohus, G. Dibo, L. T. Mika, Ruthenium-catalyzed solvent-free conversion of furfural to furfuryl alcohol, *RSC Adv.*, vol.7, 2017, pp. 3331–3335.
18. Y. Wang, Y. Lu, Q. Cao, W. Fang, A magnetic CoRu–CoOx nanocomposite efficiently hydrogenates furfural to furfuryl alcohol at ambient H₂ pressure in water, *Chem. Commun.*, vol. 56, 2020, pp. 3765–3768.
19. X. Liu, B. Zhang, B. Fei, X. Chen, J. Zhang, X. Mu, Tunable and selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol and cyclopentanone over Pt supported on biomass-derived porous heteroatom doped carbon, *Faraday Discuss.*, vol.202, 2017, pp, 79–98.
20. M. G. Dohade, P. L. Dhepe, Efficient hydrogenation of concentrated aqueous furfural solutions into furfuryl alcohol under ambient conditions in presence of PtCo bimetallic catalyst, *Green Chem.*, vol. 19, 2017, pp. 1144–1154.
21. C. Herrera, J. Pinto-Neira, D. Fuentealba, C. Sepúlveda, A. Rosenkranz, M. González, N. Escalona, Biomass-derived furfural conversion over Ni/CNT catalysts at the interface of water-oil emulsion droplets, *Catal. Commun.*, vol. 144, 2020, pp. 106070.
22. C. Chen, R. Fan, W. Gong, H. Zhang, G. Wang, H. Zhao, The catalytic behaviour in aqueous-phase hydrogenation over a renewable Ni catalyst derived from a perovskite-type oxide, *Dalton Trans.*, vol.47, 2018, pp. 17276–17284.

23. F. Hu, Y. Wang, S. Xu, Z. Zhang, Y. Chen, J. Fan, H. Yuan, L. Gao, G. Xiao, Efficient and Selective Ni/Al₂O₃-C Catalyst Derived from Metal–Organic Frameworks for the Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol, *Catal. Lett.*, vol.149, 2019, pp. 2158–2168.
24. Autoclave engineers Parker AE Mini Reactor http://www.autoclaveengineers.com/ae_pdfs/SR_ParkerAE_MiniReactor_06_1099SE.pdf, πρόσβαση στις 08/10/2021.
25. D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, «Principles of Instrumental Analysis», Εκδόσεις Κωσταράκη, 2007, pp. 903-930.
26. Χ. Κοντογιάννης, «Αέρια Χρωματογραφία», Πανεπιστήμιο Πατρών, Έκδοση: 1.0., Πάτρα 2015, pp. 1-41.
27. Ε. Μπακέας, Σημειώσεις μαθήματος «Αεριοχρωματογραφία», Τμήμα Χημείας ΕΚΠΑ, Αθήνα 2008, pp. 1-53.
28. D. C. Harris, Ποσοτική Ανάλυση, Τόμος Β', Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2010, pp.599-621.
29. Α. Χατζηλαζάρου, «Ενόργανη Χημική Ανάλυση (Θ). Ενότητα 5: Αέρια Χρωματογραφία(GC)», Ανοικτά Ακαδημαϊκά μαθήματα ΤΕΙ Αθήνας, Έκδοση: 1.0., Αθήνα 2014, pp. 1-25.
30. G. Papadogianakis, R.A. Sheldon, Catalytic Conversions in Water. An Environmentally Benign Concept for Heterogenization of Homogeneous Catalysis, *Catalysis*, vol. 13, 1997, pp. 114-193.
31. G. Papadogianakis, R.A. Sheldon, Catalytic Conversions in Water: Environmentally Attractive Processes Employing Water Soluble Transition Metal Complexes, *New J. Chem.*, vol. 20, 1996, pp.175-185.
32. J. Manassen in *Catalysis Progress in Research: Proceedings of the NATO Science Committee Conference on Catalysis*, Santa Margherita di Paula, F. Basolo, R.L. Burwell, (Eds.), Plenum Press, New York, 1973, 2012, pp. 177-185.
33. J.C. Bailar, Heterogenizing Homogenous Catalysts, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, vol. 10, 1974, pp. 17-36.
34. E.G. Kuntz, Homogeneous Catalysis in Water, *Chemtech*, vol. 17, 1987, pp. 570-575.
35. B. Cornils, W.A. Hermann, Homogeneous Catalysis and Their Heterogenization or Immobilization, in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, B. Cornils, W.A. Hermann (Eds), VCH, Weinheim, vol. 2, 1996, pp. 575-601.

36. Γ.Κ. Παπαδογιαννάκης, Διαφάνειες του μαθήματος επιλογής «Εφαρμογές της Κατάλυσης στα Βιοδιυλιστήρια», ΠΜΣ «Κατάλυση και Εφαρμογές της στη Βιομηχανία», Τμήμα Χημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2020, σελ. 1-169.
37. R.A. Sheldon, Green Solvents for Sustainable Organic Synthesis: State of the Art, *Green Chem.*, vol. 7, 2005, pp. 267-278.
38. D. Astruc, F. Lu, J.R. Aranzaes, Nanoparticles as Recyclable Catalysts: The Frontier between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 44, 2005, pp. 7852-7872.
39. K.R. Januszkiewicz, H. Alper, Exceedingly Mild, Selective and Stereospecific Phase- Transfer- Catalyzed Hydrogenation of Arenes, *Organometallics*, vol. 2, 1983, pp. 1055-1057.
40. A.I. Ekimov, A.L. Efros, A. A. Onushchenko, Quantum size effect in semiconductor microcrystals, *Solid State Commun.*, vol. 56, 1985, pp 921-924.
41. L. Brus, Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory, *J. Phys. Chem.*, vol. 90, 1986, pp. 2555-2560.
42. A. Seretis, P. Diamantopoulou, I. Thanou, P. Tzevelekidis, C. Fakas, P. Lilas, G. Papadogianakis, Recent Advances in Ruthenium-Catalyzed Hydrogenation Reactions of Renewable Biomass-Derived Levulinic Acid in Aqueous Media, *Front. Chem.*, vol.8, 2020, pp 221.
43. J. Brownlee, C. S. Miner, Industrial Development of Furfural, *Ind. Eng. Chem.*, vol. 40, 1948, pp. 201-204.
44. 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.*, vol. 12, 2010, pp. 539-554.
45. A. S. Mamman, J. M. Lee, Y. C. Kim, I. T. Hwang, N. J. Park, Y. K. Hwang, J. S. Chang and J. S. Hwang, Furfural: Hemicellulose/Xylose-Derived Biochemical. *Biofuels, Bioprod. Biorefin*, vol. 2, 2008, pp. 438-454.
46. H. E. Hoydonckx, W. M. Van Rhijn, W. Van Rhijn, D. E. De Vos, P. A. Jacobs, *Furfural and Derivatives*, WileyVCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, vol.16, 2012, pp.285-309.
47. S. Peleteiro, S. Rivas, J.L. Alonso, V. Santos, J.C. Parajo, Furfural production using ionic liquids: A review, *Bioresour. Technol*, vol. 202, 2016, pp. 181-191.

48. K. Dussan, B. Girisuta, D. Haverty, J. Leahy, M. Hayes, Kinetics of levulinic acid and furfural production from *Miscanthus giganteus*, *Bioresour. Technol.*, vol. 149, 2013, pp. 216–224.
49. Y. Liu, Z. Chen, X. Wang, Y. Liang, X. Yang, Z. Wang, Highly Selective and Efficient Rearrangement of Biomass-Derived Furfural to Cyclopentanone over Interface-Active Ru/Carbon Nanotubes Catalyst in Water, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, vol.5, 2017, pp. 744–751.
50. F. Huang, W. Li, Q. Lu, X. Zhu, Homogeneous Catalytic Hydrogenation of Bio-Oil and Related Model Aldehydes with $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, *Chem. Eng. Technol.*, vol. 33, 2010, pp. 2082–2088.
51. R. J. Young, G. Wilkinson, Cationic hydrido- and carboxylato-triphenylphosphine complexes of ruthenium, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1976, pp. 719-725.
52. G. Centi, P. Lanzafame, S. Perathoner, Analysis of the alternative routes in the catalytic transformation of lignocellulosic materials, *Catal. Today*, vol. 167, 2011, pp. 14–30.
53. S.M. Swami, V. Chaudhari, D.-S. Kim, S.J. Sim, M.A. Abraham, Production of hydrogen from glucose as a biomass simulant: integrated biological and thermochemical approach, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, 2008, pp. 3645-3651.
54. J.-P. Lange, E. Heide, J. Buijtenen, R. Price, Furfural-A Promising Platform for Lignocellulosic Biofuels, *ChemSusChem.*, vol. 5, 2012, pp. 150–166.
55. K. Wu, Y. Wu, Y. Chen, H. Chen, J. Wang, M. Yang, Heterogeneous Catalytic Conversion of Biobased Chemicals into Liquid Fuels in the Aqueous Phase, *ChemSusChem.*, vol. 9, 2016, pp. 1355 – 1385.
56. Z. Zhao, R. Bababrik, W. Xue, Y. Li, N. M. Briggs, D.-T. Nguyen, U. Nguyen, St. P. Crossley, S. Wang, B. Wang, D. E. Resasco, Solvent-mediated charge separation drives alternative hydrogenation path of furanics in liquid water, *Nature Catal.*, vol. 2, 2019, pp. 431-436.
57. R. M. Mironenko, V. P. Talsi, T. I. Gulyaeva, M. V. Trenikhin, O. B. Belskaya, Aqueous-phase hydrogenation of furfural over supported palladium catalysts: effect of the support on the reaction routes, *Reac. Kinet., Mech. Catal.*, vol. 126, 2019, pp. 811–827.
58. R. Kosydar, I. Szewczyk, P. Natkański, D. Duraczyńska, J. Gurgul, P. Kuśtrowski, A. Drelinkiewicz, New insight into the effect of surface oxidized

groups of nanostructured carbon supported Pd catalysts on the furfural hydrogenation, *Surf. Interf.*, vol. 17, 2019, pp. 100379.

59. J. Lee, J. Woo, C. Nguyen-Huy, M. S. Lee, S. H. Joo, K. An, Highly dispersed Pd catalysts supported on various carbons for furfural hydrogenation, *Catal. Today*, vol. 350, 2020, pp. 71–79.

60. Á. O'Driscoll, J.J. Leahy, T. Curtin, The influence of metal selection on catalyst activity for the liquid phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol, *Catal. Today*, vol. 279, 2017, pp. 194–201.