



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**Προσομοιώσεις Χημικών Διεργασιών Μίγματος
Υδρογονανθράκων Καταλυόμενες από Σύμπλοκα των
Στοιχείων Μεταπτώσεως**

**ΝΙΚΟΛΑΟΣ Κ. ΚΟΚΚΙΝΟΣ
ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ**

**ΑΘΗΝΑ
ΙΟΥΝΙΟΣ 2013**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Προσομοιώσεις Χημικών Διεργασιών Μίγματος Υδρογονανθράκων Καταλυόμενες από
Σύμπλοκα των Στοιχείων Μεταπτώσεως

ΝΙΚΟΛΑΟΣ Κ. ΚΟΚΚΙΝΟΣ

A.M.: 102711

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

Νικόλαος Ψαρουδάκης, Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗΣ:

Νικόλαος Ψαρουδάκης, Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ

Κωνσταντίνος Μερτής, Ομότιμος Καθηγητής ΕΚΠΑ

Νικόλαος Νικολάου, Καθηγητής ΤΕΙ Καβάλας

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Νικόλαος Ψαρουδάκης,
Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ

Κωνσταντίνος Μερτής,
Ομότιμος Καθηγητής ΕΚΠΑ

Νικόλαος Νικολάου,
Καθηγητής ΤΕΙ Καβάλας

Χριστιάνα Μητσοπούλου
Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

Κωνσταντίνος Μεθενίτης,
Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

Σπύρος Κοΐνης,
Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ

Πατρίνα Παρασκευοπούλου,
Λέκτορας ΕΚΠΑ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 13/06/2013

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το αντικείμενο της παρούσας διδακτορικής διατριβής είναι η μοντελοποίηση και η προσομοίωση των χημικών αντιδράσεων της υδατικής διφασικής υδροφορμυλίωσης και της υδατικής διφασικής υδρογόνωσης σύνθετων υποστρωμάτων, LLCN και HLLCN αντίστοιχα. Απώτερος σκοπός της συγκεκριμένης προσομοίωσης είναι η μελέτη και η πρόβλεψη της συμπεριφοράς του συστήματος υπό συνθήκες που δεν έχουν μελετηθεί και κατ' επέκταση η επιλογή του κατάλληλου πειράματος που θα προσφέρει μεγαλύτερη μετατροπή στην αντίδραση. Για τη μοντελοποίηση των παραπάνω χημικών διεργασιών, έγινε χρήση της συνδυαστικής κυβικής καταστατικής εξίσωσης PR78-Twu σε συνδυασμό με τους κλασσικούς κανόνες ανάμειξης του vdW, τις βιβλιογραφικές τιμές των δυαδικών συντελεστών αλληλεπίδρασης των ενεχόμενων συστατικών και της COSTALD μεθόδου υπολογισμού των πυκνοτήτων.

Η πολυπλοκότητα των υποστρωμάτων (LLCN, HLLCN) και η έλλειψη βιβλιογραφικών δεδομένων των εν λόγω χημικών αντιδράσεων οδήγησαν στη διεξαγωγή σειράς πειραμάτων με σκοπό τη μελέτη επιρροής διαφόρων παραμέτρων (P, T, t, TPPTS/Rh, ολεφίνες/Rh) στην αντίδραση της διφασικής υδροφορμυλίωσης των ενεχόμενων ολεφινών μιας πραγματικής LLCN, καταλυόμενη από το σύστημα $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{TPPTS}$ σε υδατικό περιβάλλον. Έπειτα, το παραγόμενο υδροφορμυλίωμα αποτέλεσε το υπόστρωμα μιας νέας σειράς πειραμάτων, με σκοπό τη μελέτη της επιρροής διαφόρων παραμέτρων (P, T, t, TPPTS/Ru, αλδεΐδες/Ru, $V_{\text{ud}}/V_{\text{org}}$) στην αντίδραση της διφασικής υδρογόνωσης των ενεχόμενων αλδεϊδών της υδροφορμυλιωμένης LLCN, καταλυόμενη από το σύστημα $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{TPPTS}$ σε υδατικό περιβάλλον. Η *in situ* παραχθείσα αναβαθμισμένη LLCN αποτελεί έναν εν δυνάμει αντικαταστάτη των ρυπογόνων υδατοδιαλυτών GEOs από το *pool* ανάμειξης των βενζινών του διυλιστηρίου. Τα υποστρώματα των αντιδράσεων και τα προϊόντα τους αναλύθηκαν με τη μέθοδο της αεριοχρωματογραφίας σε συνδυασμό με τη φασματομετρία μαζών.

Στην αντίδραση της υδροφορμυλίωσης παρατηρήθηκε η υψηλότερη μετατροπή του 95,4% των ολεφινών (70 °C, 100 bar CO/H₂, 6 h). Στην αντίδραση της υδρογόνωσης σημειώθηκε μετατροπή του 100% των αλδεϊδών (90 °C, 75 bar, 8 h). Στις περισσότερες περιπτώσεις, η AARD των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης σε σχέση με τα αντίστοιχα πειραματικά αποτελέσματα του αντιδραστήρα διατηρήθηκε υπό του 15%.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Προσομοιώσεις Χημικών Διεργασιών

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Προσομοιώσεις διεργασιών, νάφθα, υδατική διφασική υδροφορμυλίωση, υδατική διφασική υδρογόνωση, σύμπλοκα Rh/Ru

ABSTRACT

The main objective of this doctoral thesis is the modeling and simulation of the chemical reactions of aqueous biphasic hydroformylation and aqueous biphasic hydrogenation of complex substrates, LLCN and HLLCN respectively. The ultimate goal of this simulation is to study and predict the behaviour of the system under conditions that have not been studied; and also, to facilitate the selection of an appropriate experiment that will provide greater conversion in the reaction. For the modeling of the above chemical processes, the combinative cubic equation of state PR78-Twu was used in association with the conventional mixing rules of vdW, the literature values of binary interaction parameters (BIP) of the involved components and the COSTALD density calculation method.

The complexity of substrates (LLCN, HLLCN) and the lack of literature data for these chemical reactions led to a series of experiments for studying the effects of various parameters (P, T, t, TPPTS/Rh, olefins/Rh) in the reaction of biphasic hydroformylation of the olefin content in a real LLCN, catalyzed by $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ /TPPTS in aqueous media. Then, the resulting hydroformylate composed the substrate of a new series of experiments for studying the influence of various parameters (P, T, t, TPPTS/Ru, aldehydes/Ru, $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}}$) in the reaction of biphasic hydrogenation of the aldehyde content in the hydroformylated LLCN, catalyzed by $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ /TPPTS in aqueous media. The *in situ* produced upgraded LLCN presents a potential replacement of polluting water soluble GEOs from the gasoline blending pool of a refinery. Both the substrates and the products of the reactions were analysed by GC and GC/MS techniques.

In the hydroformylation reaction, the higher conversion of 95.4% of the olefins (70 °C, 100 bar CO/H_2 , 6 h) was observed. In the hydrogenation reaction, 100% conversion of the aldehydes (90 °C, 75 bar, 8 h) was achieved. In most cases, the AARD of the simulation results in relation to the respective experimental results of the reactor maintained at 15%.

SUBJECT AREA: Chemical Process Simulations

KEYWORDS: Process simulations, naphtha, aqueous biphasic hydroformylation, aqueous biphasic hydrogenation, Rh/Ru complexes

*... στη σύζυγό μου Σταυρούλα,
και στα δυο μου παιδιά, Κωνσταντίνο και Χριστίνα,
για την κατανόησή τους και την υπομονή τους*

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Για τη διεκπεραίωση της παρούσας διδακτορικής διατριβής, θα ήθελα ιδιαίτερα να ευχαριστήσω:

- ❖ Τον επιβλέποντα Επ. Καθ. Ν. Ψαρουδάκη (ΕΚΠΑ), για τον καθορισμό του θέματος της διδακτορικής μου διατριβής, για την αμέριστη συμπαράστασή του, για την επιστημονική καθοδήγησή του, για τις πολύωρες συζητήσεις μας, για την παροχή σχετικού επιστημονικού βιβλιογραφικού υλικού (τις περισσότερες φορές «τρομακτικού» όγκου) και ποτέ «έτοιμης τροφής».
- ❖ Το μέλος της τριμελούς συντονιστικής επιτροπής Καθ. Ν. Νικολάου (ΤΕΙΚ), για την άψογη συνεργασία, την πολύτιμη συμβολή του στην εκπόνηση της παρούσας διδακτορικής διατριβής, για τις εποικοδομητικές επιστημονικές συζητήσεις και συμβουλές του, για τη διάπλαση του ερευνητικού τρόπου σκέψης μου, αλλά πάνω από όλα για την αγάπη που μου ενέπνευσε για την επιστήμη της Χημείας.
- ❖ Το μέλος της τριμελούς συντονιστικής επιτροπής Ομοτ. Καθ. Κ. Μερτή (ΕΚΠΑ), για την ενθάρρυνσή του να συνεχίσω τις σπουδές μου μετά την επιτυχή ολοκλήρωση του μεταπτυχιακού μου, για την τιμή που μου έκανε να είναι μέλος της τριμελούς συντονιστικής επιτροπής του διδακτορικού μου καθώς και για την ευγενική και διακριτική επιστημονική του παρουσία.
- ❖ Τα υπόλοιπα τέσσερα μέλη της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής, Καθ. Χ. Μητσοπούλου (ΕΚΠΑ), Αναπλ. Καθ. Κ. Μεθενίτη (ΕΚΠΑ), Επ. Καθ. Σ. Κοΐνη (ΕΚΠΑ) και τη Λεκτ. Π. Παρασκευοπούλου (ΕΚΠΑ), για την τιμή που μου έκαναν να αποτελούν μέλη της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής του διδακτορικού μου καθώς και για τις εύστοχες παρατηρήσεις τους.
- ❖ Τον Επ. Καθ. Χ. Παπαδόπουλο (ΤΕΙΚ), για την πολύτιμη συμμετοχή του σε όλες τις συζητήσεις των αποτελεσμάτων της ερευνητικής εργασίας μου, για το υποδειγματικό πνεύμα συνεργασίας του και για τη συμβολή του στη διόρθωση των προς δημοσίευση κειμένων.
- ❖ Την Καθ. Εφαρμογών Α. Λαζαρίδου (ΤΕΙΚ), για την άψογη εργαστηριακή της συνεργασία και την ευγενική της συμβολή σε διαδικαστικά ζητήματα του ΤΕΙΚ.
- ❖ Την Καθ. Σ. Μητκίδου (ΤΕΙΚ), για την πολύτιμη βοήθεια της στον τομέα της χημικής ανάλυσης και την ηθική της συμπαράστασης.

- ❖ Τον Δρ. Α. Χατζηγάκη (Προϊστάμενο Χημείου ΕΛΠΕ), για την παροχή πρώτης ύλης (LLCN) και χρήσιμου εξειδικευμένου βιβλιογραφικού υλικού, καθώς και για τον πολύτιμο χρόνο που αφιέρωσε εν ώρα εργασίας κατά τις επισκέψεις μου στο Διυλιστήριο του Ασπροπύργου.
- ❖ Τον Αναπλ. Καθ. Γ. Παπαδογιαννάκη (ΕΚΠΑ), για τις πολύτιμες γνώσεις που μου πρόσφερε, ειδικά στον τομέα της ετερογενοποιημένης ομογενής κατάλυσης, κατά τη διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών.
- ❖ Τον Πρόεδρο του ΤΕΙΚ Καθ. Α. Μητρόπουλο, για την αμέριστη συμπαράσταση και υποστήριξη.
- ❖ Τον Προϊστάμενο του Τμήματος Τεχνολογίας Πετρελαίου και Φυσικού Αερίου Καθ. Α. Χριστοφορίδη, για την αμέριστη συμπαράσταση και υποστήριξη.
- ❖ Τον Δρ. Β. Γαγάνη (ΙΔΑΧ, Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείου Κρήτης), για τις εποικοδομητικές συζητήσεις μας σε θέματα ρευστομηχανικής και θερμοδυναμικής ισορροπίας μιγμάτων.
- ❖ Τη μεταπτυχιακή φοιτήτρια Ε. Κάζου, για την εργαστηριακή της συνεργασία.
- ❖ Το Εργαστήριο Προσομοιώσεων Χημικών Διεργασιών του Τμήματος Τεχνολογίας Πετρελαίου και Φυσικού Αερίου της Σχολής Τεχνολογικών Εφαρμογών του Τεχνολογικού Εκπαιδευτικού Ιδρύματος της Καβάλας για τη διάθεση και χρήση του υπολογιστικού συστήματος προσομοίωσης.
- ❖ Το Εργαστήριο Ανοργάνου Χημείας του Τμήματος Χημείας της Σχολής Θετικών Επιστημών του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών για την υποστήριξή του.
- ❖ Τελευταία, αλλά πρωτίστης σημασίας, τους γονείς μου για την αγάπη τους, τη στήριξή τους και τη διάπλασή του χαρακτήρα μου.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	28
1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	32
1.1 ΓΕΝΙΚΑ.....	32
1.2 ΣΚΟΠΟΣ ΚΑΙ ΣΤΟΧΟΙ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ.....	34
1.3 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ	35
1.4 ΔΙΑΡΘΡΩΣΗ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ	36
2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ.....	39
2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	40
2.2 ΚΑΤΑΣΤΑΤΙΚΕΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ.....	44
2.3 PENG-ROBINSON CEOS	47
2.3.1 ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ PR78 ΣΕ ΚΑΘΑΡΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ.....	48
2.3.1.1 Ο ΑΚΕΝΤΡΙΚΟΣ ΠΑΡΑΓΟΝΤΑΣ ΤΟΥ RITZER.....	50
2.3.2 ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ PR78 ΣΕ ΜΙΓΜΑΤΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ	51
2.3.2.1 ΔΥΑΔΙΚΟΣ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ	52
2.4 PR-TWU CEOS	53
3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΒΕΛΤΙΩΣΗ ΑΡΙΘΜΟΥ ΟΚΤΑΝΙΟΥ ΒΕΝΖΙΝΩΝ ΣΤΟ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΟ 57	
3.1 ΒΕΛΤΙΩΤΙΚΑ ΑΡΙΘΜΟΥ ΟΚΤΑΝΙΟΥ – ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ.....	58
3.2 ΟΞΥΓΟΝΟΥΧΑ ΑΙΘΕΡΙΚΑ ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΒΕΝΖΙΝΗΣ	59
3.2.1 ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΤΑΜΕ ΣΕ ΕΛΛΑΔΑ ΚΑΙ ΕΥΡΩΠΗ	60
3.2.2 ΤΑΜΕ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΣΥΝΕΠΕΙΕΣ.....	64
3.3 ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΕΝΙΣΧΥΣΗΣ ΑΡΙΘΜΟΥ ΟΚΤΑΝΙΟΥ ΒΕΝΖΙΝΩΝ	65
4. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΔΙΦΑΣΙΚΑ ΟΜΟΓΕΝΗ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ.....	67
4.1 ΟΙ ΤΟΜΕΙΣ ΤΗΣ ΚΑΤΑΛΥΣΗΣ	68

4.2	ΕΤΕΡΟΓΕΝΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΟΜΟΓΕΝΗΣ ΚΑΤΑΛΥΣΗ	70
4.3	ΥΔΑΤΙΚΑ - ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΔΙΦΑΣΙΚΑ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ	75
4.4	ΠΡΑΣΙΝΗ ΧΗΜΕΙΑ	78
4.5	ΥΔΑΤΟΔΙΑΛΥΤΟΙ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ	81
4.6	ΕΠΙΦΑΝΕΙΟΔΡΑΣΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ	84
4.7	ΜΙΚΥΛΛΙΑ.....	85
5.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΔΙΦΑΣΙΚΗ ΥΔΡΟΦΟΡΜΥΛΙΩΣΗ	88
5.1	ΓΕΝΙΚΑ.....	89
5.2	Η ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΥΔΡΟΦΟΡΜΥΛΙΩΣΗΣ ΤΗΣ RUHRCHEMIE/ RHONE-POULENC (RCH/RP).....	90
5.3	ΥΔΑΤΙΚΗ ΔΙΦΑΣΙΚΗ ΥΔΡΟΦΟΡΜΥΛΙΩΣΗ ΟΛΕΦΙΝΩΝ ΜΕ ΣΥΜΠΛΟΚΑ Rh/TPPTS.....	94
6.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΔΙΦΑΣΙΚΗ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ.....	99
6.1	ΓΕΝΙΚΑ.....	100
6.2	ΟΜΟΓΕΝΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ	101
6.2.1	ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ WILKINSON.....	103
6.3	ΥΔΑΤΙΚΗ ΔΙΦΑΣΙΚΗ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ ΑΛΔΕΨΔΩΝ ΜΕ ΣΥΜΠΛΟΚΑ Ru/TPPTS 106	
7.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ – ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΤΗΣ	116
7.1	ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΟΣ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ.....	117
7.2	ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΤΗΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ	117
7.3	ΧΗΜΙΚΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ.....	119
7.3.1	ΠΕΡΙΦΕΡΕΙΑΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ	120
7.3.1.1	ΣΥΣΤΗΜΑ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ	120
7.3.1.2	ΣΥΣΤΗΜΑ ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ	121
7.3.1.3	ΣΥΣΤΗΜΑ ΨΥΞΗΣ – ΘΕΡΜΟΖΕΥΓΟΣ	121
7.3.1.4	ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΙΣΟΔΟΥ – ΕΞΟΔΟΥ.....	121
7.3.1.5	ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΛΕΓΧΟΥ.....	122

7.3.2	ΠΥΡΓΟΙ ΕΛΕΓΧΟΥ	123
8.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΥΔΑΤΙΚΗΣ ΔΙΦΑΣΙΚΗΣ ΥΔΡΟΦΟΡΜΥΛΙΩΣΗΣ ΟΛΕΦΙΝΩΝ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΗΣ ΝΑΦΘΑΣ	125
8.1	ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ.....	126
8.2	ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ.....	128
8.3	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΠΟΡΕΙΑ ΥΔΡΟΦΟΡΜΥΛΙΩΣΗΣ	130
8.4	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΜΕΛΕΤΗΣ ΥΔΡΟΦΟΡΜΥΛΙΩΣΗΣ.....	134
8.4.1	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΕΛΑΦΡΙΑΣ-ΕΛΑΦΡΙΑΣ ΚΑΤ-ΠΥΡΟ-ΝΑΦΘΑΣ	134
8.4.2	ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΥΔΑΤΙΚΗΣ ΔΙΦΑΣΙΚΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΥΔΡΟΦΟΡΜΥΛΙΩΣΗΣ.....	135
8.4.2.1	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΙΕΣΗΣ, ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΧΡΟΝΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ	136
8.4.2.2	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΛΟΓΩΝ TRPTS/Rh ΚΑΙ ΟΛΕΦΙΝΩΝ/Rh	140
8.5	ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΔΡΟΦΟΡΜΥΛΙΩΣΗΣ.....	142
8.5.1	ΠΑΡΑΔΟΧΕΣ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ	147
8.5.2	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ VS ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ .	148
9.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9 ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΥΔΑΤΙΚΗΣ ΔΙΦΑΣΙΚΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗΣ ΥΔΡΟΦΟΡΜΥΛΙΩΜΕΝΗΣ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΗΣ ΝΑΦΘΑΣ	153
9.1	ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ.....	154
9.2	ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ.....	155
9.3	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΠΟΡΕΙΑ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗΣ.....	157
9.4	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΜΕΛΕΤΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗΣ	161
9.4.1	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΔΡΟΦΟΡΜΥΛΙΩΜΕΝΗΣ ΕΛΑΦΡΙΑΣ-ΕΛΑΦΡΙΑΣ ΚΑΤ-ΠΥΡΟ-ΝΑΦΘΑΣ.....	161
9.4.2	ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΥΔΑΤΙΚΗΣ ΔΙΦΑΣΙΚΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗΣ	162
9.4.2.1	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΙΕΣΗΣ, ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΧΡΟΝΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ	164
9.4.2.2	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΛΟΓΩΝ TRPTS/Ru ΚΑΙ ΑΛΔΕΪΔΩΝ/Ru	167

9.4.2.3	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΛΟΓΟΥ ΟΓΚΟΥ ΥΔΑΤΙΚΗΣ/ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΦΑΣΗΣ	169
9.5	ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗΣ	170
9.5.1	ΠΑΡΑΔΟΧΕΣ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ.....	171
9.5.2	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ VS ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ.	172
10.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	177
10.1	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΥΔΡΟΦΟΡΜΥΛΙΩΣΗΣ.....	177
10.2	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗΣ.....	178
11.	ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ	181
12.	ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ.....	183
13.	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ I Βεβαίωση συνεργασίας με την Ελληνικά Πετρέλαια Α.Ε.	186
14.	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ II Συγκεντρωτικός πίνακας πρότυπων ενώσεων που χρησιμοποιήθηκαν για τον ποιοτικό προσδιορισμό των υποστρωμάτων και των προϊόντων των αντιδράσεων υδροφορμυλίωσης και υδρογόνωσης.....	187
15.	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ III Συγκεντρωτικός πίνακας των μοριακών βαρών, των σημείων ζέσεως και των συντελεστών απόκρισης (fi) του Onkiehong για τις χημικές ενώσεις των υποστρωμάτων και των προϊόντων των αντιδράσεων υδροφορμυλίωσης και υδρογόνωσης.....	189
16.	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ IV Χρωματογραφήματα υποστρωμάτων και προϊόντων αντιδράσεων υδροφορμυλίωσης και υδρογόνωσης	191
17.	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ V Πίνακας βάσεως δεδομένων των ιδιοτήτων των ολεφινών, αλδεϋδών και αλκοολών απαραίτητων για τη μοντελοποίησή τους.....	196
18.	ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....	197

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1: Μεθοδολογική προσέγγιση διδακτορικής διατριβής.....	36
Σχήμα 2.1: Τα στάδια του κύκλου ζωής μιας διεργασίας και οι μεταξύ τους σχέσεις ^[4] ..	41
Σχήμα 2.2: Σχηματική απεικόνιση μεθόδου μελέτης προσομοίωσης.....	43
Σχήμα 3.1: Η παραγωγική ικανότητα (σε kt/a) της Ευρώπης σε αιθερικά πρόσθετα καυσίμων για το 2011 ^[74,75]	60
Σχήμα 3.2: Διάγραμμα ροής διεργασίας παραγωγής TAME στα σύγχρονα ευρωπαϊκά διυλιστήρια.....	61
Σχήμα 3.3: Διάγραμμα ροής πύργου Hydro Depentaniser (αριστερά) και η εγκάρσια διατομή του (δεξιά) ^[76]	62
Σχήμα 3.4: Οι πολλαπλές διεργασίες του καινοτόμου πύργου Hydro Depentaniser ^[77-79]	62
Σχήμα 3.5: Μετατροπή μερκαπτανών σε σουλφίδια.....	63
Σχήμα 3.6: Σκελετικός ισομερισμός ολεφινών	63
Σχήμα 3.7: Αντίδραση σύνθεσης TAME	64
Σχήμα 3.8: Μια περιβαλλοντικά φιλική δισταδιακή σύνθεση μιας αναβαθμισμένης LLCN ^[95,96]	66
Σχήμα 4.1: Σχηματική αναπαράσταση ενζυματικής κατάλυσης.....	69
Σχήμα 4.2: Σχηματική αναπαράσταση ενός διφασικού ομογενούς καταλυτικού συστήματος πριν και μετά την αντίδραση	71
Σχήμα 4.3: Καταλυτικός κύκλος ολιγομερισμού του αιθυλενίου σύμφωνα με τη διεργασία SHOP με P, O σταθεροποιημένο καταλύτη ^[110]	72
Σχήμα 4.4: Σχηματική απεικόνιση της αρχής λειτουργίας του FBS για την υδροφορμυλίωση ενός αλκενίου (υπόστρωμα) προς σχηματισμό μιας αλδεΐδης (προϊόν)	73
Σχήμα 4.5: Υδροφορμυλίωση ενός αλκενίου καταλυόμενη από ένα σύμπλοκο ροδίου διαλυμένο σε φθοριωμένο διαλύτη. Όπου R: -C ₈ F ₁₇ , δεκαεπταφθόρο-οκτύλιο ^[111,113]	73
Σχήμα 4.6: Σχηματικό διάγραμμα φάσεων του CO ₂ ^[110]	75
Σχήμα 4.7: scCO ₂ / Υγρή Κατάλυση ^[110]	75

Σχήμα 4.8: Διάγραμμα αναμειξιμότητας (και χάσματος διαλυτότητας) του νερού και υγρών οργανικής φάσης. Διαλύτες που δεν συνδέονται μεταξύ τους με γραμμή είναι μη αναμειξιμοί, διαλύτες με απεριόριστη αναμειξιμότητα συνδέονται με συνεχής γραμμή, διαλύτες με περιορισμένη αναμειξιμότητα συνδέονται με διάστικτη γραμμή ^[129,130]	76
Σχήμα 4.9: Διάγραμμα ροής διφασικής καταλυτικής αντίδρασης $A + B \rightarrow C + D$	76
Σχήμα 4.10: Υδατικό-Οργανικό διφασικό καταλυτικό σύστημα	77
Σχήμα 4.11: Δυο ευρέως γνωστές υδατοδιαλυτές φωσφίνες: Α) μέτα νατρίου άλας της μονοσουλφονικής τριφαινυλοφωσφίνης (TPPMS) και Β) μέτα νατρίου άλας της τρισουλφονικής τριφαινυλοφωσφίνης (TPPTS)	82
Σχήμα 4.12: Μια από τις πιο υδατοδιαλυτές φωσφίνες (με διαλυτότητα $2500 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$)	83
Σχήμα 4.13: Υδατοδιαλυτές σουλφουρωμένες φωσφίνες	83
Σχήμα 4.14: Υδατοδιαλυτές καρβοξυλιωμένες φωσφίνες	84
Σχήμα 4.15: Υδατοδιαλυτές φωσφίνες με αίθερο και ύδροξυ ομάδες	84
Σχήμα 4.16: Υδατοδιαλυτές φωσφίνες με άμινο και αμμώνιο ομάδες	84
Σχήμα 4.17: Τρισδιάστατη μοριακή δομή: Α) κανονικού μικυλλίου και Β) αντίστροφου μικυλλίου	85
Σχήμα 5.1: Η καταλυτική αντίδραση της υδροφορμυλίωσης	89
Σχήμα 5.2: Υδροφορμυλίωση προπυλενίου σύμφωνα με τη διεργασία RCH/RP	91
Σχήμα 5.3: Τρισδιάστατη δομή υδατοδιαλυτού συμπλόκου $\text{RhH}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-m-SO}_3\text{Na})_3]_3$	91
Σχήμα 5.4: Διάγραμμα ροής κλασσικής διεργασίας υδροφορμυλίωσης (Ruhrchemie), ενώ τα τμήματα που δεν είναι σκιαγραφημένα αποτελούν το διάγραμμα ροής της Ruhrchemie/Rhône-Poulenc ^[172]	92
Σχήμα 5.5: Διαλυτότητα ολεφινών και αλδεϋδών κατά την υδατική διφασική υδροφορμυλίωση σε θερμοκρασίες $25 - 40^\circ\text{C}$ ^[98]	94
Σχήμα 5.6: Τα κύρια βήματα του μηχανισμού της υδροφορμυλίωσης κατά τους Heck and Breslow ^[188]	95
Σχήμα 5.7: Υδατική διφασική υδροφορμυλίωση ολεφινών καταλυόμενη από το υδατοδιαλυτό σύμπλοκο $\text{RhH}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$ ^[194]	96

Σχήμα 5.8: Χημικές ισορροπίες σχηματισμού των ενεργών καταλυτικών συμπλόκων της καταλυόμενης υδροφορμυλίωσης ροδίου ^[91]	97
Σχήμα 5.9: Μηχανισμός απενεργοποίησης του υδατοδιαλυτού Rh/TPPTS καταλύτη ^[196]	98
Σχήμα 5.10: Συγκέντρωση υποκαταστάτη προς χρόνο ζωής καταλύτη χωρίς αναπλήρωση TPPTS (διάστικτη γραμμή) και με αναπλήρωση TPPTS (κυματοειδής γραμμή) στη RCH/RP διεργασία ^[98]	98
Σχήμα 6.1: Ομογενής καταλυτική υδρογόνωση με σύμπλοκο παλλαδίου τροποποιημένο με τριφαινυλοφωσφίνες ^[214]	102
Σχήμα 6.2: Ομογενής καταλυτική υδρογόνωση αλκινίου σε cis-αλκένιο και μικρή ποσότητα trans ^[217]	102
Σχήμα 6.3: Αντίδραση σύνθεσης του καταλύτη Wilkinson	103
Σχήμα 6.4: Τρισδιάστατη δομή του καταλύτη Wilkinson	104
Σχήμα 6.5: Καταλυτικός κύκλος της υδρογόνωσης προπυλενίου παρουσία του καταλύτη Wilkinson, σύμφωνα με το μηχανισμό Halpern.....	105
Σχήμα 6.6: Καταλυτικό σύστημα RhCl(TPPTS) ₃	105
Σχήμα 6.7: Υδρογόνωση α,β-ακόρεστων αλδεϋδών σε υδατικό περιβάλλον με καταλυτικά συστήματα Ru/TPPTS και Rh/TPPTS	106
Σχήμα 6.8: Αντίδραση οξειδοαναγωγής για τη δημιουργία του συμπλόκου Ru ^(II) Cl ₂ (TPPTS) _m	107
Σχήμα 6.9: Αντίδραση δημιουργίας του συμπλόκου RuHCl(TPPTS) ₃	107
Σχήμα 6.10: Αντίδραση δημιουργίας των συμπλόκων [Ru(H)(n ⁶ -αρένιο)(TPPTS) ₂]Cl	107
Σχήμα 6.11: Γεωμετρική απεικόνιση συμπλόκων [Ru(H)(n ⁶ -C ₆ H ₅ CH ₃)(TPPTS) ₂]Cl....	108
Σχήμα 6.12: Αντίδραση δημιουργίας του συμπλόκου H ₂ Ru(TPPTS) ₄	108
Σχήμα 6.13: Μηχανισμός καταλυτικής υδρογόνωσης με Ru της 3-μέθυλο-2-βουτενάλης, κατά Grosselin et al. (1991). Οι υποκαταστάτες (TPPTS) παραλείπονται για λόγους απλούστευσης	109
Σχήμα 6.14: Μηχανισμός καταλυτικής υδρογόνωσης της προπανάλης με Ru σε υδατικό περιβάλλον, κατά Fache et al. (1992).....	110

Σχήμα 6.15: Μηχανισμός καταλυτικής υδρογόνωσης της προπανάλης με Ru, παρουσία άλατος (NaI) σε υδατικό περιβάλλον, κατά Fache et al. (1990,1992)	111
Σχήμα 8.1: Διάγραμμα ροής της εγκατάστασης του χημικού αντιδραστήρα διαλείποντος έργου ^[91,92]	127
Σχήμα 8.2: Διφασικό σύστημα υδροφορμυλίωσης ολεφινών LLCN καταλυόμενο από Rh/TPPTS σε υδατικό περιβάλλον, με χρήση τολουολίου ως οργανικό διαλύτη	131
Σχήμα 8.3: Εσωτερικό αντιδραστήρα, όπου ξεχωρίζουν τρεις φάσεις αέρια-υγρή-υγρή	132
Σχήμα 8.4: Γραφική απεικόνιση της επίδρασης της θερμοκρασίας στην υδροφορμυλίωση των ολεφινών πραγματικής LLCN καταλυόμενη από σύμπλοκα Rh/TPPTS σε σύστημα νερού-τολουολίου ^[91]	138
Σχήμα 8.5: Γραφική απεικόνιση της επίδρασης του μοριακού λόγου TPPTS/Rh στην υδροφορμυλίωση των ολεφινών πραγματικής LLCN καταλυόμενη από σύμπλοκα Rh/TPPTS σε σύστημα νερού-τολουολίου ^[91]	141
Σχήμα 8.6: Μπλοκ διάγραμμα μοντέλου προσομοίωσης χημικών διεργασιών	144
Σχήμα 8.7: Διάγραμμα σύγκρισης των προβλεπόμενων τιμών της προσομοίωσης με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές κατά τη μελέτη επίδρασης της θερμοκρασίας στη μετατροπή της αντίδρασης	151
Σχήμα 9.1: Εσωτερικό αντιδραστήρα, όπου ξεχωρίζουν τρεις φάσεις αέρια, υγρή, υγρή	159
Σχήμα 9.2: Σχηματική απεικόνιση της υδατικής διφασικής καταλυτικής υδρογόνωσης των ενεχόμενων αλδευδών της υδροφορμυλιωμένης LLCN.....	163
Σχήμα 9.3: Γραφική απεικόνιση της επίδρασης της θερμοκρασίας στην υδρογόνωση των αλδευδών της υδροφορμυλιωμένης πραγματικής LLCN καταλυόμενη από σύμπλοκα Ru/TPPTS σε σύστημα νερού-τολουολίου	165
Σχήμα 9.4: Γραφική απεικόνιση της επίδρασης του χρόνου στην υδρογόνωση των αλδευδών της υδροφορμυλιωμένης πραγματικής LLCN καταλυόμενη από σύμπλοκα Ru/TPPTS σε σύστημα νερού-τολουολίου.....	166

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 6.1: Φωτογραφία TEM από ξηρή υδατική φάση που περιέχει καταλύτη Ru ^[240]	112
Εικόνα 7.1: Περιβάλλον προσομοίωσης Aspen HYSYS® V7.3.....	118
Εικόνα 7.2: Περιβάλλον προσομοίωσης CMG WinProp 2012.....	119
Εικόνα 7.7: Δίσκος διάρρηξης εντός του καλύμματος και η σωλήνωση του από το δοχείο και προς τον απαγωγό	122
Εικόνα 7.8: Πύργος ελέγχου CT-1000 (αριστερά) και πύργος ελέγχου URC (δεξιά) ...	124
Εικόνα 8.1: Απαέρωση δισαπεσταγμένου νερού, εντός τρίλαιμης φιάλης, με χρήση λουτρού υπερύχων	130
Εικόνα 8.2: Ποτήρι ζέσεως με το υδατικό διάλυμα Rh/TPPTS.....	131
Εικόνα 8.3: Παγίδα τολουολίου στην εκτόνωση του χημικού αντιδραστήρα διαλείποντος έργου	132
Εικόνα 8.4: Διαχωρισμός ανώτερης οργανικής στοιβάδας από την κατώτερη υδατική	133
Εικόνα 8.5: Λίστα συστατικών μοντέλου προσομοίωσης.....	143
Εικόνα 8.6: Υποθετικά συστατικά που δημιουργήθηκαν για τη προσομοίωση του υδροφορμυλίου	145
Εικόνα 8.7: Βάσεις δεδομένων που χρησιμοποιήθηκαν για την παραμετροποίηση των ιδιοτήτων των υποθετικών συστατικών.....	145
Εικόνα 8.8: Παραμετροποίηση θερμοδυναμικών, φυσικών και μοριακών ιδιοτήτων των υποθετικών συστατικών, παράδειγμα 2,3 Διμεθυλο-Βουτανάλης.....	146
Εικόνα 8.9: Επιπλέον συσχετίσεις που χρησιμοποιούνται παράλληλα με την PR-Twu CEOS	146
Εικόνα 8.10: Δυναμικοί συντελεστές αλληλεπίδρασης συστατικών στο Aspen HYSYS®	147
Εικόνα 8.11: Περιεκτικότητες συστατικών στο ρεύμα της τροφοδοσίας της προσομοίωσης	149
Εικόνα 8.12: Διάγραμμα φάσεων (καταστάσεων) της οργανικής φάσης της υδροφορμυλίου.....	149

Εικόνα 8.13: Διάγραμμα ροής (PFD) προσομοίωσης χημικής διεργασίας υδροφορμυλίωσης LLCN	150
Εικόνα 9.1: Ποτήρι ζέσεως με το υδατικό διάλυμα Ru/TPPTS	157
Εικόνα 9.2: Ήπια ανάδευση οργανικής φάσης (υδροφορμυλιωμένης LLCN) πριν τη χρήση της	158
Εικόνα 9.3: Διαχωρισμός ανώτερης οργανικής στοιβάδας από την κατώτερη υδατική	160
Εικόνα 9.4: Αποθήκευση οργανικής (αριστερά) και υδατικής (δεξιά) φάσης σε κλειστά φιαλίδια	160
Εικόνα 9.5: Υποθετικά συστατικά που δημιουργήθηκαν για τη προσομοίωση του υδρογονωμένου υδροφορμυλιώματος	171
Εικόνα 9.6: Περιεκτικότητες συστατικών στο ρεύμα της τροφοδοσίας της προσομοίωσης	173
Εικόνα 9.7: Διάγραμμα φάσεων (καταστάσεων) της οργανικής φάσης της υδρογόνωσης	173
Εικόνα 9.8: Διάγραμμα ροής (PFD) προσομοίωσης χημικής διεργασίας υδρογόνωσης HLLCN	175

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 2.1: Οι σπουδαιότερες τροποποιήσεις του ελκτικού όρου της vdW EOS	46
Πίνακας 2.2: Οι σπουδαιότερες τροποποιήσεις του απωστικού όρου της vdW EOS....	47
Πίνακας 2.3: Οι τιμές των παραμέτρων L, M, N της συνάρτησης άλφα του Twu για την PR-CEOS	56
Πίνακας 4.1: Συγκριτικός πίνακας ομογενούς και ετερογενούς κατάλυσης	68
Πίνακας 8.1: Συγκεντρωτικός πίνακας χημικών αντιδραστηρίων	126
Πίνακας 8.2: PIONA ανάλυση της LLCN του διυλιστηρίου της Ελληνικά Πετρέλαια Α.Ε.	134
Πίνακας 8.3: Η κατανομή των ολεφινών στην ελαφριά-ελαφριά κατ-πυρο-νάφθα των ΕΛΠΕ	135
Πίνακας 8.4: Επίδραση της πίεσης του αερίου σύνθεσης στην υδροφορμυλίωση των ολεφινών πραγματικής LLCN καταλυόμενη από σύμπλοκα Rh/TPPTS σε σύστημα νερού-τολουολίου ^[91]	136
Πίνακας 8.5: Επίδραση της θερμοκρασίας στην υδροφορμυλίωση των ολεφινών πραγματικής LLCN καταλυόμενη από σύμπλοκα Rh/TPPTS σε σύστημα νερού-τολουολίου	137
Πίνακας 8.6: Επίδραση του χρόνου αντίδρασης στην υδροφορμυλίωση των ολεφινών πραγματικής LLCN καταλυόμενη από σύμπλοκα Rh/TPPTS σε σύστημα νερού-τολουολίου ^[91]	139
Πίνακας 8.7: Επίδραση του μοριακού λόγου TPPTS/Rh στην υδροφορμυλίωση των ολεφινών πραγματικής LLCN καταλυόμενη από σύμπλοκα Rh/TPPTS σε σύστημα νερού-τολουολίου	140
Πίνακας 8.8: Επίδραση του μοριακού λόγου C=C/Rh στην υδροφορμυλίωση των ολεφινών πραγματικής LLCN καταλυόμενη από σύμπλοκα Rh/TPPTS σε σύστημα νερού-τολουολίου ^[91]	142
Πίνακας 8.9: Σύγκριση τιμών πυκνότητας πυκνόμετρου και προσομοίωσης	150
Πίνακας 8.10: Σύγκριση των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές της μετατροπής της υδροφορμυλίωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας (σταθερή P=50 bar)	152

Πίνακας 8.11: Σύγκριση των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές της μετατροπής της υδροφορμυλίωσης συναρτήσει της πίεσης (σταθερή $T=70\text{ }^{\circ}\text{C}$).....	152
Πίνακας 9.1: Συγκεντρωτικός πίνακας χημικών αντιδραστηρίων.....	154
Πίνακας 9.2: Χαρακτηρισμός υδροφορμυλιωμένης ελαφριάς-ελαφριάς κατ-πυρο-νάφθας	161
Πίνακας 9.3: Επίδραση της πίεσης του υδρογόνου και της θερμοκρασίας στην υδρογόνωση των αλδεϋδών της υδροφορμυλιωμένης πραγματικής LLCN καταλυόμενη από σύμπλοκα Ru/TPPTS σε σύστημα νερού-τολουολίου ^[95,96]	164
Πίνακας 9.4: Επίδραση του χρόνου αντίδρασης στην υδρογόνωση των αλδεϋδών της υδροφορμυλιωμένης πραγματικής LLCN καταλυόμενη από σύμπλοκα Ru/TPPTS σε σύστημα νερού-τολουολίου ^[95]	167
Πίνακας 9.5: Επίδραση του μοριακού λόγου TPPTS/Ru στην υδρογόνωση των αλδεϋδών της υδροφορμυλιωμένης πραγματικής LLCN καταλυόμενη από σύμπλοκα Ru/TPPTS σε σύστημα νερού-τολουολίου ^[95]	168
Πίνακας 9.6: Επίδραση του μοριακού λόγου CH=O/Ru στην υδρογόνωση των αλδεϋδών της υδροφορμυλιωμένης πραγματικής LLCN καταλυόμενη από σύμπλοκα Ru/TPPTS σε σύστημα νερού-τολουολίου ^[95]	168
Πίνακας 9.7: Επίδραση του λόγου όγκου υδατικής/οργανικής φάσης στην υδρογόνωση των αλδεϋδών της υδροφορμυλιωμένης πραγματικής LLCN καταλυόμενη από σύμπλοκα Ru/TPPTS σε σύστημα νερού-τολουολίου	170
Πίνακας 9.8: Σύγκριση τιμών πυκνότητας πυκνόμετρου και προσομοίωσης.....	174
Πίνακας 9.9: Σύγκριση των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές της μετατροπής της υδρογόνωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας (σταθερή $P=75\text{ bar}$)	175
Πίνακας 9.10: Σύγκριση των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές της μετατροπής της υδρογόνωσης συναρτήσει της πίεσης (σταθερή $T=90\text{ }^{\circ}\text{C}$)	176
Πίνακας 11.1: Πίνακας ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ελληνικών και ξενόγλωσσων όρων.....	181

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή διενεργήθηκε εντός ενός τρίπτυχου πλαισίου συνεργασίας ανάμεσα στο Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών (Τμήμα Χημείας, Σχολή Θετικών Επιστημών), με το Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα της Καβάλας (Τμήμα Τεχνολογίας Πετρελαίου και Φυσικού Αερίου, Σχολή Τεχνολογικών Εφαρμογών) και την Ελληνικά Πετρέλαια Α.Ε. (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι). Θα ήθελα να εκφράσω τις εγκάρδιες ευχαριστίες μου και στους τρεις παραπάνω φορείς για την άψογη συνεργασία, για την παροχή πρώτων υλών και αναλωσίμων, και τη διάθεση εργαστηριακού χώρου και εξοπλισμού.

Για την υλοποίηση του πειραματικού μέρους της παρούσας διδακτορικής διατριβής χρησιμοποιήθηκε ο εξοπλισμός δύο σύγχρονων εργαστηρίων του Τμήματος Τεχνολογίας Πετρελαίου και Φυσικού Αερίου (ΤΤΠΦΑ) και ενός σύγχρονου εργαστηρίου του Γενικού Τμήματος Θετικών Επιστημών (ΓΤΘΕ) της Σχολής Τεχνολογικών Εφαρμογών (ΣΤΕΦ) του ΤΕΙ Καβάλας. Συγκεκριμένα, για το σχεδιασμό και την ανάπτυξη των προσομοιώσεων χρησιμοποιήθηκε το υπολογιστικό σύστημα του εργαστηρίου Προσομοιώσεων Χημικών Διεργασιών (Aspen ONE® V7.3 και CMG WinProp ver. 2012) του ΤΤΠΦΑ. Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων υδροφορμυλίωσης και υδρογόνωσης καθώς και για την αεριοχρωματογραφία χρησιμοποιήθηκαν ο χημικός αντιδραστήρας διαλείποντος έργου της εταιρίας Autoclave Engineers και οι αέριοι χρωματογράφοι Perkin Elmer 8700 και Agilent 7890A με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας του εργαστηρίου Χημείας και Τεχνολογίας Πετρελαίου του ΤΤΠΦΑ. Τέλος, για την αεριοχρωματογραφία/φασματομετρία μαζών χρησιμοποιήθηκε ο δικτυακός αέριος χρωματογράφος Agilent 6890N με ανιχνευτή φασματογράφο μάζας Agilent inert XL-MSD 5975B και αυτόματο δειγματολήπτη Agilent 7683B του εργαστηρίου Ενόργανης Ανάλυσης του ΓΤΘΕ

Για την καλύτερη απόδοση του επιστημονικού περιεχομένου της διδακτορικής διατριβής χρησιμοποιήθηκαν περισσότερα από **60 Σχήματα, 30 Εικόνες, 25 Πίνακες, 40 Εξισώσεις, 20 υποσημειώσεις** με χρήσιμες ιστορικές, εγκυκλοπαιδικές και βιογραφικές πληροφορίες, καθώς και σχετικά αποφθέγματα στην αρχή κάθε κεφαλαίου. Επίσης, αντιστοιχήθηκαν με ελληνικούς όρους και αναπτύχθηκαν περισσότεροι από **120 εξειδικευμένοι όροι και αρκτικόλεξα**.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

«Η μεγαλύτερη αδυναμία μας βρίσκεται στο να παραιτούμαστε. Ο πιο σίγουρος τρόπος για να πετύχουμε είναι πάντα να προσπαθούμε ακόμη μια φορά.»

“Our greatest weakness lies in giving up. The most certain way to succeed is always to try just one more time.”

T. A. Edison (1847 - 1931)

1.1 ΓΕΝΙΚΑ

Η συγκεκριμένη διδακτορική διατριβή ασχολείται με τη μοντελοποίηση και την προσομοίωση χημικών διεργασιών (Chemical Process Modelling and Simulation) πολύπλοκων μιγμάτων υδρογονανθράκων. Ο τομέας της μοντελοποίησης και προσομοίωσης διεργασιών (Μ&ΠΔ) χρησιμοποιείται για το σχεδιασμό, την ανάπτυξη, την ανάλυση, τη βελτιστοποίηση και την εποπτεία φυσικών και χημικών διεργασιών, που εφαρμόζονται στη βιομηχανία πετρελαίου και γενικότερα, στη χημική βιομηχανία. Με τη χρήση κατάλληλων μοντέλων (Ενότητα 2.2) επιτυγχάνεται η πρόρρηση των ιδιοτήτων καθαρών συστατικών, αλλά και μιγμάτων τους σε διάφορες συνθήκες. Για αυτό και η Μ&ΠΔ αποδεικνύεται χρήσιμη καθόλη τη διάρκεια του κύκλου ζωής μιας διεργασίας, προσφέροντας απaráμιλλα πλεονεκτήματα (Ενότητα 2.1).

Η χημική διεργασία που επιλέχθηκε να μοντελοποιηθεί και να προσομοιωθεί στην εν λόγω διδακτορική διατριβή είναι η καινοτόμος δυο σταδίων (Σχήμα 3.8) *in situ* σύνθεση μιας αναβαθμισμένης ελαφριάς-ελαφριάς κατ-πυρο-νάφθας (LLCN – Light-Light Cracked Naphtha). Στο πρώτο στάδιο (Κεφάλαιο 8) πραγματοποιείται μια διφασική υδροφορμυλίωση των ενεχόμενων ολεφινών μιας πραγματικής LLCN (προέλευση: διυλιστήριο Ασπροπύργου), καταλυόμενη από σύμπλοκα Rh/TPPTS σε υδατικό περιβάλλον, προς παραγωγή των αντίστοιχων αλδευδών. Στο δεύτερο και τελευταίο στάδιο (Κεφάλαιο 9) της διεργασίας αναβάθμισης της LLCN, ακολουθεί μια διφασική υδρογόνωση των ενεχόμενων αλδευδών της παραχθείσας υδροφορμυλιωμένης LLCN

(HLLCN), καταλυόμενη από σύμπλοκα Ru/TPPTS σε υδατικό περιβάλλον, προς παραγωγή των αντίστοιχων αλκοολών. Οι καταλυτικές αντιδράσεις των παραπάνω δυο σταδίων ανήκουν στο σχετικά νεοσύστατο τομέα της ετερογενετοποιημένης ομογενούς κατάλυσης (Ενότητα 4.2). Αποτελούν «πράσινες» διεργασίες (Ενότητα 4.4) που με χρήση απλών τεχνικών ανακτούν εύκολα και αποδοτικά τον καταλύτη στην υδατική φάση (Ενότητα 4.3). Η *in situ* παραχθείσα αναβαθμισμένη LLCN αποτελεί έναν εν δυνάμει αντικαταστάτη των ρυπογόνων υδατοδιαλυτών οξυγονούχων αιθερικών πρόσθετων (GEOs ή fuel ethers) από το pool ανάμειξης των βενζινών του διυλιστηρίου.

Τα GEOs αντικατέστησαν τον TEL, εξαιτίας των περιβαλλοντικών συνεπειών του και των σοβαρών επιπτώσεών του στην υγεία του ανθρώπου, όχι ως περιβαλλοντικά φιλικά συστατικά, αλλά ως κατάλληλοι ενισχυτές οκτανίου στο pool ανάμειξης των βενζινών του διυλιστηρίου. Η Ελλάδα, όπως και η Γερμανία, η Ιταλία, η Φιλανδία και η Γαλλία, παράγουν και χρησιμοποιούν TAME ως GEO. Η παραγωγική ικανότητα σε TAME της Ελλάδας από τα Ελληνικά Πετρέλαια Α.Ε. (ΕΛΠΕ) στο διυλιστήριο Ασπροπύργου ανέρχεται περίπου στους 128.000 tpa, όταν η ευρωπαϊκή παραγωγική ικανότητα σε TAME για το έτος 2011 ήταν κατά προσέγγιση 586.000 tpa. Ο TAME είναι περισσότερο τοξικός συγκρινόμενος με τον MTBE και ETBE και εμφανίζει υψηλή ανθεκτικότητα εξαιτίας της χαμηλής βιοαποικοδόμησής του σε αερόβια υδατικά περιβάλλοντα, της υψηλής υδατοδιαλυτότητάς του (11 g/L στους 20 °C), λόγω της υψηλής πτητικότητάς του (τάση ατμών 9 kPa στους 20 °C), και της αυξητικής κλίμακας χρήσης του στη βιομηχανία διύλισης. Υπό αυτές τις συνθήκες, γίνεται λοιπόν αντιληπτό ότι η χρήση των GEOs από τα διυλιστήρια, που έχει ως σκοπό τη συμμόρφωσή τους με τις σύγχρονες αυστηρές προδιαγραφές των βενζινών και τη διόρθωση του ελαττωμένου αριθμού οκτανίου του παραγόμενου καυσίμου (εξαιτίας της διεργασίας της υδρογόνωσης της νάφθας για την μείωση του ολεφινικού περιεχομένου του τελικού καυσίμου), αποτελεί αναγκαίο κακό.

Αντιθέτως, με την υποκείμενη καινοτόμο διεργασία αναβάθμισης της LLCN αυξάνεται το ενεχόμενο μοριακό οξυγόνο του καυσίμου βελτιώνοντας τις ιδιότητες καύσης του, μειώνεται *in situ* το ολεφινικό περιεχόμενο της νάφθας, αυξάνεται ο FEON (Front-End Octane Number) και ο RON (Research Octane Number) του τελικού καυσίμου. Επιπροσθέτως, οι παραγόμενες μεγαλομοριακές αλκοόλες θα έχουν αυξημένη διαλυτότητα στο καύσιμο και κατά συνέπεια η απόσπασή τους από αυτό θα ήταν δυσκολότερη. Οι μεγαλομοριακές αλκοόλες θα αύξαναν και τη διαλυτότητα των

μικρομοριακών αλκοολών (MeOH ή EtOH), βελτιωτικών αριθμού οκτανίου, στις βενζίνες, ενώ αντίθετα θα εμποδίζουν την απόσπασή τους από αυτές. Τέλος, η μείωση της περιεκτικότητας των ολεφινών, διολεφινών και αλδεϋδών στο τελικό καύσιμο θα βελτίωνε σημαντικά τη σταθερότητα αποθήκευσής του και πιθανόν σε τέτοιο βαθμό, ώστε να μην χρειαζόταν η προσθήκη βελτιωτικών σταθερότητάς του.

Η πολυπλοκότητα των υποστρωμάτων (LLCN, HLLCN) και η έλλειψη βιβλιογραφικών δεδομένων των εν λόγω χημικών αντιδράσεων οδήγησαν στη διεξαγωγή σειράς πειραμάτων, με σκοπό τη μελέτη της διφασικής υδροφορμυλίωσης των ενεχόμενων ολεφινών μιας πραγματικής LLCN (Κεφάλαιο 8). Έπειτα, το παραγόμενο υδροφορμυλίωμα αποτέλεσε το υπόστρωμα μιας νέας σειράς πειραμάτων, με σκοπό τη μελέτη της διφασικής υδρογόνωσης των ενεχόμενων αλδεϋδών της HLLCN (Κεφάλαιο 9). Τα υποστρώματα των αντιδράσεων και τα προϊόντα τους αναλύθηκαν με τη μέθοδο της αεριοχρωματογραφίας σε συνδυασμό με τη φασματομετρία μαζών.

Για τη μοντελοποίηση και την προσομοίωση των χημικών διεργασιών της υδροφορμυλίωσης των ολεφινών της LLCN και της υδρογόνωσης των αλδεϋδών της HLLCN χρησιμοποιήθηκε ο προσομοιωτής διεργασιών Aspen HYSYS[®] V7.3 (Ενότητα 7.2) του λογισμικού πακέτου Aspen ONE[®] της εταιρίας Aspen Technology Inc. Ενίστε, για την επαλήθευση και διασταύρωση των αποτελεσμάτων του Aspen HYSYS[®] σε θέματα συμπεριφοράς φάσεων (καταστάσεων), χρησιμοποιήθηκε και ο προσομοιωτής CMG WinProp 2012.

1.2 ΣΚΟΠΟΣ ΚΑΙ ΣΤΟΧΟΙ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Ο σκοπός της εν λόγω διδακτορικής διατριβής είναι η μοντελοποίηση και η προσομοίωση των χημικών αντιδράσεων της υδατικής διφασικής υδροφορμυλίωσης και της υδατικής διφασικής υδρογόνωσης σύνθετων υποστρωμάτων, LLCN και HLLCN αντίστοιχα. Απώτερος σκοπός της προσομοίωσης είναι η μελέτη και η πρόβλεψη της συμπεριφοράς του συστήματος υπό συνθήκες που δεν έχουν μελετηθεί και κατ' επέκταση η επιλογή του κατάλληλου πειράματος που θα προσφέρει μεγαλύτερη μετατροπή στην αντίδραση. Από την άλλη πλευρά, στην περίπτωση βιομηχανικής υλοποίησης των συγκεκριμένων διεργασιών, η προσομοίωσή τους θα αποτελούσε ένα αδιαμφισβήτητο χρήσιμο εργαλείο που θα έβρισκε εφαρμογή σε όλα τα στάδια του κύκλου ζωής της διεργασίας (Σχήμα 2.1).

Επιμέρους στόχοι της διδακτορικής διατριβής αποτελούν:

- Η μελέτη επιρροής διαφόρων παραμέτρων (όπως η πίεση, η θερμοκρασία, ο χρόνος και οι μοριακοί λόγοι TPPTS/Rh, ολεφίνες/Rh) στην αντίδραση της διφασικής υδροφορμυλίωσης των ενεχόμενων ολεφινών μιας πραγματικής LLCN, καταλυόμενη από το σύστημα $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{TPPTS}$ σε υδατικό περιβάλλον.
- Η μελέτη επιρροής διαφόρων παραμέτρων (όπως η πίεση, η θερμοκρασία, ο χρόνος, οι μοριακοί λόγοι TPPTS/Ru, αλδεΐδες/Ru και ο λόγος όγκου υδατικής προς οργανικής φάσης) στην αντίδραση της διφασικής υδρογόνωσης των ενεχόμενων αλδεϋδών της υδροφορμυλιωμένης LLCN, καταλυόμενη από το σύστημα $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{TPPTS}$ σε υδατικό περιβάλλον.
- Η δισταδιακή *in situ* σύνθεση μιας αναβαθμισμένης LLCN, μέσω των παραπάνω δυο χημικών αντιδράσεων-διεργασιών. Έτσι ώστε, η παραχθείσα αναβαθμισμένη LLCN να αποτελεί έναν εν δυνάμει αντικαταστάτη των ρυπογόνων υδατοδιαλυτών GEOs από το pool ανάμειξης των βενζινών του διυλιστηρίου, προσδίδοντας στο τελικό κάψιμο σημαντικά πλεονεκτήματα (Ενότητα 3.3).

1.3 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Η μεθοδολογική προσέγγιση που ακολουθήθηκε στην παρούσα διδακτορική διατριβή αποδίδεται σχηματικά στο Σχήμα 1.1. Η βιβλιογραφική ανασκόπηση αποτέλεσε το πρώτο στάδιο του μεθοδολογικού πλαισίου έρευνας, με ιδιαίτερη έμφαση στο θέμα της μοντελοποίησης και προσομοίωσης χημικών διεργασιών υδροφορμυλίωσης και υδρογόνωσης. Το αμέσως επόμενο στάδιο ήταν η διεξαγωγή σειράς πειραμάτων με σκοπό τη μελέτη της διφασικής υδροφορμυλίωσης των ενεχόμενων ολεφινών πραγματικής LLCN, καταλυόμενη από το σύστημα $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{TPPTS}$ σε υδατικό περιβάλλον. Έπειτα, το παραγόμενο υδροφορμυλίωμα αποτέλεσε το υπόστρωμα μιας σειράς από πειράματα διφασικής υδρογόνωσης των ενεχόμενων αλδεϋδών υδροφορμυλιωμένης LLCN, καταλυόμενη από το σύστημα $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{TPPTS}$ σε υδατικό περιβάλλον. Τα υποστρώματα των αντιδράσεων και τα προϊόντα τους αναλύθηκαν με τη μέθοδο της αεριοχρωματογραφίας σε συνδυασμό με τη φασματομετρία μαζών. Για τη διόρθωση των εμβαδών των κορυφών των χρωματογραφημάτων υπολογίστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν οι συντελεστές απόκρισης (fi) των εξισώσεων του Ongkiehong. Στο επόμενο στάδιο, της μοντελοποίησης των χημικών διεργασιών, έγινε χρήση της συνδυαστικής κυβικής εξίσωσης PR78-Twu σε συνδυασμό με τους κλασσικούς κανόνες ανάμειξης του vdW, τις βιβλιογραφικές τιμές

των δυαδικών συντελεστών αλληλεπίδρασης των ενεχόμενων συστατικών και της COSTALD μεθόδου υπολογισμού των πυκνοτήτων. Μετά την επιτυχή μοντελοποίηση των διεργασιών «έτρεξε» η προσομοίωση, αφού πρώτα εκχωρήθηκαν οι σωστές περιεκτικότητες (mol%) στη σύσταση του μίγματος τροφοδοσίας και δηλώθηκαν οι συνθήκες λειτουργίας.



Σχήμα 1.1: Μεθοδολογική προσέγγιση διδακτορικής διατριβής

1.4 ΔΙΑΡΘΡΩΣΗ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή αποτελείται από δυο κύρια μέρη: το θεωρητικό και το πειραματικό. Το θεωρητικό μέρος αναπτύσσεται στα πρώτα έξι κεφάλαια (Κεφάλαιο 1 – Κεφάλαιο 6) και το δε πειραματικό μέρος στα τελευταία τέσσερα κεφάλαια της διδακτορικής διατριβής (Κεφάλαιο 7 – Κεφάλαιο 10).

Συγκεκριμένα, το **Κεφάλαιο 1** αποτελεί την εισαγωγή της διατριβής. Στην αρχή αναπτύσσεται μια γενική περιγραφή του θέματος της διατριβής και στη συνέχεια αναφέρεται ο σκοπός, οι στόχοι, το μεθοδολογικό πλαίσιο προσέγγισής και ο τρόπος διάρθρωσής της διδακτορικής διατριβής.

Το **Κεφάλαιο 2** αναφέρεται στον επιστημονικό τομέα της Μοντελοποίησης και Προσομοίωσης (Μ&Π) διεργασιών και στην εξέλιξη των μεθόδων μελέτης σύνθετων μοντέλων στον τομέα της διύλισης-επεξεργασίας υδρογονανθράκων και της χημικής βιομηχανίας, γενικότερα. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στη συνδυαστική κυβική καταστατική εξίσωση, που χρησιμοποιείται στη μοντελοποίηση και προσομοίωση του πειραματικού μέρους της εν λόγω διδακτορικής διατριβής.

Στο **Κεφάλαιο 3**, λαμβάνει χώρα μια ανασκόπηση στην ιστορία τόσο των βελτιωτικών αριθμού οκτανίου όσο και στην περιβαλλοντική νομοθεσία. Τονίζονται οι περιβαλλοντικές συνέπειες και οι σοβαρές επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου, που επιφέρει η χρήση των οξυγονούχων αιθερικών πρόσθετων στις διεργασίες των διυλιστηρίων. Έναντι της παραπάνω ρυπογόνου χρήσης των GEOs, αντιπαραβάλλονται τα πλεονεκτήματα της προτεινομένης βιομηχανικής διεργασίας ενίσχυσης αριθμού οκτανίου των βενζινών, της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

Στο επόμενο κεφάλαιο (**Κεφάλαιο 4**) γίνεται μια σύντομη αναφορά στους τομείς της κατάλυσης και δίνεται ιδιαίτερη έμφαση στο σχετικά νεοσύστατο τομέα της ετερογενοποιημένης ομογενούς κατάλυσης.

Το **Κεφάλαιο 5** ασχολείται με τη βιομηχανική διεργασία της RCH/RP υδροφορμυλίωσης και την εξέλιξή της. Στην τελευταία ενότητα του κεφαλαίου δίνεται ιδιαίτερο βάρος στο μηχανισμό και στις ισορροπίες της υδατικής διφασικής υδροφορμυλίωσης των ολεφινών με σύμπλοκα Rh/TPPTS.

Στο **Κεφάλαιο 6** λαμβάνει χώρα μια περιεκτική αναφορά στον κλάδο της ομογενούς καταλυτικής υδρογόνωσης και περισσότερο, στη διφασική υδρογόνωση αλδεϋδικών υποστρωμάτων με σύμπλοκα Ru/TPPTS. Ιδιαίτερη βαρύτητα δίνεται και στον προτεινόμενο μηχανισμό της διφασικής υδρογόνωσης αλδεϋδών.

Στο πρώτο κεφάλαιο του δεύτερου μέρους της διδακτορικής διατριβής (**Κεφάλαιο 7**), αναφέρονται τα εργαστήρια στα οποία πραγματοποιήθηκαν οι πειραματικές – εργαστηριακές εργασίες της συγκεκριμένης διδακτορικής διατριβής και περιγράφεται ο εργαστηριακός εξοπλισμός.

Το επόμενο κεφάλαιο (**Κεφάλαιο 8**) πραγματεύεται την πειραματική μελέτη της υδατικής διφασικής υδροφορμυλίωσης των ενεχόμενων ολεφινών πραγματικής νάφθας και την αντίστοιχη προσομοίωση της εν λόγω χημικής διεργασίας. Η εργαστηριακή πειραματική μελέτη της καταλυτικής χημικής αντίδρασης της υδροφορμυλίωσης καλύπτεται στις πρώτες τέσσερις ενότητες, ενώ στην τελευταία ενότητα αναπτύσσεται η προσομοίωση της. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης συγκρίνονται με τα πειραματικά δεδομένα.

Το **Κεφάλαιο 9** της διδακτορικής διατριβής αποτελεί το δεύτερο και τελευταίο στάδιο της διεργασίας αναβάθμισης της LLCN. Η εργαστηριακή πειραματική μελέτη της καταλυτικής χημικής αντίδρασης της υδατικής διφασικής υδρογόνωσης των ενεχόμενων αλδεϋδών της υδροφορμυλιωμένης πραγματικής νάφθας καλύπτεται στις πρώτες τέσσερις ενότητες, ενώ στην τελευταία ενότητα αναπτύσσεται η προσομοίωσή της. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης συγκρίνονται με τα πειραματικά δεδομένα.

Στο τελευταίο κεφάλαιο της διδακτορικής διατριβής (**Κεφάλαιο 10**), λαμβάνονται υπόψη τα αποτελέσματα της μελέτης και της προσομοίωσης τόσο της υδατικής διφασικής υδροφορμυλίωσης (Κεφάλαιο 8), όσο και της υδατικής διφασικής υδρογόνωσης (Κεφάλαιο 9) και εξάγονται τα συμπεράσματα της διδακτορικής διατριβής.

Τέλος, η διδακτορική διατριβή περιλαμβάνει:

- Περίληψη στα ελληνικά και στα αγγλικά.
- Κατάλογο σχημάτων.
- Κατάλογο εικόνων.
- Κατάλογο πινάκων.
- Πρόλογο που αναφέρεται στο πλαίσιο που διενεργήθηκε η παρούσα διδακτορική διατριβή.
- Πίνακα ορολογίας.
- Πίνακα συντμήσεων, αρκτικόλεξων και ακρωνυμίων.
- Πέντε παραρτήματα (I. Βεβαίωση συνεργασίας με ΕΛΠΕ, II. Πίνακας πρότυπων ενώσεων, III. Συντελεστές απόκρισης του *Onghiehong*, IV. Χρωματογραφήματα, V. Πίνακας των ιδιοτήτων των ενώσεων που μοντελοποιήθηκαν).
- Βιβλιογραφικές αναφορές, που χρησιμοποιήθηκαν στη διδακτορική διατριβή.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ

«Η έρευνα που βασίζεται στην προσομοίωση είναι αναπόφευκτη. Αυτό θα συμβεί, ακόμη και αν εγώ σταματήσω να την εφαρμόζω. Έχει ήδη συμβεί σε πολλούς τομείς της επιστήμης. Και πρόκειται να συμβεί και στον τομέα της επιστήμης της ζωής.»

“Simulation-based research is an inevitability. If I get stopped from doing this, it's going to happen. It has happened already in many areas of science. And it is going to happen in life science.”

H. Markram (2012)^[1]

Επιχειρείται μια σύντομη εισαγωγή στον επιστημονικό κλάδο της Μοντελοποίησης και Προσομοίωσης (Μ&Π) και συγκεκριμένα στον τομέα της Μ&Π διεργασιών. Επισημαίνεται ο κύκλος ζωής μιας διεργασίας, η συνεισφορά της Μ&Π σε αυτόν και αναπτύσσεται η μέθοδος μελέτης της προσομοίωσης της παρούσας διδακτορικής διατριβής. Στη συνέχεια, λαμβάνει χώρα μια μικρή ιστορική αναδρομή στις καταστατικές εξισώσεις, που αποτελούν τη βάση των σύγχρονων μοντέλων προσομοίωσης σύνθετων διεργασιών στον τομέα της διύλισης-επεξεργασίας υδρογονανθράκων και της χημικής βιομηχανίας, γενικότερα. Από αυτές ξεχωρίζουν οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις για την ακρίβεια των αποτελεσμάτων τους τόσο σε καθαρά συστατικά όσο και σε μίγματα τους. Διευκρινίζεται ο ουσιώδης ρόλος του ακεντρικού παράγοντα και υπογραμμίζεται η χρήση δυαδικών συντελεστών αλληλεπίδρασης στους κανόνες ανάμειξης κατά van der Waals. Η τελευταία ενότητα του κεφαλαίου αυτού, αναφέρεται στη συνδυαστική κυβική καταστατική εξίσωση PR-Twu που χρησιμοποιείται στη μοντελοποίηση και προσομοίωση του πειραματικού μέρους της εν λόγω διδακτορικής διατριβής.

2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ακαδημαϊκή προσέγγιση παραδοσιακά διαχωρίζεται ανάμεσα στη θεωρία (αποτελείται από αξιώματα, θεωρήματα, νόμους), στις μεθόδους (πηγάζουν και επαληθεύονται από τη θεωρία) και στις λύσεις (εφαρμογή των μεθόδων σε συγκεκριμένα πλαίσια). Υπό αυτό το πρίσμα, ο επιστημονικός κλάδος της Μοντελοποίησης και Προσομοίωσης (M&Π - Modelling and Simulations – M&S) διαχωρίζεται ανάμεσα^[2]:

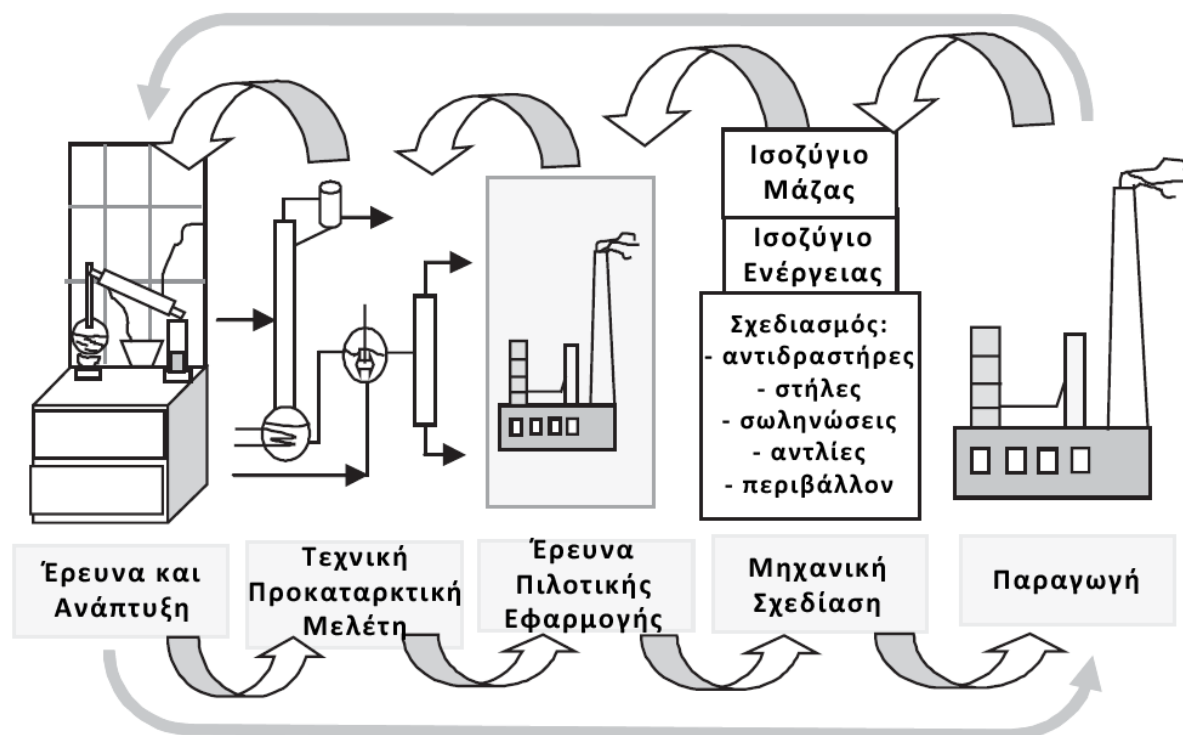
- Στην *Επιστήμη της M&Π (M&S Science)*, που συνεισφέρει στη θεωρία της M&Π θέτοντας τα ακαδημαϊκά θεμέλια της συγκεκριμένης επιστήμης.
- Στην *Μηχανική της M&Π (M&S Engineering)*, που έχει τις ρίζες της στη θεωρία και επικεντρώνεται στην εύρεση μεθόδων, οι οποίες βρίσκουν εφαρμογή σε προβλήματα διαφόρων τομέων.
- Στην *Εφαρμοσμένη M&Π (M&S Applications)*, που επικεντρώνεται στην επίλυση πραγματικών προβλημάτων με χρήση των μεθόδων της M&Π.

Με τον όρο μοντελοποίηση ορίζεται η ανάπτυξη μιας μαθηματικής αναπαράστασης μιας φυσικής κατάστασης^[3]. Το μοντέλο είναι παρόμοιο του υπό εξέταση συστήματος που αναπαριστάνει, αλλά πιο απλό. Για αυτό και ένα καλό μοντέλο οφείλει να ισορροπεί ανάμεσα στο ρεαλισμό και στην απλούστευση. Ο κύριος σκοπός της μοντελοποίησης είναι να προβλέπει την επίδραση των ενδεχόμενων αλλαγών που θα υποστεί ένα εξεταζόμενο σύστημα.

Από την άλλη πλευρά, με τον όρο προσομοίωση ορίζεται η διαδικασία της επίλυσης των εξισώσεων που απορρέουν από την ανάπτυξη ενός μοντέλου^[3]. Η προσομοίωση αποτελεί εργαλείο εκτίμησης της λειτουργίας του μοντέλου ενός υπό εξέταση συστήματος, δίνοντας τη δυνατότητα στο χρήστη της να πειραματιστεί με το μοντέλο, να το παραμετροποιήσει και να το αναδιαμορφώσει. Πολύ εύστοχα θα μπορούσε κάποιος να πει ότι το μοντέλο είναι το *υποκείμενο* μιας πρότασης, ενώ η *προσομοίωση* το ρήμα της. Ο κύριος σκοπός της προσομοίωσης είναι να μελετήσει το μοντέλο και να εξαγάγει συμπεράσματα για τις ιδιότητες που αφορούν τη συμπεριφορά του υπό εξέταση πραγματικού συστήματος και όχι του μοντέλου.

Η συγκεκριμένη διδακτορική διατριβή ασχολείται με τη μοντελοποίηση και προσομοίωση χημικών διεργασιών (Chemical Process Modelling and Simulation). Ο τομέας της μοντελοποίησης και προσομοίωσης διεργασιών (M&ΠΔ) χρησιμοποιείται για το σχεδιασμό, την ανάπτυξη, την ανάλυση, τη βελτιστοποίηση και την εποπτεία

φυσικών και χημικών διεργασιών, που εφαρμόζονται στη βιομηχανία πετρελαίου και γενικότερα, στη χημική βιομηχανία. Για αυτό και η Μ&ΠΔ αποδεικνύεται χρήσιμη καθόλη τη διάρκεια του κύκλου ζωής μιας διεργασίας (Σχήμα 2.1). Βασική προϋπόθεση για την επιτυχή Μ&ΠΔ σύνθετων χημικών υποστρωμάτων είναι η ακριβής αναπαραγωγή των φυσικών ιδιοτήτων που περιγράφουν τις διάφορες χημικές συστάσεις (στάδιο Έρευνας και Ανάπτυξης του κύκλου ζωής μιας διεργασίας). Αυτό επιτυγχάνεται με τη χρήση κατάλληλων μοντέλων (Ενότητα 2.2) που επιτρέπουν την πρόρρηση των ιδιοτήτων καθαρών συστατικών, αλλά και μιγμάτων τους σε διάφορες συνθήκες. Για την ανάπτυξη των μοντέλων, την όσο το δυνατό πειστικότερη αναπαράσταση της πραγματικής διεργασίας καθώς και τη ταχύτητα επίλυσης των μαθηματικών εξισώσεων του μοντέλου χρησιμοποιούνται επιστημονικά λογισμικά προσομοίωσης. Για τον παραπάνω λόγο, η επιστήμη της Μ&ΠΔ είναι στενά συνδεδεμένη με την επιστήμη και τη μηχανική των υπολογιστών (γλώσσες προγραμματισμού, αρχιτεκτονική Η/Υ).



Σχήμα 2.1: Τα στάδια του κύκλου ζωής μιας διεργασίας και οι μεταξύ τους σχέσεις^[4]

Το συνεχώς αυξανόμενο ενδιαφέρον εφαρμογής της Μ&ΠΔ σε παγκόσμιο επίπεδο έγκειται στα παρακάτω απaráμιλλα προτερήματά της. Η Μ&ΠΔ επιτυγχάνει:

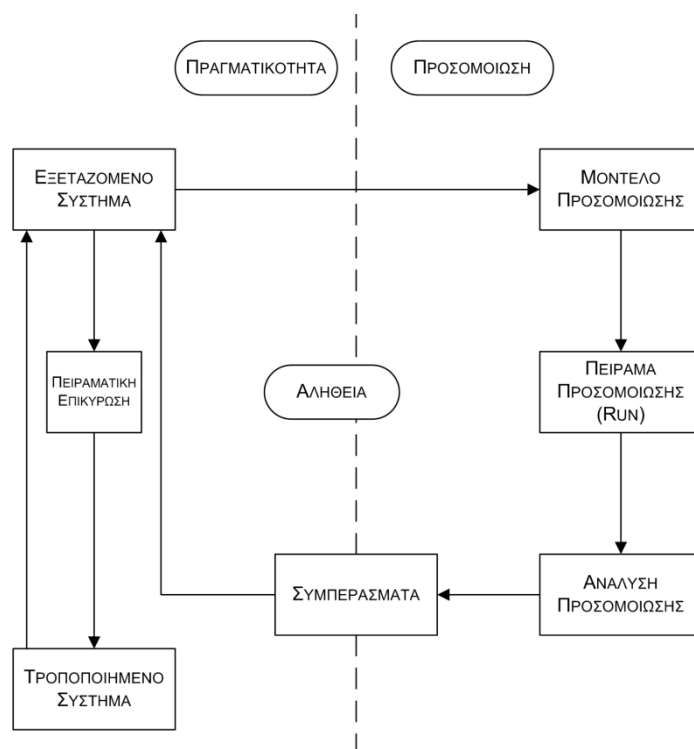
- Μείωση χρόνου και κόστους σε όλα τα στάδια του κύκλου ζωής μιας διεργασίας
- Μείωση του κατασκευαστικού κόστους

- Μείωση των πιθανοτήτων αποτυχίας συμμόρφωσης της διεργασίας με τις απαιτούμενες προδιαγραφές
- Αποφυγή υπερ-κατανάλωσης ή υπο-κατανάλωσης πόρων
- Εύκολη εξέλιξη-μετάβαση της έρευνας σε τεχνολογικά υλοποιήσιμη βιομηχανική διεργασία
- Καλύτερη και εις βάθος κατανόηση της διεργασίας και της λειτουργίας της
- Τεκμηρίωση των αποφάσεων που λήφθηκαν κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης και εκμετάλλευσης της διεργασίας
- Αύξηση της αποτελεσματικότητας της διεργασίας
- Καλύτερη διαχείριση-εποπτεία της διεργασίας
- Γρηγορότερη εμπορική διάθεση των νέων παραγόμενων προϊόντων
- Διαχείριση πολύπλοκων προβλημάτων-σεναρίων
- Σημαντική συμβολή στη βελτίωση της ασφάλειας των εγκαταστάσεων
- Σημαντική συμβολή στη μελέτη μείωσης ρύπων
- Βελτίωση της ποιότητας των προϊόντων
- Βελτιστοποίηση των συνθηκών λειτουργίας των διεργασιών
- Δυνατότητα παροχής εκπαίδευσης υψηλού επιπέδου στους χειριστές σε απόλυτα ασφαλές περιβάλλον

Από την άλλη πλευρά, όσο αφορά τα αρνητικά στοιχεία της Μ&ΠΔ αρκεί η διασαφηνιστική τοποθέτηση του Ashby (1996): *«Στη χειρότερη περίπτωση, ένα μοντέλο είναι μια συνοπτική περιγραφή ενός συνόλου δεδομένων. Στην καλύτερη περίπτωση, συλλαμβάνει την απαραίτητη φυσική του προβλήματος, ρίχνει φως στις αρχές που διέπουν τις βασικές παρατηρήσεις, και προβλέπει τη συμπεριφορά κάτω από συνθήκες που δεν έχουν ακόμη μελετηθεί.»*

Εντούτοις, για να καταφέρει μια προσομοίωση να αποδώσει όλα τα προαναφερθέντα θετικά στοιχεία σε μια διεργασία θα πρέπει να διέπεται από συγκεκριμένο σχέδιο μελέτης. Το Σχήμα 2.2 απεικονίζει την προτεινόμενη μέθοδο μελέτης προσομοίωσης της συγκεκριμένης διδακτορικής διατριβής, που αποτελεί τροποποίηση του σχεδίου μελέτης της Maria (1997)^[5]. Όπως φαίνεται στο συγκεκριμένο σχήμα, το αντίστοιχο *εξεταζόμενο σύστημα της πραγματικότητας*, για την προσομοίωση είναι το *μοντέλο*, (αποτελεί αντικείμενο των παρακάτω ενοτήτων). Κατά τον M. Eigen (1973)^[6], ένα μοντέλο οφείλει να εκπληρώνει δυο απαιτήσεις: Να έχει τις ρίζες του σε ρεαλιστικές προϋποθέσεις, κυρίως χημικής φύσης και δεύτερον, τα αποτελέσματά του θα πρέπει να

έρχονται σε συμφωνία με τα μέχρι τώρα γνωστά φαινόμενα. Για τους παραπάνω λόγους, η επικύρωση του μοντέλου της προσομοίωσης της εν λόγω διδακτορικής διατριβής γίνεται πειραματικά στο στάδιο της *πειραματικής επικύρωσης* και διαπιστώνεται η μέση σχετική απόκλιση της συμπεριφοράς του μοντέλου από το υπό εξέταση σύστημα. Η επαναληπτική φύση της μεθόδου αποδεικνύεται από το γεγονός ότι το *εξεταζόμενο σύστημα* γίνεται το *τροποποιημένο*, το οποίο με τη σειρά του παίρνει τη θέση του *εξεταζόμενου συστήματος* και ο βρόγχος επαναλαμβάνεται. Ο ανθρώπινος παράγοντας με σκοπό τη λήψη αποφάσεων είναι απαραίτητος σε όλα τα απεικονιζόμενα στάδια μελέτης της προσομοίωσης εκτός από το στάδιο του *in silico* πειράματος (Σχήμα 2.2 – *πείραμα προσομοίωσης*), που αντικαθιστάται από τους επιστημονικούς προσομοιωτές. Μπορεί λοιπόν να γίνει κατανοητό ότι η απουσία ενός επιστημονικού λογισμικού προσομοίωσης μπορεί να βλάψει μια μελέτη προσομοίωσης, αλλά η παρουσία του δεν θα εξασφάλιζε την επιτυχία της. Με άλλα λόγια, η προσομοίωση σε καμία περίπτωση δεν αποτελεί υποκατάστατο της ευφυούς σκέψης. Επιστημολογικά, η μελέτη μιας προσομοίωσης ασχολείται με δυο «κόσμους» αυτόν της *πραγματικότητας* και αυτόν της *προσομοίωσης*. Στο τέλος των επαναλήψεων του βρόγχου της μελέτης μιας προσομοίωσης τα συμπεράσματά της προσεγγίζουν την *αλήθεια*, που βρίσκεται περίπου στο μέσο τον δυο κόσμων, με την πλάστιγγα να γέρνει προς την *πραγματικότητα*.



Σχήμα 2.2: Σχηματική απεικόνιση μεθόδου μελέτης προσομοίωσης

2.2 ΚΑΤΑΣΤΑΤΙΚΕΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ

Σύμφωνα με την Ενότητα 2.1 (Σχήμα 2.2), η προσομοίωση διεργασιών (φυσικών ή χημικών) απαιτεί τη χρήση κατάλληλων μοντέλων προσομοίωσης. Τα πλέον δημοφιλή μοντέλα προσομοίωσης σύνθετων διεργασιών, κυρίως στον τομέα της διύλισης-επεξεργασίας υδρογονανθράκων και της χημικής βιομηχανίας γενικότερα, βασίζονται πάνω στους υπολογισμούς καταστατικών εξισώσεων (Equation Of State - EOS)^[7]. Ο προσδιορισμός των φυσικοχημικών και θερμοδυναμικών ιδιοτήτων καθώς και ο υπολογισμός πυκνοτήτων τάσεων ατμών, κρίσιμων σημείων και VLE δεδομένων τόσο σε καθαρά συστατικά όσο και σε σύνθετα μίγματα τους είναι μερικά από τα ζητούμενα των EOS. Οι καταστατικές εξισώσεις παρουσιάζουν μια σημαντική πορεία ανάπτυξης εδώ και 350 έτη:

- Ξεκινώντας από τον νόμο του Boyle (1662) και Mariotte (1676):
 $V \propto \frac{1}{P}$, με T σταθερή,
- ακολουθώντας με τον νόμο του Charles (1787) και Gay-Lussac (1802): $V \propto T$,
 $\frac{P \cdot V}{T} = R$,
- τον νόμο του Dalton (1801) των μερικών πιέσεων,
- την εισαγωγή του κρίσιμου σημείου ενός υλικού από τον Cagniard de la Tour (1822),
- την ιδανική εξίσωση (ideal EOS) του Clapeyron (1834): $P \cdot V = R \cdot (T + 273)$,
- μέχρι την πρώτη κυβική καταστατική εξίσωση (Cubic EOS - CEOS) του van der Waals (vdW)¹ (1873)^[9]: $P = \frac{R \cdot T}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$ (Εξ. 2.1),

Με:

$$a = \frac{27 \cdot R^2 \cdot T_c^2}{64 \cdot P_c} \quad (\text{Εξ. 2.2}),$$

$$b = \frac{R \cdot T_c}{8 \cdot P_c} \quad (\text{Εξ. 2.3}),$$

Όπου:



¹ **Johannes Diderik van der Waals** (1837-1923) βραβείο Νόμπελ Φυσικής (1910) για την εργασία του στην καταστατική εξίσωση για αέρια και υγρά^[8]. Διετέλεσε πρώτος καθηγητής φυσικής του νεοσύστατου Πανεπιστημίου του Amsterdam (1877).

a είναι η ενεργειακή παράμετρος (ή ελκτική παράμετρος) και αποτελεί μέτρο των διαμοριακών δυνάμεων έλξης, b ο συν-όγκος (ή απωστική παράμετρος) και αποτελεί μέτρο του μεγέθους των μορίων, P η πίεση, T η θερμοκρασία, R η παγκόσμια σταθερά ιδανικού αερίου, V_m ο γραμμομοριακός λόγος (ισούται με V/n , όπου V ο όγκος και n ο αριθμός των γραμμομορίων), P_c η κρίσιμη πίεση και T_c η κρίσιμη θερμοκρασία. Οι παράμετροι a και b εκφράζονται συναρτήσει των κρίσιμων ιδιοτήτων, λόγω του ότι οι καταστατικές εξισώσεις πρέπει να συμφωνούν με την πειραματικά μετρούμενη συμπεριφορά στο κρίσιμο σημείο².

Σήμερα, οι κυβικές EOS είναι οι πλέον δημοφιλείς καταστατικές εξισώσεις και η ονομασία τους προέρχεται από το γεγονός ότι αν επιλυθούν ως προς τον όγκο ή το συντελεστή συμπιεστότητας z είναι τρίτης τάξης. Η σπουδαία συνεισφορά της vdW CEOS στη μοντελοποίηση θερμοδυναμικών φαινομένων έγκειται στο γεγονός ότι κατάφερε να αφαιρέσει με ημι-εμπειρικό τρόπο την ποσοτική και ποιοτική ασάφεια της ιδανικής EOS. Κάθε CEOS, όπως και η vdW, οφείλει να μπορεί να υπολογίζει την επίδραση των διαμοριακών δυνάμεων, ελκτικών και απωστικών, που θεωρούνται απαραίτητες για τον επιτυχή προσδιορισμό της ογκομετρικής συμπεριφοράς ενός ρευστού. Έτσι, η vdW CEOS μπορεί να απεικονιστεί με τη γενική μορφή: $P = P_{\text{απωστική}} + P_{\text{ελκτική}}$, με τις απωστικές δυνάμεις να συνεισφέρουν θετικά στην πίεση ($P_{\text{απωστική}}$, *απωστικός όρος*) και τις ελκτικές δυνάμεις ($P_{\text{ελκτική}}$, *ελκτικός όρος*) αρνητικά^[10].

Στις μέρες μας, η καταστατική εξίσωση του van der Waals δεν έχει πρακτική εφαρμογή, λόγω της απόκλισης των αποτελεσμάτων της από τις πειραματικές τιμές. Εντούτοις, πολλοί ήταν οι ερευνητές που βασίστηκαν πάνω σε αυτή και δημιούργησαν τις σύγχρονες κυβικές καταστατικές εξισώσεις, που εν γένει οι υπολογισμοί τους παρουσιάζουν πολύ καλή σύγκλιση με τα πειραματικά δεδομένα. Ο Πίνακας 2.1 παρουσιάζει ενδεικτικά τις πιο σημαντικές EOS που βασίστηκαν σε τροποποιήσεις του ελκτικού όρου της vdW EOS και ο Πίνακας 2.2 τις αντίστοιχες EOS που βασίστηκαν σε τροποποιήσεις του απωστικού όρου. Αξίζει να σημειωθεί ότι κάποιοι ερευνητές

² Στο κρίσιμο σημείο η ισόθερμη ενός καθαρού συστατικού εμφανίζει σημείο καμπής και η εφαπτομένη είναι οριζόντια, οπότε μαθηματικά οι μερικές παράγωγοι $\left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_{T_c} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2}\right)_{T_c} = 0$. Παραγωγίζοντας λοιπόν, την καταστατική εξίσωση στο κρίσιμο σημείο προκύπτουν δύο εκφράσεις για τις μερικές παραγώγους στις οποίες έχουμε πέντε (5) σταθερές και τρεις (3) εξισώσεις. Με απαλοιφή του κρίσιμου όγκου οδηγούμαστε σε εκφράσεις που συνδέουν τα a , b με τα P_c και T_c .

επενέβησαν και στους δυο όρους της vdW, κυρίως συνδυάζοντας τροποποιήσεις όρων προηγούμενων CEOS^[11-13].

Πίνακας 2.1: Οι σπουδαιότερες τροποποιήσεις του ελκτικού όρου της vdW EOS

EOS	Έτος	Ελκτικός Όρος
Redlich-Kwong	1949	$\frac{a}{T^{0.5}V(V+b)}$
Soave	1972	$\frac{a(T)}{V(V+b)}$
Peng-Robinson	1976	$\frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)}$
Fuller	1976	$\frac{a(T)}{V(V+cb)}$
Heyen	1980 (Sandler, 1994)	$\frac{a(T)}{V^2+(b(T)+c)V-b(T)c}$
Schmidt-Wenzel	1980	$\frac{a(T)}{V^2+ubV+wb^2}$
Harmens-Knapp	1980	$\frac{a(T)}{V^2+Vcb-(c-1)b^2}$
Kubic	1982	$\frac{a(T)}{(V+c)^2}$
Patel-Teja	1982	$\frac{a(T)}{V(V+b)+c(V-b)}$
Adachi et al.	1983	$\frac{a(T)}{(V-b_2)(V+b_3)}$
Stryjek-Vera	1986a	$\frac{a(T)}{(V^2+2bV-b^2)}$
Yu and Lu	1987	$\frac{a(T)}{V(V+c)+b(3V+c)}$
Trebble and Bishnoi	1987	$\frac{a(T)}{V^2+(b+c)V-(bc+d^2)}$
Schwartzentruber and Renon	1989	$\frac{a(T)}{(V+c)(V+2c+b)}$

Πίνακας 2.2: Οι σπουδαιότερες τροποποιήσεις του απωστικού όρου της vdW EOS

EOS	Έτος	Απωστικός Όρος
Reiss et al.	1959	$\frac{RT(1+y+y^2)}{V(1-y)^3}$
Thiele	1963	$\frac{RT(1+y+y^2)}{V(1-y)^3}$
Guggenheim	1965	$\frac{RT}{V(1-y)^4}$
Carnahan-Starling	1969	$\frac{RT(1+y+y^2-y^3)}{V(1-y)^3}$
Scott	1971	$\frac{RT(V+b)}{V(V-b)}$
Boublik	1981	$\frac{RT(1+(3\alpha-2)y+(3\alpha^2-3\alpha+1)y^2-\alpha^2y^3)}{V(1-y)^3}$

2.3 PENG-ROBINSON EOS

Από τις κυβικές καταστατικές εξισώσεις που αναφέρθηκαν στην προηγούμενη ενότητα, αυτή που παρουσίασε τα καλύτερα αποτελέσματα και χρησιμοποιήθηκε ως η βάση για το μοντέλο της προσομοίωσης του πειραματικού μέρους της παρούσας διδακτορικής διατριβής είναι η Peng-Robinson. Το 1976, ο D. Peng και ο D. Robinson^[14] τροποποιούν τον όρο της ελκτικής πίεσης (pressure attraction) της ημι-εμπειρικής κυβικής καταστατικής εξίσωσης του van der Waals και δημοσιεύουν την ομώνυμη εξίσωση (PR76). Η PR76 αποτελεί μια σύγχρονη κυβική καταστατική εξίσωση, όπως και ο προκάτοχός της RK (Redlich-Kwong)^[15] και SRK (Soave-Redlich-Kwong)^[16], που όμως είναι πιο ακριβής από την SRK στον υπολογισμό της πυκνότητας των υγρών και στον προσδιορισμό των ιδιοτήτων των ρευστών κοντά στο κρίσιμο σημείο. Επιπλέον πλεονεκτήματα της PR76, είναι η μεγάλη ακρίβεια επίλυσης μονο-, δι- και τρι-φασικών συστημάτων και το ευρύ πεδίο εφαρμογής της σε συνθήκες θερμοκρασίας μεγαλύτερες των -271 °C (αντί του ορίου των -143 °C της SRK) και πίεσης μικρότερης των 1000 bar (αντί του ορίου των 350 bar της SRK)^[17]. Το 1978, ο D. Robinson και ο D. Peng^[18] δημοσιεύουν μια βελτιωμένη έκδοση της PR76, που υπολογίζει με διαφορετική εμπειρική συσχέτιση την k_i χαρακτηριστική σταθερά για ακεντρικό παράγοντα μεγαλύτερο του 0,49 και αποδίδει περισσότερη ακρίβεια προβλέψεις για τους βαρείς

υδρογονάνθρακες^[19] από ό,τι η PR76. Έτσι, σύντομα η κυβική καταστατική εξίσωση PR78 κέρδισε την αποδοχή της βιομηχανίας επεξεργασίας υδρογονανθράκων, λόγω της μικρής απόκλισης των προρρήσεων της από τα πειραματικά δεδομένα PVT^[14,20].

2.3.1 ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ PR78 ΣΕ ΚΑΘΑΡΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία^[18-29], η PR78 για ένα καθαρό συστατικό διαμορφώνεται ως εξής:

$$P = \frac{R \cdot T}{V_m - b_i} - \frac{a_i(T)}{V_m^2 + 2b_iV_m - b_i^2} \quad (\text{Εξ. 2.4})$$

Ενώ, η πολυωνυμική μορφή της είναι:

$$Z^3 - (1 - B) \cdot Z^2 + (A - 3 \cdot B^2 - 2 \cdot B) \cdot Z - (A \cdot B - B^2 - B^3) = 0 \quad (\text{Εξ. 2.5})$$

Με:

$$R = 8,314472 \frac{J}{mol \cdot K}$$

$$b_i = 0,0777960739 \cdot \frac{R \cdot T_{c_i}}{P_{c_i}} \quad (\text{Εξ. 2.6})$$

$$a_i(T) = a_i(T_{c_i}) \cdot \alpha_i(T_{r_i}, \omega_i) \quad (\text{Εξ. 2.7})$$

$$a_i(T_{c_i}) = 0,457235529 \cdot \frac{R^2 \cdot T_{c_i}^2}{P_{c_i}} \quad (\text{Εξ. 2.8})$$

$$\alpha_i(T_{r_i}, \omega_i) = (1 + \kappa_i \cdot (1 - \sqrt{T_{r_i}}))^2 \quad (\text{Εξ. 2.9})$$

$$T_{r_i} = \frac{T}{T_{c_i}} \quad (\text{Εξ. 2.10})$$

$$\text{Για } \omega_i \leq 0,491, \quad \kappa_i = 0,37464 + 1,54226 \cdot \omega_i - 0,26992 \cdot \omega_i^2 \quad (\text{Εξ. 2.11})$$

$$\text{Για } \omega_i > 0,491, \quad \kappa_i = 0,379642 + 1,48503 \cdot \omega_i - 0,164423 \cdot \omega_i^2 + 0,016666 \cdot \omega_i^3 \quad (\text{Εξ. 2.12})$$

Στην πολυωνυμική μορφή:

$$Z = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} \quad (\text{Εξ. 2.13})$$

$$A = \frac{a_i(T) \cdot P}{R^2 \cdot T^2} \quad (\text{Εξ. 2.14})$$

$$B = \frac{b_i \cdot P}{R \cdot T} \quad (\text{Εξ. 2.15})$$

Όπου:

a είναι η ενεργειακή παράμετρος (ή ελκτική παράμετρος), b ο συν-όγκος (ή απωστική παράμετρος), P η πίεση, T η θερμοκρασία, R η παγκόσμια σταθερά ιδανικού αερίου, $\alpha_i(T_{r_i}, \omega_i)$ συνάρτηση άλφα, T_r η ανηγμένη θερμοκρασία, κ_i η χαρακτηριστική σταθερά (ή σχηματική παράμετρος)³, V_m ο γραμμομοριακός λόγος, P_c η κρίσιμη πίεση, T_c η κρίσιμη θερμοκρασία και ω ο ακεντρικός παράγοντας του Pitzer⁴.

Η $\alpha_i(T_{r_i}, \omega_i)$, γνωστή και ως συνάρτηση άλφα, αποτελεί αδιάστατη συνάρτηση της ανοιγμένης θερμοκρασίας T_r και του ακεντρικού παράγοντα ω και ισούται με τη μονάδα σε θερμοκρασία ίση με την κρίσιμη θερμοκρασία T_c . Ο D. Peng και ο D. Robinson^[14] προσδιόρισαν τη συνάρτηση άλφα χρησιμοποιώντας τις βιβλιογραφικές τιμές της τάσης ατμών των εργασιών των Reamer et al. (1942, 1956)^[35,36], Rossini (1953)^[37] και Starling (1973)^[38] και τη Newton-Raphson μέθοδο για την αναζήτηση των ριζών της Εξ. 2.9 (απαιτήθηκαν 2-4 επαναλήψεις για την εύρεση της τιμής του a σε κάθε θερμοκρασία).

Η πολυωνυμική μορφή της κυβικής καταστατικής εξίσωσης μπορεί να έχει είτε τρεις πραγματικές ρίζες, είτε μία πραγματική και δύο συζυγείς μιγαδικές. Όταν η κυβική εξίσωση έχει τρεις πραγματικές ρίζες, η μεγαλύτερη αντιστοιχεί στο συντελεστή συμπιεστότητας της αέριας φάσης και η μικρότερη θετική στο συντελεστή συμπιεστότητας της υγρής φάσης. Η ενδιάμεση ρίζα δεν έχει φυσική έννοια και δεν χρησιμοποιείται. Στην περίπτωση που η κυβική εξίσωση έχει μία μόνο πραγματική ρίζα, η ρίζα αυτή μπορεί να αντιστοιχεί είτε στην υγρή είτε στην αέρια φάση. Για θερμοκρασία T μικρότερη από την κρίσιμη T_c ($T < T_c$) η μοναδική πραγματική ρίζα αντιστοιχεί στην υγρή φάση όταν η πυκνότητα d είναι μεγαλύτερη από την κρίσιμη πυκνότητα d_c ($d > d_c$),

³ Συχνά στη βιβλιογραφία^[19-29] συμβολίζεται με το γράμμα m , εντούτοις ο D. Peng και ο D. Robinson^[14,18] χρησιμοποίησαν το ελληνικό γράμμα κ .

⁴ **Kenneth Sanborn Pitzer** (1914-1997) φυσικοχημικός από την Καλιφόρνια των Ηνωμένων Πολιτειών. Διετέλεσε Κοσμήτορας της Σχολής Χημείας του Πανεπιστημίου Berkeley στην Καλιφόρνια και Πρόεδρος του Πανεπιστημίου Rice του Τέξας (1961-1968) και του Stanford στην Καλιφόρνια (1968-1971)^[30,31]. Το 1937, άρχισε να αναζητά μεθόδους που θα προβλέπουν τις διαφορές στις ιδιότητες των πραγματικών ρευστών από τις αντίστοιχες των ιδανικών αερίων χωρίς την ανάγκη εκπόνησης εκτεταμένων πειραματικών μελετών για την κάθε ουσία ξεχωριστά^[32]. Έτσι το 1955, γίνεται ιδιαίτερα γνωστός από την εισαγωγή του ακεντρικού παράγοντα ω (acentric factor ω) στις θερμοδυναμικές ιδιότητες καθαρών συστατικών^[32-34].

ενώ αντιστοιχεί στην αέρια φάση όταν η πυκνότητα είναι μικρότερη από την κρίσιμη ($d > d_c$). Όταν η θερμοκρασία T είναι μεγαλύτερη από την κρίσιμη T_c ($T > T_c$) τότε η μοναδική πραγματική ρίζα αντιστοιχεί στην αέρια φάση.

2.3.1.1 Ο ΑΚΕΝΤΡΙΚΟΣ ΠΑΡΑΓΟΝΤΑΣ ΤΟΥ PITZER

Οι κρίσιμες ιδιότητες P_c , T_c , καθώς και ο ακεντρικός παράγοντας ω αποτελούν τις τρεις απαραίτητες παραμέτρους προσδιορισμού των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων καθαρών συστατικών και είναι εξίσου απαραίτητες για τη χρήση των σύγχρονων κυβικών καταστατικών εξισώσεων. Ο ακεντρικός παράγοντας προτάθηκε από τον Pitzer (1955)^[33,34] ως η τρίτη παράμετρος (πέραν των P_c , T_c) της δι-παραμετρικής αρχής των αντίστοιχων καταστάσεων. Θεωρήθηκε απαραίτητη η χρήση του ω , διότι η διαμοριακή δύναμη σε σύνθετα μόρια είναι το άθροισμα των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των διαφόρων τμημάτων των μορίων και όχι μόνο των κέντρων τους. Έτσι, ο ακεντρικός παράγοντας αποτελεί μέτρο της ακεντρικότητας (μη σφαιρικότητας) των μορίων των διαφόρων ουσιών και επηρεάζεται από την πολικότητα τους. Για σφαιρικά μόρια το ω είναι σχεδόν ίσο με το μηδέν (π.χ. $\omega_{\text{CH}_4} = 0,011$, $\omega_{\text{Ar}} = 0,001$), για μη σφαιρικά μόρια το ω παίρνει τιμές άνω του μηδενός και μόνο τα απολύτως μη σφαιρικά μόρια προσεγγίζουν τη μονάδα. Ο ακεντρικός παράγοντας ορίζεται ως η παρακάτω διαφορά:

$$\omega = -\log P_r - 1,000 \quad (\text{Εξ. 2.16})^{[32]}$$

Με P_r την ανηγμένη τάση ατμών στην ανηγμένη θερμοκρασία⁵ $T_r = 0,700$. Ο Pitzer χρησιμοποίησε ευγενή αέρια ως βάση σύγκρισης των πραγματικών ρευστών και ανακάλυψε ότι η τιμή του $\log P_r = -1$ (δηλ. $P_r = 0,1$) για $T_r = 0,7$. Οπότε συμπέρανε ότι όταν η τάση ατμών μιας ουσίας δείξει ότι $\log P_r = -1$ για $T_r = 0,7$, η ουσία συμπεριφέρεται όπως τα ευγενή αέρια (και καλείται *απλό ρευστό*^[34]) και υπακούει στη δι-παραμετρική αρχή των αντίστοιχων καταστάσεων, λόγω του μηδενισμού της Εξ. 2.16. Σε αντίθετη περίπτωση ο υπολογισμός της Εξ. 2.16 είναι πεπερασμένος αριθμός και η ουσία

⁵ Αρκετά αργότερα ο Twu et al. (1994)^[39] εισάγει τον *τροποποιημένο ακεντρικό παράγοντα* και τον συμβολίζει με Ω . Ο Twu et al. (1994)^[39] προτείνουν μια ανηγμένη τάση ατμών σε ακόμη χαμηλότερη ανηγμένη θερμοκρασία ($T_r = 0,5$), ώστε το νέο σημείο της T_r να είναι περισσότερο απομακρυσμένο από το κρίσιμο σημείο, αλλά να συνεχίζει να είναι άνω του τριπλού σημείου για τα περισσότερα συστατικά. Έτσι, σύμφωνα με τον Twu et al. (1994)^[39], σε ένα *απλό ρευστό* όταν $T_r = 0,5$ τότε $\log P_r = -2,302585$, για αυτό και ο τροποποιημένος ακεντρικός παράγοντας ορίζεται ως: $\Omega = -\log P_r - \ln 10$, όπου $\ln 10 = 2,302585$.

υπακούει στην τρι-παραμετρική αρχή των αντίστοιχων καταστάσεων. Κατά τον Pitzer (1955)^[33,34] λοιπόν, ρευστά με τον ίδιο ακεντρικό παράγοντα θα συμπεριφέρονται παρόμοια στις ίδιες συνθήκες ανηγμένης πίεσης και θερμοκρασίας.

2.3.2 ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ PR78 ΣΕ ΜΙΓΜΑΤΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ

Στην περίπτωση *μιγμάτων*, η PR78 (Εξ. 2.4) ισούται με:

$$P = \frac{R \cdot T}{V_m - b} - \frac{a(T)}{V_m^2 + 2bV_m - b^2} \quad (\text{Εξ. 2.17})$$

Οι παράμετροι a και b προσδιορίζονται έχοντας ως βάση τους κλασσικούς κανόνες ανάμειξης του van der Waals και όπως φαίνεται από τις παρακάτω εξισώσεις το μεν a (Εξ. 2.18) αναμιγνύεται τετραγωνικά και το δε b (Εξ. 2.19) γραμμικά, συναρτήσει των γραμμομοριακών κλασμάτων^[8,9].

Για το a ισχύει:

$$a = \sum_i \sum_j x_i \cdot x_j \cdot \sqrt{a_i} \cdot \sqrt{a_j} \cdot (1 - \delta_{i,j}) \quad (\text{Εξ. 2.18})$$

Όπου:

x_i, x_j τα γραμμομοριακά κλάσματα των συστατικών i και j αντίστοιχα,

a_i, a_j οι ενεργειακές παράμετροι των συστατικών i και j αντίστοιχα,

$\delta_{i,j}$ ο δυαδικός συντελεστής αλληλεπίδρασης⁶ των συστατικών i και j αντίστοιχα.

Για το b ισχύει:

$$b = \sum_i x_i \cdot b_i \quad (\text{Εξ. 2.19})$$

Όπου:

x_i το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού i ,

b_i ο συν-όγκος του συστατικού i .

⁶ Συχνά στη βιβλιογραφία^[19-29] συμβολίζεται ως $k_{i,j}$, εντούτοις ο D. Peng και ο D. Robinson^[14,18] χρησιμοποίησαν το ελληνικό γράμμα $\delta_{i,j}$.

2.3.2.1 ΔΥΑΔΙΚΟΣ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ

Ο δυαδικός συντελεστής αλληλεπίδρασης ή παράμετρος αλληλεπίδρασης συστατικού-συστατικού δ_{ij} χρησιμοποιείται στην συνάρτηση της α -παραμέτρου (Εξ. 2.18) και προσδίδει μεγαλύτερη ευελιξία στην καταστατική εξίσωση. Ταυτοχρόνως, αποτελεί έναν εμπειρικά προσδιορισμένο συντελεστή διόρθωσης, που σχεδιάστηκε για να χαρακτηρίσει ένα δυαδικό σύστημα ενός συστατικού i και ενός συστατικού j μέσα σε ένα μίγμα. Οι δυαδικοί συντελεστές αλληλεπίδρασης διαφορετικών συστατικών βασίζονται σε πειραματικά δεδομένα PVT ή VLE. Στην ουσία όμως, οι δυαδικοί συντελεστές αλληλεπίδρασης χρησιμοποιούνται για να μοντελοποιήσουν τη διαμοριακή αλληλεπίδραση μέσω εμπειρικών ρυθμίσεων της α -παραμέτρου. Για αυτό και εξαρτώνται από τη διαφορά του μεγέθους των μορίων των συστατικών ενός δυαδικού συστήματος. Αυτό σημαίνει ότι η αλληλεπίδραση ανάμεσα σε συστατικά υδρογονανθράκων αυξάνεται, όσο η σχετική διαφορά ανάμεσα στα μοριακά τους βάρη αυξάνει (δηλ. $\delta_{i,j+1} > \delta_{ij}$). Επιπλέον, υδρογονάνθρακες με το ίδιο μοριακό βάρος έχουν δυαδικό συντελεστή αλληλεπίδρασης ίσο με το μηδέν. Κατά την πινακοποίηση των δ_{ij} όλων των συστατικών ενός μίγματος δημιουργείται ένας συμμετρικός πίνακας, όπου $\delta_{ij} = \delta_{ji}$.

Αξίζει να σημειωθεί ότι οι αριθμητικές τιμές των δ_{ij} μιας καταστατικής εξίσωσης είναι εφαρμόσιμες μόνο για τη συγκεκριμένη EOS και δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε άλλη EOS (π.χ. της PR στην SRK), διότι οι δ_{ij} είναι συνυφασμένοι με την μαθηματική έκφραση της α -παραμέτρου. Ο Graboski et al. (1978)^[40,41] αναφέρουν ότι για υδρογονάνθρακες που δεν διαφέρουν πολύ στο μέγεθος μπορούν να χρησιμοποιούνται μηδενικές τιμές στους δ_{ij} , ενώ για συστήματα CO₂, H₂S, N₂ και CO πρότειναν συγκεκριμένους δ_{ij} . Έπειτα, ο Vidal (1987, 1983)^[42,43] επιχείρησε να παρουσιάσει ένα θεωρητικό υπόβαθρο στην έννοια του συντελεστή αλληλεπίδρασης και αργότερα ο Pénéloux και οι συνεργάτες του (1986, 1989, 1991)^[44-46] κατάφεραν να βρουν και να δημοσιεύσουν μια θεωρητική έκφραση των δ_{ij} συναρτήσει της θερμοκρασίας και της σύστασης. Επίσης, ο Slot-Petersen (1987)^[47] πρότεινε τεχνικές προσδιορισμού των δυαδικών συντελεστών αλληλεπίδρασης. Οι παραπάνω σημαντικές μελέτες πάνω στους δυαδικούς συντελεστές αλληλεπίδρασης έδωσαν το έναυσμα για μια σειρά από ερευνητικές εργασίες^[19-29,48-51] υπολογισμού και χρήσης διαφόρων δ_{ij} θερμοκρασιακά ή συστασιακά εξαρτώμενα στις σύγχρονες EOS. Ιδιαίτερα οι ερευνητικές εργασίες του καθηγητή Jaubert^[19,21-29] αποτελούν αξιόλογη συνεισφορά στον υπολογισμό

θερμοκρασιακά εξαρτημένων $\delta_{i,j}$, καθώς και στην εύρεση μαθηματικών σχέσεων μετατροπής και χρήσης $\delta_{i,j}$ από διαφορετικές κυβικές καταστατικές εξισώσεις^[21].

2.4 PR-TWU CEOS

Αδιαμφισβήτητα, η PR CEOS έχει κερδίσει την προτίμηση της βιομηχανίας επεξεργασίας υδρογονανθράκων, αλλά και των περισσότερων σύγχρονων λογισμικών προσομοίωσης. Εντούτοις, ένα μειονέκτημά της είναι η μη ικανοποιητική ακρίβεια στη μελέτη πολικών ενώσεων. Όπως και σε όλες τις CEOS έτσι και στην PR, η ικανότητα πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων μιγμάτων έγκειται κυρίως στη συνάρτηση άλφα και στους κανόνες ανάμειξης^[7]. Η συνάρτηση άλφα πρέπει να πληροί τρεις βασικές προϋποθέσεις: Πρώτον να είναι πεπερασμένη και θετική για όλες τις θερμοκρασίες, δεύτερον να είναι ίση με τη μονάδα στο κρίσιμο σημείο και τρίτο να προσεγγίζει μια πεπερασμένη τιμή ακόμα και αν η θερμοκρασία τείνει στο άπειρο^[52]. Πολλοί ερευνητές ασχολήθηκαν με τη μελέτη της δομής της συνάρτησης άλφα και έχουν δημοσιευτεί αρκετές ενδιαφέρουσες τροποποιήσεις της.

Η πρώτη επιτυχής προσπάθεια έγινε από τους Redlich και Kwong (1949)^[15] (γνωστοί από την ομώνυμη RK CEOS), που ενσωμάτωσαν για πρώτη φορά τη θερμοκρασία T στην α -παράμετρο. Η επιτυχία της RK CEOS διέγειρε το ενδιαφέρον πολλών ερευνητών να ασχοληθούν με τη βελτίωση της πρόρρησης της τάσης ατμών των CEOS, με αποτέλεσμα ο Wilson (1964)^[53] να εισαγάγει για πρώτη φορά τη γενική μορφή της α -παραμέτρου που εξαρτιόταν από τη συνάρτηση άλφα και την τιμή της α -παραμέτρου στο κρίσιμο σημείο:

$$\alpha(T) = \alpha_c \cdot \alpha(T) \quad (\text{Εξ. 2.20})$$

Δύο χρόνια αργότερα, ο Wilson (1966)^[54] εκφράζει τη συνάρτηση άλφα συναρτήσει της ανηγμένης θερμοκρασίας T_r και του ακεντρικού παράγοντα ω :

$$\alpha(T) = T_r + (1,57 + 1,62 \cdot \omega)(1 - T_r) \quad (\text{Εξ. 2.21})$$

Παρόλο το σωστό συσχετισμό των μεταβλητών από τον Wilson (1966)^[54], το αριθμητικό σφάλμα των μαθηματικών υπολογισμών ήταν αρκετά μεγάλο. Έτσι, ο Soave (1972)^[16] ανέπτυξε μια γραμμική εξίσωση για την $\alpha(T)$ συναρτήσει της θερμοκρασίας, απεικονίζοντας γραφικά το $\alpha^{0,5}$ προς το $T_r^{0,5}$ υπό σταθερό ω :

$$\alpha(T) = \left(1 + m \cdot (1 - T_r^{0,5})\right)^2 \quad (\text{Εξ. 2.22})$$

Όπου:

$$m = 0,480 + 1,57 \cdot \omega - 0,176 \cdot \omega^2 \quad (\text{Εξ. 2.23})$$

Η τροποποίηση της RK από τον Soave (1972)^[16] και η δημιουργία της γνωστής SRK CEOS τυχαίνει μεγάλης αποδοχής ακόμη και στις μέρες μας, λόγω της ακρίβειας των αποτελεσμάτων της. Το μειονέκτημα όμως της SRK^[16], καθώς και της PR76^[14] τέσσερα χρόνια αργότερα ήταν ότι η συνάρτηση άλφα δεν μειωνόταν μονοτονικά με την αύξηση της θερμοκρασίας και οι υπολογιζόμενες τάσεις ατμών έτειναν να αποκλίνουν από τις αντίστοιχες πειραματικές σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ιδιαίτερα σημαντικό για συστήματα που περιείχαν υδρογόνο που συχνά βρίσκεται σε θερμοκρασίες άνω της κρίσιμης θερμοκρασίας του (-240,19 °C). Παρόλη την προσπάθεια του Robinson και Peng (1978)^[18], αλλά και του Soave (1979)^[55] να διορθώσουν τη συνάρτηση άλφα και ενώ κατάφεραν να συσχετίσουν τις τιμές της με τις πειραματικές τιμές ελαφρώς πολικών μορίων, δυστυχώς η συνάρτηση άλφα μπορούσε να γίνει αρνητική σε υψηλές θερμοκρασίες. Το παραπάνω φαινόμενο οδηγούσε σε λάθος φυσικής σημασίας, από τη στιγμή που η δύναμη έλξης (που αντιπροσωπεύεται από την α-παράμετρο) δεν μπορεί να έχει αρνητική τιμή.

Ο Twu (1988)^[56] προτείνει για πρώτη φορά μια νέα εξίσωση που πληροί και τις τρεις προαναφερθείσες βασικές προϋποθέσεις της συνάρτησης άλφα:

$$\alpha(T) = T_r^{2 \cdot (M-1)} \cdot e^{L \cdot (1 - T_r^{2 \cdot M})} \quad (\text{Εξ. 2.24})$$

Η προτεινόμενη συνάρτηση άλφα είναι δι-παραμετρική, θερμοκρασιακά εξαρτώμενη και προέκυψε από μια συνάρτηση πιθανοτικής κατανομής. Τρία χρόνια αργότερα, ο Twu et al. (1991)^[52] αυξάνουν την ευελιξία της συνάρτησης και αντικαθιστούν τον ακέραιο 2 με την παράμετρο N , βελτιώνοντας έτσι την πρόρρηση της τάσης ατμών πολύ πολικών ενώσεων με υψηλά σημεία βρασμού. Τελικά, προκύπτει η παρακάτω τρι-παραμετρική συνάρτηση άλφα που εμφανίζει περισσότερο ακριβή αποτελέσματα σε σχέση με τις υπόλοιπες συναρτήσεις μέχρι και σήμερα:

$$\alpha(T) = T_r^{N \cdot (M-1)} \cdot e^{L \cdot (1 - T_r^{N \cdot M})} \quad (\text{Εξ. 2.25})$$

Οι παράμετροι L , M , N είναι συστασιακά εξαρτώμενες, είναι μοναδικές για κάθε συστατικό και προσδιορίζονται από παλινδρόμηση δεδομένων τάσης ατμών καθαρών συστατικών και της απόκλισης της θερμοχωρητικότητας του κορεσμένου υγρού σε χαμηλές θερμοκρασίες^[52].

Ο Twu et al. (1991)^[52] δοκίμασαν τη νέα συνάρτηση άλφα σε πάνω από 1000 χημικά συστατικά της βάσης δεδομένων της DIPPR^[57] και αναπαρήγαγαν τα δεδομένα της με επιτυχία καθώς η ακρίβεια των αποτελεσμάτων ήταν εντός του πειραματικού σφάλματος. Το γεγονός ότι η συνάρτηση άλφα του Twu et al. (1991, 1992, 1994, 1995)^[39,52,58,59] παρουσίαζε μεγάλη ακρίβεια σε ευρύ φάσμα θερμοκρασιών, ακόμα και σε υπερκρίσιμες συνθήκες ($T > T_c$), με μεγάλα ω και έβρισκε εφαρμογή και σε άπολες αλλά και σε πολύ πολικές ενώσεις, οδήγησε τον Twu et al. (1995)^[60,61] στη δοκιμή της εφαρμογής της στις PR-CEOS και SRK-CEOS. Τα αποτελέσματα της εφαρμογής της συνάρτησης άλφα του Twu στις PR-CEOS και SRK-CEOS ήταν αρκετά πιο αξιόπιστα και ακριβή συγκρινόμενα με αυτά των αρχικών καταστατικών. Επίσης, σύμφωνα με τη μεθοδολογία του Twu et al. (1995)^[59-61] για όσες ενώσεις υπήρχαν διαθέσιμα δεδομένα τάσης ατμών η Εξ. 2.25 μπορούσε να χρησιμοποιηθεί, ενώ για ενώσεις εκτός των διαθέσιμων βιβλιοθηκών χρησιμοποιούσαν τις παρακάτω εξισώσεις:

$$\alpha = \alpha^{(0)} + \omega \cdot (\alpha^{(1)} - \alpha^{(0)}) \quad (\text{Εξ. 2.26})$$

Με:

$$\alpha^{(0)} = T_r^{N^{(0)} \cdot (M^{(0)} - 1)} \cdot e^{L^{(0)} \cdot (1 - T_r^{N^{(0)} \cdot M^{(0)}})} \quad (\text{Εξ. 2.27})$$

$$\alpha^{(1)} = T_r^{N^{(1)} \cdot (M^{(1)} - 1)} \cdot e^{L^{(1)} \cdot (1 - T_r^{N^{(1)} \cdot M^{(1)}})} \quad (\text{Εξ. 2.28})$$

Όπου:

Οι εκθέτες (0) και (1) είναι συνδεδεμένοι με τον ορισμό του ακεντρικού παράγοντα $\omega = 0$ και $\omega = 1$, αντίστοιχα. Δηλαδή, οι δυο συναρτήσεις άλφα περνούν υποχρεωτικά από κορεσμένη τάση ατμών σε $T_r = 0,7$ για $\omega = 0$ και $\omega = 1$, αντίστοιχα. Ο Πίνακας 2.3 απεικονίζει τις τιμές των L , M , N της συνάρτησης άλφα (Εξ. 2.27 και Εξ. 2.28) για την PR-CEOS σε υποκρίσιμες και υπερκρίσιμες συνθήκες. Οι τιμές του συγκεκριμένου πίνακα υπολογίστηκαν από την ερευνητική ομάδα του Twu μετά από χρήση των τελευταίων δεδομένων της βάσης δεδομένων DIPPR^[7].

Η συγκεκριμένη συνδυαστική κυβική καταστατική εξίσωση PR78^[14,18] με συνάρτηση άλφα κατά των Twu et al. (1991, 1995)^[52,60] χρησιμοποιήθηκε στο πειραματικό μέρος της παρούσας διδακτορικής διατριβής. Σύμφωνα με την PR78-Twu πραγματοποιήθηκε η μοντελοποίηση των ιδιοτήτων των συστατικών που έλαβαν μέρος στην προσομοίωση των χημικών διεργασιών υδροφορμυλίωσης και υδρογόνωσης.

Πίνακας 2.3: Οι τιμές των παραμέτρων L, M, N της συνάρτησης άλφα του Twu για την PR-CEOS

Παράμετρος Συνάρτησης Άλφα	$T_r \leq 1$		$T_r > 1$	
	$\alpha^{(0)}$	$\alpha^{(1)}$	$\alpha^{(0)}$	$\alpha^{(1)}$
L	0,2728380	0,6257010	0,3739490	0,0239035
M	0,9247790	0,7920140	4,7302000	1,2461500
N	1,1976400	2,4602200	-0,2000000	-8,0000000

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΒΕΛΤΙΩΣΗ ΑΡΙΘΜΟΥ ΟΚΤΑΝΙΟΥ BENZINΩΝ ΣΤΟ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΟ

«... (ο Midgley, εφευρέτης του TEL και του Freon) είχε το μεγαλύτερο αντίκτυπο στην ατμόσφαιρα από κάθε άλλο οργανισμό στην ιστορία της Γης.»

“...(Midgley, inventor of TEL and Freon) had more impact on the atmosphere than any other single organism in Earth's history.”

J. R. McNeill (2001)^[62]

Μια ανασκόπηση στην ιστορία τόσο των βελτιωτικών αριθμού οκτανίου όσο και στην περιβαλλοντική νομοθεσία λαμβάνει χώρα στην αρχή του εν λόγω κεφαλαίου. Η σύγχρονη αυστηρή περιβαλλοντική νομοθεσία οδηγεί τη βιομηχανία διύλισης στη χρήση των οξυγονούχων αιθερικών πρόσθετων (GEOs ή fuel ethers) και δημιουργούνται νέες βιομηχανικές διεργασίες παραγωγής τους. Η Ελλάδα, όπως και η Γερμανία, η Ιταλία, η Φιλανδία και η Γαλλία, παράγουν και χρησιμοποιούν TAME ως GEO. Η παραγωγική ικανότητα σε TAME της Ελλάδας από τα Ελληνικά Πετρέλαια Α.Ε. (ΕΛΠΕ) στο διυλιστήριο Ασπροπύργου ανέρχεται περίπου στους 128.000 tpa, όταν η ευρωπαϊκή παραγωγική ικανότητα σε TAME για το έτος 2011 ήταν κατά προσέγγιση 586.000 tpa. Παρά το γεγονός ότι ο TEL αντικαταστάθηκε από τα GEOs, εξαιτίας των περιβαλλοντικών συνεπειών του και των σοβαρών επιπτώσεών του στην υγεία του ανθρώπου, τα GEOs πήραν τη θέση του TEL όχι ως περιβαλλοντικά φιλικά συστατικά, αλλά ως κατάλληλοι ενισχυτές οκτανίου στο pool των βενζινών του διυλιστηρίου. Η συγκεκριμένη διδακτορική διατριβή επιχειρεί για πρώτη φορά να αντιπαραβάλλει τα πλεονεκτήματα μιας φιλικής προς το περιβάλλον *in situ* διεργασίας σύνθεσης αναβαθμισμένης LLCN, έναντι της ρυπογόνου χρήσης του TAME.

3.1 ΒΕΛΤΙΩΤΙΚΑ ΑΡΙΘΜΟΥ ΟΚΤΑΝΙΟΥ – ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ

Το 1952 στο Ηνωμένο Βασίλειο, η κατά κόρον αλόγιστη καύση φυσικών καυσίμων (κυρίως άνθρακα) ήταν η βασική αιτία σοβαρής περιβαλλοντικής μόλυνσης, που έγινε ορατή ακόμη και με γυμνό οφθαλμό με τη μορφή πολύ πυκνού νέφους αιθαλομίχλης, γνωστή ως London's Great Smog⁷. Θεωρήθηκε το χειρότερο γεγονός ατμοσφαιρικής ρύπανσης στην ιστορία του Ηνωμένου Βασιλείου και διήρκεσε από τις 5 Δεκεμβρίου μέχρι τις 9 Δεκεμβρίου του 1952. Κατά την περίοδο αυτή, έχασαν τη ζωή τους πρόωρα πάνω από 4.000 άνθρωποι, ενώ η μέγιστη δυνατή ορατότητα στους δημόσιους δρόμους δεν ξεπερνούσε τα μερικά μόλις μέτρα^[63]. Συνεπώς, το Αγγλικό Κοινοβούλιο οδηγήθηκε στη θέσπιση των νομοσχεδίων Clean Air Acts (CAAs) του 1956^[64] και του 1968^[65], με σκοπό τη μείωση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης θέτοντας τους πρώτους φραγμούς στην αλόγιστη καύση φυσικών καυσίμων.

Σχεδόν παράλληλα με το London's Great Smog, στις αρχές της δεκαετίας του 1950 στις ΗΠΑ, ο γεωλόγος Patterson⁸ (1956), καθώς μελετούσε την ηλικία της γης με χρήση ισοτοπικών δεδομένων του μολύβδου, διαπίστωσε ότι τα λάθος αποτελέσματα που προέκυπταν από τους υπολογισμούς του ήταν απόρροια της επιμόλυνσης των δοκιμών του από το περιβάλλον^[67]. Στη συνέχεια, ο Patterson^[66,68] απέδειξε ότι η επιμόλυνση του περιβάλλοντος με μολυβδο χρονολογείται από τη στιγμή που ο τετρα-αιθυλιούχος μολυβδος (TEL – Tetra-Ethyl Lead) έκανε την εμφάνιση του ως αποτελεσματικό αντικροτικό πρόσθετο της βενζίνης στις μηχανές εσωτερικής καύσης. Μερικά χρόνια αργότερα, οι διαπιστώσεις του Patterson οδήγησαν το Αμερικανικό Κογκρέσο στη ψήφιση των νομοθετικών πράξεων Air Pollution Control Act του 1955 και ακολούθησαν οι πράξεις US CAA του 1963 και η Air Quality Act του 1967, που επί της ουσίας απλά

⁷ Η λέξη “**smog**” αποτελεί συνδυασμό των λέξεων “smoke” (καπνός) και “fog” (ομίχλη). Η αιθαλομίχλη του 1952 στο Λονδίνο, καθώς και η θερμοκρασιακή αναστροφή που επικρατούσε στην ατμόσφαιρα εκείνων των ημερών, αποτέλεσαν έναν επικίνδυνο συνδυασμό με οδυνηρές συνέπειες για τους κατοίκους του Λονδίνου.

⁸ **Clair Cameron Patterson** (1922-1995) γεωχημικός από την Iowa των Ηνωμένων Πολιτειών. Πέρασε στην ιστορία ως ο ασυμβίβαστα πολέμιος του TEL ερχόμενος σε αντιπαράθεση με την τότε κολοσσιαία βιομηχανία στην παραγωγή TEL, την Ethyl Corp. (δημιούργημα των General Motors και της ESSO/EXXON). Το 1965, ο Patterson κατάφερε να επηρεάσει θετικά την κοινή γνώμη εφιστώντας την προσοχή της στο πρόβλημα της αύξησης των επιπέδων μολύβδου στο περιβάλλον αλλά και στην τροφική αλυσίδα, εξαιτίας των βιομηχανικών πηγών^[66].

κήρυτταν την έναρξη εξουσιοδοτημένης βασικής έρευνας στο τομέα της ανάπτυξης προτύπων για τις εκπομπές αέριων ρύπων^[69]. Η πρώτη όμως πραγματικά δραστική και μείζουσας περιβαλλοντικής σημασίας νομοθεσία ψηφίστηκε το 1970 από το Αμερικανικό Κογκρέσο, όπου θεσμοθετήθηκε η σταδιακή απομάκρυνση προσθέτων μολύβδου από τα καύσιμα των αυτοκινήτων και τονίστηκε ότι η βιομηχανία διύλισης πετρελαίου θα πρέπει να στοχεύει το τρίπτυχο: ενέργεια, οικονομία και περιβάλλον ταυτόχρονα.

Παρά το γεγονός ότι οι επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία από τη χρήση του TEL ήταν ήδη γνωστές από τον ίδιο τον εφευρέτη του, Thomas Midgley⁹, από την πρώτη κιόλας στιγμή που η μολυβδωμένη βενζίνη ήταν εμπορικά διαθέσιμη (1923)⁹ και μολονότι η μολυβδωμένη βενζίνη είχε απαγορευτεί από τις αρχές της δεκαετίας του 1970, η Ευρωπαϊκή Ένωση απέσυρε ολοκληρωτικά τη μολυβδωμένη βενζίνη την 1^η Ιανουαρίου του 2000^[70]. Σημαντική συμβολή στη γρηγορότερη απομάκρυνση του TEL από τα καύσιμα αυτοκινήτων αποτέλεσε η εγκατάσταση των δυσανεκτικών στο μόλυβδο διοδικών και έπειτα, τριοδικών καταλυτικών μετατροπών στο σύστημα εξάτμισης των αυτοκινήτων, αρχής γενομένης το 1975^[71]. Έτσι, η βιομηχανία διύλισης οδηγείται στη χρήση οξυγονούχων συστατικών με υψηλό αριθμό οκτανίου, ώστε να καταφέρει να πληρεί τα πρότυπα των τροπολογιών των US CAA 1977 και 1990 καθώς και των απαιτήσεων της Ευρωπαϊκής Οδηγίας Fuel Quality Directive (98/70/EC)^[70] και των τροπολογιών της μέχρι την Ευρωπαϊκή Οδηγία 2009/30/EC^[72].

3.2 ΟΞΥΓΟΝΟΥΧΑ ΑΙΘΕΡΙΚΑ ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΒΕΝΖΙΝΗΣ

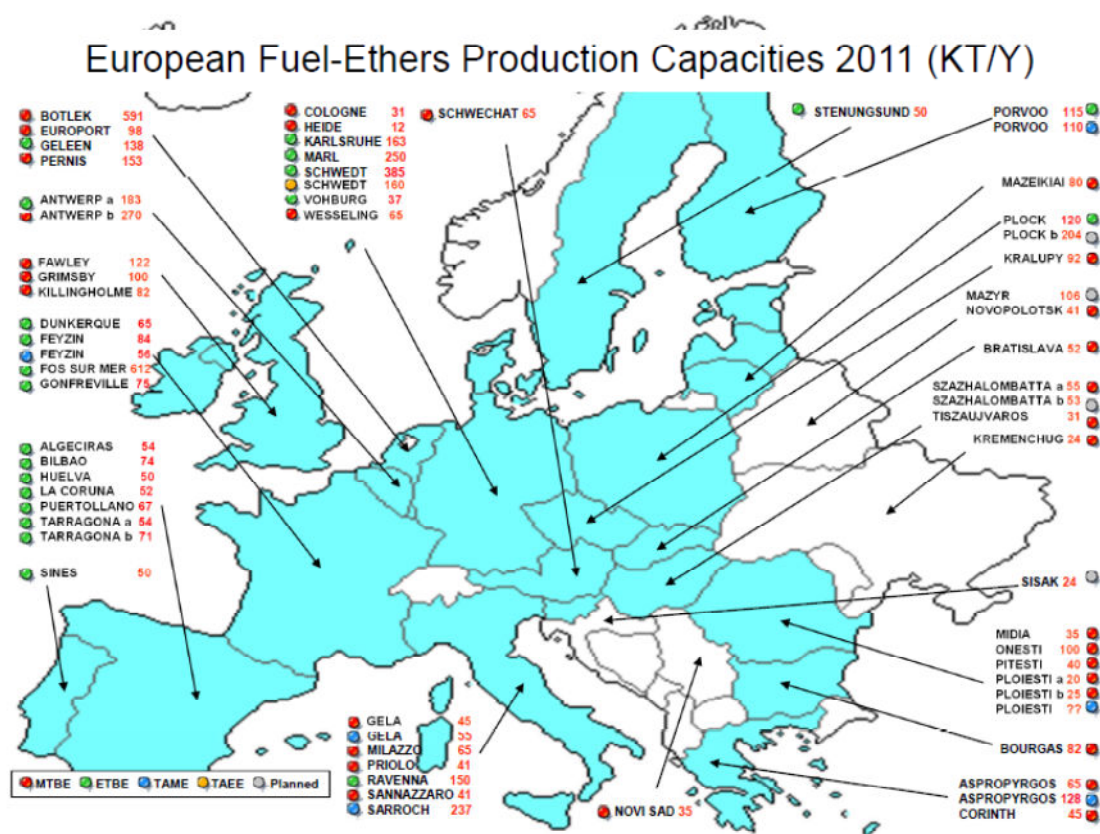
Σύμφωνα με την ASTM D 4814, οι αλκυλο-τριτοταγείς-αλκυλο-αιθέρες, όπως ο μεθυλο-τριτοταγής-βουτυλο-αιθέρας (MTBE), ο αιθυλο-τριτοταγής-βουτυλο-αιθέρας (ETBE) και ο τριτοταγής-αμυλο-μεθυλο-αιθέρας (TAME), ανήκουν στα οξυγονούχα πρόσθετα βενζίνης κίνησης (fuel oxygenates). Ο πρώτος από αυτούς, ο MTBE, παράχθηκε για πρώτη φορά σε βιομηχανική κλίμακα από την ιταλική εταιρία ANIC το 1973 και ακολούθησε λίγο αργότερα, το 1976, η γερμανική εταιρία Chemische Werke Hüls^[73].

⁹ **Thomas Midgley, Jr.** (1889-1944) Αμερικάνος μηχανολόγος μηχανικός και εφευρέτης άνω των 100 πατεντών. Έγινε γνωστός για την εφεύρεση του TEL, αλλά και των πρώτων χλωριοφθοριωμένων υδρογονανθράκων (CFCs – Chlorofluorocarbons). Ο ιστορικός περιβαλλοντολογίας McNeill (2001) ανέφερε ότι ο Midgley είχε το μεγαλύτερο αντίκτυπο στην ατμόσφαιρα από κάθε άλλο οργανισμό στην ιστορία της Γης^[62].

Από τότε και μέχρι σήμερα, οξυγονούχα αιθερικά πρόσθετα βενζίνης (gasoline ether oxygenates – GEOs ή fuel ethers) χρησιμοποιούνται σε συγκεκριμένους τύπους βενζινών, με σκοπό την αύξηση του αριθμού οκτανίου του τελικού καυσίμου και τη βελτίωση του βαθμού απόδοσης της καύσης του.

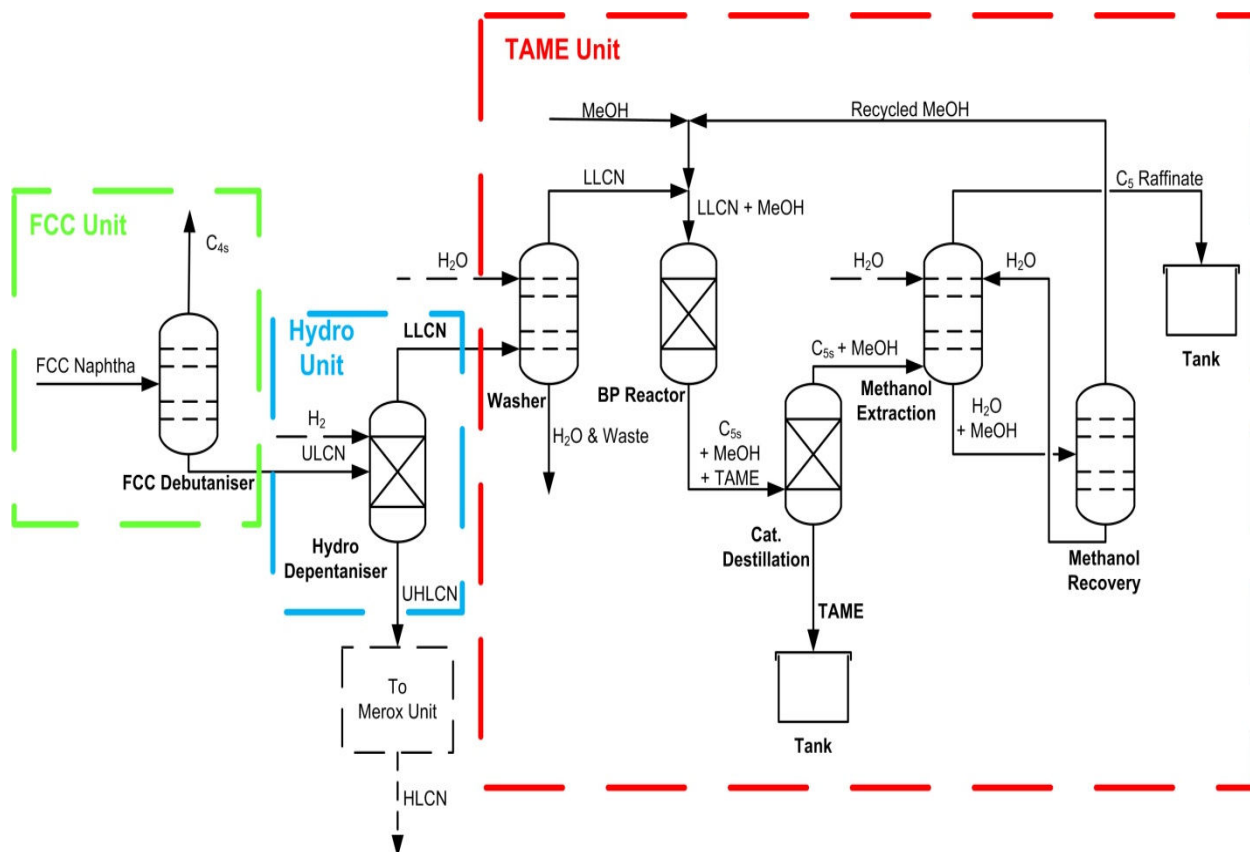
3.2.1 ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΤΑΜΕ ΣΕ ΕΛΛΑΔΑ ΚΑΙ ΕΥΡΩΠΗ

Η Ελλάδα, όπως και η Γερμανία, η Ιταλία, η Φιλανδία και η Γαλλία, παράγουν και χρησιμοποιούν ΤΑΜΕ ως GEO. Στο Σχήμα 3.1 απεικονίζεται η ευρωπαϊκή παραγωγική ικανότητα σε αιθερικά πρόσθετα καυσίμων για το 2011. Σύμφωνα λοιπόν με τον Mirabella (2011, 2012), πρόεδρο βιοκαυσίμων του ευρωπαϊκού οργανισμού οξυγονούχων πρόσθετων καυσίμων (European Fuel Oxygenates Association – EFOA), η παραγωγική ικανότητα σε ΤΑΜΕ της Ελλάδας από τα Ελληνικά Πετρέλαια Α.Ε. (ΕΛΠΕ) στο διυλιστήριο Ασπροπύργου ανέρχεται στα περίπου 128.000 tpa, όταν η ευρωπαϊκή παραγωγική ικανότητα σε ΤΑΜΕ για το έτος 2011 ήταν κατά προσέγγιση 586.000 tpa^[74,75].



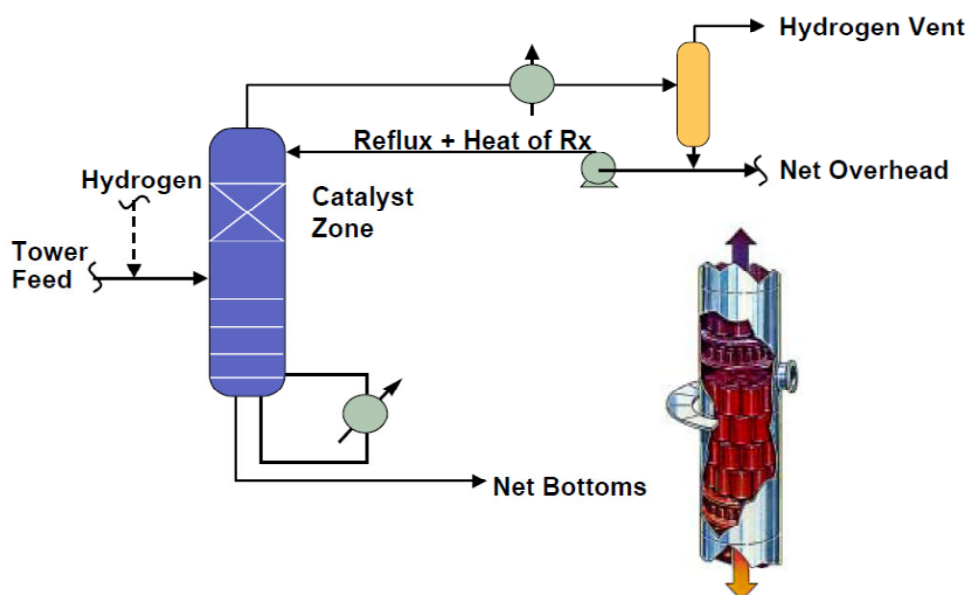
Σχήμα 3.1: Η παραγωγική ικανότητα (σε kt/yr) της Ευρώπης σε αιθερικά πρόσθετα καυσίμων για το 2011^[74,75]

Το διυλιστήριο του Ασπροπύργου όπως και τα υπόλοιπα σύγχρονα διυλιστήρια της Ευρώπης παράγουν TAME σύμφωνα με τη βιομηχανική διεργασία του διαγράμματος ροής στο Σχήμα 3.2. Η σύνθεση του TAME υλοποιείται κατά την αντίδραση της εισαγόμενης μεθανόλης στο διυλιστήριο με τα ενεργά ισοαμυλένια, που προέρχονται από το ρεύμα της ακατέργαστης ελαφριάς κατ-πυρο-νάφθας (ULCN – Unsweetened Light Cracked Naphtha). Η ULCN αποτελεί το ρεύμα πυθμένα του αποβουτανιωτή (Debutaniser) της μονάδας καταλυτικής πυρόλυσης ρευστοστερεάς κλίνης (FCC – Fluid Catalytic Cracking) στα ΕΛΠΕ το συναντάμε με την κωδική ονομασία (tag number) N-4202. Η ULCN συνίσταται κυρίως από C₅-C₉, έχει όξινο χαρακτήρα εξαιτίας της περιεκτικότητάς της σε μερκαπτάνες και αποτελεί τη τροφοδοσία του καταλυτικού αποπεντανιωτή (Hydro Depentaniser).

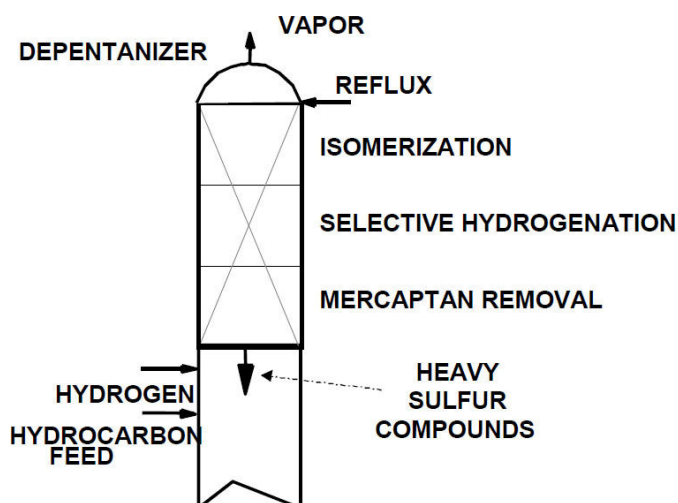


Σχήμα 3.2: Διάγραμμα ροής διεργασίας παραγωγής TAME στα σύγχρονα ευρωπαϊκά διυλιστήρια

Ο αποπεντανιωτής, Hydro Depentaniser (με κωδική ονομασία N-4901), διαθέτει καταλυτικές κλίνες (Σχήμα 3.3) και εκτελεί τις παρακάτω αντιδράσεις παρουσία υδρογόνου (Σχήμα 3.4):

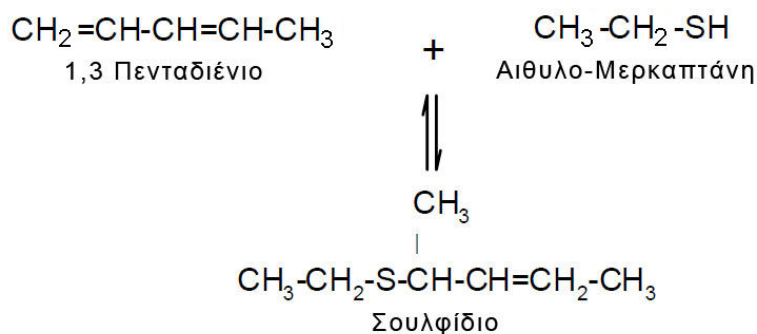


Σχήμα 3.3: Διάγραμμα ροής πύργου Hydro Depentaniser (αριστερά) και η εγκάρσια διατομή του (δεξιά)^[76]



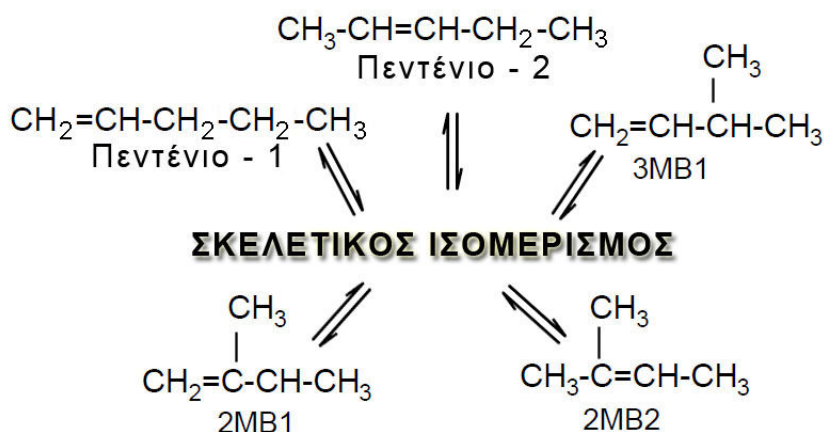
Σχήμα 3.4: Οι πολλαπλές διεργασίες του καινοτόμου πύργου Hydro Depentaniser^[77-79]

- Θειο-αιθεριοποίηση (thioetherification), όπου οι μερκαπτάνες αντιδρούν με διολεφίνες προς σχηματισμό βαρέων υδρογοναθράκων (C_{6+}), που εξαιτίας του αρκετά υψηλότερου σημείου βρασμού τους καταλήγουν στο ρεύμα πυθμένα του Hydro Depentaniser. Το παραπάνω ρεύμα πυθμένα χαρακτηρίζεται ως ακατέργαστη βαριά-ελαφριά κατ-πυρο-νάφθα (UHLCN – Unsweetened Heavy-Light Cracked Naphtha). Ο όρος «ακατέργαστη» απευθύνεται στην ύπαρξη μερκαπτανών και των σχηματιζόμενων ολεφινικών σουλφιδίων από την αντίδραση απομάκρυνσης των μερκαπτανών (Σχήμα 3.5). Ακολούθως, η UHLCN οδηγείται σε μια μονάδα Merox (Mercaptan Oxidation), U-4300, προς περαιτέρω γλύκανση της νάφθας.



Σχήμα 3.5: Μετατροπή μερκαπτανών σε σουλφίδια

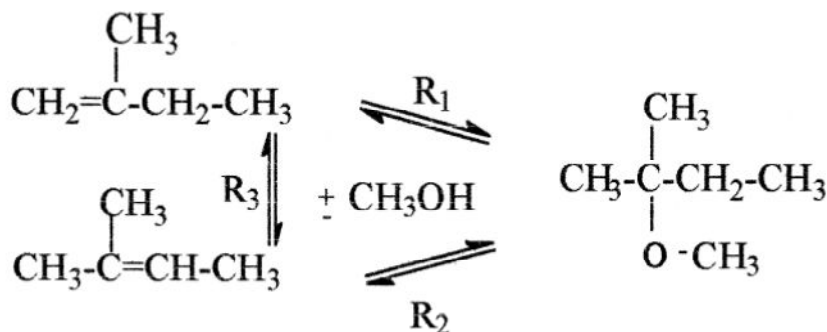
- Εκλεκτική υδρογόνωση διενίων (diene hydrogenation) σε μονο-ολεφίνες.
- Ισομερισμός, με κυριότερη αντίδραση την αλλαγή θέσης διπλού δεσμού, όπου το 3-μέθυλο-1-βουτένιο (3M1B), ανενεργό ισοαμυλένιο, ισομεριώνεται παρουσία υδρογόνου και καταλύτη παλλαδίου σε 2-μέθυλο-1-βουτένιο (2M1B) και 2-μέθυλο-2-βουτένιο (2M2B), που αποτελούν τα ενεργά ισοαμυλένια (Σχήμα 3.6).



Σχήμα 3.6: Σκελετικός ισομερισμός ολεφινών

Η πλευρική απόληψη του Hydro Depentaniser (C₅ με λιγότερο από 10 ppm διολεφινών και λιγότερο από 1 ppm μερκαπτανών) αποτελεί την πρώτη ύλη για την δημιουργία του TAME και ονομάζεται ελαφριά-ελαφριά κατ-πυρο-νάφθα (LLCN – Light-Light Cracked Naphtha). Η καταλυτική σύνθεση του TAME αρχίζει με την πρωταρχική προσθήκη μεθανόλης στην LLCN εντός αντιδραστήρα (BP Reactor) με στερεά κλίνη (K-4901 και K-4902 – δευτερεύον αντιδραστήρας)^[80-82]. Στο Σχήμα 3.7 απεικονίζεται η αντίδραση σύνθεσης του TAME ως μια όξινη καταλυόμενη αντιστρεπτή αντίδραση, όπου τρεις ισοδύναμες αντιδράσεις εκτελούνται ταυτόχρονα με διαφορετικούς ρυθμούς^[83]. Τα ενεργά ισοαμυλένια 2-μέθυλο-1-βουτένιο (2M1B) και 2-μέθυλο-2-βουτένιο (2M2B) παρουσία μεθανόλης αιθεροποιούνται σε TAME^[84]. Στη συνέχεια, η αντίδραση

ολοκληρώνεται στον αποστακτικό αντιδραστήρα διπλής καταλυτικής κλίνης (Cat. Distillation, N-4903 και N-4904) όπου ταυτόχρονα, επιτυγχάνεται διαχωρισμός των προϊόντων από τα αντιδρώντα. Αναπόφευκτα λοιπόν, η σύνθεση-παραγωγή του TAME στη βιομηχανία συνδέεται με την απώλεια των δυο υψηλού αριθμού οκτανίου ενεργών ισοαμυλενίων. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι στην εν λόγω μονάδα λειτουργεί κύκλωμα διαχωρισμού, ανάκτησης και ανακυκλοφόρησης της μεθανόλης (N-4905 και N-4906).



Σχήμα 3.7: Αντίδραση σύνθεσης TAME

3.2.2 TAME ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΣΥΝΕΠΕΙΕΣ

Άξιο παρατήρησης είναι ότι παρά το γεγονός ότι ο TEL αντικαταστάθηκε από τα GEOs, εξαιτίας των περιβαλλοντικών συνεπειών του και των σοβαρών επιπτώσεών του στην υγεία του ανθρώπου, τα GEOs πήραν τη θέση του TEL όχι ως περιβαλλοντικά φιλικά συστατικά, αλλά ως βελτιωτικά του αριθμού οκτανίου των βενζινών. Σύμφωνα με τον Bonventre et al. (2011, 2012), αν και οι MTBE, ETBE και TAME προκαλούν σχεδόν τις ίδιες αγγειακές οργανικές βλάβες^[85], η επιπλέον μεθυλενομάδα στον ETBE και στον TAME δημιουργεί περισσότερες τοξικές ενώσεις που συντελούν στη διακοπή του κανονικού ρυθμού ανάπτυξης των διαφόρων οργανικών συστημάτων, συμπεριλαμβανομένων του κυκλοφορικού, του σκελετικού και του ρυθμιστικού ισοζυγίου ύδατος^[86]. Επιπλέον, στην ανασκόπηση του Ahmed (2001) αποδεικνύεται ότι ο TAME είναι περισσότερο τοξικός συγκρινόμενος με τον MTBE και ETBE^[87]. Οι πιο συχνές πηγές περιβαλλοντικής μόλυνσης από TAME φαίνεται να είναι οι διαρροές από υπόγειες δεξαμενές αποθήκευσης βενζίνης προς το υπέδαφος^[88], καθώς και από τις εκφορτώσεις των διυλιστηρίων^[89]. Έτσι, το TAME μπορεί και διασπείρεται με γοργό ρυθμό ρυπαίνοντας το περιβάλλον και μάλιστα εμφανίζει υψηλή ανθεκτικότητα εξαιτίας της χαμηλής βιοαποικοδόμησής του σε αερόβια υδατικά περιβάλλοντα, της υψηλής υδατοδιαλυτότητάς του (11 g/l στους 20 °C), της υψηλής πτητικότητάς του (τάση ατμών

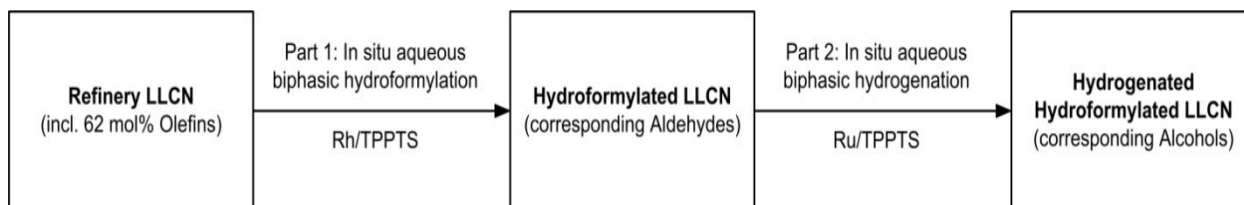
9 kPa στους 20 °C), και της αυξητικής κλίμακας χρήσης του στη βιομηχανία διύλισης^[90]. Υπό αυτές τις συνθήκες, γίνεται λοιπόν αντιληπτό ότι η χρήση των GEOs από τα διυλιστήρια, που έχει ως σκοπό τη συμμόρφωσή τους με τις σύγχρονες αυστηρές προδιαγραφές των βενζινών και τη διόρθωση του ελαττωμένου αριθμού οκτανίου του παραγόμενου καυσίμου (εξαιτίας της διεργασίας της υδρογόνωσης της νάφθας για τη μείωση του ολεφινικού περιεχομένου του τελικού καυσίμου), αποτελεί αναγκαίο κακό.

3.3 ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΕΝΙΣΧΥΣΗΣ ΑΡΙΘΜΟΥ ΟΚΤΑΝΙΟΥ BENZINΩΝ

Η συγκεκριμένη διδακτορική διατριβή επιδιώκει να ξεπεράσει τις ρυπογόνες επιπτώσεις από τη χρήση του TAME αντιπαραβάλλοντας μια φιλική προς το περιβάλλον *in situ* διεργασία σύνθεσης αναβαθμισμένης LLCN. Η παραχθείσα αναβαθμισμένη LLCN θα μπορούσε να αποτελέσει έναν εν δυνάμει αντικαταστάτη του ρυπογόνου TAME από το ροοί ανάμειξης των βενζινών του διυλιστηρίου. Επίσης, η υποκείμενη διεργασία αναβάθμισης της LLCN προσφέρει εύκολη και αποδοτική ανάκτηση του καταλύτη στην υδατική φάση χρησιμοποιώντας απλές τεχνικές (Ενότητα 4.3). Επιπλέον, μειώνεται *in situ* το ολεφινικό περιεχόμενο της νάφθας^[91,92], ενώ αυξάνεται το ενεχόμενο μοριακό οξυγόνο του καυσίμου βελτιώνοντας τις ιδιότητες καύσης του. Η νέα σύσταση του τελικού καυσίμου θα περιέχει λιγότερο ρυπογόνες και υδατοδιαλυτές ουσίες από το TAME. Ακόμη, ο FEON (Front-End Octane Number) και ο RON (Research Octane Number) του τελικού καυσίμου θα αυξηθεί^[93,94]. Επιπροσθέτως, οι παραγόμενες μεγαλομοριακές αλκοόλες θα έχουν αυξημένη διαλυτότητα στο καύσιμο και κατά συνέπεια η απόσπασή τους από αυτό θα ήταν δυσκολότερη. Παράλληλα, οι μεγαλομοριακές αλκοόλες θα αύξαναν και τη διαλυτότητα των μικρομοριακών αλκοολών (MeOH ή EtOH), βελτιωτικών αριθμού οκτανίου, στις βενζίνες, ενώ αντίθετα θα εμποδίζαν την απόσπασή τους από αυτές. Τέλος, η μείωση της περιεκτικότητας των ολεφινών, διολεφινών και αλδεϋδών στο τελικό καύσιμο θα βελτίωνε σημαντικά τη σταθερότητα αποθήκευσής του και πιθανόν σε τέτοιο βαθμό, ώστε να μην χρειαζόταν η προσθήκη βελτιωτικών σταθερότητάς του.

Η εν λόγω διεργασία αναπτύσσεται σε δύο στάδια (Σχήμα 3.8). Στο πρώτο στάδιο (Κεφάλαιο 8) πραγματοποιείται μια διφασική υδροφορμυλίωση των ενεχόμενων ολεφινών μιας πραγματικής LLCN (προέλευση: διυλιστήριο Ασπροπύργου), καταλυόμενη από σύμπλοκα Rh/TPPTS σε υδατικό περιβάλλον, προς παραγωγή των αντίστοιχων αλδεϋδών^[91,92]. Στο δεύτερο και τελευταίο στάδιο (Κεφάλαιο 9) της

διεργασίας αναβάθμισης της LLCN, ακολουθεί μια διφασική υδρογόνωση των ενεχόμενων αλδεϋδών της παραχθείσας υδροφορμυλιωμένης LLCN, καταλυόμενη από σύμπλοκα Ru/TPPTS σε υδατικό περιβάλλον, προς παραγωγή των αντίστοιχων αλκοολών^[95,96]. Σύμφωνα με το Joó (2001), η χημική βιομηχανία ενδιαφέρεται για διεργασίες που εγγυώνται ανακύκλωση του καταλύτη, χρησιμοποιούν απλοποιημένη τεχνολογία-τεχνικές^[97] και δίνουν βάση στη χρήση λιγότερο ρυπογόνων χημικών, υπακούοντας στα σύγχρονα περιβαλλοντικά πρότυπα και νομοθεσίες. Τόσο η υδατική διφασική καταλυτική υδροφορμύλωση, όσο και η υδατική διφασική καταλυτική υδρογόνωση αποτελούν «πράσινες» διεργασίες (Ενότητα 4.4) που με χρήση απλών τεχνικών ανακτούν εύκολα και αποδοτικά τον καταλύτη στην υδατική φάση (Ενότητα 4.3).



Σχήμα 3.8: Μια περιβαλλοντικά φιλική δισταδιακή σύνθεση μιας αναβαθμισμένης LLCN^[95,96]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΔΙΦΑΣΙΚΑ ΟΜΟΓΕΝΗ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

«... οι ετερογενοποιημένοι ομογενείς καταλύτες θα οδηγούσαν σε εξίσου πλεονεκτικά αποτελέσματα με τους ομογενοποιημένους ετερογενείς καταλύτες – το πολυαναμενόμενο όνειρο της έρευνας στην κατάλυση θα εκπληρωνόταν!»

“... heterogenized homogeneous catalysts would lead to equally advantageous results as homogenized heterogeneous catalysts – the long-awaited dream of catalysis research would be fulfilled!”

B. Cornils and W. A. Herrmann (1998)^[98]

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο γίνεται μια σύντομη αναφορά στους τομείς της κατάλυσης και δίνεται ιδιαίτερη έμφαση στο σχετικά νεοσύστατο τομέα της ετερογενοποιημένης ομογενούς κατάλυσης. Η ετερογενοποιημένη ομογενής κατάλυση κατάφερε να ξεπεράσει τα μειονεκτήματα της ομογενούς κατάλυσης χρησιμοποιώντας διφασικά ομογενή καταλυτικά συστήματα. Ο Manassen (1973) θεωρείται από τους πρωτεργάτες στα διφασικά ομογενή καταλυτικά συστήματα καθώς και της περιβαλλοντολογικά ελκυστικής παραλλαγής τους κάνοντας χρήση του νερού ως μια από τις φάσεις του διφασικού συστήματος. Η πρώτη βιομηχανικής κλίμακα εφαρμογή των υδατικών-οργανικών διφασικών συστημάτων έλαβε χώρα το 1984, μετά από πολυετή έρευνα του βιομηχανικού χημικού Kuntz (1976), γνωστή ως διεργασία Ruhrchemie/Rhône-Poulenc (RCH/RP) από την ομώνυμη εταιρία. Αξίζει να σημειωθεί ότι η RCH/RP διέπεται από τις αρχές της πράσινης χημείας. Σημαντικό ρόλο στα υδατικά-οργανικά διφασικά συστήματα παίζει η κατάλληλη επιλογή υδατοδιαλυτών υποκαταστατών, που προσδίδουν τη δυνατότητα της μετατροπής ενός τυπικά υδρόφοβου οργανομεταλλικού συμπλόκου σε υδρόφιλο, και της χρήσης επιφανειοδραστικών ουσιών, που συμβάλουν στην καταπολέμηση των προβλημάτων μεταφοράς μάζας ανάμεσα στην πολική υδατική φάση και στην άπολη οργανική φάση δημιουργώντας κατάλληλους τύπους μικυλλίων.

4.1 ΟΙ ΤΟΜΕΙΣ ΤΗΣ ΚΑΤΑΛΥΣΗΣ

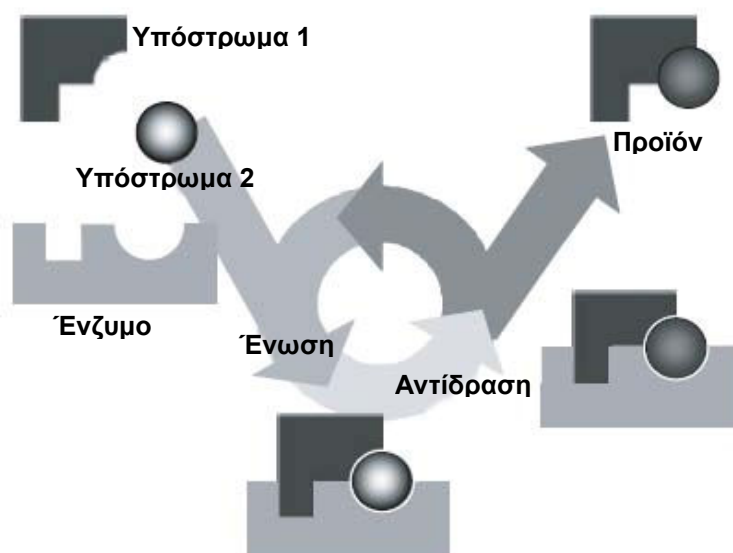
Στις καταλυτικές χημικές διεργασίες οι καταλύτες συναντιούνται σε διάφορες δομές ξεκινώντας από απλά άτομα και μόρια και φτάνοντας σε πολύπλοκα μόρια όπως οι ζεόλιθοι ή τα ένζυμα. Ακόμα, οι καταλύτες μπορεί να βρίσκονται σε διάφορες φάσεις ως υγρά, αέρια ή στις επιφάνειες αδρανών φορέων. Για αυτό και το πεδίο της κατάλυσης χωρίζεται σε τρεις βασικούς τομείς: την ομογενή, την ετερογενή και την ενζυματική κατάλυση (βιοκατάλυση).

Πίνακας 4.1: Συγκριτικός πίνακας ομογενούς και ετερογενούς κατάλυσης

ΚΡΙΤΗΡΙΑ	ΟΜΟΓΕΝΗΣ ΚΑΤΑΛΥΣΗ	ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΚΑΤΑΛΥΣΗ
Ενεργά Κέντρα	<i>Όλα τα άτομα του μετάλλου</i>	<i>Μόνο τα άτομα επιφανείας</i>
Τροποποίηση στερεοχημικών και ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων	<i>Εύκολη</i>	<i>Δύσκολη</i>
Δραστικότητα	<i>Υψηλή</i>	<i>Μεταβλητή</i>
Εκλεκτικότητα	<i>Υψηλή</i>	<i>Μεταβλητή</i>
Εφαρμογή	<i>Περιορισμένη</i>	<i>Ευρεία</i>
Προβλήματα Διάχυσης	<i>Κανένα</i>	<i>Μπορεί να είναι καθοριστικά</i>
Συνθήκες Αντίδρασης	<i>Ήπιες (50-200 °C)</i>	<i>Δραστικές (συνήκ. >250 °C)</i>
Μελέτη Μηχανισμού	<i>Δυνατή (NMR, IR κτλ. υπό συνθήκες αντίδρασης)</i>	<i>Σχεδόν αδύνατη</i>
Ασύμμετρη Σύνθεση	<i>Σχετικά εύκολη</i>	<i>Δύσκολη</i>
Χρόνος ζωής καταλύτη	<i>Μεταβλητός</i>	<i>Μακρύς</i>
Αντίσταση σε δηλητήρια	<i>Μεγάλη</i>	<i>Μικρή</i>
Αναπαραγωγικότητα	<i>Εύκολη</i>	<i>Δύσκολη</i>
Ανάκτηση καταλύτη	<i>Πολύπλοκη</i>	<i>Εύκολη</i>
Κόστος απωλειών καταλύτη	<i>Υψηλό</i>	<i>Χαμηλό</i>

Στην ομογενή κατάλυση, ο καταλύτης και τα αντιδρώντα βρίσκονται στην ίδια φάση (συνήθως στην υγρή). Ενώ, στην ετερογενή κατάλυση συναντιούνται περισσότερες από μια φάσεις, με τον καταλύτη συνήθως να είναι σε στερεή φάση και τα αντιδρώντα στην υγρή, στην αέρια φάση ή υγρή με αέρια φάση. Οι πρώτες καταλυτικές βιομηχανικές διεργασίες ήταν ετερογενείς. Ακόμα και σήμερα το 80% περίπου της βιομηχανικής κατάλυσης πραγματοποιείται με ετερογενείς καταλύτες και μόλις το 20% με ομογενείς καταλύτες, παρόλο που η ανάπτυξη των ομογενών καταλυτών τα τελευταία χρόνια είναι

θεαματική^[98]. Το κυριότερο μειονέκτημα της ομογενούς κατάλυσης σε σχέση με την ετερογενή είναι ότι ο διαχωρισμός του ομογενούς καταλύτη από τα προϊόντα της αντίδρασης και η ποσοτική ανάκτησή του σε ενεργή μορφή είναι συνήθως αρκετά πολύπλοκη και δαπανηρή. Με άμεσο αποτέλεσμα να είναι αποτρεπτική η εφαρμογή της ομογενούς κατάλυσης σε βιομηχανικές διεργασίες. Αντιθέτως, στην ετερογενή κατάλυση ο καταλύτης διαχωρίζεται από τα προϊόντα και ανακτάται μετά το πέρας της αντίδρασης με εύκολο τρόπο. Από την άλλη πλευρά, τα ομογενή καταλυτικά συστήματα παρουσιάζουν σε σχέση με τα ετερογενή υψηλότερη δραστικότητα και εκλεκτικότητα, λόγω της δυνατότητας διαμόρφωσης και τροποποίησης της σφαίρας σύνταξης του καταλύτη (σχεδόν αδύνατο σε ετερογενή καταλυτικά συστήματα). Στον Πίνακα 4.1 συνοψίζονται τα κυριότερα χαρακτηριστικά (μειονεκτήματα και πλεονεκτήματα)^[99,100] της ετερογενούς και της ομογενούς κατάλυσης.



Σχήμα 4.1: Σχηματική αναπαράσταση ενζυματικής κατάλυσης

Ο τρίτος βασικός τομέας της κατάλυσης, η ενζυματική κατάλυση, παίρνει το όνομά του από τα ένζυμα (πρωτεΐνες) που χρησιμοποιεί ως καταλύτες. Τα ένζυμα είναι φυσικοί εκλεκτικοί καταλύτες. Οι καταλύτες μπορεί να είναι σε μια φάση με το διαλύτη και τις αντιδρώσες ουσίες ή και σε διαφορετικές φάσεις. Αυτό όμως που διακρίνει τα ένζυμα είναι η ιδιαιτερότητα της δομής τους. Τα ένζυμα έχουν τέτοια δομή, ώστε να οδηγούν τα αντιδρώντα μόρια (υποστρώματα της αντίδρασης) στην καλύτερη δυνατή διαμόρφωση για την πραγματοποίηση της αντίδρασης (Σχήμα 4.1). Το σωστό υπόστρωμα ταιριάζει στο ενεργό μέρος του ενζύμου ακριβώς όπως ταιριάζει μόνο το σωστό κλειδί στην κλειδαριά^[101]. Αξιοσημείωτη είναι η υψηλή ταχύτητα των αντιδράσεων, για παράδειγμα η

διάσπαση του υπεροξειδίου του υδρογόνου σε νερό και οξυγόνο ($2H_2O_2 \xrightarrow{\text{καταλύμενο}} H_2O + O_2$) εμφανίζει ταχύτητα μετατροπής του υπεροξειδίου του υδρογόνου μέχρι και 10^7 μορίων το δευτερόλεπτο. Ένα άλλο χαρακτηριστικό παράδειγμα ενζύμου είναι η *αλκοολική αφυδρογονάση* που προκαλεί τη διάσπαση του αλκοόλ στο ανθρώπινο σώμα προς ακεταλδεΐδη και στη συνέχεια τη μετατροπή της σε οξικό άλας με χρήση του ενζύμου *αλδεϋδικής υδρογονάσης* (έλλειψη του συγκεκριμένου ενζύμου προκαλεί τους γνωστούς κόκκινους ερεθισμούς στο πρόσωπο)^[102].

Τα τελευταία 35 περίπου χρόνια, αναπτύχθηκε μια ιδιαίτερη κατηγορία κατάλυσης, η ετερογενοποιημένη ομογενής κατάλυση. Η ετερογενοποιημένη ομογενής κατάλυση συνδυάζει τα πλεονεκτήματα της ομογενούς κατάλυσης -και ειδικότερα την υψηλή εκλεκτικότητα και δραστηρότητα- με εκείνα της ετερογενούς κατάλυσης, δηλαδή τον εύκολο διαχωρισμό και ανάκτηση του καταλύτη. Ο παραπάνω στόχος επιτυγχάνεται με την κατάλυση να πραγματοποιείται σε διφασικά ομογενή καταλυτικά συστήματα και η ανάκτηση του καταλύτη πετυχαίνεται με απλό διαχωρισμό των δυο φάσεων.

4.2 ΕΤΕΡΟΓΕΝΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΟΜΟΓΕΝΗΣ ΚΑΤΑΛΥΣΗ

Ο σχετικά νεοσύστατος τομέας της ετερογενοποιημένης ομογενούς κατάλυσης κατάφερε να ξεπεράσει τα μειονεκτήματα της ομογενούς κατάλυσης χρησιμοποιώντας διφασικά ομογενή καταλυτικά συστήματα. Τα διφασικά ομογενή καταλυτικά συστήματα επιτυγχάνουν την ετερογενοποίηση του καταλύτη και του προϊόντος σε δυο ξεχωριστές και μη αναμίξιμες φάσεις^[103-105]. Έτσι, παρατηρείται μετά την εκτέλεση των αντιδράσεων, ο καταλύτης να διαμένει στο διάλυμα της μιας εκ των δυο φάσεων και το υπόστρωμα με τα προϊόντα στην άλλη φάση (Σχήμα 4.2). Η συνεχής ανάδευση των δυο φάσεων μέσα στον αντιδραστήρα είναι αυτή που επιτρέπει την κατάλληλη αλληλεπίδραση του καταλύτη με το υπόστρωμα. Όταν η αντίδραση ολοκληρωθεί, τότε η ανάδευση σταματάει και το μίγμα των δυο φάσεων διαχωρίζεται σε δυο επίπεδα, το ειδικά ελαφρύτερο περιέχει το προϊόν με το υπόστρωμα και το ειδικά βαρύτερο τον καταλύτη. Ο διαχωρισμός των δυο φάσεων υλοποιείται με απλή απόχιση της ειδικά ελαφρύτερης φάσης και ο καταλύτης στην ειδικά βαρύτερη φάση είναι έτοιμος για επαναχρησιμοποίηση.



Σχήμα 4.2: Σχηματική αναπαράσταση ενός διφασικού ομογενούς καταλυτικού συστήματος πριν και μετά την αντίδραση

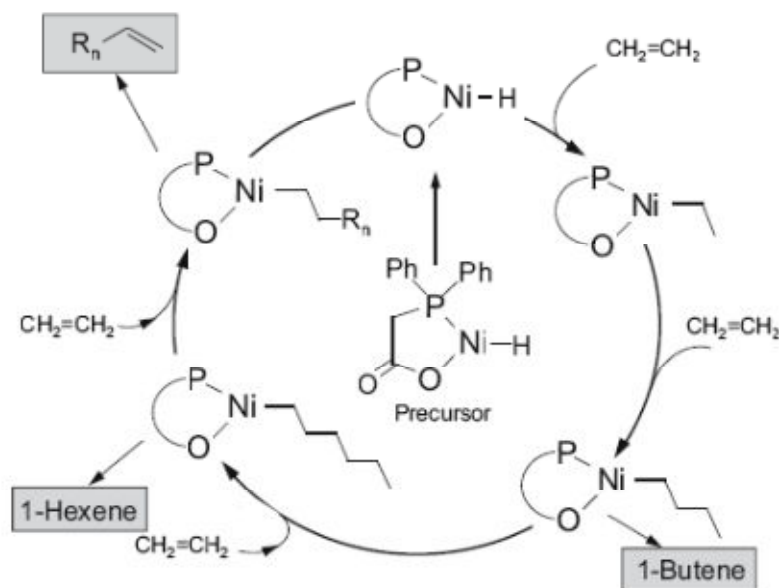
Στην ανάπτυξη καταλυτών για διφασικά ομογενή συστήματα συνέβαλε αρκετά η ανάπτυξη του κλάδου της οργανομεταλλικής χημείας. Όπως είναι γνωστό, οι οργανομεταλλικές ενώσεις ολοένα και περισσότερο χρησιμοποιούνται για την κατάλυση οργανικών αντιδράσεων. Αυτό οφείλεται στην έντονη δραστηριότητα και εκλεκτικότητα των οργανομεταλλικών καταλυτών, που πετυχαίνεται με την κατάλληλη επιλογή του ενεργού μεταλλικού κέντρου και των προσκολλημένων οργανικών υποκαταστατών του. Οι οργανομεταλλικοί όμως καταλύτες δεν παύουν να είναι ομογενείς και να διατηρούν το βασικό μειονέκτημα της ανάκτησης του καταλύτη και όλων των υπολοίπων μειονεκτημάτων της ομογενούς κατάλυσης (Ενότητα 4.1). Στην εξάλειψη των μειονεκτημάτων της ομογενούς κατάλυσης συνέβαλε πρώτος ο Manassen (1973)^[103], καταφέροντας να εκφράσει με σαφήνεια τη σταθεροποίηση οργανομεταλλικών καταλυτών κάνοντας χρήση δυο μη διαλυτών υγρών φάσεων.

Όλα ξεκίνησαν, όταν ο Manassen ηγήθηκε μιας ομάδας εργασίας με αντικείμενο την ετερογενοποίηση καταλυτών στο Ινστιτούτο Weizmann, στο Rehovot του Ισραήλ. Τα θεωρητικά αποτελέσματα των παραπάνω εργασιών παρουσιάστηκαν για πρώτη φορά το 1972 στο Συνέδριο της Επιστημονικής Επιτροπής του NATO. Στο εν λόγω συνέδριο, η ανακάλυψη της διφασικής οργανομεταλλικής κατάλυσης παρουσιάστηκε ως η πλέον εφαρμόσιμη λύση στο εν γένει μειονέκτημα της ομογενούς κατάλυσης, σχετικά με τον εύκολο και οικονομικό διαχωρισμό του καταλύτη από τα προϊόντα^[103]. Αν και τα πρωτεία για την ανακάλυψη της ετερογενοποιημένης ομογενούς κατάλυσης αποδίδονται στο Manassen (1973)^[97,98], αξίζει να σημειωθεί ότι παράλληλα εργαζόταν στον ίδιο ακριβώς τομέα και ο Joó κατά την εκπόνηση της Διπλωματικής του Εργασίας, που εκδόθηκε το 1972 στο Lajos Kossuth Πανεπιστήμιο του Debrecen, της Ουγγαρίας, με επιβλέπων Καθηγητή τον Beck, και τα πρώτα του σχετικά άρθρα είδαν το φως της δημοσιότητας το 1973^[106]. Αργότερα, ο Dror et al. (1977) κατάφεραν να ξεπεράσουν τα προβλήματα της ομογενούς κατάλυσης, στηριζόμενοι στις διαπιστώσεις της

βιβλιογραφικής ανασκόπησης του Bailar (1974)^[104], σχετικά με την ετερογενοποίηση της ομογενούς κατάλυσης, αλλά και του Joó et al. (1975)^[107], σχετικά με την επιλογή κατάλληλου υποκαταστάτη, και έτσι ανέπτυξαν ένα διφασικό καταλύτη με οργανομεταλλικά σύμπλοκα (σύμπλοκο Ροδίου - Φωσφίνης)^[105].

4.2.1 Η ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΔΙΦΑΣΙΚΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ SHOP

Αργότερα, ο Keim (1978) ανέπτυξε την πρώτη εμπορική διφασική διεργασία για την παραγωγή α-ολεφινών με ολιγομερισμό του αιθυλενίου, γνωστή ως διεργασία SHOP (Shell Higher Olefins Process)^[108,109]. Στη διεργασία SHOP ο καταλύτης Ni διαλύεται σε έναν πολικό διαλύτη 1-4 βουτανοδιόλη στον οποίο τα προϊόντα, ανώτερα αλκένια, παραμένουν αδιάλυτα^[110]. Έτσι, ο καταλύτης που περιέχεται στο διάλυμα μπορεί εύκολα να διαχωριστεί από τα αδιάλυτα προϊόντα με απλό διαχωρισμό φάσεων (Σχήμα 4.3). Παρόλο που στη διεργασία SHOP, ο καταλύτης και το υπόστρωμα είναι αρχικά σε μονή φάση και τα προϊόντα σχηματίζουν τη δεύτερη φάση, η αρχή του διφασικού συστήματος παραμένει η ίδια, προσφέροντας τα γνωστά προτερήματα στο καταλυτικό σύστημα.

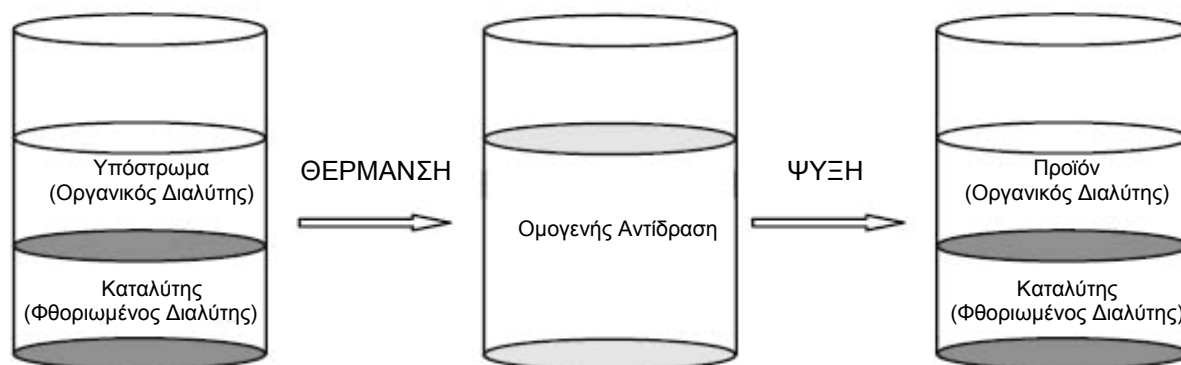


Σχήμα 4.3: Καταλυτικός κύκλος ολιγομερισμού του αιθυλενίου σύμφωνα με τη διεργασία SHOP με P, O σταθεροποιημένο καταλύτη^[110]

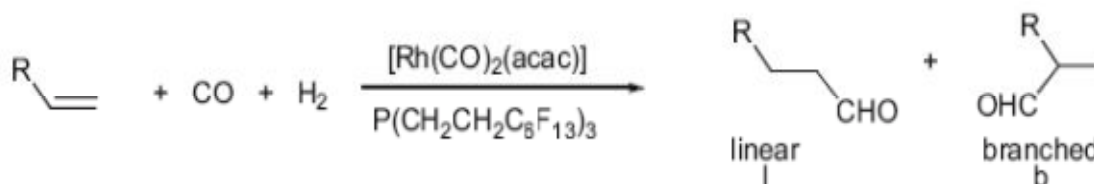
4.2.2 ΦΘΟΡΙΩΜΕΝΟ ΔΙΦΑΣΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ

Ένα εναλλακτικό διφασικό σύστημα, που επίσης δίνει λύση στο πρόβλημα του διαχωρισμού του καταλύτη από τα προϊόντα, είναι το φθοριωμένο διφασικό σύστημα (FBS – Fluorous Biphasic System). Η ανάπτυξη αυτών των συστημάτων οφείλεται στον

Hornvath (1994) και στους συνεργάτες του^[111]. Η συγκεκριμένη διεργασία χρησιμοποιεί τη θερμοκρασία για να επηρεάσει την αναμειξιμότητα των φθοριωμένων διαλυτών (οργανικοί διαλύτες στους οποίους τα περισσότερα ή όλα τα άτομα υδρογόνου έχουν αντικατασταθεί από άτομα φθορίου) με οργανικούς διαλύτες, ώστε να πετύχει διφασική υδροφορμυλίωση ανώτερων αλκενίων (Σχήμα 4.4). Ο οργανικός και ο φθοριωμένος διαλύτης αναμειγνύονται στη θερμοκρασία της αντίδρασης, ομογενοποιούνται αλλά όχι σε θερμοκρασία δωματίου. Έτσι, με τον παραπάνω τρόπο επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός των προϊόντων από το καταλυτικό σύστημα μετά το τέλος της αντίδρασης. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η υδροφορμυλίωση του δεκενίου (Σχήμα 4.5) σε τολουόλιο (οργανική φάση), PFMS (φθοριωμένη φάση) και καταλύτη που προετοιμάστηκε *in situ* από πρόδρομο καταλύτη ροδίου, $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO}_2)$, και φωσφίνη, $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_3$, που αποτελεί και την αντίδραση την οποία ο Hornvath διάλεξε για να παρουσιάσει το FBS^[111] (Σχήμα 4.5). Ένα επίσης, αξιόλογο παράδειγμα είναι η υδρογόνωση αλκενίων χρησιμοποιώντας το διφασικό σύστημα PFMC/Τολουόλιο, το σύμπλοκο $\text{ClRh}[\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_3]_3$ και ως υπόστρωμα το κυκλοεξένιο. Στο τέλος της αντίδρασης σημειώνεται υδρογόνωση του κυκλοεξενίου σε κυκλοεξάνιο με απόδοση 98%^[112].



Σχήμα 4.4: Σχηματική απεικόνιση της αρχής λειτουργίας του FBS για την υδροφορμυλίωση ενός αλκενίου (υπόστρωμα) προς σχηματισμό μιας αλδεΐδης (προϊόν)



Σχήμα 4.5: Υδροφορμυλίωση ενός αλκενίου καταλυόμενη από ένα σύμπλοκο ροδίου διαλυμένο σε φθοριωμένο διαλύτη. Όπου R: $-\text{C}_8\text{F}_{17}$, δεκαεπταφθόρο-οκτύλιο^[111,113]

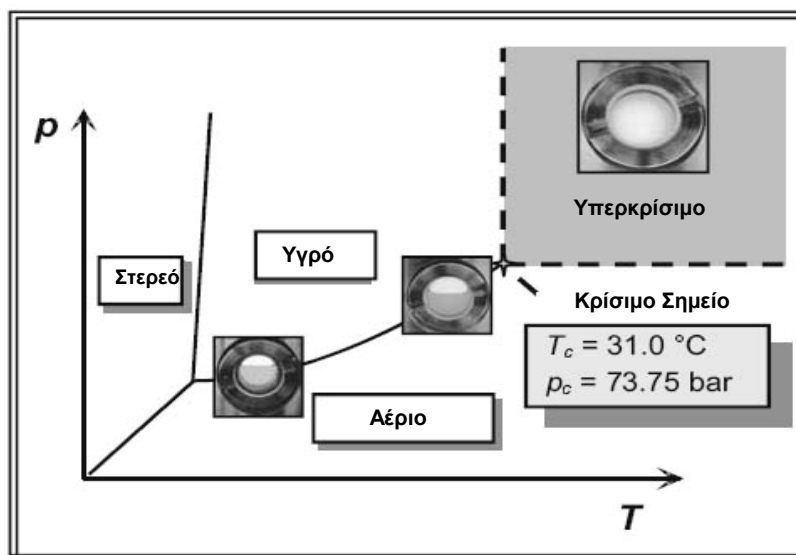
4.2.3 ΔΙΦΑΣΙΚΗ ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΜΕ ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ

Μια άλλη μέθοδος διφασικής κατάλυσης είναι η χρήση των ιοντικών υγρών. Τα ιοντικά υγρά πρωτοχρησιμοποιήθηκαν από τον Hurley et al. (1951) ως διαλύματα λουτρού για την ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση του αλουμινίου^[112]. Τα ιοντικά υγρά στην ουσία είναι άλατα, τα οποία είναι υγρά σε θερμοκρασία δωματίου, έχουν σημείο ζέσεως κάτω των 100 °C, διαλύουν ιοντικούς καταλύτες και προσφέρουν τη δυνατότητα διαχωρισμού των προϊόντων από το καταλυτικό σύστημα^[114]. Η πρώτη διφασική, υγρή/υγρή κατάλυση με ιοντικά υγρά σε θερμοκρασία δωματίου πραγματοποιήθηκε από τους Chauvin et al. (1990) στις αρχές της δεκαετίας του ενενήντα^[115]. Όμως, περισσότερο εμπεριστατωμένη έρευνα και μελέτη των ιοντικών υγρών διεξάχθηκε στο τέλος της δεκαετίας του ενενήντα, με την ανάπτυξη και την ευρεία διαθεσιμότητα μη χλωροαργυλικών ιοντικών υγρών.

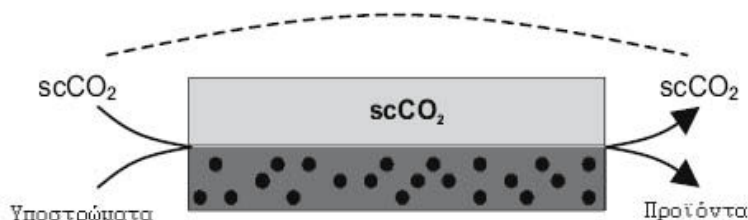
4.2.4 ΔΙΦΑΣΙΚΗ ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΜΕ ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΑ ΡΕΥΣΤΑ

Την τελευταία δεκαετία αρκετά σημαντική ανάπτυξη παρουσιάζει και η διφασική κατάλυση με χρήση υπερκρίσιμων ρευστών. Τα υπερκρίσιμα ρευστά (Supercritical Fluids - SCFs) είναι ουσίες που έχουν ταυτόχρονα θερμανθεί και συμπιεστεί άνω της κρίσιμης θερμοκρασίας τους (T_c) και άνω της κρίσιμης πίεσής τους (P_c) αντίστοιχα^[116]. Στις συγκεκριμένες θερμοκρασίες (άνω της T_c), η ισόθερμη συμπίεση οδηγεί σε μια συνεχής αύξηση της πυκνότητας του ρευστού, και όχι σε συμπύκνωση που μπορεί να καταλήξει στο σχηματισμό υγρού. Το σχηματικό διάγραμμα φάσεων στο Σχήμα 4.6 καταδεικνύει αυτήν την συμπεριφορά για το διοξείδιο του άνθρακα ως πρότυπη ένωση των SCFs, γνωστό ως $scCO_2$. Το $scCO_2$ βρίσκει ευρεία εφαρμογή στα υπερκρίσιμα ρευστά, λόγω των ήπιων κρίσιμων ιδιοτήτων του ($T_c = 31,1\text{ }^\circ\text{C}$, $P_c = 73,8\text{ bar}$, $d_c = 0.437\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$), της μη τοξικότητας του, της μη αναφλεξιμότητας του, της σχετικά χαμηλής του τιμής, της μη κατηγοριοποίησης του ως χημικό VOC, του GRAS χαρακτήρα των εφαρμογών του αλλά και της δυνατότητας ασφαλούς αποθήκευσης του σε εργαστηριακούς και βιομηχανικούς χώρους. Τα υπερκρίσιμα ρευστά γεμίζουν ολόκληρο το διαθέσιμο χώρο που τους παραχωρείται, όπως τα αέρια, αλλά συγχρόνως ενεργούν ως διαλύτες για τα υγρά ή τα στερεά. Επίσης, οι διαλυτικές τους ιδιότητες ρυθμίζονται κατάλληλα, μεταβάλλοντας την πυκνότητα του ρευστού· το οποίο επιτυγχάνεται με σχετικά μικρές αλλαγές είτε στη θερμοκρασία είτε στην πίεση. Το παραπάνω γεγονός προσφέρει νέες δυνατότητες προσέγγισης σχετικά με τη σταθεροποίηση των οργανομεταλλικών καταλυτών και ανοίγει ένα νέο κύκλο συστηματικών ερευνητικών

συζητήσεων των μεθόδων αυτών^[117,118]. Αξίζει να τονιστεί ότι έχουν πραγματοποιηθεί αρκετά αξιόλογες πειραματικές δοκιμές^[110] σε διφασικά καταλυτικά συστήματα scCO_2 /υγρού (Σχήμα 4.7) με χρήση νερού στην υγρή φάση (όπου η διαλυτότητα του νερού στο CO_2 είναι λιγότερο από 1% υπό κανονικές συνθήκες^[119] και το pH είναι περίπου 3 παρουσία του συμπιεσμένου CO_2 ^[120]).



Σχήμα 4.6: Σχηματικό διάγραμμα φάσεων του CO_2 ^[110]

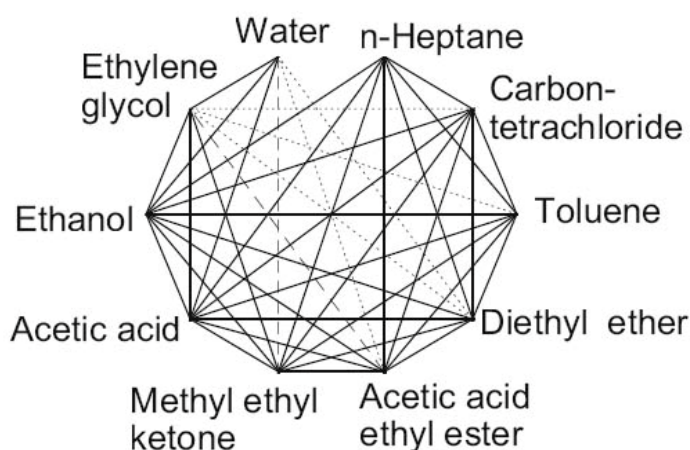


Σχήμα 4.7: scCO_2 / Υγρή Κατάλυση^[110]

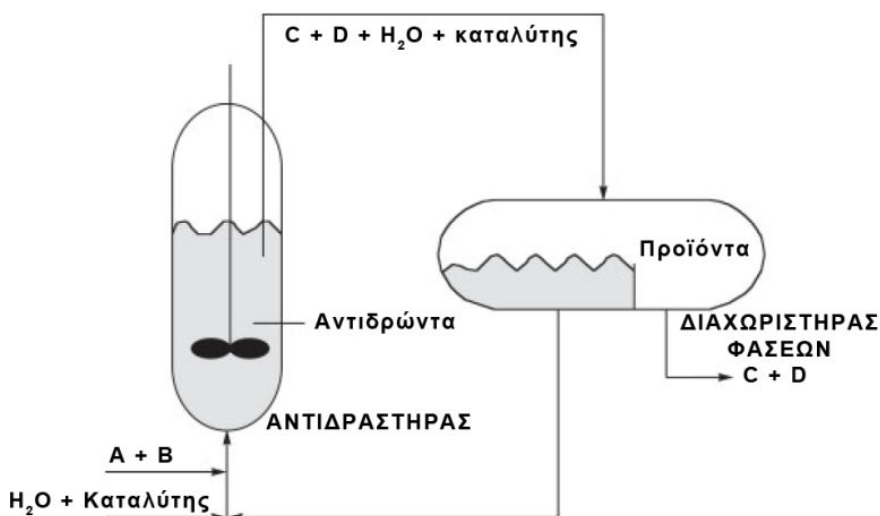
4.3 ΥΔΑΤΙΚΑ - ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΔΙΦΑΣΙΚΑ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

Μια περιβαλλοντολογικά ελκυστική προσέγγιση των παραπάνω οργανικών-οργανικών διφασικών καταλυτικών συστημάτων είναι η επιλογή του νερού ως διαλύτη του καταλύτη. Η επιλογή του νερού ως μια φάση του διφασικού συστήματος εισάγει μια νέα και πολύ αξιόλογη κατηγορία διφασικών καταλυτικών συστημάτων των υδατικών-οργανικών. Πρωτεργάτης της διφασικής οργανομεταλλικής κατάλυσης (ετερογενοποιημένη ομογενής κατάλυση) μπορεί να θεωρείται ο Manassen (1973)^[103] (Ενότητα 4.2), όμως η συγκεκριμένη παραλλαγή της, δηλαδή η υδατική διφασική κατάλυση, είχε επισημανθεί πρώτα από τον Joó et al. (1975)^[107], γεγονός που επιβεβαιώνεται με την αναφορά του Dror et al. (1977)^[105] στο επιτυχημένο

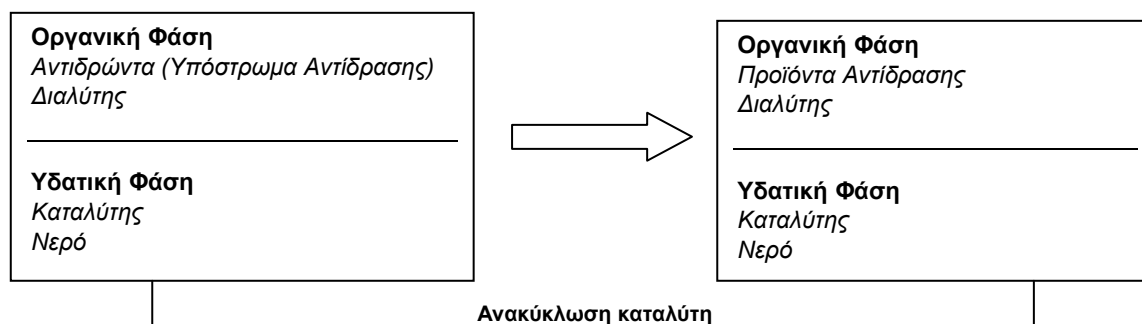
προγενέστερο έργο του Joó et al. (1975). Έτσι, η θεωρητική επιστημονική προσέγγιση της διφασικής κατάλυσης του Manassen προάγεται από τις εργασίες του Joó et al. στο Πανεπιστήμιο του Debrecen, κυρίως στο τομέα της διφασικής υδρογόνωσης^[107,121,122], και από τον Kuntz στην Rhône-Poulenc¹², κυρίως στον τομέα της διφασικής υδροφορμυλίωσης, της υδροκυάνωσης και του τελομερισμού^[123-127]. Ο βιομηχανικός χημικός Kuntz (1975) ξεκίνησε τις πρώτες πειραματικές εργασίες^[124,125], που αργότερα συνέχισε η Rhône-Poulenc. Ακολούθησαν αρκετές βιομηχανικές δοκιμές^[128] μέχρι το 1984, που παρουσιάζεται το πρώτο υδατικό-οργανικό διφασικό καταλυτικό σύστημα βιομηχανικής κλίμακας γνωστή ως διεργασία Ruhrchemie/Rhône-Poulenc (RCH/RP) από την ομώνυμη εταιρία (Ενότητα 5.2).



Σχήμα 4.8: Διάγραμμα αναμειξιμότητας (και χάσματος διαλυτότητας) του νερού και υγρών οργανικής φάσης. Διαλύτες που δεν συνδέονται μεταξύ τους με γραμμή είναι μη αναμείξιμοι, διαλύτες με απεριόριστη αναμειξιμότητα συνδέονται με συνεχής γραμμή, διαλύτες με περιορισμένη αναμειξιμότητα συνδέονται με διάστικτη γραμμή^[129,130]



Σχήμα 4.9: Διάγραμμα ροής διφασικής καταλυτικής αντίδρασης $A + B \rightarrow C + D$



Σχήμα 4.10: Υδατικό-Οργανικό διφασικό καταλυτικό σύστημα

Κατά τους Cornils et al. (2004)^[98], η υδατική οργανομεταλλική κατάλυση δεν αποτελεί απλή επανάληψη των παρατηρήσεων που σημειώνονται στους οργανικούς διαλύτες, αλλά ο υδατικός διαλύτης έχει ειδική επίδραση στο όλο σύστημα. Η εισαγωγή του νερού ως μια φάση των διφασικών καταλυτικών συστημάτων προσδίδει στο όλο σύστημα αρκετά πλεονεκτήματα. Ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της επιλογής του νερού είναι το φαινόμενο της μη αναμειξιμότητας (μη διαλυτότητας) του με μια ευρεία περιοχή οργανικών διαλυτών και κατ' επέκταση με τα οργανικά προϊόντα της καταλυτικής αντίδρασης. Η αναζήτηση λοιπόν, του απαιτούμενου «χάσματος διαλυτότητας» (solubility gap) είναι πολύ πιο εύκολη με το νερό παρά με οποιοδήποτε άλλο υγρό οργανικής φάσης (Σχήμα 4.8). Αυτό κυρίως οφείλεται στην υψηλή πολικότητα^[131], στην υψηλή παράμετρο διαλυτότητας του Hildebrand^[132,133] (συμβολίζεται με δ και εκφράζεται ως η μονάδα της διαλυτότητας των μη ηλεκτρολυτών στους οργανικούς διαλύτες προς τα προϊόντα της αντίδρασης) και στη διαφορετική πυκνότητα που παρουσιάζει το νερό συγκρινόμενο με τα οργανικά προϊόντα της καταλυτικής αντίδρασης^[131]. Ο καταλύτης του υδατικού-οργανικού διφασικού συστήματος δρα, αλλά και παραμένει στο νερό μετά το πέρας της αντίδρασης· αντιθέτως το υπόστρωμα, ο οργανικός διαλύτης καθώς και τα παραγόμενα προϊόντα της αντίδρασης, βρίσκονται στην οργανική φάση (Σχήμα 4.9, Σχήμα 4.10), λόγω της μικρότερης πολικότητας που εμφανίζουν σε σχέση με την υδατική καταλυτική φάση. Συνεπώς, το καταλυτικό σύστημα βρίσκεται σε ενεργή μορφή στην υδατική φάση και είναι έτοιμο να ξαναχρησιμοποιηθεί για τη μετατροπή νέου οργανικού υποστρώματος. Το επόμενο λοιπόν βασικό πλεονέκτημα, που προκύπτει από τις παραπάνω ιδιότητες του νερού, είναι η εύκολη ανάκτηση και ανακύκλωση του ομογενούς καταλύτη του διφασικού συστήματος με έναν απλό διαχωρισμό των δυο φάσεων. Άλλα επιπλέον θετικά στοιχεία στη χρήση του νερού στα διφασικά συστήματα αποτελούν το γεγονός ότι δεν αναφλέγεται, δεν καίγεται, είναι άοσμο και άχρωμο (βοηθώντας στην εύκολη

αναγνώριση επιμολύνσεων), έχει υψηλή διηλεκτρική σταθερά, υψηλή θερμική αγωγιμότητα, υψηλή ειδική θερμοχωρητικότητα, υψηλή ενθαλπία εξάτμισης, υψηλή διαλυτότητα για αρκετά αέρια, χαμηλό δείκτη διάθλασης, εμφανίζει υψηλή τάση προς σχηματισμό μικυλλίων και επιπλέον, έχει πλεονεκτική επίδραση στη χημική δραστηριότητα. Στα παραπάνω προτερήματα του νερού προστίθενται η εύκολη διαθεσιμότητα του (λόγω της αφθονίας του στη φύση), το χαμηλό του κόστος, η μη τοξικότητα του και η φιλικότητα του με το περιβάλλον. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα υδατικά διασυστατικά καταλυτικά συστήματα διέπονται από τις αρχές της πράσινης χημείας και χρησιμοποιούν βιώσιμες τεχνολογίες που μειώνουν τις εκπομπές επικίνδυνων τοξικών ουσιών στο περιβάλλον (Ενότητα 4.4).

4.4 ΠΡΑΣΙΝΗ ΧΗΜΕΙΑ

Με την εμφάνιση των ακραίων κλιματολογικών φαινομένων και αλλαγών ανά τον κόσμο, την τρύπα του όζοντος, το φαινόμενο του θερμοκηπίου και άλλων δυσμενών περιβαλλοντολογικών φαινομένων-μολύνσεων που ήρθαν στο φως της δημοσιότητας τις δεκαετίες 1960 και 1970 (όπως ο ευτροφισμός λιμνών και ποταμών) διχάστηκε η κοινή γνώμη περί των χημικών βιομηχανιών, οι οποίες αντιμετωπιζόντουσαν ως πρόξενοι κακού παρά καλού για την ανθρωπότητα και το περιβάλλον. Έτσι, το 1987 η Αντιπροσωπεία των Ηνωμένων Εθνών για το Περιβάλλον και την Ανάπτυξη (επίσημως γνωστή ως World Commission on Environment and Development (WCED) ή Brundtland Commission¹⁰) περιέγραψε για πρώτη φορά με σαφείς και έντονες γραμμές τον όρο της βιώσιμης ανάπτυξης ως: «...την ικανοποίηση των παρούσων αναγκών χωρίς την διακύβευση της ικανότητας των μελλοντικών γενιών να ικανοποιήσουν τις δικές τους ανάγκες.»^[134] Αργότερα, το 1990 στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής σκιαγραφείται ο όρος της πράσινης ή βιώσιμης χημείας^[99,134] από την Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (Environmental Protection Agency, EPA).

Ο όρος «Πράσινη Χημεία» (“Green Chemistry”) προτάθηκε και καθιερώθηκε από τον ελληνικής καταγωγής Paul Anastas (1962), ο οποίος θεωρείται ο πατέρας της Πράσινης

¹⁰ Η **Gro Harlem Brundtland** (1963) ιδρυτής και πρόεδρος της ομώνυμης Παγκόσμιας Αντιπροσωπείας για το Περιβάλλον και την Ανάπτυξη (WCED) και παράλληλα, διετέλεσε ως η πρώτη γυναίκα Πρωθυπουργός της Νορβηγίας για δυο συνεχόμενες περιόδους (1986-1989 και 1990-1996). Γνωστή για την έκδοση των Αναφορών Brundtland (Brundtland Reports) με τίτλο «Το Κοινό μας Μέλλον» (“Our Common Future”).

Χημείας. Η πράσινη χημεία είναι ο κλάδος της χημείας που ασχολείται με την πρόληψη των επιβλαβών φαινομένων για το περιβάλλον· και αποσκοπεί στην αποφυγή μολύνσεων, κάνοντας χρήση κατάλληλων διεργασιών που επιτυγχάνουν καλύτερη διαχείριση αέριων ρύπων και αποβλήτων^[135]. Κατ' επέκταση μια τεχνολογία καλείται βιώσιμη, όταν χρησιμοποιεί με αποτελεσματικό τρόπο τις πρώτες ύλες, χωρίς να κάνει χρήση τοξικών, επιβλαβών αντιδραστηρίων και διαλυτών, ενώ παράλληλα ελαχιστοποιεί το σχηματισμό ανεπιθύμητων παραπροϊόντων^[102]. Σύμφωνα όμως με τον Sheldon, ο καλύτερος διαλύτης είναι ο ανύπαρκτος διαλύτης, αλλά αν ο διαλύτης είναι αναπόφευκτος, τότε το νερό είναι ένας καλός υποψήφιος^[136]. Για αυτό και η κατάλυση σε υδατικό περιβάλλον διέπεται από τις αρχές της πράσινης χημείας^[134,137-140].

Οι δώδεκα (12) αρχές της πράσινης χημείας είναι επιγραμματικά οι παρακάτω^[137]:

- **Πρόληψη:** Θεωρείται προτιμότερη η πρόληψη του σχηματισμού αποβλήτων, από την κατεργασία ή τον καθαρισμό τους μετά τη δημιουργία τους.
- **Οικονομία ατόμων:** Οι μέθοδοι σύνθεσης των διαφόρων διεργασιών πρέπει να σχεδιάζονται με τέτοιο τρόπο, ώστε όλα τα άτομα των αντιδρώντων ή όσο το δυνατόν περισσότερα να συμμετέχουν στο τελικό προϊόν, μειώνοντας τα παραγόμενα απόβλητα.
- **Ασφάλεια χημικών συνθέσεων:** Σχεδιασμός κατάλληλων διεργασιών που να χρησιμοποιούν και να δημιουργούν ουσίες με ελάχιστη ή καθόλου τοξικότητα προς τον άνθρωπο και το περιβάλλον.
- **Σχεδιασμός ασφαλέστερων χημικών προϊόντων:** Τα χημικά προϊόντα οφείλουν να σχεδιάζονται με αποτελεσματικότητα, ώστε να αποφέρουν τα μέγιστα αποτελέσματα στη διεργασία που προορίζονται και παράλληλα ελαχιστοποιώντας την τοξικότητα τους.
- **Ασφαλέστεροι διαλύτες και βοηθητικά μέσα:** Η χρήση διαλυτών πρέπει να αποφεύγεται ή όπου χρησιμοποιούνται να είναι αβλαβείς και φιλικόι προς το περιβάλλον.
- **Βελτιστοποίηση της ενεργειακής αποτελεσματικότητας:** Μείωση της απαιτούμενης ενέργειας των διαφόρων χημικών διεργασιών και όπου καθίσταται εφικτό να πραγματοποιούνται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ατμοσφαιρική πίεση.

- **Χρήση ανανεώσιμων πρώτων υλών:** Οι πρώτες ύλες πρέπει να είναι ανανεώσιμες.
- **Μείωση ενδιάμεσων παραγώγων:** Μη απαραίτητα παράγωγα πρέπει να ελαχιστοποιηθούν ή να αποφεύγονται, επειδή τα στάδια παραγωγής τους απαιτούν επιπλέον αντιδραστήρια και δημιουργούν απόβλητα.
- **Κατάλυση:** Τα καταλυτικά αντιδραστήρια υπερέχουν των αντιδραστηρίων που επιβάλλει η στοιχειομετρία της αντίδρασης.
- **Σχεδιασμός αποικοδομήσιμων προϊόντων:** Τα προϊόντα των χημικών διεργασιών να είναι έτσι σχεδιασμένα, ώστε να αποικοδομούνται στο περιβάλλον προς μη τοξικά.
- **Ανάλυση πραγματικού χρόνου για πρόληψη ρύπανσης:** Ανάπτυξη μεθόδων ανάλυσης σε πραγματικό χρόνο, που θα επιτρέπουν τον έλεγχο των ρυπογόνων ουσιών των διαφόρων διεργασιών.
- **Ασφαλέστερη χημεία για την πρόληψη ατυχημάτων:** Οι χρησιμοποιούμενες αλλά και οι παραγόμενες ουσίες μιας χημικής διεργασίας πρέπει να επιλέγονται με τέτοιο τρόπο, ώστε να ελαχιστοποιείται η πιθανότητα χημικών ατυχημάτων, συμπεριλαμβανομένων των εκπομπών, εκρήξεων και ανάφλεξης.

Επομένως, η κατάλυση αποτελεί ένα θεμέλιο λίθο στην πράσινη χημεία, σχεδιάζοντας χημικά προϊόντα και διεργασίες που μειώνουν ή ελαχιστοποιούν τη χρήση και την παραγωγή επιβλαβών ουσιών. Επιπλέον, η κατάλυση συνεργεί στη χρήση χαμηλότερων ενεργειακών απαιτήσεων, αύξηση της εκλεκτικότητας των χημικών διεργασιών (λιγότερα παραπροϊόντα), μείωση της χρήσης των αντιδραστηρίων της κύριας διεργασίας και του διαχωρισμού, χρήση διαλυτών φιλικών προς το περιβάλλον^[99,102]. Ενώ παράλληλα, τα καταλυτικά συστήματα πετυχαίνουν έναν διπλό στόχο, αυτό της προστασίας του περιβάλλοντος και του οικονομικού κέρδους^[141,142].

Στον τομέα της πράσινης/βιώσιμης χημείας ο Sheldon κατέχει ιδιαίτερη και πρωτοπόρα θέση, έχοντας εισάγει αρκετούς δείκτες μέτρησης της αποτελεσματικότητας και του περιβαλλοντολογικού αντίκτυπου μιας χημικής ένωσης. Σπουδαιότεροι από αυτούς είναι:

- Η ατομική δραστηριότητα (atom efficiency), είναι το μοριακό βάρος του επιθυμητού προϊόντος προς το συνολικό μοριακό βάρος όλων των προϊόντων που παράγονται στη στοιχειομετρική αντίδραση^[99,136].
- Ο δείκτης μάζας S^{-1} (mass index S^{-1}), εκφράζεται ως ο λόγος όλων των πρώτων υλών (σε kg) προς το προϊόν (σε kg), για αυτό και αποτελεί έναν δείκτη που προσανατολίζεται στα ρεύματα τροφοδοσίας μιας χημικής διεργασίας^[102].
- Ο παράγοντας E, αποτελεί έναν πολυχρησιμοποιούμενο παράγοντα στο τομέα της πράσινης χημείας και εκφράζεται ως ο λόγος της μάζας των ανεπιθύμητων παραπροϊόντων προς τη μάζα του επιθυμητού προϊόντος^[136].
- Το περιβαλλοντολογικό πηλίκο EQ, δηλ. τον παράγοντα E πολλαπλασιασμένο με το πηλίκο εχθρότητας Q (unfriendliness quotient).
- Το πηλίκο εχθρότητας Q, είναι μια τιμή που υποδηλώνει πόσο περιβαλλοντολογικά ανεπιθύμητο είναι ένα παραπροϊόν ($Q=0$ για το νερό, 1 για το NaCl και 100-1000 για τοξικές ενώσεις).

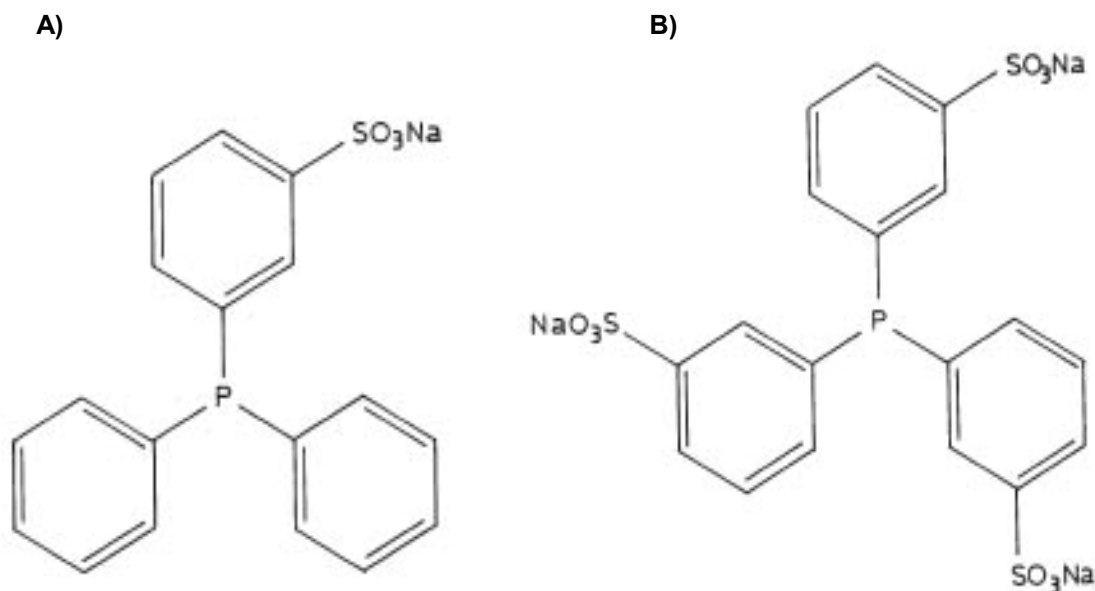
Τις τελευταίες δυο δεκαετίες ο άνθρωπος αρχίζει να δίνει περισσότερη σημασία στο περιβάλλον και σιγά-σιγά να συνειδητοποιεί την άμεση εξάρτηση του από αυτό. Βέβαια θα περάσει αρκετός καιρός μέχρις ότου ο άνθρωπος να αποδώσει στο περιβάλλον την πρέπουσα και αρμόζουσα σημασία, μέριμνα και φροντίδα, ωστόσο, τουλάχιστον στον τομέα της χημείας ξεκίνησαν κάποια σοβαρά βήματα.

4.5 ΥΔΑΤΟΔΙΑΛΥΤΟΙ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ

Παρά τα σημαντικά πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν τα υδατικά-οργανικά διφασικά συστήματα και τη σημαντική συμβολή τους στον τομέα της πράσινης χημείας, το επίπεδο της εμπορικής εκμετάλλευσης τους θεωρείται ακόμα σχετικά χαμηλό^[143]. Το γεγονός αυτό οφείλεται κατά ένα μέρος στην έλλειψη κατάλληλων υδατοδιαλυτών καταλυτών. Η κύρια μέριμνα κατά το σχεδιασμό ενός υδατοδιαλυτού συμπλόκου είναι πως να μετατραπεί σε υδρόφιλο ένα τυπικό υδρόφοβο οργανομεταλλικό σύμπλοκο. Για να υλοποιηθεί ο παραπάνω στόχος χρησιμοποιούνται κατάλληλοι υποκαταστάτες που τοποθετούνται γύρω από το μεταλλικό κέντρο (ή κέντρα^[144-149]) του καταλύτη. Πιο συγκεκριμένα, η επιθυμητή υδατοδιαλυτότητα του συμπλόκου επιτυγχάνεται με τη σωστή επιλογή και προσθήκη πολικών ομάδων στους εν λόγω υποκαταστάτες. Επιπλέον, σημαντικό ρόλο στη σωστή επιλογή του υποκαταστάτη παίζει: η ηλεκτρονική παράμετρος του^[150] (όσο μεγαλύτερη τόσο δραστηρότερος ο υποκαταστάτης), η γωνία κώνου του^[151] (όσο μεγαλύτερο όγκο έχουν τα μόρια των

ομάδων του υποκαταστάτη, τόσο αυξάνει η στερεοχημική παρεμπόδιση τους, άρα αυξάνει η γωνία κώνου με άμεσο επακόλουθο την αύξηση της εκλεκτικότητας των υποκαταστατών, π.χ. Ph_3P (145°), TPPMS (151°), TPPTS (166°)^[98], η ανθεκτικότητα του, αλλά και η ηλεκτρονιακή πυκνότητα του προς σύμπλεξη μεταλλικού κέντρου (π-οπισθοσύνδεση), καθώς και η συνολική διαλυτότητα του καταλυτικού ενεργού συμπλόκου.

Μια κατηγορία υποκαταστατών, ευρέως διαδεδομένων στη μονοφασική ομογενή κατάλυση, είναι οι φωσφίνες και οι διφωσφίνες. Για αυτό και η σύνθεση υδατοδιαλυτών παράγωγων φωσφινών αποτελεί επιθυμητό στόχο της υδατικής διφασικής κατάλυσης. Η υδρόφιλη μετατροπή των φωσφινών πετυχαίνεται με την εισαγωγή πολικών ομάδων στα μόρια τους. Από τις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες ομάδες είναι η σουλφονική ομάδα ($-\text{SO}_3^-$) ομάδα που έχει τη δυνατότητα να προσκολληθεί σε φαινυλοδακτύλιους.

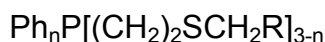


Σχήμα 4.11: Δυο ευρέως γνωστές υδατοδιαλυτές φωσφίνες: A) μέτα νατρίου άλας της μονοσουλφονικής τριφαινυλοφωσφίνης (TPPMS) και B) μέτα νατρίου άλας της τρισουλφονικής τριφαινυλοφωσφίνης (TPPTS)

Η πρώτη από τις σουλφονικές φωσφίνες, η μονοσουλφονική τριφαινυλοφωσφίνη (TPPMS, Σχήμα 4.11A), παρουσιάστηκε στις αρχές του 1958 και παράχθηκε με σουλφούρωση της τριφαινυλοφωσφίνης σε θειικό οξύ^[152]. Το 1974, η τροποποίηση της σύνθεσης του TPPMS οδήγησε στην παραγωγή της τρισουλφονικής τριφαινυλοφωσφίνης (TPPTS, Σχήμα 4.11B)^[127]. Το TPPTS (μέτα νατρίου άλας της τρισουλφονικής τριφαινυλοφωσφίνης) αποτελεί τον πιο ευρέως διαδεδομένο

υδατοδιαλυτό υποκαταστάτη^[125], όχι μόνο λόγω του χαμηλού κόστους του, αλλά και των ευνοϊκών ιδιοτήτων που παρουσιάζει. Σπουδαιότερες από αυτές είναι:

- Η ικανοποιητική σταθερότητα στη θερμοκρασία και στο οξυγόνο του ατμοσφαιρικού αέρα, για αυτό και οι άλκυλο φωσφίνες τροποποιημένες με υδατοδιαλυτές ομάδες παρουσιάζουν μεγαλύτερη ευαισθησία από τις αρωματικές φωσφίνες τροποποιημένες με TPPTS.
- Η διαλυτότητα του TPPTS στο νερό είναι αρκετά υψηλή και ανέρχεται στα περίπου $1200 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ στους 20°C ^[153], όταν το TPPMS παρουσιάζει διαλυτότητα της τάξεως των $80 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ στους 20°C (για αυτό και παρουσιάζει έντονα επιφανειοδραστικά στοιχεία^[154]) και μια από τις πιο υδατοδιαλυτές φωσφίνες έχει διαλυτότητα $2500 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ στους 20°C (Σχήμα 4.12). Επομένως, στη σύγκριση του TPPTS με το TPPMS διαφαίνεται ο σημαντικός ρόλος που παίζει ο βαθμός σουλφούρωσης στην υδατοδιαλυτότητα.

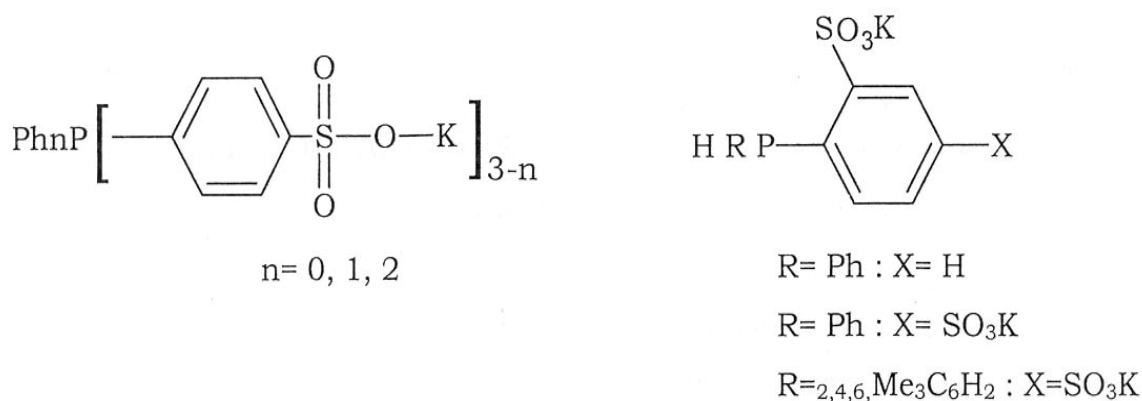


$$n=0,1,2$$

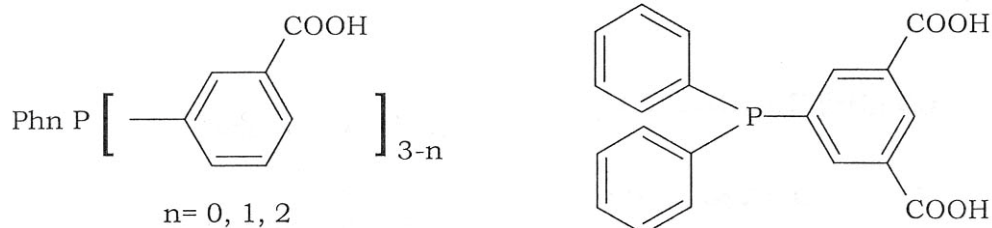
R: $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$, $-(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{Na}$, $-\text{CH}_2\text{NH}_2$, $-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{Et}$

Σχήμα 4.12: Μια από τις πιο υδατοδιαλυτές φωσφίνες (με διαλυτότητα $2500 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$)

Εκτός όμως από τις σουλφονικές (ή σουλφουρωμένες) φωσφίνες (Σχήμα 4.13) υπάρχουν και άλλοι διαδεδομένοι τύποι υποκαταστατών, όπως οι καρβοξυλιωμένες φωσφίνες (Σχήμα 4.14), οι τροποποιημένες φωσφίνες με αίθερο, ύδροξυ (Σχήμα 4.15), άμινο και αμμώνιο ομάδες (Σχήμα 4.16).



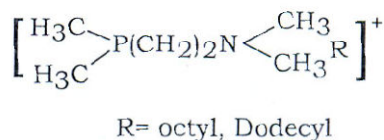
Σχήμα 4.13: Υδατοδιαλυτές σουλφουρωμένες φωσφίνες



Σχήμα 4.14: Υδατοδιαλυτές καρβοξυλιωμένες φωσφίνες



Σχήμα 4.15: Υδατοδιαλυτές φωσφίνες με αίθερο και ύδροξυ ομάδες



Σχήμα 4.16: Υδατοδιαλυτές φωσφίνες με άμινο και αμμώνιο ομάδες

4.6 ΕΠΙΦΑΝΕΙΟΔΡΑΣΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ

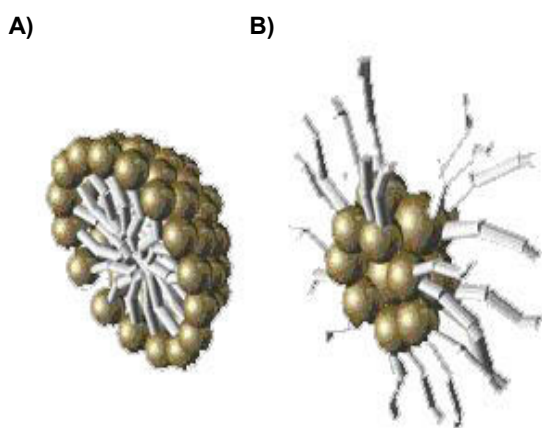
Με τη χρήση των παραπάνω υποκαταστατών δίνεται λύση στο πρόβλημα της μετατροπής ενός τυπικού υδρόφοβου οργανομεταλλικού συμπλόκου σε υδρόφιλο και προσφέρεται στον καταλύτη η δυνατότητα να δράσει σε υδατικό περιβάλλον. Όμως, μια επιπλέον δυσκολία που συνήθως εμφανίζεται στα υδατικά-οργανικά διφασικά καταλυτικά συστήματα είναι τα προβλήματα μεταφοράς μάζας που εμφανίζονται ανάμεσα στην πολική υδατική φάση και στην άπολη οργανική φάση. Συνήθως, η προσθήκη οργανικού διαλύτη προκαλεί αραίωση της οργανικής φάσης και βοηθάει το υπόστρωμα της αντίδρασης να έρθει ευκολότερα σε επαφή με το καταλυτικό σύστημα, που βρίσκεται στην υδατική φάση. Σε περιπτώσεις όμως οργανικού υποστρώματος με μεγάλες ανθρακικές αλυσίδες (π.χ. τετραδεκάνιο), η διαφορά πολικότητας της οργανικής φάσης με την υδατική φάση αυξάνεται σημαντικά, δημιουργώντας εντονότερα προβλήματα μεταφοράς μάζας και τελικά μειώνοντας την απόδοση της συνολικής αντίδρασης^[155]. Σε τέτοιες περιπτώσεις η χρήση επιφανειοδραστικών ουσιών (surfactants – **surface active agents**) συμβάλει σημαντικά στην καταπολέμηση των

προβλημάτων μεταφοράς μάζας, αλλά όμως δημιουργεί σημαντικά προβλήματα στο διαχωρισμό των φάσεων. Το πρόβλημα του διαχωρισμού των δυο φάσεων μπορεί στα εργαστηριακής κλίμακας πειράματα να είναι ανεκτό, όμως στη βιομηχανία αποτελεί σημαντικό πρόβλημα^[97].

Οι επιφανειοδραστικές ουσίες αποτελούνται από δύο τμήματα: ένα υδρόφοβο άκρο (συνήθως υδρογονανθρακικές αλυσίδες μεγάλου μήκους), γνωστό ως ουρά, που απωθεί το νερό και συνδέεται με την οργανική φάση, και ένα υδρόφιλο άκρο (ιοντικό ή πολικό) που προσελκύει γύρω του μόρια νερού, γνωστό ως κεφαλή. Η κατηγοριοποίηση των επιφανειοδραστικών ουσιών γίνεται με βάση το φορτίο της πολικής κεφαλής τους και χωρίζονται σε: κατιοντικές (θετικά φορτισμένες π.χ. το δωδέκυλο τριμέθυλο αμμώνιο χλωρίδιο ή DTAC), ανιοντικές (αρνητικά φορτισμένες π.χ. το δωδέκυλο σουλφονικό νάτριο ή SDS), επαμφοτερίζουσες (π.χ. δωδεκυλο-διμεθυλο-αμμινο-οξείδιο) και μη ιοντικές (άπολες π.χ. Brij30).

4.7 ΜΙΚΥΛΛΙΑ

Ο τρόπος με τον οποίο οι επιφανειοδραστικές ουσίες συμβάλουν σημαντικά στην καταπολέμηση των προβλημάτων μεταφοράς μάζας είναι ο σχηματισμός μικυλλίων. Τα μικύλλια, στην ουσία είναι συσσωματώματα επιφανειοδραστικών ουσιών. Διακρίνονται δυο τύποι μικυλλίων τα «κανονικά» (Σχήμα 4.17A) και τα αντίστροφα μικύλλια (Σχήμα 4.17B). Ο σχηματισμός όμως μικυλλίων άπτεται διαφόρων παραγόντων (CMC, θερμοκρασία στο σημείο Kraft, HLB) και παρουσιάζει διάφορες απεικονίσεις.



Σχήμα 4.17: Τρισδιάστατη μοριακή δομή: A) κανονικού μικυλλίου και B) αντίστροφου μικυλλίου

Τα κανονικά μικύλλια δημιουργούνται σε ένα υδατικό-οργανικό διφασικό καταλυτικό σύστημα, όταν η ποσότητα της υδατικής φάσης είναι μεγαλύτερη από την ποσότητα της οργανικής φάσης. Αυτό που παρατηρείται είναι διάφορες αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στο

υδρόφοβο τμήμα της επιφανειοδραστικής ουσίας με τον πολικό διαλύτη, που κυρίως οφείλονται σε διαμοριακές δυνάμεις τύπου Van der Waals. Έτσι, τα μικύλλια που σχηματίζονται έχουν τις υδρόφοβες ουρές των επιφανειοδραστικών ουσιών με τέτοιο τρόπο που να πλησιάζουν η μια την άλλη και να δημιουργούν έναν άπολο πυρήνα, ενώ οι υδρόφιλες ομάδες παραμένουν στην επιφάνεια του μορίου και έρχονται σε επαφή με το υδατικό περιβάλλον. Το οργανικό υπόστρωμα της αντίδρασης εισχωρεί στον άπολο πυρήνα του μικυλλίου και αμέσως μετά, συμπλέκεται με το μεταλλικό κέντρο του καταλυτικού συστήματος και με τα αέρια αντιδραστήρια που τυχόν παίρνουν μέρος στην αντίδραση. Με τον τρόπο αυτό τα μικύλλια επιτυγχάνουν αύξηση της διαλυτότητας των συστατικών της αντίδρασης, καθώς και αύξηση της ενεργής διεπιφάνειας της πολικής με την άπολη φάση, λόγω του μικρού μεγέθους των μικυλλίων (10-100 nm).

Από την άλλη πλευρά, αντίστροφα μικύλλια σχηματίζονται σε ένα υδατικό-οργανικό διφασικό καταλυτικό σύστημα, όταν η ποσότητα της οργανικής φάσης είναι μεγαλύτερη από την ποσότητα της υδατικής φάσης. Στα αντίστροφα μικύλλια οι υδρόφιλες κεφαλές της επιφανειοδραστικής ουσίας συγκεντρώνονται στον πυρήνα του μικυλλίου και οι υδρόφοβες ουρές στην επιφάνεια του μικυλλίου. Αυτό έχει ως σύνηθες αποτέλεσμα, το μεταλλικό κέντρο του καταλύτη να είναι αρκετά απομακρυσμένο από το οργανικό υπόστρωμα της αντίδρασης.

Για να σχηματιστούν όμως μικύλλια αρκετοί παράγοντες παίζουν καθοριστικό ρόλο. Ένας από αυτούς είναι η κρίσιμη μικυλλιακή συγκέντρωση (CMC), η οποία θα πρέπει να είναι μικρότερη από τη συγκέντρωση της επιφανειοδραστικής ουσίας, για να επιτευχθεί ο σχηματισμός μικυλλίων^[156]. Η τιμή της CMC για γνωστές επιφανειοδραστικές κυμαίνεται μεταξύ 10⁻⁴ και 10⁻² mol/l. Επιπλέον, η θερμοκρασία στο σημείο Kraft είναι άλλος ένας σημαντικός παράγοντας και ορίζεται ως η θερμοκρασία στην οποία τα μόρια της επιφανειοδραστικής γίνονται περισσότερο διαλυτά και ευνοείται ο σχηματισμός μικυλλίων. Τελευταίος αλλά όχι λιγότερος σημαντικός παράγοντας, που επίσης επηρεάζει τη δημιουργία μικυλλίων, είναι η HLB, δηλαδή η ισορροπία μεταξύ υδρόφιλου και λιπόφιλου τμήματος της επιφανειοδραστικής ουσίας. Η συγκεκριμένη παράμετρος προσδιορίζεται από την αναλογία του μήκους της υδρογονανθρακικής αλυσίδας του άπολου τμήματος της επιφανειοδραστικής με την αντίστοιχη πολικότητα της ομάδας του πολικού της τμήματος. Οι τιμές της κυμαίνονται από 1-40, όπου οι χαμηλές τιμές αντιστοιχούν σε λιπόφιλες ομάδες (π.χ. ελαϊκό οξύ) και οι υψηλές σε υδρόφιλες (π.χ. το δωδέκυλοθειικό νάτριο).

Τα μικύλλια συνήθως απεικονίζονται στη βιβλιογραφία με σφαιρικό σχήμα, αλλά στην πραγματικότητα είθισται να συναντιόνται με διάφορους άλλους σχηματισμούς. Συνήθως, το σχήμα των μικυλλίων είναι ελλειψοειδές, δισκοειδές ή κυλινδρικό και σαφώς εξαρτάται από τη μοριακή γεωμετρία της επιφανειοδραστικής ουσίας και τις συνθήκες του περιβάλλοντος της αντίδρασης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΔΙΦΑΣΙΚΗ ΥΔΡΟΦΟΡΜΥΛΙΩΣΗ

«Είναι άλλο πράγμα να εφευρίσκεις μια κατά βάση σωστή διεργασία και άλλο να την εισάγεις στη βιομηχανία.»

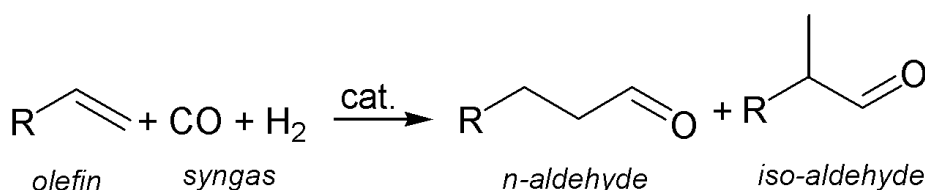
“Denn [eines] ist es, ein prinzipiell richtiges Verfahren zu erfinden, ein anderes, es in die Industrie einzuführen.”

H. Ost (1907)^[157]

Αδιαμφισβήτητα, το έτος 1938 ο Otto Roelen, εφευρέτης της αντίδρασης της υδροφορμυλίωσης, δεν μπορούσε να φανταστεί ότι η παγκόσμια δυναμικότητα παραγωγής των προϊόντων της αντίδρασής του θα ανερχόταν στους περίπου 9,2 εκατομμύρια tpa. Αμέσως μετά την ανακάλυψη του Roelen, το βιομηχανικό ενδιαφέρον για την ανάπτυξη αποδοτικών διεργασιών υδροφορμυλίωσης κορυφώθηκε, ώσπου το 1984, η βιομηχανική διεργασία υδροφορμυλίωσης του προπυλενίου σε βουτυραλδεΐδη σε διφασικό σύστημα, γνωστή ως Ruhrchemie/ Rhône-Poulenc (RCH/RP), αποτέλεσε την πρώτη επιτυχημένη βιομηχανική εφαρμογή της διφασικής υδατικής κατάλυσης. Από το 1984 μέχρι και σήμερα, η βιομηχανική χρήση της RCH/RP υδροφορμυλίωσης αποδεικνύει ότι ακόμα και μεγάλης κλίμακας βιομηχανικές διεργασίες μπορούν να βασιστούν στην υδατική διφασική οργανομεταλλική κατάλυση. Στις μέρες μας λοιπόν, η RCH/RP διεργασία αποτελεί πρότυπο για την ανάπτυξη ενός ευρύτατου φάσματος διφασικών καταλυτικών αντιδράσεων. Στο παρόν κεφάλαιο δίνεται ιδιαίτερη μνεία στην υδατική διφασική υδροφορμυλίωση ολεφινών με σύμπλοκα Rh/TPPTS, τόσο στο μηχανισμό της αντίδρασης όσο και στην απενεργοποίηση του καταλύτη της αντίδρασης, λόγω εφαρμογής της αντίδρασης στο πειραματικό μέρος της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

5.1 ΓΕΝΙΚΑ

Το 1938, ο Otto Roelen¹¹ ανακαλύπτει την αντίδραση της υδροφορμυλίωσης (ή οξο-σύνθεσης ή σύνθεση Roelen) στα εργαστήρια της Ruhrchemie AG¹² στο Oberhausen της Γερμανίας. Ο Roelen ερευνώντας το μηχανισμό της διεργασίας Fischer-Tropsch, που είχε ήδη τεθεί σε εμπορική ανάπτυξη από το 1934^[158], και στην προσπάθεια του να αυξήσει το ποσοστό των υδρογονανθράκων υψηλού μοριακού βάρους πετυχαίνει με αέριο σύνθεσης και υπεράνω ετερογενών καταλυτικών συστημάτων κοβαλτίου τη μετατροπή ολεφινών προς γραμμικές και διακλαδισμένες αλδεΐδες^[160]. Η καταλυτική αυτή αντίδραση ονομάστηκε υδροφορμυλίωση, λόγω της προσθήκης ενός υδρογόνου και μιας φορμυλομάδας στο διπλό δεσμό της ολεφίνης (Σχήμα 5.1). Αργότερα ο Roelen, αλλά και άλλοι επιστήμονες^[161,162] διαπίστωσαν ότι η φύση της αντίδρασης είναι ομογενής και χρησιμοποιεί οργανομεταλλικά σύμπλοκα ως καταλύτες, γεγονός που λάμβανε χώρα για πρώτη φορά στο τομέα της κατάλυσης. Το πόσο σημαντικά, αλλά και χρήσιμα είναι τα προϊόντα της υδροφορμυλίωσης μπορεί επίσης να γίνει αντιληπτό από τον υπολογισμό της παγκόσμιας δυναμικότητας παραγωγής των προϊόντων της, που ανέρχεται στους περίπου 9,2 εκατομμύρια tpa^[163].



Σχήμα 5.1: Η καταλυτική αντίδραση της υδροφορμυλίωσης

¹¹ **Otto Roelen** (1897-1993) Γερμανός χημικός και εφευρέτης της αντίδρασης της υδροφορμυλίωσης. Από το 1922, ο Roelen εργαζόταν με τους **Franz Fischer** (1877-1947) και **Hans Tropsch** (1889-1935) στο Kaiser Wilhelm Institute πάνω στην έρευνα του άνθρακα. Κατά τη διάρκεια του Β' Παγκοσμίου Πολέμου, ο Roelen διετέλεσε προϊστάμενος του Χημείου της Ruhrchemie AG. Μετά το πέρας του πολέμου, ο Roelen φανέρωσε με κάθε λεπτομέρεια όλα τα μυστικά της οξο-σύνθεσης στους Βρετανούς ανακριτές.

¹² Το 1953, η εταιρία **Ruhrchemie AG** εξαγοράζεται από την **Hoechst AG**^[158]. Το 1987, η γερμανική εταιρία Hoechst AG αποκτά την εταιρία **Celanese Corporation**, βρετανικών και αμερικανικών συμφερόντων, έναντι 2,85 δισεκατομμυρίων δολαρίων και ιδρύεται η **Hoechst Celanese** στις ΗΠΑ. Το 1999, η τελευταία συγχωνεύεται με τη γαλλική εταιρία **Rhône-Poulenc** και ιδρύεται η **Aventis**· ενώ το ίδιο έτος, η Celanese Corporation αποσχίζεται και κρατάει ένα πολύ μεγάλο μέρος των βιομηχανιών μέχρι και σήμερα^[159].

Αμέσως μετά την ανακάλυψη του Roelen, κορυφώθηκε το βιομηχανικό ενδιαφέρον για την ανάπτυξη αποδοτικών διεργασιών υδροφορμυλίωσης. Η πρώτη βιομηχανική καταλυτική διεργασία βασίστηκε στη κλασική μέθοδο της Ruhrchemie AG και χρησιμοποιούσε καταλύτη $\text{HCo}(\text{CO})_4$ σε συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών (110-180 °C) και πιέσεων (200-350 bar) με λόγο $n/\text{iso}^{13}=80/20$. Τη δεκαετία του 1960, η Shell ανέπτυξε μια νέα διεργασία υδροφορμυλίωσης με καταλύτη κοβάλτιο τροποποιημένο με αλκυλοφωσφίνες (PR_3), τον $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{PR}_3$, που σε συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών (160-200 °C), αλλά ηπιότερων πιέσεων (50-100 bar) και με λόγο $n/\text{iso}=88/12$ πετυχαίνει τον απευθείας σχηματισμό αλκοολών, αλλά με περίπου 10-15% υδρογόνωση των ολεφινών προς παραφίνες^[164]. Το 1976, γίνεται μια στροφή της βιομηχανίας στη χρήση καταλυτών ροδίου, με απaráμιλλο πλεονέκτημα τη δραστικότητά τους, αλλά και σημαντικό μειονέκτημα το κόστος τους, συγκρινόμενοι με τους καταλύτες κοβαλτίου. Έτσι, το 1976 ο Pino et al. (1977)^[165] και ο Pruett (1979)^[166] ανέπτυξαν τη βιομηχανική υδροφορμυλίωση σε χαμηλή πίεση, γνωστή ως LPO (Low Pressure Oxo, από την εταιρία BP), με καταλυτικό σύμπλοκο το $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ ^[167] σε θερμοκρασίες 85-120 °C, σε πολύ χαμηλές πιέσεις 15-20 bar και με λόγο $n/\text{iso}=92/8$. Εντούτοις, από τις σημαντικότερες βιομηχανικής κλίμακας διεργασίες υδροφορμυλίωσης θεωρείται η Ruhrchemie/ Rhône-Poulenc¹² (RCH/RP).

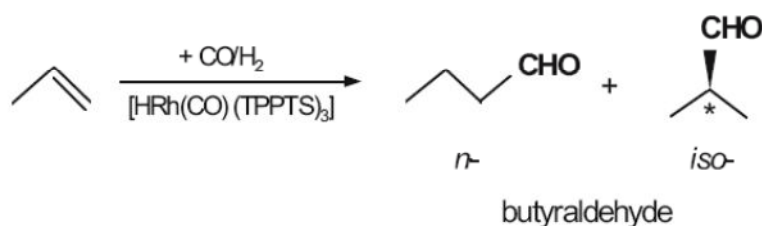
5.2 Η ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΥΔΡΟΦΟΡΜΥΛΙΩΣΗΣ ΤΗΣ RUHRCHEMIE/ RHONE-POULENC (RCH/RP)

Το 1984, η βιομηχανική διεργασία υδροφορμυλίωσης του προπυλενίου σε βουτυραλδεΐδη σε διφασικό σύστημα, γνωστή ως Ruhrchemie/Rhône-Poulenc (RCH/RP), αποτέλεσε την πρώτη επιτυχημένη βιομηχανική εφαρμογή της διφασικής υδατικής κατάλυσης (Ενότητα 4.3), με δυναμικότητα παραγωγής 100.000 tpa μόνο από το εργοστάσιο του Oberhausen της Γερμανίας^[127]. Σήμερα, λειτουργούν τρεις μονάδες υδροφορμυλίωσης στο Oberhausen με συνολική δυναμικότητα παραγωγής άνω των

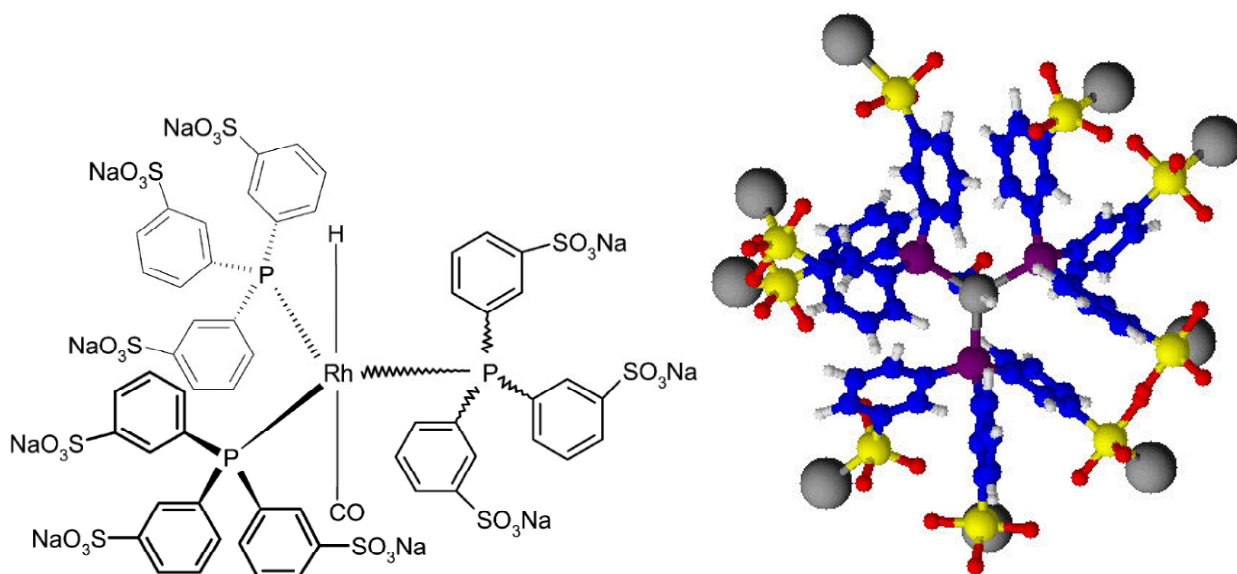
¹³ Ο λόγος n/iso ή I/b ^[97] στην καταλυτική αντίδραση της υδροφορμυλίωσης έχει μεγάλη σπουδαιότητα και αντιπροσωπεύει το γραμμικό προϊόν (n) προς το σύνολο των διακλαδισμένων ισομερών (iso). Στην περίπτωση όμως που το υπόστρωμα της αντίδρασης είναι το ολεφινικό περιεχόμενο μιας νάφθας (όπως εξετάζεται στο Πειραματικό Μέρος), τότε τόσο τα γραμμικά όσο και τα διακλαδισμένα προϊόντα έχουν πολύ μεγάλη πρακτική σημασία.

500.000 tpa, ενώ η παγκόσμια δυναμικότητα είναι μεγαλύτερη από 6,6 εκατομμύρια tpa (μόνο από διεργασίες βασιζόμενες σε καταλύτες ροδίου)^[168,169].

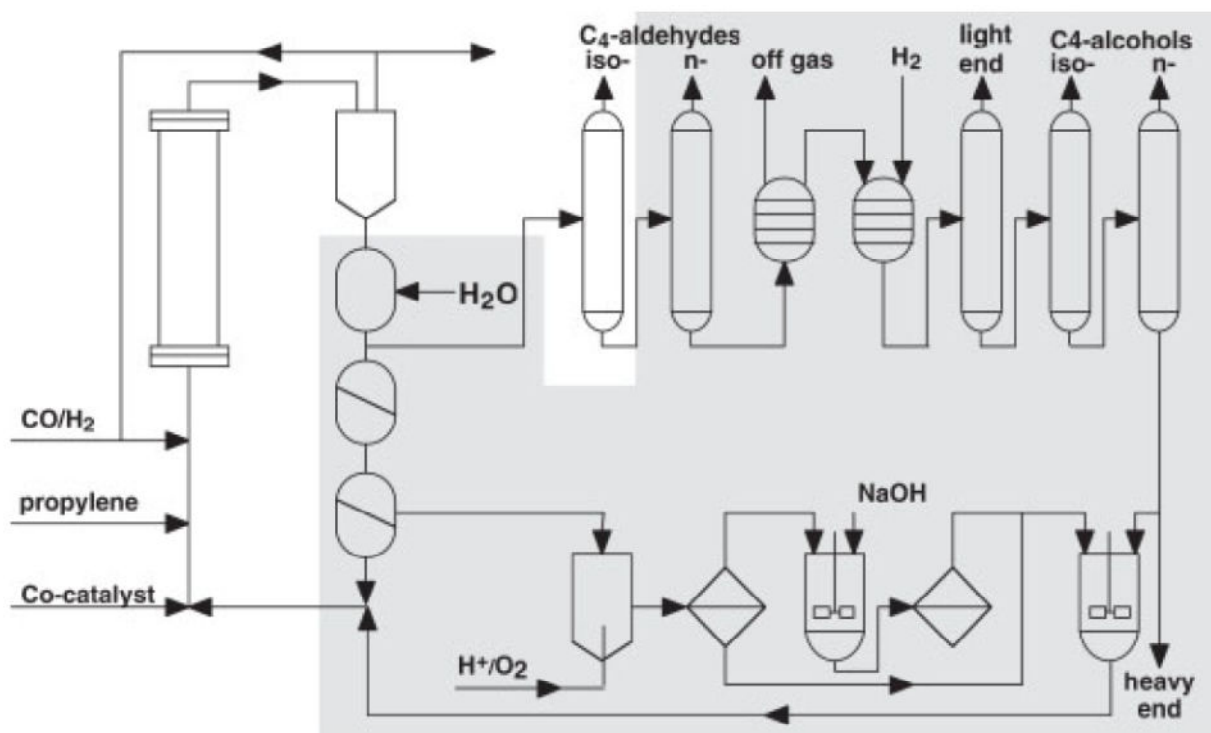
Συγκεκριμένα, η διεργασία Ruhrchemie/Rhône-Poulenc (Σχήμα 5.2) πετυχαίνει τη βιομηχανική υδροφορμυλίωση (ή Οξο-σύνθεση) του προπυλενίου σε ένα υδατικό-οργανικό διφασικό σύστημα καταλυόμενη (ο καταλύτης παράγεται *in situ*) από το υδατοδιαλυτό σύμπλοκο $\text{RhH}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-m-SO}_3\text{Na})_3]_3$ (Σχήμα 5.3) στους 120 °C, 50 bar πίεση, με μεγάλη περίσσεια του υποκαταστάτη $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-m-SO}_3\text{Na})_3$ ως προς το Rh (μοριακός λόγος $\text{P}^{\text{III}}/\text{Rh}=50\text{-}80$) δίνοντας βουτυρικές αλδεΐδες με λόγο $n/\text{iso}=95/5$ ^[97,98] και 99% μετατροπή του υποστρώματος^[143]. Η ειδοποιός διαφορά του καταλυτικού συστήματος της διφασικής υδροφορμυλίωσης RCH/RP από την πρόδρομή της διεργασία LPO είναι η χρήση του υδατοδιαλυτού υποκαταστάτη TPPTS ($\text{TPPTS}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-m-SO}_3\text{Na})_3$) (Ενότητα 4.5), που καθιστά εφικτή την πραγματοποίηση της αντίδρασης σε ένα διφασικό σύστημα με τα προϊόντα της να σχηματίζουν μια αδιάλυτη οργανική φάση, απαλλαγμένη από το καταλυτικό σύστημα^[170,171]. Η δυναμικότητα παραγωγής της διεργασίας RCH/RP σε βουτυρικές αλδεΐδες ανέρχεται στους 800.000 tpa^[98,110] και θεωρείται η πλέον συμφέρουσα.



Σχήμα 5.2: Υδροφορμυλίωση προπυλενίου σύμφωνα με τη διεργασία RCH/RP



Σχήμα 5.3: Τρισδιάστατη δομή υδατοδιαλυτού συμπλόκου $\text{RhH}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-m-SO}_3\text{Na})_3]_3$

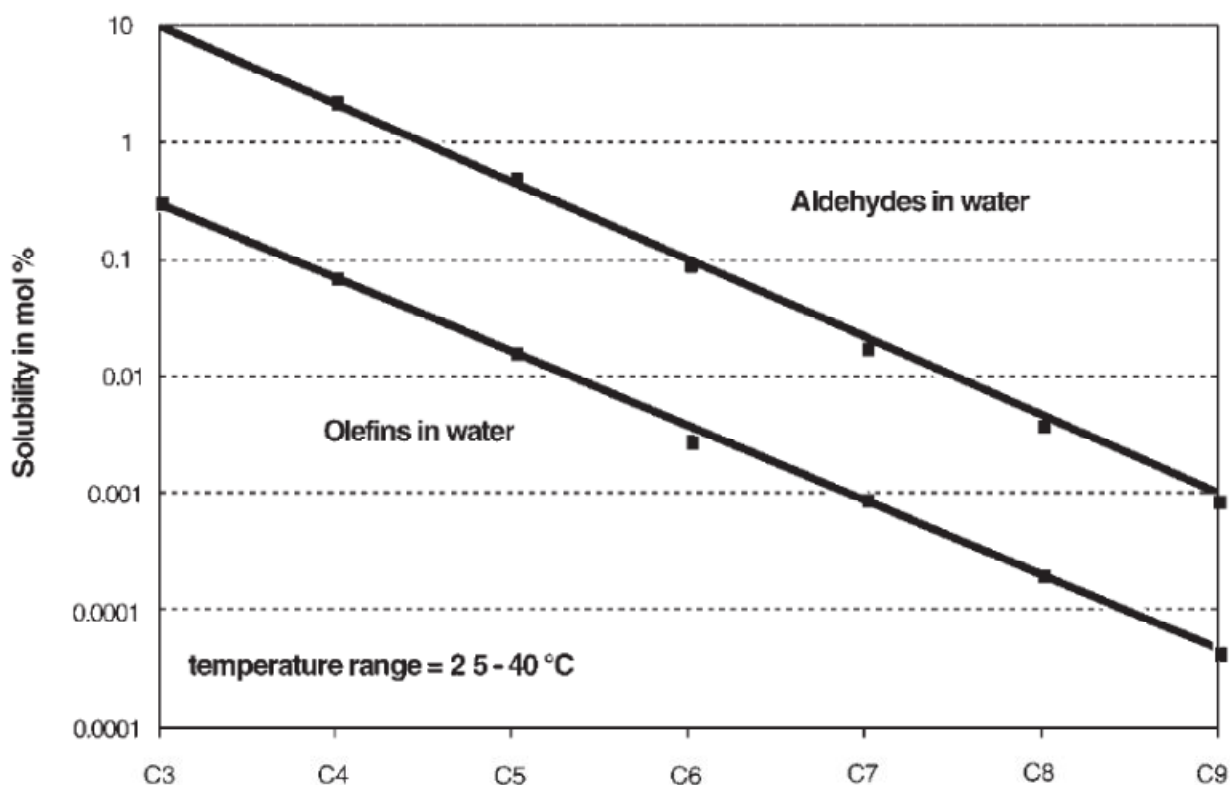


Σχήμα 5.4: Διάγραμμα ροής κλασσικής διεργασίας υδροφορμύλιωσης (Ruhrchemie), ενώ τα τμήματα που δεν είναι σκιαγραφημένα αποτελούν το διάγραμμα ροής της Ruhrchemie/Rhône-Poulenc^[172]

Στην αρχή, οι θεμελιώδεις δημοσιεύσεις τόσο του Joó^[106,107,121,122] όσο και του Kuntz^[124-126] στην υδατική διφασική κατάλυση βρήκαν πολύ μικρή απήχηση από την ακαδημαϊκή κοινότητα και το επιστημονικό τους ενδιαφέρον υποτιμήθηκε· μέχρις ότου η Ruhrchemie/Rhône-Poulenc κατάφερε να αναπτύξει τη διεργασία υδατικής διφασικής καταλυτικής υδροφορμύλιωσης σε βιομηχανική κλίμακα^[173,174]. Όμως, ακόμη και τότε, οι πατέντες του χημικού Kuntz δεν έτυχαν άμεσης βιομηχανικής εκμετάλλευσης, αλλά χρειάστηκε να περάσει σχεδόν μια δεκαετία για να μπουν σε βιομηχανική εφαρμογή. Το αποτέλεσμα όμως θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως και επαναστατικό αν κάποιος μελετούσε και σύγκρινε το μηχανολογικό εξοπλισμό της εγκατάστασης της RCH/RP με την αντίστοιχη της κλασσικής διεργασίας Ruhrchemie. Στο Σχήμα 5.4, ο εξοπλισμός της διφασικής RCH/RP-διεργασίας αποτελείται μόλις από έναν αντιδραστήρα, ένα διαχωριστήρα φάσεων και μια αποστακτική στήλη, ενώ η μέχρι τότε κλασσική διεργασία υδροφορμύλιωσης συμπεριελάμβανε όλες τις συσκευές που περιέχονται στο Σχήμα 5.4. Συνεπώς, η μείωση του κόστους των κεφαλαιουχικών δαπανών από τη χρήση της διφασικής RCH/RP διεργασίας ανέρχεται στο 50% συγκρινόμενη με το αντίστοιχο κόστος της διεργασίας Ruhrchemie^[98]. Αξίζει να σημειωθεί ότι στις μέρες μας η Celanese Corporation¹² μετά από πολυετή εμπειρία συνεχόμενης παραγωγής

αλδεϋδών με τη διεργασία RCH/RP έχει αναπτύξει τη δική της τεχνολογία, καταφέροντας να μειώσει το συνολικό κόστος παραγωγής κατά 10% λιγότερο από το αντίστοιχο κόστος της κλασσικής διεργασίας ομογενούς υδροφορμυλίωσης καταλυόμενης από Ρόδιο – Φωσφίνες^[97] και μάλιστα, διατηρώντας όλα τα πλεονεκτήματα των υδατικών – οργανικών διφασικών συστημάτων (Ενότητα 4.3) με ιδιαίτερα χαμηλό παράγοντα E στο 0,04 (Ενότητα 4.4).

Από το 1984 μέχρι και σήμερα, η βιομηχανική χρήση της RCH/RP υδροφορμυλίωσης αποδεικνύει ότι ακόμα και μεγάλης κλίμακας βιομηχανικές διεργασίες μπορούν να βασιστούν στην υδατική διφασική οργανομεταλλική κατάλυση. Στις μέρες μας λοιπόν, η RCH/RP-διεργασία αποτελεί πρότυπο για την ανάπτυξη ενός ευρύτατου φάσματος διφασικών καταλυτικών αντιδράσεων^[100]. Σημαντικές παράμετροι στην ανάπτυξη αυτών των διφασικών καταλυτικών αντιδράσεων είναι: η αμοιβαία διαλυτότητα ανάμεσα στα συστατικά του μίγματος της αντίδρασης, η κατανομή του καταλύτη εντός του υδατικού–οργανικού μίγματος (συγκέντρωση καταλύτη άνω της τάξης των ppm στο ρεύμα των προϊόντων της αντίδρασης, θα καθιστούσε οικονομικά ασύμφορη την όλη διεργασία), η κατανομή του υποκαταστάτη εντός του υδατικού–οργανικού μίγματος (κυρίως σε μεγάλες περισσειες υποκαταστάτη), ο σχηματισμός – αποικοδόμηση του καταλυτικού συμπλόκου, οι πιθανές επιδράσεις των H^+ ή OH^- (για αυτό το λόγο στη RCH/RP διεργασία το pH της υδατικής φάσης πρέπει να διατηρείται ανάμεσα στο 5 με 6)^[97,175] και τέλος, η διαλυτότητα των αντιδρώντων^[176] και των προϊόντων στην υδατική καταλυτική φάση, αλλά και η διαλυτότητα του νερού στην οργανική φάση. Όσο αφορά την τελευταία παράμετρο, για να επιτευχθεί μια ικανοποιητική μετατροπή των ολεφινών στις αντίστοιχες αλδεϋδες απαιτείται μια ορισμένη ελάχιστη διαλυτότητά τους στην υδατική φάση που περιέχει τον καταλύτη. Επίσης, ο Joó (2001)^[97] τονίζει ότι οι αμοιβαίες διαλυτότητες των συστατικών του αντιδρώντος μίγματος μπορούν να αλλάξουν σημαντικά με την αύξηση της μετατροπής της αντίδρασης. Στο Σχήμα 5.5^[98], απεικονίζεται καθαρά ότι όσο αυξάνεται η ανθρακική αλυσίδα τόσο η διαλυτότητα των ολεφινών μειώνεται και προσεγγίζει απειλητικά το σημείο η απόδοση της αντίδρασης να θεωρείται πρακτικά-βιομηχανικά μη αποδεκτή. Παρόλο που έχουν γίνει σημαντικές προσπάθειες στο να ξεπεραστούν τα γενικά προβλήματα μεταφοράς μάζας ανάμεσα στις δυο φάσεις^[177-184] (με χρήση συνδιαλυτών, επιφανειοδραστικών ουσιών), σε όλες αυτές τις προσπάθειες ελλοχεύει ο κίνδυνος της μη ολοκληρωτικής ανάκτησης του καταλύτη σε εφαρμογές μεγάλης κλίμακας.



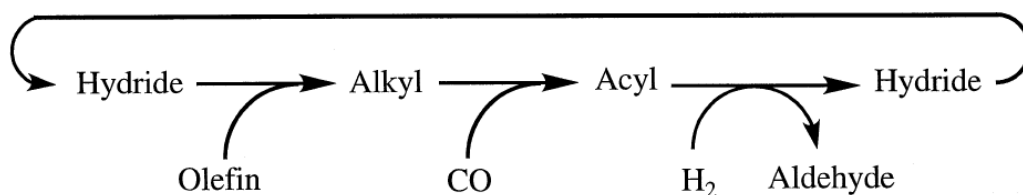
Σχήμα 5.5: Διαλυτότητα ολεφινών και αλδεϋδών κατά την υδατική διφασική υδροφορμυλίωση σε θερμοκρασίες 25 – 40 °C^[98]

5.3 ΥΔΑΤΙΚΗ ΔΙΦΑΣΙΚΗ ΥΔΡΟΦΟΡΜΥΛΙΩΣΗ ΟΛΕΦΙΝΩΝ ΜΕ ΣΥΜΠΛΟΚΑ Rh/TPPTS

Στο πειραματικό μέρος της παρούσας διδακτορικής διατριβής (Ενότητα 8.3), το ομογενές καταλυτικό σύστημα που χρησιμοποιείται στη διφασική υδροφορμυλίωση των ενεχόμενων ολεφινών της LLCN, παράγεται *in situ*, μέσα σε υδατικό διάλυμα ένυδρου τριχλωριούχου ροδίου ($\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) και μετά νατρίου άλας της τρισουλφονικής τριφαινυλοφωσφίνης (TPPTS). Αν και στο παρελθόν τα σύμπλοκα Rh/TPPTS έχουν δοκιμαστεί επιτυχώς στη διφασική υδροφορμυλίωση μιγμάτων αλκενίων, σε πραγματικό όμως κλάσμα LLCN διυλιστηρίου ερευνώνται για πρώτη φορά.

Στις αρχές της δεκαετίας του 1990, ξεκίνησαν διάφορα γερμανικά αναπτυξιακά προγράμματα να εφαρμόζουν τη RCH/RP-διεργασία στη μετατροπή μεγαλύτερων των τριών ανθρακοατόμων αλκενίων, αλλά και μιγμάτων αυτών. Έτσι, το 1995 η Celanese Corporation επέκτεινε τις δραστηριότητές της πέραν της αρχικής μετατροπής του προπυλενίου σε βουτανάλη και βουτανόλη, θέτοντας σε λειτουργία μια νέα μονάδα στο εργοστάσιο του Oberhausen (δυναμικότητας 12.000 τόνων), που μετέτρεπε το “Raffinate-2” (μίγμα βουτένιου-1 και βουτένιου-2) σε C₅-αλδεϋδες, με απώτερο σκοπό

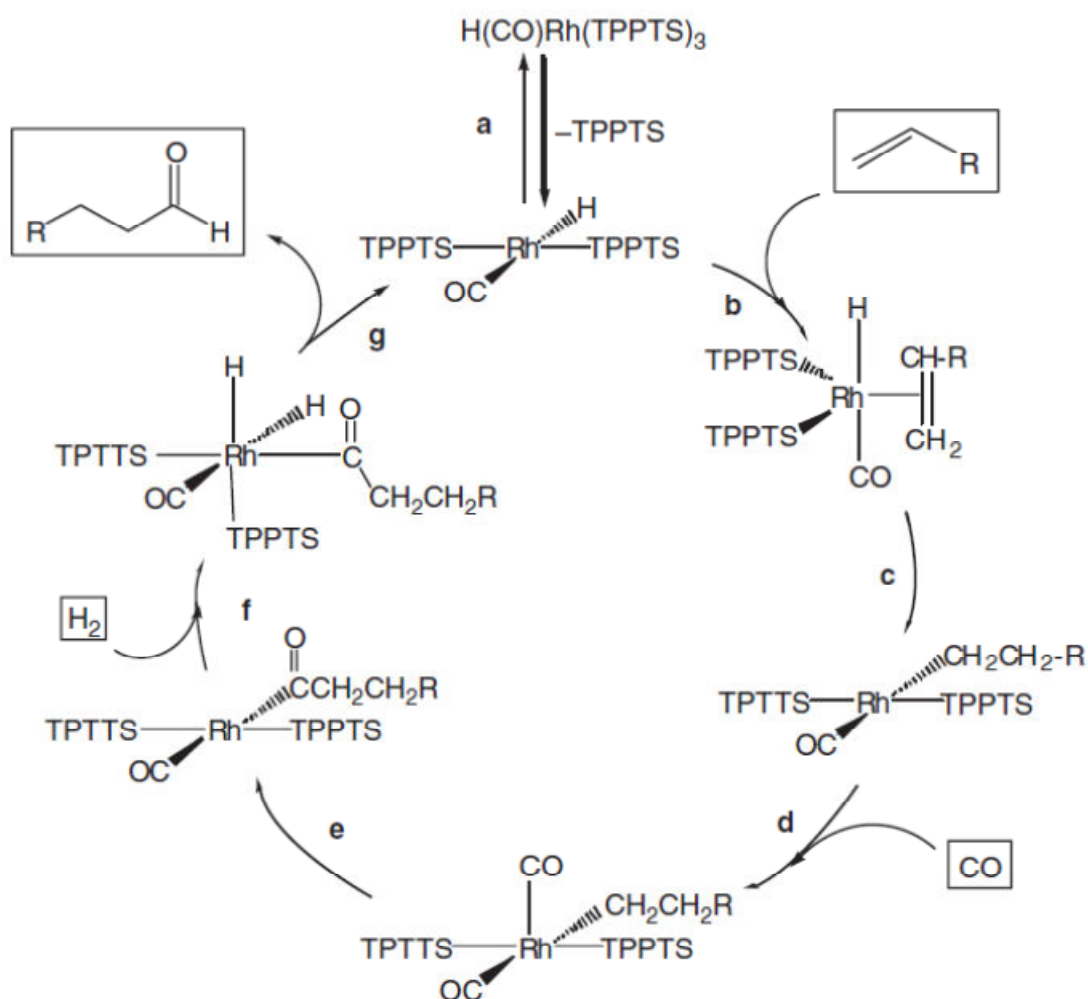
την παραγωγή των αντίστοιχων αλκοολών και οξέων^[168,175,185]. Επίσης, ο Baricelli et al. (2004)^[186] χρησιμοποίησαν Rh/TPPTS σύμπλοκα σε υδατικό περιβάλλον και υδροφορμυλίωσε C_6 και μίγμα αυτών στις αντίστοιχες αλδεΐδες. Αργότερα, ο Alonso et al. (2004)^[187] περιέγραψαν την καταλυτική δραστηριότητα του συμπλόκου $RhH(CO)(TPPTS)_3$ στη διφασική υδροφορμυλίωση C_5 - C_7 ολεφινών προς την παραγωγή των αντίστοιχων αλδευδών, πετυχαίνοντας μέχρι 86% μετατροπή του υποστρώματος κατά τη διάρκεια χρόνου αντίδρασης 200h.



Σχήμα 5.6: Τα κύρια βήματα του μηχανισμού της υδροφορμυλίωσης κατά τους Heck and Breslow^[188]

Ο μηχανισμός της καταλυόμενης υδροφορμυλίωσης από σύμπλοκα Rh/TPPTS έχει μελετηθεί από αρκετές ερευνητικές ομάδες στο παρελθόν^[97,189,190]. Το υδατοδιαλυτό σύμπλοκο $RhH(CO)(TPPTS)_3$ θεωρείται ότι αντιδρά σύμφωνα με τον αφαιριστικό μηχανισμό, όπου τα κύρια βήματα στον καταλυτικό κύκλο ακολουθούν το μηχανισμό του Heck and Breslow (1960, 1961)^[191-193] που αναπτύχθηκε για την αντίδραση της καταλυόμενης υδροφορμυλίωσης από σύμπλοκα κοβαλτίου (Σχήμα 5.6). Συγκεκριμένα, ο μηχανισμός της υδροφορμυλίωσης από το καταλυτικό σύμπλοκο $RhH(CO)(TPPTS)_3$ ($18 e^-$ σθένους με δομή tbr) ακολουθεί μια πορεία όπου τα ενδιάμεσα στάδια της παρουσιάζουν μια εναλλαγή στα δεσμικά ηλεκτρόνια των συμπλόκων τους από $16 e^-$ σε $18 e^-$. Η όλη πορεία της αντίδρασης απεικονίζεται αναλυτικότερα στο Σχήμα 5.7, όπου στο στάδιο (a) αποσπάται ένα TPPTS από το υδατοδιαλυτό καταλυτικό σύμπλοκο $RhH(CO)(TPPTS)_3$, δημιουργώντας μια κενή θέση στη σφαίρα σύνταξης του αρχικού συμπλόκου, και σχηματίζοντας το ενεργό σύμπλοκο κλειδί $RhH(CO)(TPPTS)_2$. Το σχηματιζόμενο άκορεστο ενεργό σύμπλοκο κλειδί έχει επίπεδη τετραγωνική δομή, είναι $16 e^-$ σθένους και η οξειδωτική κατάσταση του ροδίου είναι Rh^I με αριθμό σύνταξης 4. Έπειτα, ακολουθεί η σύμπλεξη της ολεφίνης στο παραπάνω σύμπλοκο και έτσι σχηματίζεται το π-ολεφινικό σύμπλοκο στο στάδιο (b) με αριθμό σύνταξης 5. Στο επόμενο στάδιο (c), πραγματοποιείται μετανάστευση του υδριδίου προς το διπλό δεσμό της ολεφίνης προς σχηματισμό του $16 e^-$ σθένους σ-αλκυλοσυμπλόκου με αριθμό σύνταξης 4. Έτσι, στο κενό που δημιουργείται στη σφαίρα σύνταξης του σ-αλκυλοσυμπλόκου συμπλέκεται ένα ακόμη μόριο μονοξειδίου του άνθρακα (d) και

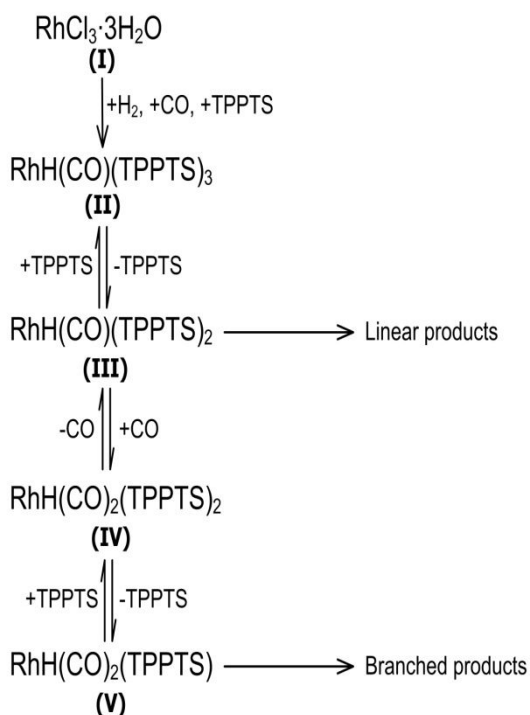
σχηματίζεται ένα $18 e^-$ σθένους σύμπλοκο με δομή tbr και αριθμό σύνταξης 5. Στη συνέχεια, μεταναστεύει η αλκυλομάδα προς το μονοξείδιο του άνθρακα (e) και λαμβάνεται το $16 e^-$ σθένους επίπεδο τετραγωνικό ακυλοσύμπλοκο του Rh^I με αριθμό σύνταξης 4. Με οξειδωτική προσθήκη διυδρογόνου (f) στο τελευταίο σύμπλοκο προκύπτει το $18 e^-$ σθένους οκταεδρικό κορεσμένο διυδρίδο-ακυλοπαράγωγο Rh^{III} και με αριθμό σύνταξης 6, όπου με αναγωγική απόσπαση της παραγόμενης αλδεΐδης (g) κλείνει ο καταλυτικός κύκλος και αναγεννάται το αρχικό σύμπλοκο κλειδί. Το καθοριστικό στάδιο της ταχύτητας της αντίδρασης είναι το στάδιο της οξειδωτικής προσθήκης υδρογόνου (f).



Σχήμα 5.7: Υδατική διφασική υδροφορμυλίωση ολεφινών καταλυόμενη από το υδατοδιαλυτό σύμπλοκο $RhH(CO)(TPPTS)_3$ ^[194]

Στο Σχήμα 5.8^[91] απεικονίζονται οι χημικές ισορροπίες που δημιουργούν τα καταλυτικά σύμπλοκα στην καταλυόμενη υδροφορμυλίωση ροδίου. Ο σχηματισμός του καταλύτη $RhH(CO)(TPPTS)_3$ με Rh^I , συνήθως προέρχεται από πρόδρομους καταλύτες Rh^{III} , παρουσία $TPPTS$ και αερίου σύνθεσης σε συνθήκες υδροφορμυλίωσης. Τα ακόρεστα

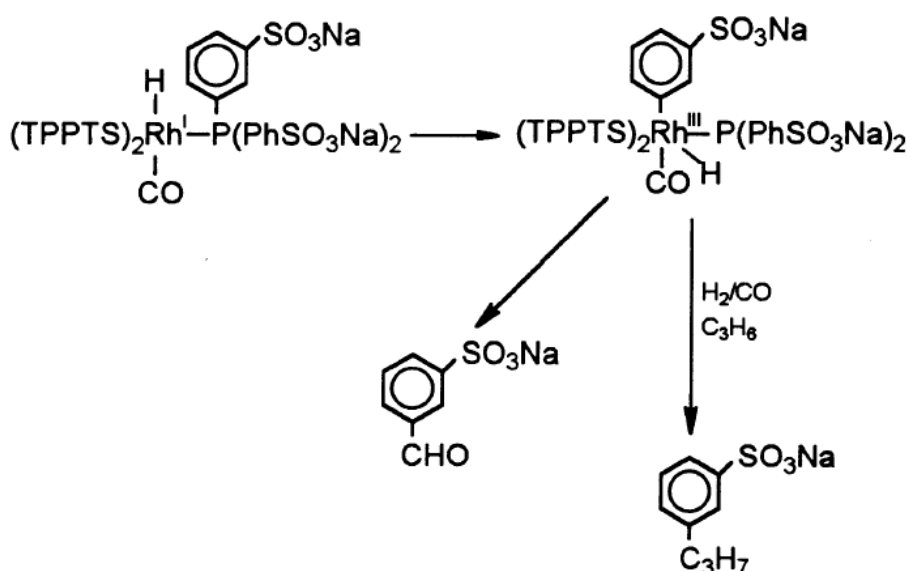
σύμπλοκα (III) και (V) αποτελούν τα δυο ενεργά καταλυτικά σύμπλοκα στην καταλυόμενη υδροφορμυλίωση ροδίου. Το καταλυτικό σύμπλοκο (III) δημιουργείται από την απόσπαση ενός TPPTS από το καταλυτικό σύμπλοκο (II) και είναι υπεύθυνο για το σχηματισμό των γραμμικών προϊόντων (αλδευδών). Από την άλλη πλευρά, το δεύτερο ενεργό καταλυτικό σύμπλοκο (V) προέρχεται από την απόσπαση ενός μονοξειδίου του άνθρακα από το καταλυτικό σύμπλοκο (IV) και είναι υπεύθυνο για το σχηματισμό των διακλαδισμένων προϊόντων (αλδευδών).



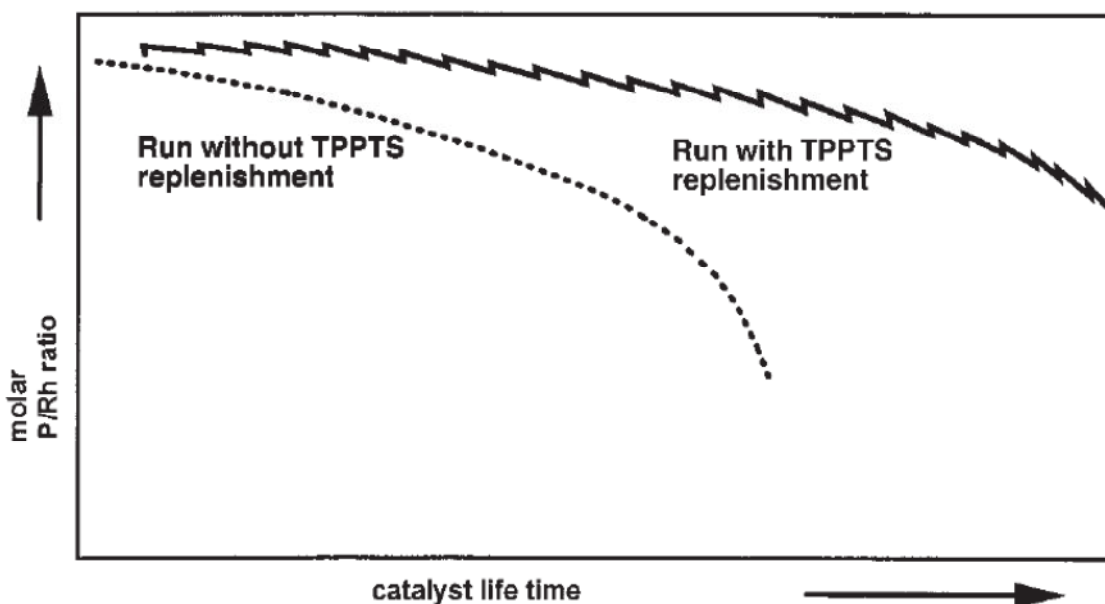
Σχήμα 5.8: Χημικές ισορροπίες σχηματισμού των ενεργών καταλυτικών συμπλόκων της καταλυόμενης υδροφορμυλίωσης ροδίου^[91]

Από την άλλη πλευρά, αξίζει να σημειωθεί ότι σημαντική παράμετρος για τη βιομηχανική εφαρμογή ενός ομογενούς καταλύτη, εκτός της δραστηριότητάς του και της εκλεκτικότητάς του, είναι και ο χρόνος ζωής του ή αλλιώς η απενεργοποίησή του. Η αποικοδόμηση του καταλύτη Rh/TPPTS προκαλείται κατά τη διάρκεια της υδροφορμυλίωσης από παράπλευρες αντιδράσεις του TPPTS που οδηγούν στο σχηματισμό καταλυτικά ανενεργών φωσφίδο-γεφυρωμένων οργανομεταλλικών πλειάδων^[169,195]. Η οξειδωτική προσθήκη μιας φωσφίνης ως υποκαταστάτης στη σφαίρα σύνταξης του ροδίου οδηγεί στο σχηματισμό ενός ενδιάμεσου αρυλο-φωσφιδίου του Rh^{III} , το οποίο υπό συνθήκες υδροφορμυλίωσης δίνει το m-φορμυλο-βενζοσουλφονικό οξύ (Σχήμα 5.9), που αποτελεί ένα από τα βασικά προϊόντα αποικοδόμησης του TPPTS και δρα ως δηλητήριο στον καταλύτη^[196]. Επιπλέον, η

οξειδωση των φωσφινών (Ενότητα 6.3) από ίχνη οξυγόνου που εισάγονται κατά την είσοδο των αντιδρώντων οδηγεί επίσης σε απώλειες του υποκαταστάτη. Έτσι, στη βιομηχανική διεργασία της RCH/RP κρίνεται απαραίτητο να προστίθεται σε μικρές δόσεις, συγκεκριμένη ποσότητα «ενεργού» υποκαταστάτη (P^{+III}) κατά τη λειτουργία της μονάδας^[98], ώστε να διασφαλίζεται η σταθερότητα αλλά και η επιμήκυνση του χρόνου ζωής του καταλύτη (Σχήμα 5.10).



Σχήμα 5.9: Μηχανισμός απενεργοποίησης του υδατοδιαλυτού Rh/TPPTS καταλύτη^[196]



Σχήμα 5.10: Συγκέντρωση υποκαταστάτη προς χρόνο ζωής καταλύτη χωρίς αναπλήρωση TPPTS (διάστικτη γραμμή) και με αναπλήρωση TPPTS (κυματοειδής γραμμή) στη RCH/RP διεργασία^[98]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΔΙΦΑΣΙΚΗ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ

«Έτσι τελικά, ως συμπέρασμα μπορούμε να πούμε ότι η άνω των 100 ετών προσπάθεια να συντεθούν σταθερά αλκύλια των μετάλλων μετάπτωσης έχει τελικά πετύχει. Η μακρά παγιωμένη άποψη ότι το μέταλλο μετάπτωσης σε δεσμό άνθρακα είναι ασθενές είναι πλέον αβάσιμη και πρέπει να απορρίπτεται.»

“So finally, in conclusion we can say that the effort of well over 100 years to synthesize stable transition metal alkyls has finally succeeded. The long established view that the transition metal to carbon bond is weak is now untenable and must be discarded.”

G. Wilkinson (1973)^[197]

Ο φιλικός χαρακτήρας της υδρογόνωσης προς το περιβάλλον, αλλά και η ευρεία χρήση προϊόντων της στα καύσιμα, στα φάρμακα, στα χημικά μεγάλης κλίμακας (bulk chemicals) και στα εξευγενισμένα χημικά μεσαίας κλίμακας αυξάνει τη σημαντικότητα της. Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται μια περιεκτική αναφορά στον κλάδο της ομογενούς καταλυτικής υδρογόνωσης, στην ανάπτυξη του ορόσημου καταλυτικού συστήματος του Wilkinson $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ (ερμηνεία του καταλυτικού μηχανισμού κατά Halpern) και τέλος στη διφασική υδρογόνωση αλδεϋδικών υποστρωμάτων με σύμπλοκα Ru/TPPTS. Από τα πιο σημαντικά καταλυτικά σύμπλοκα του παραπάνω συστήματος θεωρούνται τα $[\text{RuCl}_2(\text{TPPTS})_2]_2$, $\text{RuHCl}(\text{TPPTS})_3$ και $\text{H}_2\text{Ru}(\text{TPPTS})_4$, με επικρατέστερους μηχανισμούς του Grosselin et al. (1991) και του Fache et al. (1992). Επιπλέον, η ερευνητική ομάδα του Fache et al. (1990) απέδειξε, ότι η παρουσία άλατος αυξάνει σημαντικά το ρυθμό της υδρογόνωσης αλδεϋδών σε υδατικό περιβάλλον. Τέλος, ο Mahfud et al. (2007) απέδειξαν ότι οι αντιδράσεις ομογενούς υδρογόνωσης αλδεϋδών καταλύονται από ομογενή σύμπλοκα Ru ενός μετάλλου και όχι από κολλοειδή/νανοσωματίδια Ru.

6.1 ΓΕΝΙΚΑ

Το 1905, πραγματοποιείται η πρώτη ετερογενής υδρογόνωση ολεφινών με καταλύτη νικέλιο από τον Sabatier¹⁴ και παράλληλα, χαρακτηρίζεται ως η αρχή της οργανικής ετερογενούς κατάλυσης. Η υδρογόνωση εκφράζει την προσθήκη υδρογόνου σε πολλαπλούς δεσμούς (διπλούς ή τριπλούς, όπως $C=C$, $C\equiv C$, $C=O$, $C=N$, $C\equiv N$, $N=O$, $N=N$, $N\equiv N$ κ.α.) και την αναγωγή τους σε χαμηλότερης τάξης δεσμούς^[199,200]. Η αντίδραση προσθήκης υδρογόνου σε διπλούς δεσμούς είναι εξώθερμη αντίδραση και η ενθαλπία της εξαρτάται από τη σταθερότητα του διπλού δεσμού. Για παράδειγμα, όσο πιο σταθερός είναι ο διπλός δεσμός μιας ολεφίνης, τόσο μικρότερη είναι η ενθαλπία της αντίδρασης. Επίσης, οι αντιδράσεις υδρογόνωσης ακόρεστων οργανικών ενώσεων έχουν ιδιαίτερη σημασία στον τομέα της πράσινης χημείας, λόγω της φιλικότητας τους προς το περιβάλλον^[201]. Ο φιλικός χαρακτήρας της υδρογόνωσης προς το περιβάλλον πηγάζει από την ποσοτική μετατροπή του υποστρώματος της αντίδρασης χωρίς σχηματισμό παραπροϊόντων, αλλά και από τον εξευγενισμό διαφόρων straight run κλασμάτων απόσταξης του αργού πετρελαίου (όπως οι διεργασίες H-θεραπείας και H-πυρόλυσης) από ρυπογόνες-ανεπιθύμητες ενώσεις (π.χ. οργανικές προσμείξεις θείου, αρσενικού, αζώτου)^[202].

Παρόλο όμως το σχετικά ισχυρά εξώθερμο χαρακτήρα της υδρογόνωσης, είναι αδύνατο να πραγματοποιηθεί αντίδραση κάτω των 480 °C μεταξύ μιας ακόρεστης οργανικής ένωσης και του μοριακού υδρογόνου, απουσία μεταλλικού καταλύτη. Αυτό οφείλεται στο υψηλό ενεργειακό φράγμα της αντίδρασης, λόγω του πολύ ισχυρού δεσμού H-H ($\Delta H^0=104 \text{ kcal/mol}$)^[203]. Έτσι, για τη διεξαγωγή της αντίδρασης υδρογόνωσης, θεωρείται απαραίτητη η ύπαρξη καταλύτη, που να προσφέρει ένα εναλλακτικό, πιο σύνθετο μονοπάτι αντίδρασης, αλλά ενεργειακά επιθυμητό. Για αυτό η υδρογόνωση ακόρεστων οργανικών υποστρωμάτων συντελείται παρουσία ετερογενών ή ομογενών καταλυτών, και τα προϊόντα τους βρίσκουν ευρεία χρήση στα καύσιμα, στα φάρμακα, στα αρώματα, στα χημικά μεγάλης κλίμακας (bulk chemicals) και στα εξευγενισμένα χημικά μεσαίας κλίμακας (fine chemicals)^[97,98,204,205].

14



Paul Sabatier (1854-1941) ½ βραβείο Νόμπελ Χημείας (1912) για την καταλυτική υδρογόνωση. Το ίδιο έτος, απονέμεται και στον **Victor Grignard** (1871-1935) ½ βραβείο Nobel Χημείας για τα αντιδραστήρια Grignard.^[198]

6.2 ΟΜΟΓΕΝΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ

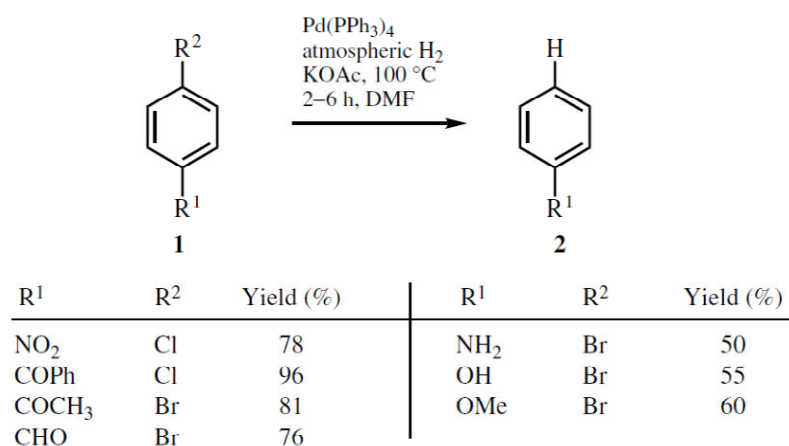
Η ομογενής καταλυτική υδρογόνωση άργησε να φανεί στο προσκήνιο των εξελίξεων. Η πρώτη βιομηχανική διεργασία ομογενούς καταλυτικής υδρογόνωσης αναπτύχθηκε από τον Knowles¹⁵ και την εταιρία Monsanto^[207,208], για την παραγωγή του φαρμάκου L-dopa (3-(3,4-διυδροξυφαινύλο)-αλανίνη) ενάντια στη νόσο του Parkinson. Χαρακτηριστικό των ομογενών αντιδράσεων υδρογόνωσης είναι η χρήση καταλυτικών συστημάτων που στηρίζονται σε οργανομεταλλικά σύμπλοκα. Αυτό σημαίνει ότι το μεταλλικό κέντρο του καταλύτη (στοιχείο μετάπτωσης, συνήθως Rh, Ru, Pd, Ir) είναι συνδεδεμένο με έναν ή περισσότερους υποκαταστάτες (φωσφίνες, αλκύλια, Cl, H).

Από τα πιο διαδεδομένα και ευρέως χρησιμοποιημένα καταλυτικά συστήματα σε αντιδράσεις ομογενούς υδρογόνωσης είναι αυτά του ροδίου (Rh) ή του ρουθηνίου (Ru) με ποικίλους υποκαταστάτες ανάλογα με το υπόστρωμα. Συνήθως, σε αυτά τα καταλυτικά συστήματα χρησιμοποιούνται ως υποκαταστάτες αρωματικές φωσφίνες ή αλκυλοφωσφίνες ή ακόμα και αζωτούχες ενώσεις. Σε περιπτώσεις υδατικού–οργανικού διφασικού συστήματος έχουν δοκιμαστεί με μεγάλη επιτυχία καταλυτικά συστήματα τροποποιημένα με υδατοδιαλυτούς υποκαταστάτες (Ενότητα 4.5). Η σημαντικότητα αυτών των καταλυτικών συστημάτων με σύμπλοκα ροδίου έγκειται στο γεγονός ότι υδρογονώνουν διπλούς δεσμούς τόσο α-ολεφινών όσο και εσωτερικών ολεφινών, ενώσεων μεγάλου μοριακού βάρους (π.χ. πολυμερή)^[140] και α,β-ακόρεστων αλδευδών (χωρίς να αποκαρβονυλιώνουν τη χαρακτηριστική τους ομάδα)^[201]. Ενώ, η σπουδαιότητα των ίδιων καταλυτικών συστημάτων με ρουθίνιο οφείλεται στην εκλεκτική υδρογόνωση των α,β-ακόρεστων αλδευδών προς α,β-ακόρεστες αλκοόλες αφήνοντας άθικτους τους διπλούς δεσμούς C=C (Ενότητα 6.3). Στον τομέα της υδρογόνωσης εσωτερικών διπλών δεσμών, οι μέχρι τώρα δημοσιεύσεις έχουν δείξει ότι τα καταλυτικά συστήματα του ρουθηνίου είναι λιγότερα δραστικά των αντίστοιχων ροδίου (Rh). Το επιπλέον όμως πλεονέκτημα του ρουθηνίου είναι το χαμηλό κόστος του, που το καθιστά προτιμητέο σε αρκετές περιπτώσεις^[209].

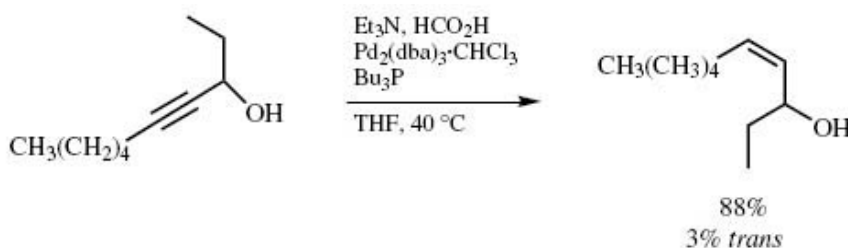
Επίσης, αρκετές εργασίες κάνουν χρήση καταλυτικών συστημάτων παλλαδίου (Pd)^[210] και ιριδίου (Ir)^[211-213] σε ομογενείς υδρογονώσεις. Οι συνθήκες της ομογενούς

¹⁵  **William S. Knowles** (1917-2012) μοιράστηκε ½ βραβείο Νόμπελ Χημείας (2001) με τον **Ryoji Noyori** (1938) για τις χειραλκώς καταλυόμενες αντιδράσεις υδρογόνωσης^[206].

υδρογόνωσης καταλυόμενη από σύμπλοκα παλλαδίου είναι πιο βίαιες συγκρινόμενες με τις αντίστοιχες της ετερογενούς υδρογόνωσης^[210]. Το πλεονέκτημα τους όμως είναι ότι εμφανίζουν τέτοιες χημικές εκλεκτικότητες που δεν μπορούν να συγκριθούν με τις αντίστοιχες των ετερογενών καταλυτικών συστημάτων του παλλαδίου. Ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες οι αναγωγικά ευαίσθητες χαρακτηριστικές ομάδες των νιτριλίων, κετονών και των αλδευδών μένουν ανέπαφες (Σχήμα 4.1)^[214]. Χαρακτηριστικό των ομογενών καταλυτικών υδρογονώσεων των ολεφινών με παλλάδιο είναι η μεγάλη νωθρότητα που παρουσιάζουν στην αναγωγή του υποστρώματος^[210,214-216]. Η παραπάνω παρατήρηση αποτελεί θετικό στοιχείο για την αναγωγή των αλκινίων σε αλκένια και μάλιστα με σχετικά μεγάλη απόδοση (Σχήμα 6.2)^[217,218]. Παράλληλα, η ομογενής υδρογόνωση ολεφινών με χρήση ιριδίου απέκτησαν ιδιαίτερο ενδιαφέρον^[211] μετά τις πρωτοπόρες εργασίες των ερευνητικών ομάδων του Halpern και Wilkinson, σχετικά με το στερεοχημικό έλεγχο των υδρογονομένων προϊόντων, κάνοντας χρήση χειρομορφικών συμπλόκων ιριδίου^[211,213]. Ακόμα έχει αναφερθεί ότι καταλυτικά συστήματα ιριδίου τροποποιημένα με τον υδατοδιαλυτό υποκαταστάτη TPPTS υδρογόνωσαν αποτελεσματικά τη βενζαλδεΐδη και την καπροϊναλδεΐδη^[212].



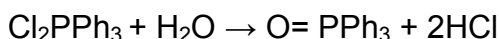
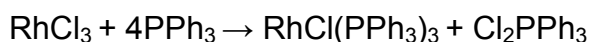
Σχήμα 6.1: Ομογενής καταλυτική υδρογόνωση με σύμπλοκο παλλαδίου τροποποιημένο με τριφαινυλοφωσφίνες^[214]



Σχήμα 6.2: Ομογενής καταλυτική υδρογόνωση αλκινίου σε cis-αλκένιο και μικρή ποσότητα trans^[217]

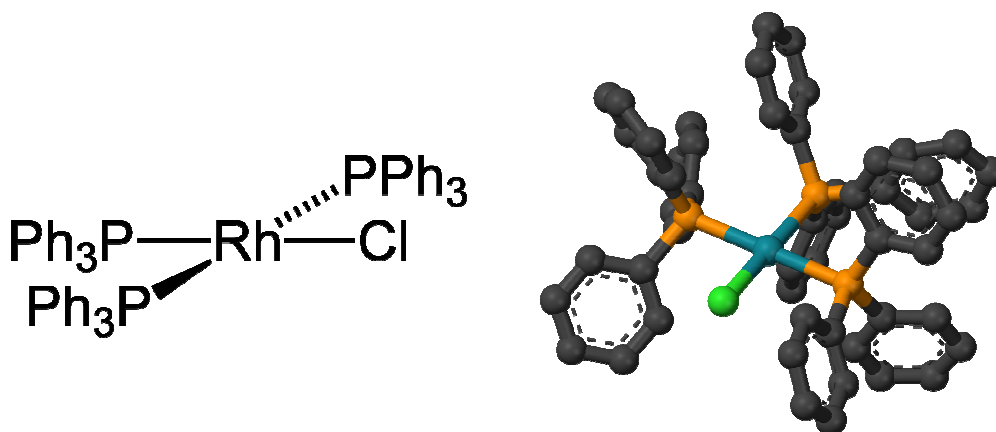
6.2.1 ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ WILKINSON

Το γεγονός όμως που αποτελεί σταθμό στην ομογενή καταλυτική υδρογόνωση είναι η ανάπτυξη του καταλυτικού συστήματος του Wilkinson¹⁶. Εξήντα χρόνια μετά την πρώτη ετερογενή καταλυτική υδρογόνωση ολεφινών, αναπτύσσεται η ομογενής υδρογόνωση καταλυόμενη από το σύστημα $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, γνωστό ως καταλύτης Wilkinson (1965)^[220]. Το καταλυτικό σύστημα $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ παράγεται (Σχήμα 6.3) με αναγωγή του ένυδρου τριχλωριούχου ροδίου ($\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) με τριφαινυλοφωσφίνη (PPh_3) σε αιθανόλη και ως αναγωγικό μέσο χρησιμεύει ο ίδιος ο υποκαταστάτης της τριφαινυλοφωσφίνης (σε μοριακούς λόγους $\text{PPh}_3/\text{Rh} \geq 6/1$)^[221,222]. Η σημαντικότητα του καταλύτη Wilkinson (Σχήμα 6.4) οφείλεται: Στην πολύ μεγάλη δραστηριότητα που παρουσιάζει ως καταλύτης της ομογενούς υδρογόνωσης ολεφινών και αλκινίων υπό ήπιες συνθήκες, στην ιδιαίτερη σταθερότητα που εμφανίζει έναντι των θειούχων οργανικών ενώσεων, αλλά και στην υψηλή εκλεκτικότητα υδρογόνωσης των ολεφινικών δεσμών χωρίς να επηρεάζεται σημαντικά από την παρουσία άλλων χαρακτηριστικών ομάδων του υποστρώματος (εξαίρεση αποτελεί η καρβονυλομάδα, η οποία αποκαρβονυλιώνεται). Το μεγάλο του όμως μειονέκτημα, είναι η ευαισθησία που παρουσιάζει σε διαλύματα που περιέχουν μοριακό διοξυγόνο, σχηματίζοντας το σύστημα $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2\text{O}_2$, που εμφανίζει μεγαλύτερη διαλυτότητα από τον καταλύτη του Wilkinson. Το παραπάνω γεγονός καθιστά απαραίτητο, οι αντιδράσεις υδρογόνωσης να συντελούνται σε απαερωμένες συσκευές και υπό αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου ή αργού για την απομάκρυνση του οξυγόνου. Σχεδόν παράλληλα με τον Wilkinson, η ερευνητική ομάδα του Coffey, εργαζόμενη για λογαριασμό της ICI (Imperial Chemical Industries), ανακαλύπτει και αυτή την σπουδαιότητα του συγκεκριμένου καταλύτη.



Σχήμα 6.3: Αντίδραση σύνθεσης του καταλύτη Wilkinson

¹⁶  **Geoffrey Wilkinson** (1921-1996) ½ βραβείο Νόμπελ Χημείας (1973) για το φερροκένιο^[197]. Το ίδιο έτος, απονέμεται και στον **Ernst Otto Fischer** (1918-2007) ½ βραβείο Nobel Χημείας για τα σύμπλοκα καρβενίου και καρβινίου^[219].

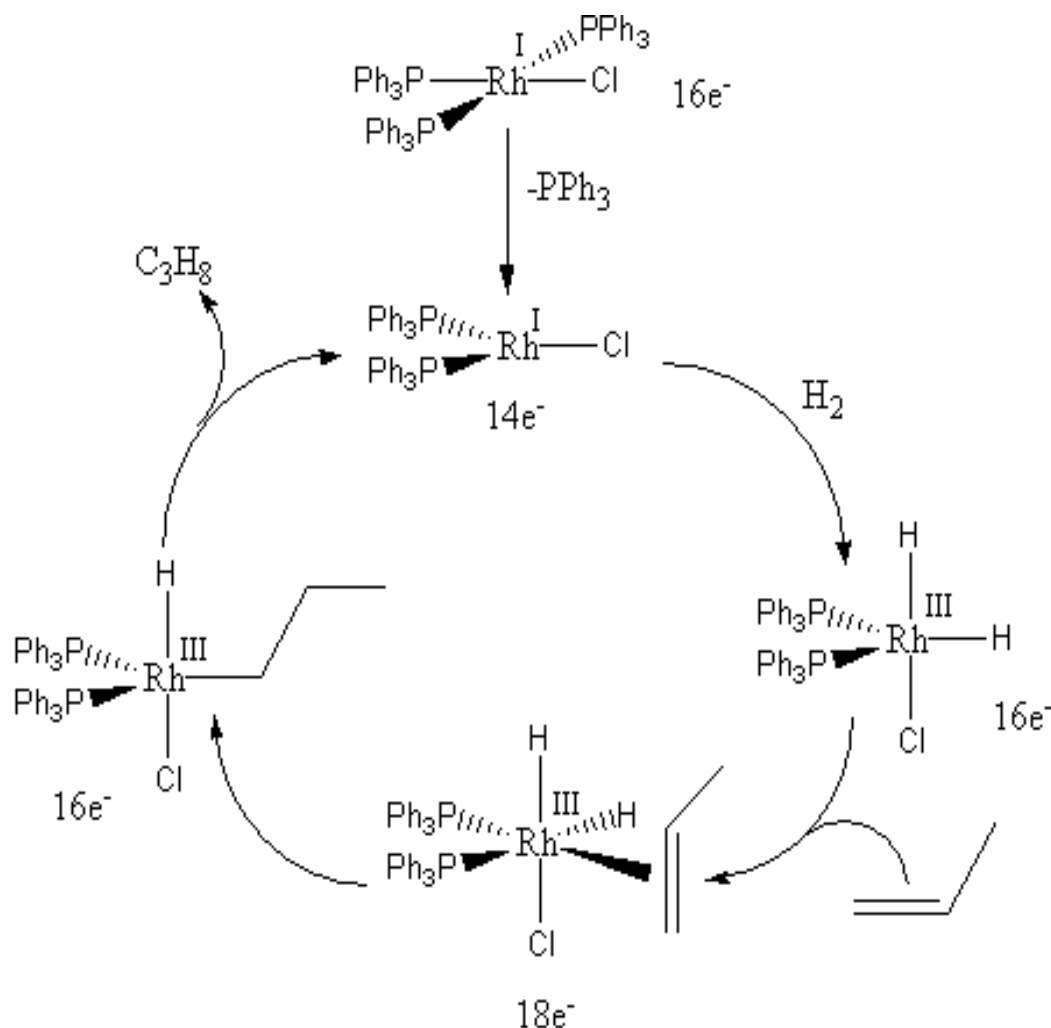


Σχήμα 6.4: Τρισδιάστατη δομή του καταλύτη Wilkinson

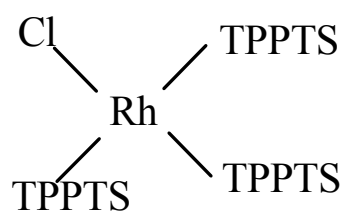
Ενώ, στα ετερογενή καταλυτικά συστήματα η υδρογόνωση πραγματοποιείται στην επιφάνεια του καταλύτη, στα ομογενή καταλυτικά συστήματα η ενεργοποίηση του υδρογόνου συντελείται με διαφορετικούς και πολυπλοκότερους μηχανισμούς. Όλοι οι μηχανισμοί έχουν το κοινό γνώρισμα ότι περιέχουν υδρογόνο ως υποκαταστάτη στα διάφορα ενδιάμεσα καταλυτικά σωματίδια που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια του καταλυτικού κύκλου. Ο μηχανισμός όμως που ανέπτυξε ο Halpern και οι συνεργάτες του^[223,224] αποτελεί το γενικά παραδεκτό μηχανισμό της υδρογόνωσης ολεφινών καταλυόμενη από $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ (Σχήμα 6.5). Το καθοριστικό στάδιο της ταχύτητας της παραπάνω αντίδρασης αποτελεί η μετανάστευση του υδριδίου προς την ολεφίνη. Γενικά στην ομογενή υδρογόνωση παρουσία του καταλύτη Wilkinson ισχύει ότι, όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των υποκαταστατών στο διπλό δεσμό μιας ολεφίνης, τόσο μικρότερη είναι και η ταχύτητα της αντίδρασης. Επίσης, έχει παρατηρηθεί ότι οι α-ολεφίνες και οι cis-ολεφίνες υδρογονώνονται γρηγορότερα των αντίστοιχων κυκλικών (ή εσωτερικών) και trans-ολεφινών.

Εξαιτίας των προαναφερθέντων απaráμιλλων προτερημάτων του καταλύτη του Wilkinson, πολλοί νέοι καταλύτες τύπου Wilkinson ήρθαν στο προσκήνιο. Οι πιο διαδεδομένοι από αυτούς είναι οι καταλύτες ρουθηνίου και ροδίου τροποποιημένοι με TPPTS (Σχήμα 6.6). Ωστόσο πρέπει να τονιστεί, ότι ενώ κατά την υδρογόνωση αλδευδών παρουσία κλασικών καταλυτών τύπου Wilkinson πραγματοποιείται αποκαρβονυλίωση της αλδεϋδης, δεν συμβαίνει το ίδιο με τους υδατοδιαλυτούς καταλύτες τύπου Wilkinson σε υδατικό περιβάλλον, οι οποίοι δρουν περισσότερο εκλεκτικά. Για παράδειγμα, οι καταλύτες ροδίου τροποποιημένοι με TPPTS σε υδατικό περιβάλλον υδρογονώνουν εκλεκτικά το διπλό δεσμό $\text{C}=\text{C}$ των α,β-ακόρεστων

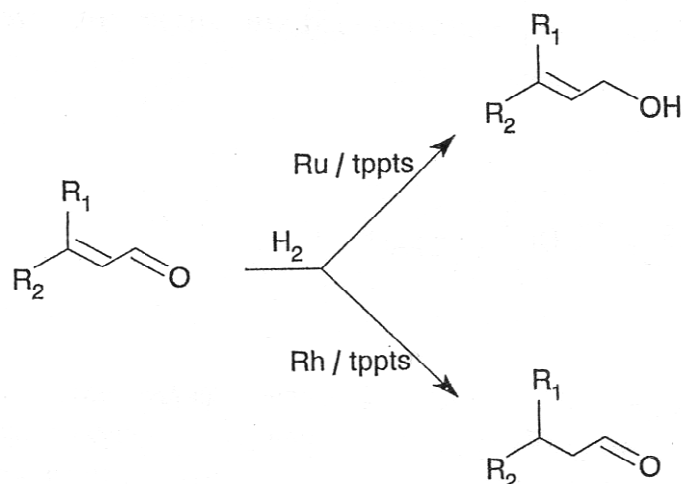
αλδεΐδων (Ενότητα 6.2), χωρίς να αποκαρβονυλιώνουν τη χαρακτηριστική ομάδα των αλδεΐδων, παράγοντας κορεσμένες αλδεΐδες. Από την άλλη πλευρά, οι αντίστοιχοι καταλύτες ρουθηνίου υδρογονώνουν εκλεκτικά μόνο το δεσμό C=O παράγοντας αλλυλικές αλκοόλες^[98,225] (Σχήμα 6.7). Βέβαια, έχουν αναφερθεί και περιπτώσεις, όπου σε μικρές συγκεντρώσεις Ru/TPPTS, η υδρογόνωση είναι κατ' εξαίρεση εκλεκτική στους C=C δεσμούς^[226].



Σχήμα 6.5: Καταλυτικός κύκλος της υδρογόνωσης προπυλενίου παρουσία του καταλύτη Wilkinson, σύμφωνα με το μηχανισμό Halpern



Σχήμα 6.6: Καταλυτικό σύστημα $\text{RhCl}(\text{TPPTS})_3$



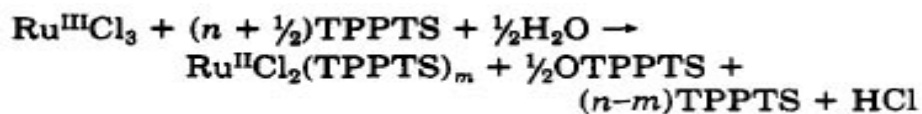
Σχήμα 6.7: Υδρογόνωση α,β -ακόρεστων αλδεϋδών σε υδατικό περιβάλλον με καταλυτικά συστήματα Ru/TPPTS και Rh/TPPTS

6.3 ΥΔΑΤΙΚΗ ΔΙΦΑΣΙΚΗ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ ΑΛΔΕΨΔΩΝ ΜΕ ΣΥΜΠΛΟΚΑ Ru/TPPTS

Στο πειραματικό μέρος της παρούσας διδακτορικής διατριβής (Ενότητα 9.3), το ομογενές καταλυτικό σύστημα που χρησιμοποιείται για τη διφασική υδρογόνωση της καρβονυλικής ομάδας των ενεχόμενων αλδεϋδών της υδροφορμυλιωμένης LLCN παράγεται *in situ*, με απευθείας προσθήκη ένυδρου τριχλωριούχου ρουθενίου ($RuCl_3 \cdot xH_2O$) σε μέτα νατρίου άλας της τρισουλφονικής τριφαινυλοφωσφίνης (TPPTS), μέσα σε υδατικό διάλυμα. Σύμφωνα με το Seddon et al. (1984), τα εμπορεύσιμα ένυδρα χλωριούχα ρουθενία είναι ελλιπώς προσδιορισμένα. Το παραπάνω γεγονός κάνει τη χημεία και την ανίχνευση των χλωριούχων ρουθενίων στο νερό άκρως πολύπλοκη^[227].

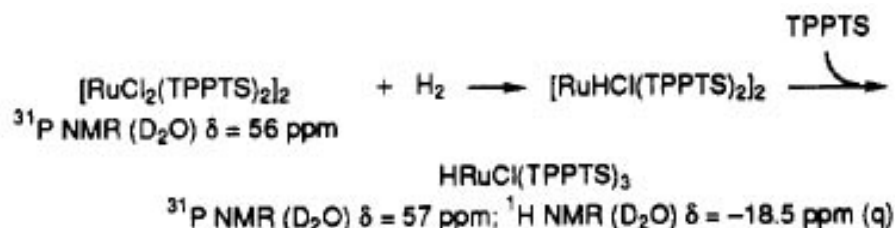
Ο Grosselin et al. (1991) πρωτοχρησιμοποίησαν το καταλυτικό σύστημα $RuCl_3 \cdot xH_2O/TPPTS$ για την υδρογόνωση της 3-μέθυλο-2-βουτενάλης σε διφασικό υδατικό-οργανικό σύστημα (νερό-τολουόλιο). Ο καταλύτης $RuCl_3 \cdot xH_2O/TPPTS$ δημιουργείται *in situ*, χωρίς να απαιτείται ρύθμιση pH^[225,226,228,229], με αντίδραση οξειδοαναγωγής, που ερμηνεύεται ως αναγωγή του $Ru^{(III)}$ και ακολούθως, σε ταυτόχρονη οξείδωση του φωσφορικού ατόμου (Σχήμα 6.8). Επιλέγοντας ως διαλύτη το τολουόλιο, από τη μια επιτυγχάνεται μια γρήγορη αντίδραση και από την άλλη διασφαλίζεται ένας εύκολος διαχωρισμός των τελικών φάσεων, λόγω της μη διαλυτότητας του υποστρώματος στο νερό (περίπου 50 g/l στους 25 °C), χωρίς να απαιτείται η χρήση αντιδραστηρίων μεταφοράς φάσης (phase-transfer agents) ή επιπλέον συνδιαλύτη^[225]. Ο ρυθμός υδρογόνωσης είναι ανάλογος της επιλογής του διαλύτη, ωστόσο είναι δύσκολο να βγει συμπέρασμα εξαιτίας της ποικίλης διαλυτότητας

του υδρογόνου στον επιλεγμένο διαλύτη^[230]. Το τολουόλιο όμως, αποτελεί έναν αρκετά σταθερό διαλύτη που δύσκολα υδρογονώνεται υπό ήπιες συνθήκες αντίδρασης^[231].

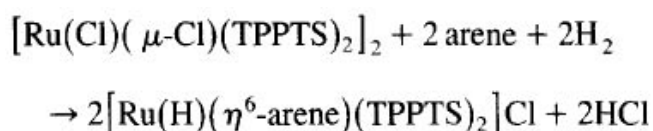


Σχήμα 6.8: Αντίδραση οξειδοαναγωγής για τη δημιουργία του συμπλόκου $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{TPPTS})_m$

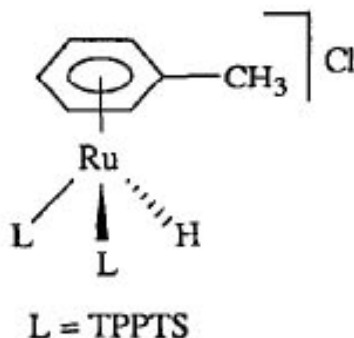
Με τον παραπάνω τρόπο, σχηματίζεται το σύμπλοκο $[\text{RuCl}_2(\text{TPPTS})_2]_2$ (με το Ru να έχει αριθμό οξείδωσης II) και το οξειδωμένο TPPTS (OTPPTS)^[220,225,228,229,232]. Έπειτα, το σύμπλοκο $[\text{RuCl}_2(\text{TPPTS})_2]_2$, το οποίο αποτελεί χρήσιμο υλικό-κλειδί για τη δημιουργία πολυάριθμων συμπλόκων $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{TPPTS}$, ενεργοποιείται με μοριακό υδρογόνο και με προσθήκη TPPTS παράγεται το καταλυτικό σύμπλοκο $\text{RuHCl}(\text{TPPTS})_3$ (Σχήμα 6.9)^[226]. Το $\text{RuHCl}(\text{TPPTS})_3$ έχει δομή tbr, παράγεται υπό συνθήκες πίεσης 20-35 bar, και θερμοκρασίας 40-85 °C, με πέντε ισοδύναμα TPPTS και αποτελεί έναν από τους δραστικότερους καταλύτες της ομογενούς υδρογόνωσης^[220,228,229]. Ωστόσο, τα σύμπλοκα $[\text{RuCl}_2(\text{TPPTS})_2]_2$ και $\text{RuHCl}(\text{TPPTS})_3$ (σε συνθήκες πίεσης 35bar, θερμοκρασίας 60 °C και μετά από χρόνο 1,5 h), σε διφασικό σύστημα με διαλύτες νερό/τολουόλιο δίνουν σύμπλοκα αρενίων της μορφής $[\text{Ru}(\text{H})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)(\text{TPPTS})_2]\text{Cl}$ (Σχήμα 6.10, Σχήμα 6.11). Τα σύμπλοκα αρενίων δρουν αρνητικά στη δραστικότητα του καταλυτικού συστήματος^[228,229].



Σχήμα 6.9: Αντίδραση δημιουργίας του συμπλόκου $\text{RuHCl}(\text{TPPTS})_3$

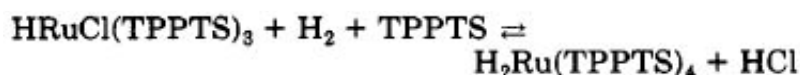


Σχήμα 6.10: Αντίδραση δημιουργίας των συμπλόκων $[\text{Ru}(\text{H})(\eta^6\text{-αρένιο})(\text{TPPTS})_2]\text{Cl}$



Σχήμα 6.11: Γεωμετρική απεικόνιση συμπλόκων $[\text{Ru}(\text{H})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)(\text{TPPTS})_2]\text{Cl}$

Η επιπλέον προσθήκη διυδρογόνου και TPPTS στο τελευταίο καταλυτικό σύμπλοκο $\text{RuHCl}(\text{TPPTS})_3$ οδηγεί στο σχηματισμό του διυδριδικού καταλυτικού ενδιάμεσου $\text{H}_2\text{Ru}(\text{TPPTS})_4$ (Σχήμα 6.12). Με άμεσο επακόλουθο, ολόκληρο το καταλυτικό σύστημα να οδηγείται σε μια ισορροπία ανάμεσα σε μόνο- και δι-υδριδικά χημικά σωματίδια^[225,226,228,229]. Στην περίπτωση οξειδωτικής προσθήκης και άλλου διυδρογόνου σε ένα ηλεκτρονιακά πλούσιο $\text{Ru}^{(0)}/\text{TPPTS}$ θα οδηγούσε στην πρότερη σύνταξη της αλδεΐδης^[225,232]. Αξίζει να σημειωθεί, ότι το σύμπλοκο $\text{H}_2\text{Ru}(\text{TPPTS})_4$ είναι περισσότερο δραστικό του $\text{RuHCl}(\text{TPPTS})_3$ και το τελευταίο δραστικότερο του $[\text{RuCl}_2(\text{TPPTS})_2]_2$. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας του φαινομένου της χημικής σταθερότητας που παρουσιάζει το $18e^-$ σύμπλοκο $\text{H}_2\text{Ru}(\text{TPPTS})_4$. Επομένως, το σύμπλοκο $\text{H}_2\text{Ru}(\text{TPPTS})_4$ δεν αντιδρά με το τολουόλιο και ούτε δίνει σύμπλοκα αρενίων, λόγω αδυναμίας δημιουργίας κατιόντων^[228,229]. Τέλος, την εμφάνιση τους κάνουν και κάποια παραπροϊοντικά σύμπλοκα, όπως το $\text{RuH}_2\text{CO}(\text{TPPTS})_3$ και το καρβοξυλιωμένο σύμπλοκο $\text{Ru}(\text{H})(\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{Ph})(\text{TPPTS})_3$, εξαιτίας κάποιων αργών αποκαρβονυλιώσεων των αλδεϋδών από το σύμπλοκο $\text{H}_2\text{Ru}(\text{TPPTS})_4$. Πάρα ταύτα, αναλύσεις NMR έδειξαν, ότι τα εν λόγω παραπροϊοντικά σύμπλοκα δεν δίνουν αρένια^[228,229].

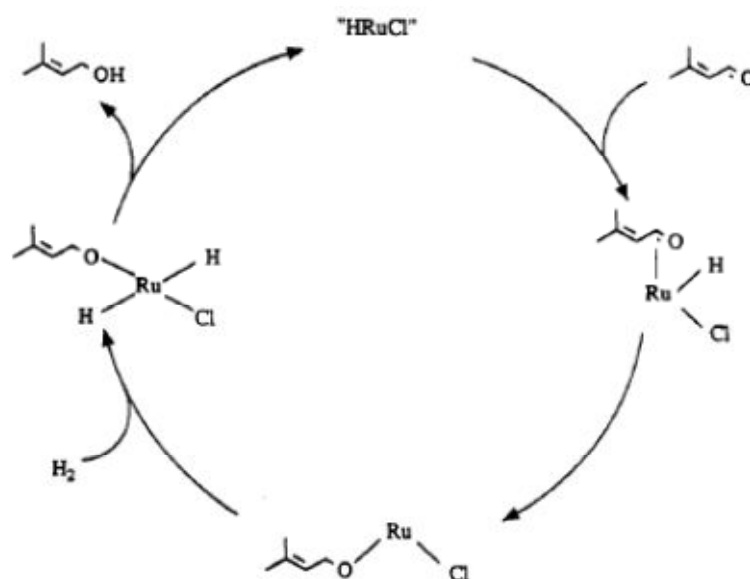


Σχήμα 6.12: Αντίδραση δημιουργίας του συμπλόκου $\text{H}_2\text{Ru}(\text{TPPTS})_4$

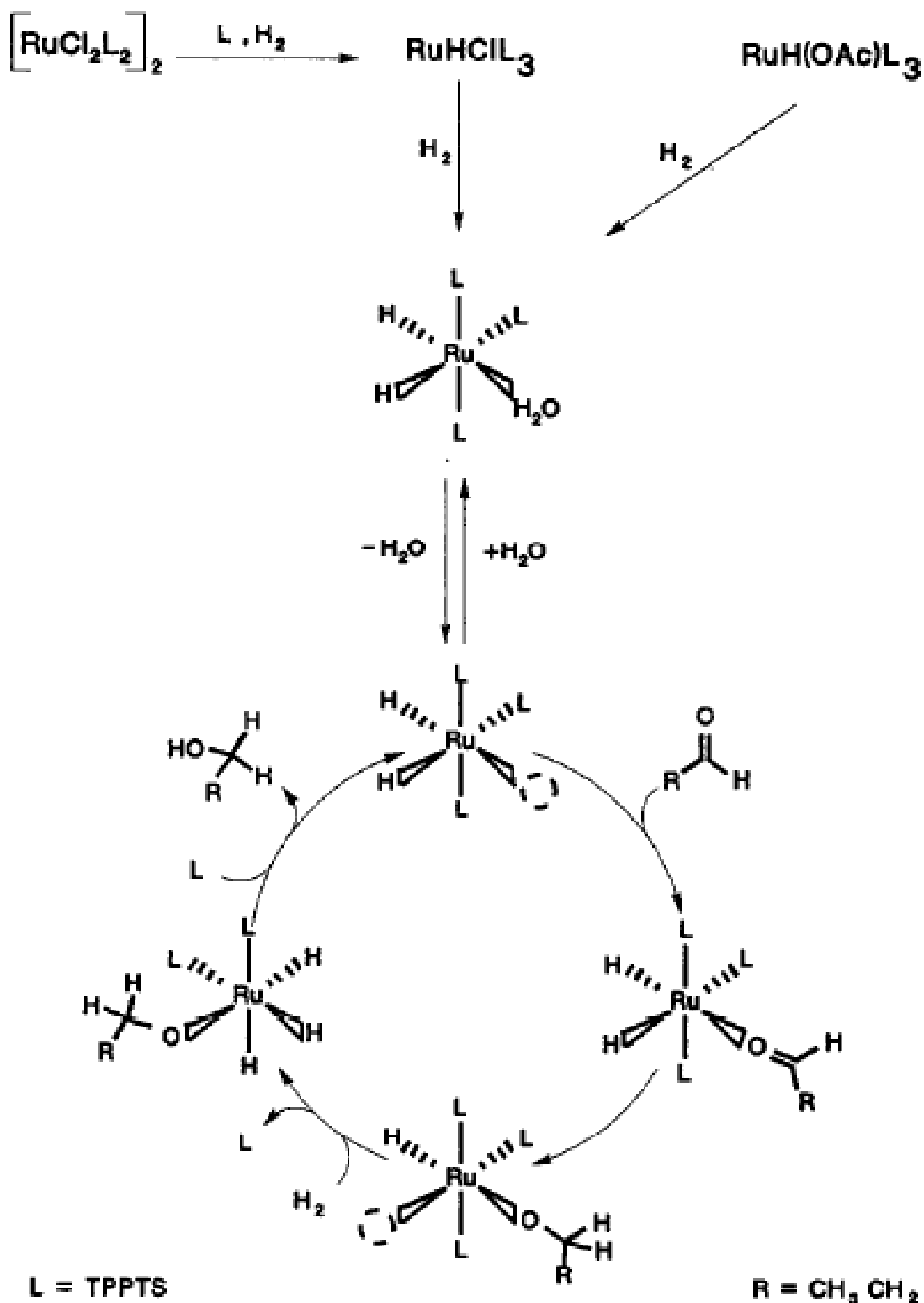
Παρόλο το γεγονός ότι η χημεία και η ανίχνευση των χλωριούχων ρουθηνίων στο νερό χαρακτηρίζεται ως άκρως πολύπλοκη^[227], ο Grosselin et al. (1991) πρότειναν το μηχανισμό της καταλυτικής υδρογόνωσης ακόρεστων αλδεϋδών και συγκεκριμένα της 3-μέθυλο-2-βουτενάλης (Σχήμα 6.13)^[225]. Ο Grosselin et al. (1991) ανέλυσαν τον παραπάνω μηχανισμό σε τέσσερα θεμελιώδη βήματα:

- i) Στη σύμπλεξη μιας αλδεΐδης με ένα ασθενούς σύμπλεξης ακόρεστο σύμπλοκο υδριδίου-Ru(II),
- ii) Στη μετανάστευση υδριδίου στη συμπλεγμένη αλδεΐδη προς σχηματισμό είτε ενός μετάλλου-άλκοξυ ή μετάλλου-υδροξυαλκυλίου ενδιάμεσου σωματιδίου,
- iii) Στην οξειδωτική προσθήκη διυδρογόνου, και
- iv) Κλείνοντας τον κύκλο με την αναγωγική απόσπαση της αλκοόλης και την αναγέννηση του αρχικού ενεργού συμπλόκου ή σωματιδίου κλειδί.

Αργότερα, ο Fache et al. (1992) προτείνουν έναν πιο αναλυτικό μηχανισμό ομογενούς καταλυτικής υδρογόνωσης αλδεϋδών με σύμπλοκα Ru σε υδατικό περιβάλλον^[230]. Στο συγκεκριμένο μηχανισμό (Σχήμα 6.14) υδρογονώνεται η προπανάλη, ουσιαστικά από τον πρόδρομο καταλύτη $\text{RuH}_2(\text{TPPTS})_3$. Εντούτοις, από το 1990, η ίδια ερευνητική ομάδα είχε αποδείξει, πως η καταλυτική υδρογόνωση της προπανάλης με σύμπλοκα Ru, σε υδατικό περιβάλλον και παρουσία άλατος (NaI) αυξάνει σημαντικά το ρυθμό υδρογόνωσης^[233]. Το συμπέρασμα που προέκυπτε ήταν ότι η παράμετρος κλειδί που εξηγούσε την αυξημένη δραστηριότητα στο νερό δεν εξαρτιόταν τόσο από τον πρόδρομο καταλύτη, όσο από τη φύση του άλατος. Έτσι για ένα δοσμένο κατιόν, ο ρυθμός υδρογόνωσης αύξανε σύμφωνα με τη φύση του ανιόντος: χωρίς αλάτι $< \text{SiF}_6^{2-} < \text{NO}_3^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$. Για ένα δοσμένο ανιόν, ο ρυθμός υδρογόνωσης αύξανε σύμφωνα με τη φύση του κατιόντος: χωρίς αλάτι $< \text{NR}_4^+$ ($\text{R}=\text{Et}, \text{n-Bu}$) $\approx \text{Na}^+ < \text{Li}^+ < \text{K}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+}$.



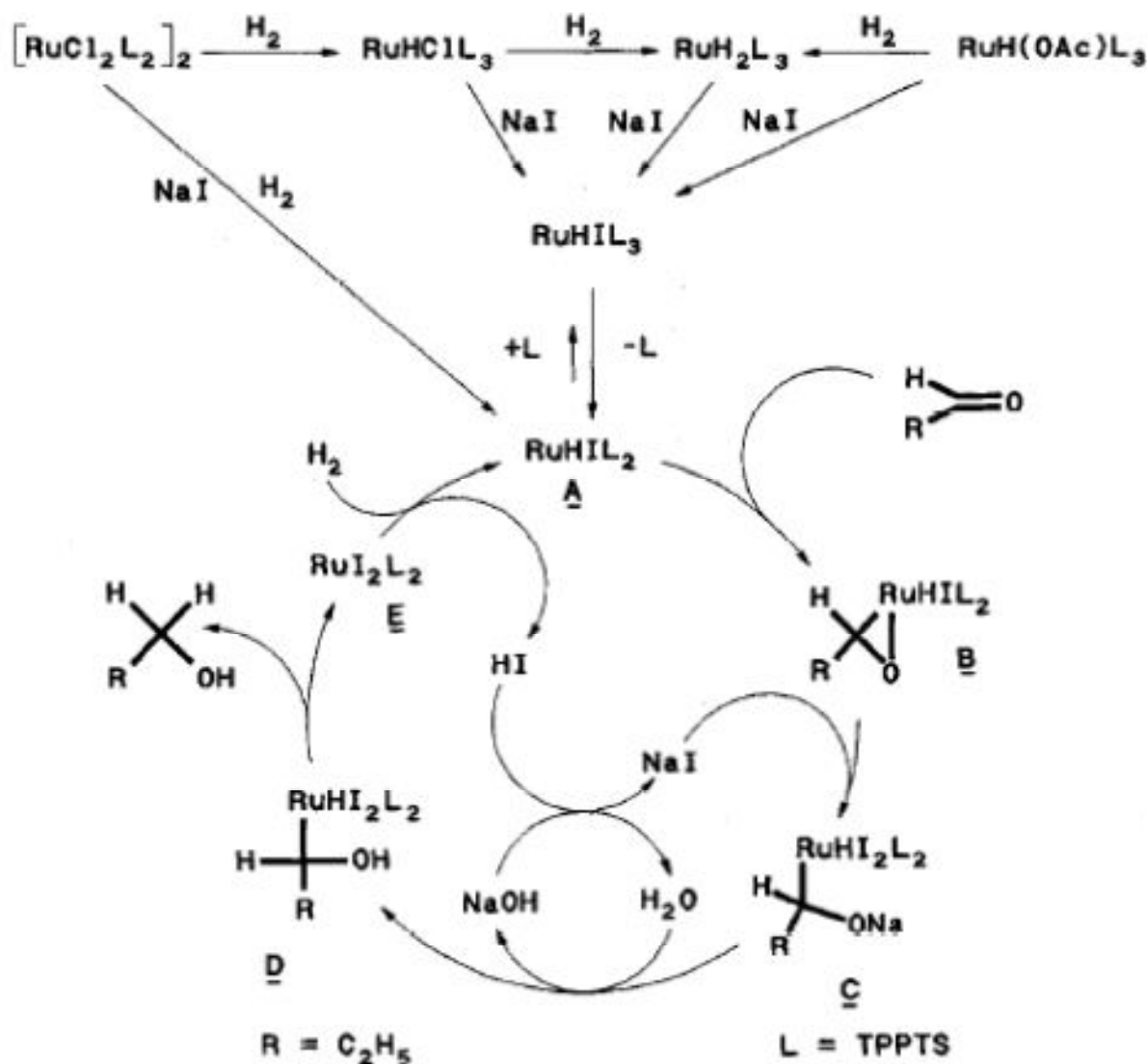
Σχήμα 6.13: Μηχανισμός καταλυτικής υδρογόνωσης με Ru της 3-μέθυλο-2-βουτενάλης, κατά Grosselin et al. (1991). Οι υποκαταστάτες (TPPTS) παραλείπονται για λόγους απλούστευσης



Σχήμα 6.14: Μηχανισμός καταλυτικής υδρογόνωσης της προπανάλης με Ru σε υδατικό περιβάλλον, κατά Fache et al. (1992)

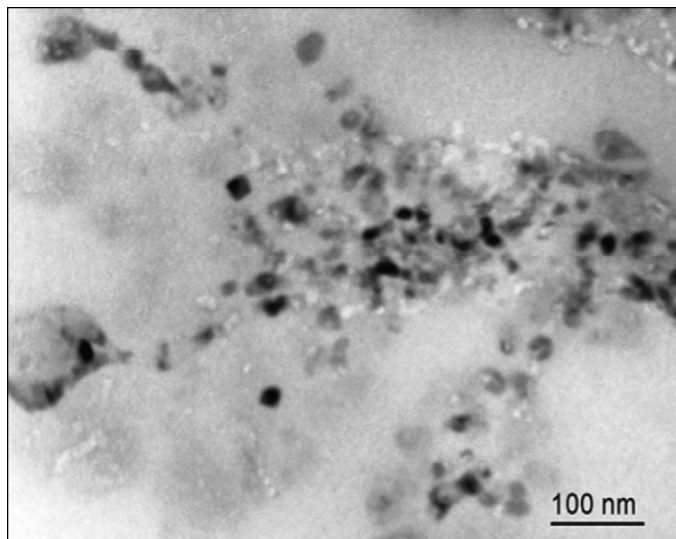
Ο μηχανισμός της επίδρασης του αλάτος στην υδρογόνωση της αλδεϋδης^[230,233] φαίνεται στο Σχήμα 6.15. Η ισορροπία ανάμεσα στο $\text{RuHIL}_3 \leftrightarrow \mathbf{A} + \text{L}$, όπως φαίνεται στο

Σχήμα 6.15, φανερώνει την ανασταλτική επίδραση του TPPTS. Έπειτα, η σύμπλεξη της προπανάλης στο **A** θα δώσει το **B**. Το ηλεκτρονιόφιλο κέντρο του Na^+ αποτρέπει τη μετανάστευση υδριδίου στον άνθρακα και επιτρέπει το σχηματισμό του **C**. Η υδρόλυση του **C** αποτελεί το τρίτο βήμα, ακολουθούμενο από την αναγωγική απόσπασση για να δώσει το **E** και την προπανόλη. Το στάδιο της υδρόλυσης είναι απαραίτητο, διότι, σε απρωτικούς διαλύτες, τα άλατα αναστέλλουν τη δραστηριότητα που αποκαθίσταται και ενδυναμώνεται από τα σωματίδια νερού. Το καθοριστικό στάδιο της ταχύτητας της αντίδρασης είναι το στάδιο της οξειδωτικής προσθήκης του υδρογόνου στο **E**. Το παρεχόμενο HI κατά τη διάρκεια της αναγέννησης του **A** θα εξουδετερωθεί από τη βάση που σχηματίζεται από την υδρόλυση του **C**. Η εξουδετέρωση αυτή επιτρέπει την αναγέννηση του άλατος.



Σχήμα 6.15: Μηχανισμός καταλυτικής υδρογόνωσης της προπανάλης με Ru, παρουσία άλατος (NaI) σε υδατικό περιβάλλον, κατά Fache et al. (1990,1992)

Τέλος, αξίζει να αναφερθεί το σύγχρονο ερώτημα που απασχολεί τους ερευνητές για τα συγκεκριμένα καταλυτικά συστήματα $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{TPPTS}$. Τελευταίως, δημοσιεύσεις αποκάλυπταν ότι οι ερευνητές του συγκεκριμένου πεδίου αμφιταλαντεύονταν ανάμεσα στο αν οι ομογενείς καταλυτικές υδρογονώσεις των αλδεϋδών καταλύονται από ομογενή σύμπλοκα Ru μονού μετάλλου^[234-236] ή από κolloειδή/νανοσωματίδια $\text{Ru}^{[237-239]}$. Η απάντηση δόθηκε από τον Mahfud et al. (2007), που απέδειξαν με μετρήσεις αναλύσεων TEM-EDX στην υδατική φάση μετά το πέρας της καταλυτικής αντίδρασης, ότι σε διάφορα σωματίδια (ποικίλων σχημάτων, συνήθως κυβικά ή ακανόνιστου σχήματος) δεν εμπεριεχόταν σημαντική ποσότητα Ru στο εσωτερικό τους (Εικόνα 6.1). Ωστόσο, τα περισσότερα εξεταζόμενα σωματίδια ήταν πλούσια σε νάτριο και χλώριο, το οποίο ερμηνεύεται από την αντίδραση του $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ με το TPPTS. Επίσης, πρόσθετες μετρήσεις EDX έδειξαν ότι το Ru ήταν διασκορπισμένο ομοιόμορφα μέσα στο δείγμα και δεν συναντιόταν σε εμπλουτισμένα νανοσωματίδια. Όλα τα παραπάνω λοιπόν, συνηγορούν στο γεγονός, ότι υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες οι αντιδράσεις καταλύονται από ομογενή σύμπλοκα Ru ενός μετάλλου και όχι από κolloειδή/νανοσωματίδια $\text{Ru}^{[240]}$.



Εικόνα 6.1: Φωτογραφία TEM από ξηρή υδατική φάση που περιέχει καταλύτη $\text{Ru}^{[240]}$

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΕΡΓΑΣΙΕΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ – ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΤΗΣ

«Δεν έχω πει ποτέ ότι το HBP θα αντικαθιστούσε τα πειράματα σε ζώα. Είπα ότι η προσομοίωση βοηθά να επιλέξεις τα πειράματα που θα δώσουν καλύτερη τιμή.»

“I have never said that the HBP would replace animal experiments. I said that simulation helps you choose the experiments that will best add value.”

H. Markram (2012)^[1]

Στο πρώτο κεφάλαιο του πειραματικού μέρους αναφέρονται τα εργαστήρια στα οποία πραγματοποιήθηκαν οι πειραματικές – εργαστηριακές εργασίες της συγκεκριμένης διδακτορικής διατριβής. Στη συνέχεια ακολουθεί αναλυτική περιγραφή του εργαστηριακού εξοπλισμού καθώς και των προσομοιωτών που χρησιμοποιήθηκαν. Εκτενής αναφορά γίνεται στο χημικό αντιδραστήρα διαλείποντος έργου, στις περιφερειακές του διατάξεις και στους δύο πύργους ελέγχου που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων υδροφορμυλίωσης και υδρογόνωσης. Για την αεριοχρωματογραφική χημική ανάλυση τόσο των υποστρωμάτων όσο και των προϊόντων των αντιδράσεων υδροφορμυλίωσης και υδρογόνωσης χρησιμοποιήθηκαν οι αέριοι χρωματογράφοι Perkin Elmer 8700 και Agilent 7890A με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας. Παράλληλα, χρησιμοποιήθηκε η συζευγμένη τεχνική της αέριο χρωματογραφίας/φασματογραφία μάζας για την ταυτοποίηση των άγνωστων χημικών ενώσεων με χρήση του δικτυακού αέριου χρωματογράφου Agilent 6890N με ανιχνευτή φασματογράφο μάζας Agilent inert XL-MSD 5975B και αυτόματο δειγματολήπτη Agilent 7683B.

7.1 ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΟΣ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

Για την υλοποίηση του πειραματικού μέρους της παρούσας διδακτορικής διατριβής χρησιμοποιήθηκε ο εξοπλισμός δύο σύγχρονων εργαστηρίων του Τμήματος Τεχνολογίας Πετρελαίου και Φυσικού Αερίου (ΤΤΠΦΑ) και ενός σύγχρονου εργαστηρίου του Γενικού Τμήματος Θετικών Επιστημών (ΓΤΘΕ) της Σχολής Τεχνολογικών Εφαρμογών (ΣΤΕΦ) του ΤΕΙ Καβάλας. Συγκεκριμένα, για το σχεδιασμό και την ανάπτυξη των προσομοιώσεων χρησιμοποιήθηκε το υπολογιστικό σύστημα του εργαστηρίου Προσομοιώσεων Χημικών Διεργασιών (Aspen ONE® V7.3¹⁷ και CMG WinProp¹⁸) του ΤΤΠΦΑ. Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων υδροφορμυλίωσης και υδρογόνωσης καθώς και για την αεριοχρωματογραφία (Gas Chromatography, GC) χρησιμοποιήθηκαν ο χημικός αντιδραστήρας διαλείποντος έργου (batch reactor) της εταιρίας Autoclave Engineers και οι αέριοι χρωματογράφοι Perkin Elmer 8700 και Agilent 7890A με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας του εργαστηρίου Χημείας και Τεχνολογίας Πετρελαίου του ΤΤΠΦΑ. Τέλος, για την αεριοχρωματογραφία/φασματομετρία (ή φασματοσκοπία) μαζών (Gas Chromatography/Mass Spectrometry ή Spectroscopy, GC/MS) χρησιμοποιήθηκε ο δικτυακός αέριος χρωματογράφος Agilent 6890N με ανιχνευτή φασματογράφο μάζας Agilent inert XL-MSD 5975B και αυτόματο δειγματολήπτη Agilent 7683B του εργαστηρίου Ενόργανης Ανάλυσης του ΓΤΘΕ.

7.2 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΤΗΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ

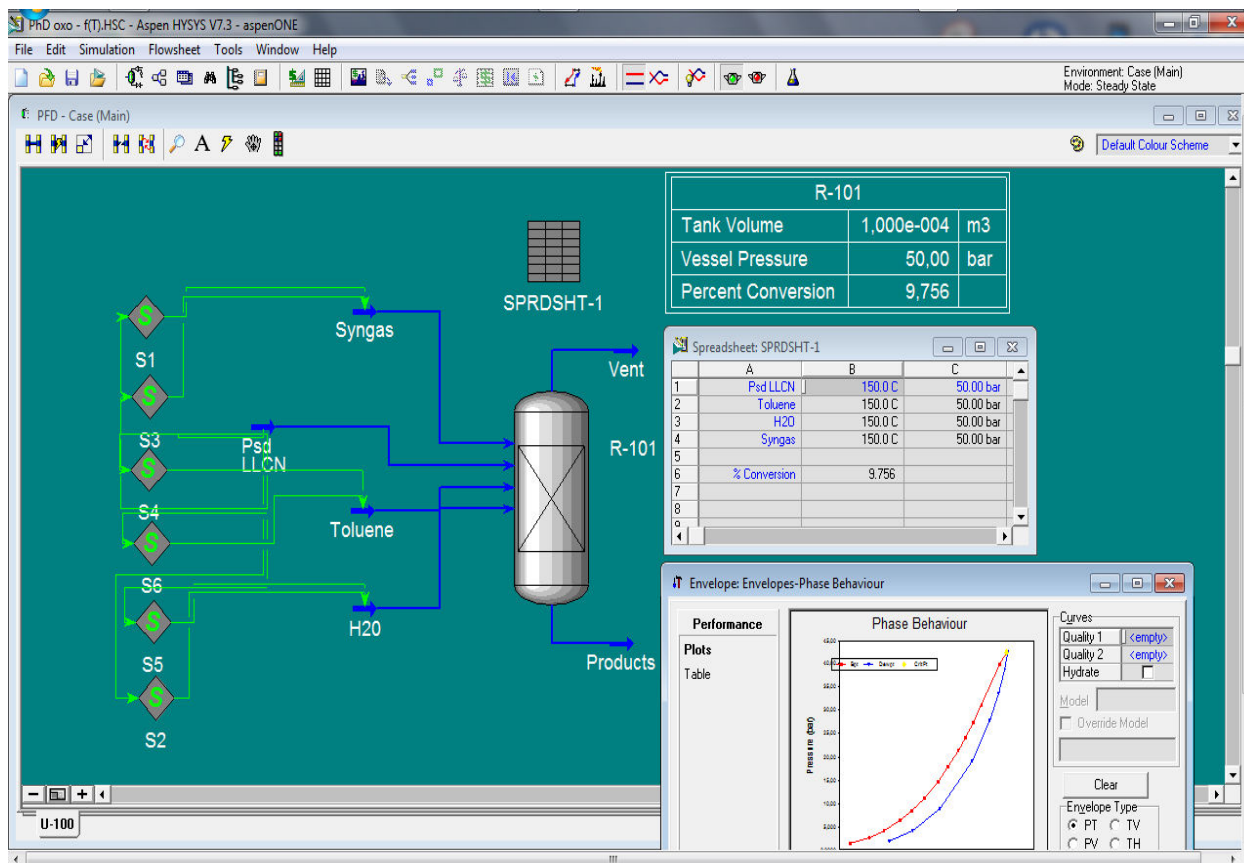
Για τη μοντελοποίηση και την προσομοίωση των χημικών διεργασιών της υδροφορμυλίωσης των ολεφινών της LLCN και της υδρογόνωσης των αλδεϋδών της HLLCN χρησιμοποιήθηκε ο προσομοιωτής διεργασιών Aspen HYSYS® V7.3 του λογισμικού πακέτου Aspen ONE® της εταιρίας Aspen Technology Inc¹⁹. Το HYSYS® (Εικόνα 7.1) αποτελεί ένα σύγχρονο προσομοιωτή διεργασιών υπό μορφή διαγράμματος ροής (process flowsheet simulator)^[241]. Το Aspen HYSYS® προσφέρει τη

¹⁷ Έγινε χρήση της ακαδημαϊκής άδειας του AspenTech University Program του TEIK με ημερομηνία λήξης συμβολαίου: 30.10.2012.

¹⁸ Έγινε χρήση της ακαδημαϊκής άδειας του CMG του TEIK με ημερομηνία λήξης συμβολαίου: 12.10.2013.

¹⁹ Το λογισμικό προσομοίωσης HYSYS (HYprotech SYStem) δημιουργήθηκε από την εταιρεία Hyprotech στο Κάλγκαρι του Καναδά, θυγατρική εταιρεία της AEA Technology plc. Το 2002, η Hyprotech εξαγοράζεται έναντι 99 εκατομμυρίων δολαρίων από την εταιρεία Aspen Technology Inc. στη Μασαχουσέτη των ΗΠΑ.

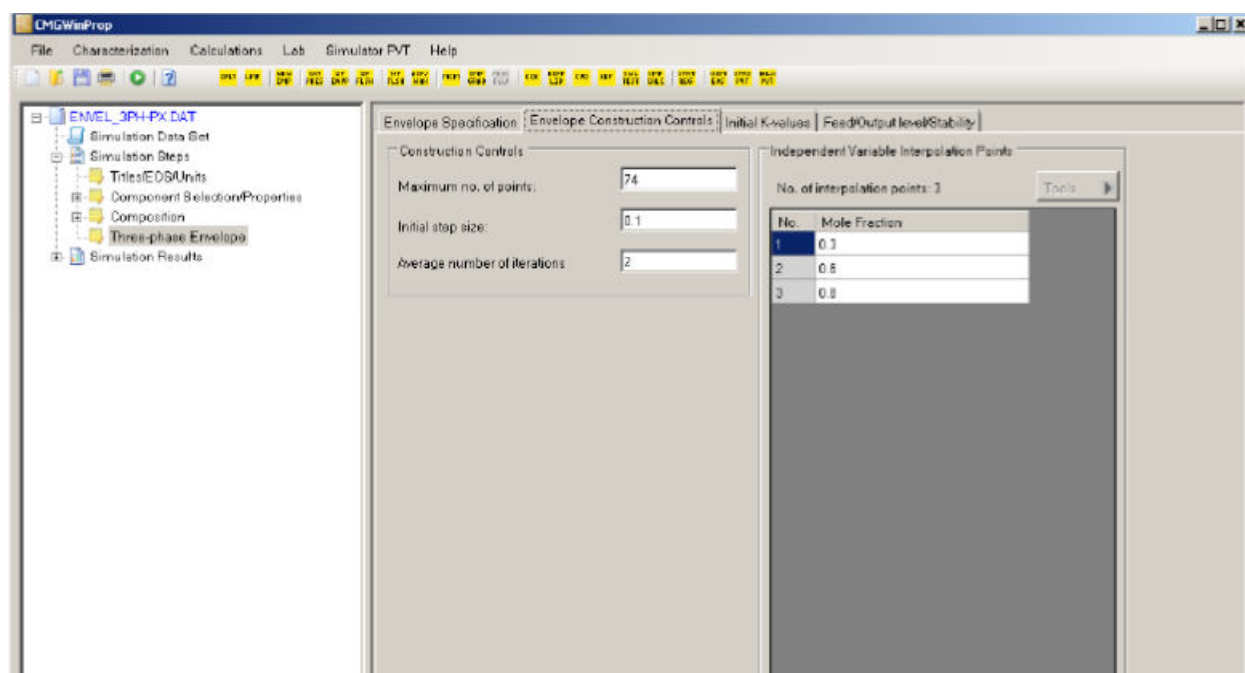
δυνατότητα στο χρήστη να επιλέγει χημικά συστατικά από τις ηλεκτρονικές του βιβλιοθήκες, που είναι διαχειρίσιμες μέσω MS SQL Server, και να χρησιμοποιεί τα δεδομένα τους. Επιπλέον, διαθέτει σύγχρονα θερμοδυναμικά πακέτα, προχωρημένες υπολογιστικές μεθόδους πλήρως παραμετροποιήσιμες και άνω των 16.000 δυαδικών συντελεστών αλληλεπίδρασης (Ενότητα 2.3.2.1).



Εικόνα 7.1: Περιβάλλον προσομοίωσης Aspen HYSYS® V7.3

Αξίζει να σημειωθεί ότι για την επαλήθευση και διασταύρωση των αποτελεσμάτων του Aspen HYSYS® σε θέματα συμπεριφοράς φάσεων (καταστάσεων), καθώς και στον έλεγχο των ορίων παραμετροποίησης της παλινδρόμησης χρησιμοποιήθηκε ενίοτε και ο προσομοιωτής CMG²⁰ WinProp 2012 (Εικόνα 7.2). Ο προσομοιωτής CMG WinProp εμφάνισε ίδιες τάσεις και αμελητέες αριθμητικές αποκλίσεις από το Aspen HYSYS®. Ο λόγος που προτιμήθηκε το HYSYS® στην απεικόνιση των αποτελεσμάτων είναι τα καλύτερα γραφικά του σε σχέση με αυτά του WinProp (σε αρκετές περιπτώσεις εκθέσεις σε ASCII κωδικοσελίδα).

²⁰ Η εταιρεία CMG ιδρύθηκε το 1978 στο Κάλγκαρι του Καναδά. Αποτελεί κορυφαία εταιρεία παροχής λογισμικού προσομοίωσης στη μελέτη ταμιευτήρων (reservoir simulation).



Εικόνα 7.2: Περιβάλλον προσομοίωσης CMG WinProp 2012

7.3 ΧΗΜΙΚΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ

Ο χημικός αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων υδροφορμυλίωσης και υδρογόνωσης της εν λόγω διατρίβης είναι τύπου διαλείποντος έργου και έχει κατασκευαστεί από την αμερικανική εταιρία Autoclave Engineers²¹. Η «καρδιά» των αντιδραστήρων διαλείποντος έργου ή αλλιώς ασυνεχών αντιδραστήρων είναι το αυτόκλειστο δοχείο. Το αυτόκλειστο δοχείο αποτελεί την κεντρική μονάδα της πειραματικής διάταξης, γύρω από την οποία συνδέονται οι υπόλοιπες περιφερειακές διατάξεις (Ενότητα 7.3.1). Το συγκεκριμένο δοχείο είναι κατασκευασμένο από ανοξείδωτο ατσάλι τύπου 316LSS (Low carbon Stainless Steel) και έχει κυλινδρικό σχήμα. Το υλικό του δοχείου είναι εμποτισμένο με μολυβδαίνιο, το οποίο προσφέρει αντιδιαβρωτικές ιδιότητες ενώ, η χαμηλή περιεκτικότητα του σε άνθρακα του προσδίδει ανθεκτικότητα σε ιζήματα, κυρίως καρβιδίων. Η επιλογή του συγκεκριμένου τύπου δοχείου θεωρείται κατάλληλη για τις τρέχουσες αντιδράσεις υδροφορμυλίωσης και υδρογόνωσης, λόγω απουσίας ισχυρών διαβρωτικών αερίων και ακραίων συνθηκών πίεσης και θερμοκρασίας. Πριν βιδωθεί-ασφαλιστεί το αυτόκλειστο δοχείο τοποθετείται

²¹ Η **Autoclave Engineers**, θυγατρική εταιρία της Snap-tite Inc., ιδρύθηκε το 1945 από το **Fred Gasche** με σκοπό την ανάπτυξη τεχνολογιών υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας. Διαθέτει έξι (6) εργοστάσια παραγωγής στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής και ένα (1) στην Ιρλανδία.^[242]

στο άνω χείλος του κυκλικός δακτύλιος (O-ring) από Viton ελαστομερές φθοροπολυμερές, ώστε να διασφαλιστεί η στεγανότητα του δοχείου κατά τη σύνδεση μετάλλου-μετάλλου. Για τη διεξαγωγή του συνόλου των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν δυο τέτοια αυτόκλειστα δοχεία: ένα με χωρητικότητα 100ml και ένα δεύτερο με χωρητικότητα 300ml.

7.3.1 ΠΕΡΙΦΕΡΕΙΑΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

Οι περιφερειακές διατάξεις του αυτόκλειστου δοχείου είναι: το σύστημα ανάδευσης, το σύστημα θέρμανσης, το σύστημα ψύξης, το σύστημα εισόδου-εξόδου του αντιδραστήρα και το σύστημα ελέγχου, τα οποία βοηθούν στην εύρυθμη λειτουργία του αντιδραστήρα.

7.3.1.1 ΣΥΣΤΗΜΑ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ

Το σύστημα ανάδευσης αποτελείται από ένα εξωτερικό αλουμινένιο φορέα που φέρει τους εξωτερικούς μαγνήτες, τους εσωτερικούς μαγνήτες, που είναι τοποθετημένοι ακριβώς κάτω από τους προηγούμενους μέσα σε αεροστεγώς κλειστό κάλυμμα, και μία ράβδο περιστροφής που πετυχαίνει ανάδευση μέχρι και 3.300 στροφές το λεπτό (rpm). Ο ηλεκτροκινητήρας του αντιδραστήρα μεταδίδει την κίνηση μέσω ειδικού αλυσοειδούς ιμάντα στους εξωτερικούς μαγνήτες. Στη συνέχεια, το μαγνητικό κύκλωμα μεταξύ των εξωτερικών και εσωτερικών μαγνητών είναι υπεύθυνο για την περιστροφή της ράβδου που καταλήγει με τη μορφή πτερυγίων στο εσωτερικό του δοχείου. Εκτός από το μελετημένο σχεδιασμό των πτερυγίων της ράβδου περιστροφής, έχει προστεθεί και μια ειδική μπάρα ανάμειξης στο εσωτερικό του δοχείου, μήκους ίσο με το 75% του μέγιστου ύψους του δοχείου, για την εξάλειψη του φαινομένου του στροβιλισμού. Εξετάζοντας το σύστημα ανάδευσης αναλυτικότερα, γίνεται εύκολα αντιληπτό το σημαντικό πλεονέκτημα της απομόνωσης του μηχανικού μέρους της ράβδου περιστροφής με το εσωτερικό του αυτόκλειστου δοχείου. Κάτι τέτοιο αποτρέπει τη διαρροή λιπαντικών στο εσωτερικό του δοχείου (ένα εντελώς ανεπιθύμητο γεγονός που θα οδηγήσει σε επιμόλυνση της χημικής αντίδρασης). Κατά τη λειτουργία, πρέπει να προσεχθεί η θερμοκρασία που αναπτύσσεται στη μαγνητική ζώνη, επειδή η σύσταση των μαγνητών είναι από σπάνιες γαίες κοβαλτίου και σε θερμοκρασίες άνω των 149 °C παρουσιάζουν μόνιμες βλάβες με άμεσο αποτέλεσμα την απώλεια μαγνητικής ροπής. Για την αποφυγή τέτοιων φαινομένων έχει τοποθετηθεί στο σημείο επαφής της μαγνητικής ζώνης με την υπόλοιπη διάταξη μια ψύκτρα αλουμινίου για να διατηρεί το επίπεδο θερμοκρασίας των μαγνητών κάτω των 149 °C.

7.3.1.2 ΣΥΣΤΗΜΑ ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ

Το σύστημα θέρμανσης του αυτόκλειστου δοχείου είναι απαραίτητο για τη επίτευξη της επιθυμητής θερμοκρασίας στο εσωτερικό του δοχείου, στην οποία θα διεξαχθεί η αντίδραση. Το σύστημα θέρμανσης είναι ένας μανδύας θέρμανσης που περιβάλλει το δοχείο του αντιδραστήρα. Ο χειριστής του αντιδραστήρα έχει τη δυνατότητα να αφαιρεί με το τέλος της αντίδρασης το μανδύα θέρμανσης, απασφαλίζοντας μια μεταλλική μανδάλωση που είναι υπεύθυνη για τη συγκράτησή του στο εξωτερικό περίβλημα του αυτόκλειστου δοχείου. Ο θερμαντικός μανδύας αποτελείται εσωτερικά από θερμαινόμενα κεραμικά στοιχεία, εξωτερικά από ανοξείδωτο ατσάλι και ανάμεσα στα δυο παραπάνω επίπεδα από ίνες κεραμικού υλικού για την ελαχιστοποίηση των απωλειών ενέργειας.

7.3.1.3 ΣΥΣΤΗΜΑ ΨΥΞΗΣ – ΘΕΡΜΟΖΕΥΓΟΣ

Αντιθέτως, το σύστημα ψύξης είναι ένα κύκλωμα που βρίσκεται στο εσωτερικό του αυτόκλειστου δοχείου με τη μορφή σπειρών, κατασκευασμένων από το ίδιο υλικό με αυτό του δοχείου. Χάρη στο εν λόγω σύστημα, απάγεται η θερμότητα μιας εξώθερμης αντίδρασης, ώστε να διατηρούνται όσο το δυνατό ισόθερμες συνθήκες μέχρι το τέλος της αντίδρασης. Δίπλα στις σπείρες ψύξης υπάρχει η στεγανοποιημένη θήκη του θερμοζεύγους τύπου “K”, που έχει μήκος 75% του συνολικού ύψους του δοχείου. Το θερμοζεύγος δεν είναι τίποτα άλλο από ένα αισθητήρα θερμότητας που μετατρέπει τη θερμοκρασία σε ηλεκτρικό σήμα, βάσει της διαφοράς δυναμικού που αναπτύσσεται στα δυο μεταλλικά άκρα του και μάλιστα, με αρκετά καλό επίπεδο ευαισθησίας 41 $\mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$. Το θερμοζεύγος είναι υπεύθυνο για την ανάγνωση της θερμοκρασίας στο εσωτερικό του δοχείου και την αξιοποίηση του σήματός του από τον πύργο ελέγχου (Ενότητα 7.3.2) για την αυξομείωση της θερμοκρασίας του εσωτερικού.

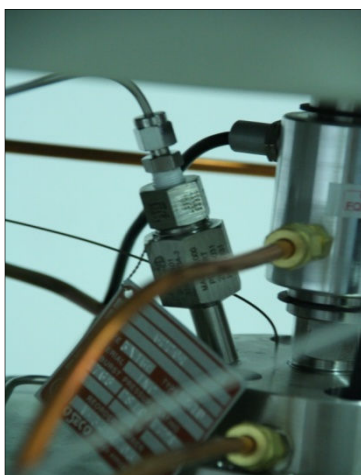
7.3.1.4 ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΙΣΟΔΟΥ – ΕΞΟΔΟΥ

Το σύστημα εισόδου - εξόδου είναι υπεύθυνο από τη μια πλευρά για την εισαγωγή αέριων αντιδραστηρίων στο δοχείο του αντιδραστήρα και από την άλλη για τη λήψη δείγματος ή επικοινωνία του δοχείου με τον απαγωγό. Το σύστημα εισαγωγής αποτελείται από σωληνώσεις, δυο βάνες και μια θύρα εισόδου. Οι φυάλες των αέριων αντιδραστηρίων (π.χ. το υδρογόνο, αέριο σύνθεσης) βρίσκονται μέσα σε ειδικά ασφαλισμένο ερμάριο της εταιρίας Asecο (μοντέλο G90.205.140, με δείκτη προστασίας φωτιάς G90 κατά το πρότυπο EN 14470-2) με προσαρμοσμένο απαγωγό. Τα αέρια

αντιδραστήρια καταλήγουν μέσω σωληνώσεων σε δυο ξεχωριστές βάνες, στη κεφαλή του αντιδραστήρα, για να εισαχθούν στο εσωτερικό του αυτόκλειστου δοχείου από τη μοναδική θύρα εισόδου. Η γραμμή εισόδου του αντιδραστήρα καταλήγει με ειδική προέκταση στον πυθμένα του δοχείου, ώστε να επιτυγχάνεται καλύτερη αναμειξιμότητα - διαλυτοποίηση των αέριων με τα υγρά αντιδραστήρια. Από την άλλη πλευρά, το σύστημα εξαγωγής αποτελείται από δυο θύρες εξόδου, δυο βάνες και τις μεταξύ τους σωληνώσεις. Οι δυο γραμμές εξόδου ξεκινούν από το εσωτερικό του δοχείου, σταματούν σε δυο βάνες στην κεφαλή του αντιδραστήρα και καταλήγουν η μια στον απαγωγό του αντιδραστήρα και η άλλη στην οβίδα δειγματοληψίας, για παραλαβή αερίου ή υγρού δείγματος. Σημειώνεται ότι η θύρα εξόδου προς τη συσκευή δειγματοληψίας μετατρέπεται, με κατάλληλη ρύθμιση των βανών της συσκευής, σε γραμμή τροφοδοσίας αδρανών αερίων (π.χ. N_2) για την εφαρμογή «πλύσεων».

7.3.1.5 ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΛΕΓΧΟΥ

Το σύστημα ελέγχου πληροφορεί το χρήστη για την πίεση στο εσωτερικό του δοχείου και παράλληλα παρέχει ασφάλεια από μεγάλες πιέσεις. Αυτό το πετυχαίνει με ένα μανόμετρο και ένα δίσκο διάρρηξης (rupture disk). Το μανόμετρο, τύπου Bourdon, είναι συνδεδεμένο απευθείας στις σωληνώσεις, προσφέροντας άμεση πληροφορία για την πίεση στο εσωτερικό του δοχείου, και είναι κατασκευασμένο από ανοξείδωτο ατσάλι (**Σφάλμα! Το αρχείο προέλευσης της αναφοράς δεν βρέθηκε.**). Ο δίσκος διάρρηξης επικοινωνεί μέσω σωλήνωσης με το αυτόκλειστο δοχείο και όταν η πίεση εντός δοχείου ξεπεράσει τα 121,9 bar στους 22 °C, σπάει και εκτονώνει την πίεση στον απαγωγό μέσω σωλήνωσης και πάλι (Εικόνα 7.3).



Εικόνα 7.3: Δίσκος διάρρηξης εντός του καλύμματος και η σωλήνωση του από το δοχείο και προς τον απαγωγό

7.3.2 ΠΥΡΓΟΙ ΕΛΕΓΧΟΥ

Για τον έλεγχο και τη διαχείριση του αντιδραστήρα διαλείποντος έργου χρησιμοποιήθηκαν δυο κεντρικές μονάδες ελέγχου (Εικόνα 7.4) της εταιρίας Autoclave Engineers: ο πύργος ελέγχου CT-1000 και ο πύργος ελέγχου URC. Ο δεύτερος αποτελεί το τελευταίο μοντέλο της σειράς και διαθέτει επιπλέον δυνατότητα επικοινωνίας με Η/Υ μέσω ειδικού λογισμικού καθώς και ελεγκτή πίεσης. Ο πύργος ελέγχου είναι μια ηλεκτρονική συσκευή με τη μορφή κεντρικής μονάδας πύργου (tower) που ελέγχει την ανάδευση και τη θερμοκρασία του αντιδραστήρα και παράλληλα πληροφορεί το χρήστη με ανάλογες ενδείξεις. Αυτό το πετυχαίνει με τη χρήση ελεγκτών (controllers) και δεικτών (indicators).

Οι ελεγκτές (controllers) είναι ηλεκτρονικά ολοκληρωμένα κυκλώματα (IC) που έχουν τη δυνατότητα να επηρεάζουν την ένταση και τη διάρκεια παροχής ρεύματος προς τις συσκευές. Με αυτό λοιπόν τον τρόπο, ελέγχεται από το χρήστη η παροχή ρεύματος προς τους μαγνήτες του συστήματος ανάδευσης (Ενότητα 7.3.1.1) και προς το μανδύα θέρμανσης (Ενότητα 7.3.1.2). Έτσι, προσφέρεται η δυνατότητα στο χρήστη να ρυθμίζει τις στροφές ανάδευσης (rpm) της ράβδου, κάνοντας χρήση ενός αναλογικού ποτενσιόμετρου για τον CT-1000 και ψηφιακού ελεγκτή για τον URC. Επιπροσθέτως, παρέχεται η δυνατότητα καθορισμού της επιθυμητής θερμοκρασίας, του βήματος ανόδου της και του χρόνου διατήρησης της (dwell) στο σημείο ορισμού της (set point). Όλες οι παραπάνω ρυθμίσεις γίνονται μέσω ειδικού εμπρόσθιου πάνελ με ψηφιακά κουμπιά αυξομείωσης και επιλογών. Οι ελεγκτές του CT-1000 είναι οι Eurotherm της εταιρίας Invensys Operations Management, ενώ οι ελεγκτές του URC είναι οι Solo της εταιρίας Automation Direct.

Από την άλλη πλευρά, οι δείκτες (indicators) σε συνεργασία με μετρητές (counters) εμφανίζουν στο εμπρόσθιο μέρος του πύργου τις τιμές της θερμοκρασίας ($^{\circ}\text{C}$) και της ανάδευσης (rpm). Εκτός όμως από την εμφάνιση των τιμών, τα κουμπιά ελέγχου που βρίσκονται κάτω από τις δυο οθόνες τους, προσφέρουν τη δυνατότητα στο χρήστη να θέσει κάποια όρια τιμών (High Alarms). Σε περίπτωση που αυτά ξεπεραστούν, τότε ενεργοποιείται ένα ρελέ συγκράτησης και διακόπτει την παροχή ρεύματος στο σύστημα θέρμανσης ή ανάδευσης, αντίστοιχα.



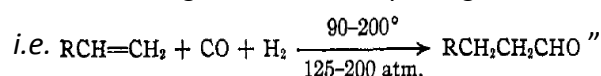
Εικόνα 7.4: Πύργος ελέγχου CT-1000 (αριστερά) και πύργος ελέγχου URC (δεξιά)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΥΔΑΤΙΚΗΣ ΔΙΦΑΣΙΚΗΣ ΥΔΡΟΦΟΡΜΥΛΙΩΣΗΣ ΟΛΕΦΙΝΩΝ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΗΣ ΝΑΦΘΑΣ

«Ένα δίπλωμα ευρεσιτεχνίας των Η.Π.Α. εκδόθηκε στον Otto Roelen και αποκαλύπτει μια πολύ ενδιαφέρουσα και μάλλον εκπληκτική αντίδραση, δηλ. $\text{RCH}=\text{CH}_2 + \text{CO} + \text{H}_2 \xrightarrow[125-200 \text{ atm.}]{90-200^\circ} \text{RCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ »

“A U.S. patent issued to Otto Roelen discloses a most interesting and rather surprising reaction,



H. ADKINS and G. KRSEK (1948)^[161]

Το συγκεκριμένο κεφάλαιο πραγματεύεται την πειραματική μελέτη της υδατικής διφασικής υδροφορμυλίωσης των ενεχόμενων ολεφινών πραγματικής νάφθας και την αντίστοιχη προσομοίωση της εν λόγω χημικής διεργασίας. Η εργαστηριακή πειραματική μελέτη της καταλυτικής χημικής αντίδρασης της υδροφορμυλίωσης καλύπτεται στις πρώτες τέσσερις ενότητες, ενώ στην τελευταία ενότητα αναπτύσσεται η προσομοίωση της. Συγκεκριμένα οι πρώτες τέσσερις ενότητες περιγράφουν τον τρόπο υλοποίησης των χημικών πειραμάτων υδροφορμυλίωσης, την αναλυτική μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε για το χαρακτηρισμό του υποστρώματος και των προϊόντων της αντίδρασης και τέλος, μελετάται η επίδραση διαφόρων παραμέτρων της αντίδρασης όπως η πίεση, η θερμοκρασία, ο χρόνος και οι μοριακοί λόγοι TPPTS/Rh, ολεφινών/Rh. Η τελευταία ενότητα αναφέρει τον τρόπο ανάπτυξης της προσομοίωσης, κάνοντας χρήση του λογισμικού προσομοίωσης Aspen HYSYS[®], σημειώνει τις παραδοχές του μοντέλου προσομοίωσης, μελετάει την κατάσταση του μίγματος των συστατικών που παίρνουν μέρος στην αντίδραση υπό συγκεκριμένες συνθήκες και συγκρίνει τα αποτελέσματα της προσομοίωσης με τα πειραματικά δεδομένα των προηγούμενων ενότητων.

8.1 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

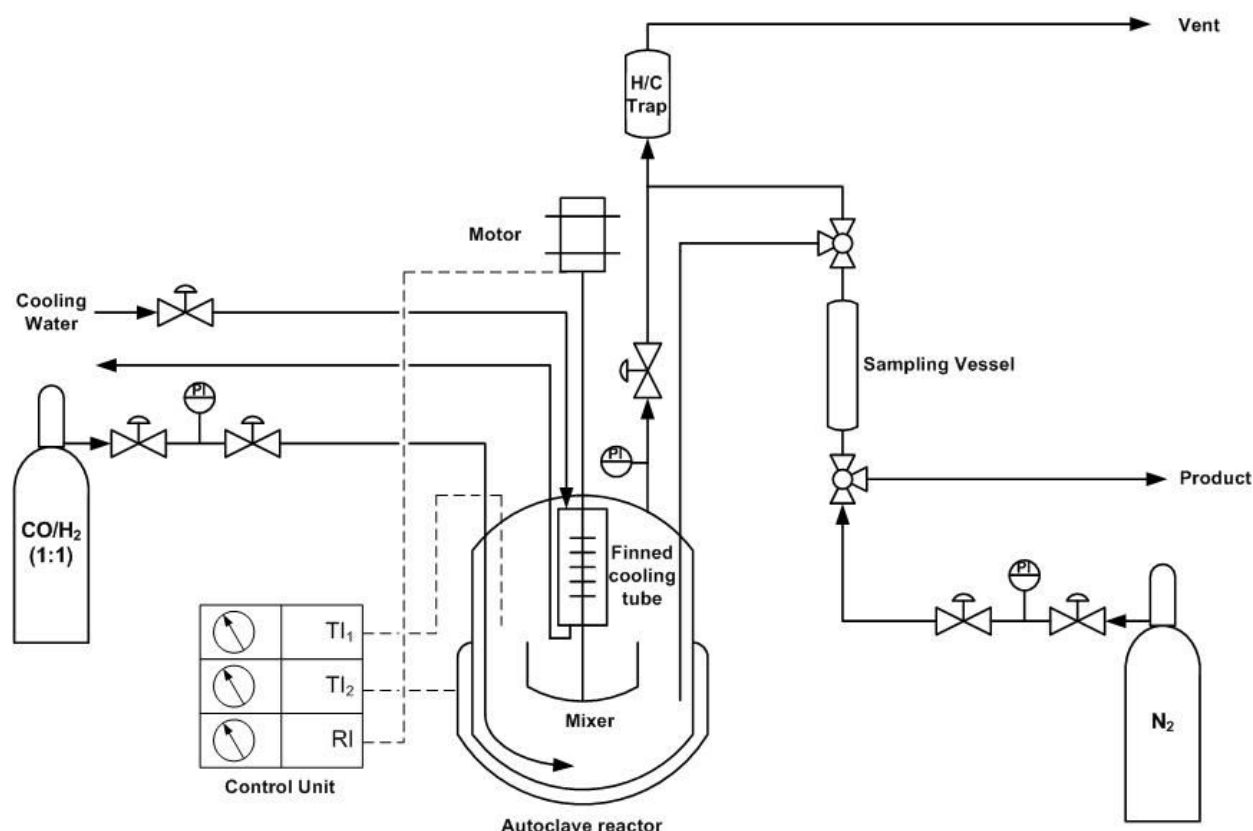
Τα αέρια αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή και ανάλυση των πειραμάτων υδροφορμυλίωσης, αέριο σύνθεσης ($\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1$), H_2 , N_2 , Ar, Zero Air και He 5.0 N, προμηθεύτηκαν από τις εταιρίες Αξαρλής (Καβάλα) και Αεροσκόπιο (Αθήνα). Ο Πίνακας 8.1 συγκεντρώνει τα υπόλοιπα αντιδραστήρια με τις αντίστοιχες καθαρότητές τους, τα CAS (Chemical Abstract Service) και τις εταιρείες παρασκευής τους. Το άνυδρο Na_2SO_4 χρησιμοποιήθηκε για την ξήρανση της οργανικής φάσης. Η ελαφριά-ελαφριά κατ-πυρο-νάφθα παραχωρήθηκε από το διυλιστήριο του Ασπροπύργου της Ελληνικά Πετρέλαια Α.Ε. (Ενότητα 3.2.1). Σημειώνεται ότι κανένα από τα αντιδραστήρια δεν υπέστη περεταίρω διεργασία πριν χρησιμοποιηθεί.

Πίνακας 8.1: Συγκεντρωτικός πίνακας χημικών αντιδραστηρίων

Αντιδραστήριο	Καθαρότητα (%)	CAS	Εταιρία
$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	99.99 (Metal basis)	20765-98-4	Alfa Aesar
TPPTS	85+	63995-70-0	Alfa Aesar
Toluene	≥99	108-88-3	Merck
Na_2SO_4	99	131716-1211	Panreac

Όλες οι αντιδράσεις υδροφορμυλίωσης πραγματοποιήθηκαν στο χημικό αντιδραστήρα διαλείποντος έργου της εταιρίας Autoclave Engineers²¹ με 100ml αυτόκλειστο δοχείο και ενίοτε 300ml, μόνο στις περιπτώσεις που θεωρήθηκε αναγκαία η παραγωγή περισσότερου υδροφορμυλίου για χρήση του ως υπόστρωμα στις αντιδράσεις υδρογόνωσης. Το Σχήμα 8.1 απεικονίζει το διάγραμμα ροής της εγκατάστασης του χημικού αντιδραστήρα, που έχει αναλυθεί διεξοδικά στην Ενότητα 7.3. Το υπόστρωμα και τα προϊόντα των υδροφορμυλίσεων αναλύθηκαν από τους αέριους χρωματογράφους Perkin Elmer 8700 (Σφάλμα! Το αρχείο προέλευσης της αναφοράς δεν βρέθηκε.) και Agilent 7890A (Σφάλμα! Το αρχείο προέλευσης της αναφοράς δεν βρέθηκε.) με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (Ενότητα Σφάλμα! Το αρχείο προέλευσης της αναφοράς δεν βρέθηκε.) καθώς και από το δικτυακό αέριο χρωματογράφο Agilent 6890N με ανιχνευτή φασματογράφο μάζας Agilent inert XL-MSD 5975B (Ενότητα Σφάλμα! Το αρχείο προέλευσης της αναφοράς δεν βρέθηκε.) και αυτόματο δειγματολήπτη Agilent 7683B (Σφάλμα! Το αρχείο προέλευσης της αναφοράς δεν βρέθηκε.). Η χρωματογραφική στήλη που επιλέχθηκε για να εξοπλίσει τα παραπάνω αναλυτικά όργανα ήταν η Petrocol DH 150 (cat. #:24155) της εταιρίας Supelco, που τα κατασκευαστικά της χαρακτηριστικά έχουν ήδη περιγραφεί εκτενώς

στην Ενότητα **Σφάλμα! Το αρχείο προέλευσης της αναφοράς δεν βρέθηκε..** Το πρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε για τις παραπάνω αναλύσεις είναι αυτό που προτείνεται από την κατασκευάστρια εταιρία της στήλης με μια μόνο παραλλαγή όσο αφορά την αρχική θερμοκρασία (από 35 °C μεταβλήθηκε σε 40 °C, λόγω καθυστέρησης της πτώσης της θερμοκρασίας του φούρνου κατά τους θερινούς μήνες). Βάσει του συγκεκριμένου προγράμματος ο φούρνος ξεκινούσε από τη θερμοκρασία των 40 °C, στην οποία παρέμενε για 5 min, έπειτα ανέβαινε μέχρι τους 200 °C, με βήμα 2 °C/min, όπου και παρέμενε για 45 min. Ο συνολικός χρόνος του χρωματογραφήματος ήταν 150 min. Ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε ήλιο (99.999%) με ταχύτητα ροής 20 cm/s στους 175 °C στα 65 psig. Η θερμοκρασία του εκχυτή και του ανιχνευτή ανήρχετο στους 250 °C. Σε όλες τις αναλύσεις χρησιμοποιήθηκε άγνωστο οργανικό δείγμα 0,5 ml από το οποίο γινόταν έκχυση με τριχοειδή σύριγγα (Supelco syringe 24408 – 1 µl) στον GC/FID ποσότητας ίσης με 0,1 µl. Ενώ, στις αναλύσεις στο GC/MS χρησιμοποιήθηκε άγνωστο οργανικό δείγμα ποσότητας 0,5 ml από το οποίο γινόταν αυτόματη έκχυση με σύριγγα Hamilton 701N-10µl ποσότητας ίσης με 0,2 µl.



Σχήμα 8.1: Διάγραμμα ροής της εγκατάστασης του χημικού αντιδραστήρα διαλείποντος έργου^[91,92]

Αξίζει να σημειωθεί ότι πριν από κάθε ανάλυση, ο χρωματογράφος έτρεχε ένα πρόγραμμα καθαρισμού, κατά το οποίο ο φούρνος παρέμενε στους 230 °C για 120 min, με τη θερμοκρασία του εκχυτή και του ανιχνευτή να είναι στους 280 °C. Αυτό αποσκοπούσε στον καλό καθαρισμό της στήλης από διάφορες εναπομείνουσες ενώσεις που ενδεχομένως να παραπαιούσαν τα τελικά αποτελέσματα της ανάλυσης. Επίσης, δοκιμάστηκε στις αναλύσεις και η τριχοειδής στήλη Supelco SP-2560 (cat.#: 24056) με μήκος 100 m, εσωτερική διάμετρο 0,25 mm και πάχος στρώματος στατικής φάσης (film) 0,20 μm, αλλά εμφάνισε προβλήματα διαχωριστικής ικανότητας, παρουσιάζοντας αρκετές επικαλύψεις κορυφών.

8.2 ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ

Για την ποιοτική ανάλυση του υποστρώματος και των προϊόντων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της αεριοχρωματογραφίας και της φασματοσκοπίας μαζών. Ο ποιοτικός προσδιορισμός τόσο της LLCN όσο και των οργανικών προϊόντων έγινε με τη βοήθεια πρότυπων ενώσεων (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ II). Επιπλέον, η ηλεκτρονική βιβλιοθήκη φασμάτων μάζας NIST 05 χρησιμοποιήθηκε για την αναζήτηση, αλλά και τον τελικό προσδιορισμό των ενώσεων από το GC/MS. Η ποιοτική ταυτοποίηση των συστατικών της LLCN διασταυρώθηκε με τα αποτελέσματα χημικών αναλύσεων που πραγματοποιούνται στο Χημείο του Διυλιστηρίου της Ελληνικά Πετρέλαια Α.Ε. σε ίδια χρωματογραφική στήλη και διαπιστώθηκε απόλυτη συμφωνία.

Για την ποσοτική ανάλυση των πειραματικών δεδομένων χρησιμοποιήθηκε GC με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας. Η διόρθωση των εμβαδών των κορυφών των χρωματογραφημάτων θεωρήθηκε ουσιαστικά απαραίτητη, εξαιτίας της ύπαρξης οργανικών ενώσεων από διαφορετικές ομόλογες σειρές. Επιπλέον, ως γνωστό ο ανιχνευτής ενός GC/FID δεν προσμετρά την ποσότητα του οξυγόνου στο υδροφορμυλίωμα (π.χ. αλδεΐδες και αλκοόλες) κατά τη διαδικασία της καύσης, επειδή το οξυγόνο ήδη εμπεριέχεται στο συνθετικό αέρα με τον οποίο τροφοδοτείται η συσκευή του GC/FID για να μπορέσει να πραγματοποιήσει την καύση των ουσιών στο εσωτερικό της. Αυτό σημαίνει ότι οι παραγόμενες αλδεΐδες και αλκοόλες εκτιμούνται ελλιπώς από το GC/FID. Επομένως, ο υπολογισμός συντελεστών απόκρισης για τις παραπάνω ενώσεις κρίθηκε απαραίτητος για τη διόρθωση των ποσοτήτων τους. Λαμβάνοντας υπόψη την πολυπλοκότητα του υποστρώματος και την έλλειψη βιβλιογραφικών δεδομένων σχετικά με το χαρακτηρισμό σύνθετων οργανικών μιγμάτων, οι συντελεστές απόκρισης (fi) υπολογίστηκαν εφαρμόζοντας τις εξισώσεις του Ongkiehong^[257,258] (Εξ.

8.1 και Εξ. 8.2) και τις θεωρητικές προσεγγίσεις της απόκρισης του FID^[259-262] τόσο για τα αντιδρώντα όσο και για τα προϊόντα της αντίδρασης της υδροφορμυλίωσης (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ).

$$\text{Εφαρμοσμένη εξίσωση υπολογισμού ολεφινών: } fi = \frac{Mi}{(\sum n_i \times 12)} \quad (\text{Εξ. 8.1})$$

$$\text{Εφαρμοσμένη εξίσωση υπολογισμού αλδευδών: } fi = \frac{Mi}{\left(\left((\sum n_i - 1) + 0.3\right) \times 12\right)} \quad (\text{Εξ. 8.2})$$

Όπου:

f_i ο συντελεστής απόκρισης των ολεφινών και αλδευδών αντίστοιχα, σύμφωνα με τον Othgkiehong, **M_i** το μοριακό βάρος ένωσης **i** και **Σn_i** το σύνολο των ανθρακοατόμων της ένωσης **i**.

Έτσι, για την ποσοτικοποίηση των κορυφών εφαρμόζονται οι υπολογισμένοι συντελεστές απόκρισης και διορθώνουν τα απόλυτα εμβαδά του χρωματογραφήματος. Αμέσως μετά, κανονικοποιούνται τα διορθωμένα ολοκληρώματα των κορυφών και αποκτάται η κατά βάρος σύσταση των ενώσεων του μίγματος (%w/w), σύμφωνα με την Εξ. 8.3:

$$\% (w/w)_i = \frac{fi \cdot Ei}{\sum Ei} \cdot 100 \quad (\text{Εξ. 8.3})$$

Όπου:

%(w/w)_i η εκατοστιαία κατά βάρος σύσταση ένωσης **i**, **f_i** ο συντελεστής απόκρισης της ένωσης **i**, **E_i** το εμβαδό της κορυφής της ένωσης **i** και **ΣE_i** το άθροισμα όλων των διορθωμένων ολοκληρωμάτων των κορυφών.

Για την αποτίμηση των χρωματογραφημάτων (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙV) έγιναν κάποιες παραδοχές. Θεωρήθηκε ότι για νέες κορυφές που συναντιούνται λιγότερο από τρεις φορές μετά από επανάληψη του GC αποτελούν ακαθαρσίες και δεν είναι υπολογίσιμες. Επίσης, κορυφές που το εμβαδόν τους ήταν λιγότερο από 0,05% του συνολικού εμβαδού του χρωματογραφήματος θεωρήθηκαν αμελητέες. Μετά από μελέτη και αποτίμηση των χρωματογραφημάτων δεν παρατηρήθηκε υδρογόνωση των ολεφινών προς σχηματισμό αλκανίων, για αυτό ακριβώς το λόγο η ποσότητα των παραφινών θεωρήθηκε σταθερή πριν και μετά από την αντίδραση. Ακόμη, αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι σε μερικά πειράματα, με χρόνο αντίδρασης τουλάχιστον δώδεκα ώρες,

παρατηρήθηκε υδρογόνωση των παραγόμενων αλδεϋδών προς τις αντίστοιχες αλκοόλες σε αμελητέες ή πολύ μικρές ποσότητες, που ξεπερνούσαν για λίγο το 0,05% του συνολικού εμβαδού του χρωματογραφήματος, και για την ομαλή πορεία της ανάλυσης αντιμετώπιστηκαν ως παραπροϊόντα.

8.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΠΟΡΕΙΑ ΥΔΡΟΦΟΡΜΥΛΙΩΣΗΣ

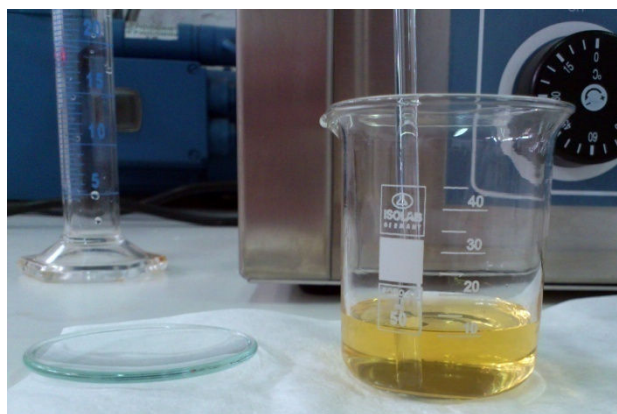
Η πειραματική πορεία που ακολουθήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων υδροφορμυλίωσης είναι όμοια για όλα τα πειράματα και περιγράφει τον τρόπο εργασίας μέσα στο εργαστήριο. Όλοι οι χειρισμοί και οι αντιδράσεις υλοποιήθηκαν σε ατμόσφαιρα αργού ή αζώτου χρησιμοποιώντας τυπικές τεχνικές Schlenk^[263]. Το έναυσμα της πειραματικής διαδικασίας πραγματοποιείται με την απαέρωση δισαπτεσταγμένου νερού σε λουτρό υπερήχων (Ενότητα **Σφάλμα! Το αρχείο προέλευσης της αναφοράς δεν βρέθηκε.**) για τρεις ώρες (3 h) υπό κενό, έως ότου να μην παρατηρούνται φυσαλίδες οξυγόνου. Το βήμα αυτό επαναλαμβάνεται κάθε φορά πριν από κάθε πείραμα και αποτελεί χρονοβόρα διαδικασία. Στη συνέχεια, η τρίλαιμη φιάλη με το απαερωμένο δισαπτεσταγμένο νερό (Εικόνα 8.1) συνδέεται με παροχή αργού, ώστε να καλυφθεί το κενό πάνω από την επιφάνεια του νερού και να διατηρηθεί αδραντοποιημένο σε ατμόσφαιρα αργού. Σημειώνεται ότι σε κάθε πείραμα χρησιμοποιούνται 15 ml απαερωμένου και δισαπτεσταγμένου νερού.



Εικόνα 8.1: Απαέρωση δισαπτεσταγμένου νερού, εντός τρίλαιμης φιάλης, με χρήση λουτρού υπερήχων

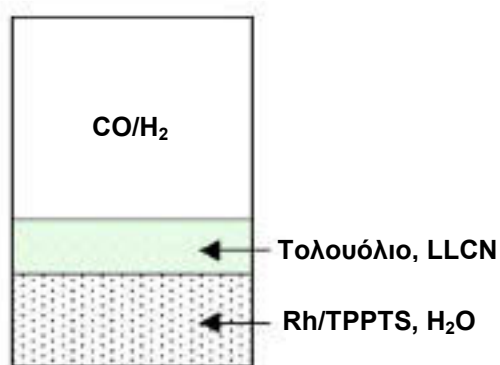
Στο επόμενο στάδιο της πειραματικής πορείας ενός τυπικού πειράματος ζυγίζεται, με ζυγό ακριβείας τεσσάρων (4) δεκαδικών ψηφίων (Ενότητα **Σφάλμα! Το αρχείο**

προέλευσης της αναφοράς δεν βρέθηκε.), ο πρόδρομος καταλύτης $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (22,60 mg, 0,09 mmol) μέσα σε ποτήρι ζέσεως των 50 ml και αδρανοποιείται με παροχή αργού. Ζυγίζεται ο υποκαταστάτης TPPTS (248 mg, 0,34 mmol) και προστίθεται στο ποτήρι ζέσεως με τον πρόδρομο καταλύτη υπό σταθερή ροή αργού. Στη συνέχεια, η τρίλαιμη φιάλη του ήδη απαερωμένου και δισαπεσταγμένου νερού απασφαλίζεται από τη συσκευή υπερήχων και κατ' αντιρροή αργού γίνεται λήψη της προαναφερθείσας ποσότητας νερού σε ογκομετρικό κύλινδρο των 25 ml, που βρίσκεται επίσης υπό συνεχή ροή αργού. Το νερό διοχετεύεται μέσα στο δοχείο ζέσεως που βρίσκεται ο πρόδρομος καταλύτης και ο υποκαταστάτης υπό ροή αργού. Μέσα στο ποτήρι ζέσεως με τη βοήθεια μιας υάλινης ράβδου διαλυτοποιούνται οι κόκκοι του πρόδρομου καταλύτη και του υποκαταστάτη (Εικόνα 8.2) και κατόπιν, το διάλυμα αδειάζεται μέσα στο δοχείο του αντιδραστήρα υπό συνεχή ροή αργού.

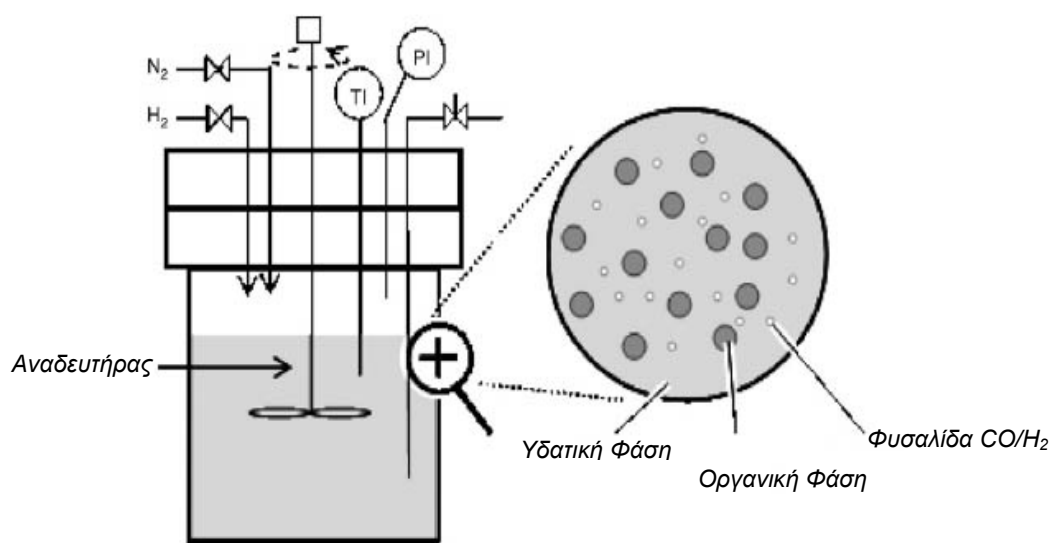


Εικόνα 8.2: Ποτήρι ζέσεως με το υδατικό διάλυμα Rh/TPPTS

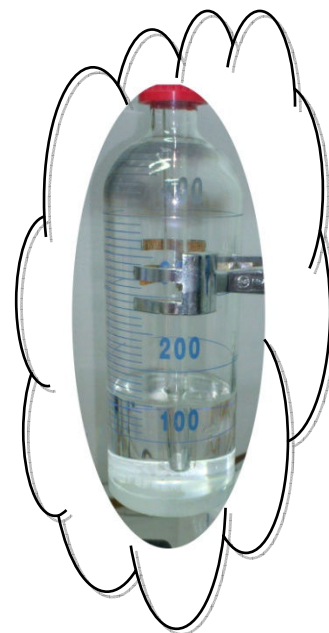
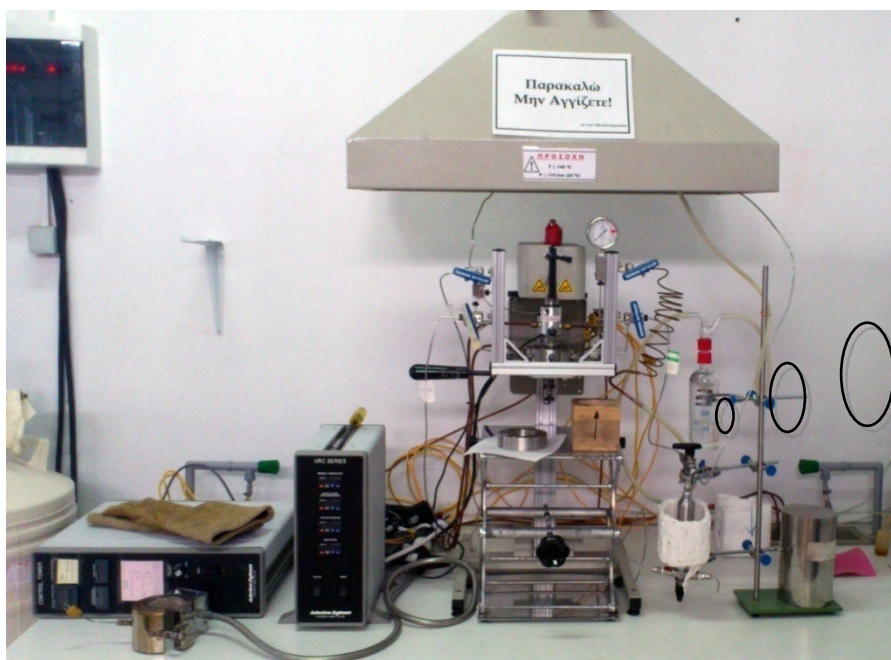
Όση ώρα παρασκευάζεται *in situ* το καταλυτικό σύστημα Rh/TPPTS, η κωνική φιάλη που περιέχει την οργανική φάση του διφασικού συστήματος (LLCN) αναδεύεται ελαφρώς πάνω σε ηλεκτρικό αναδευτήρα, για να επιτευχθεί όσο το δυνατό καλύτερη ομογενοποίηση. Στη συνέχεια, εισάγονται με σύριγγα ακριβείας 7,5 ml LLCN (42,90 mmol ολεφινών) και 7,5 ml οργανικού διαλύτη (τολουόλιο) στο δοχείο του αντιδραστήρα, που ήδη περιέχει την υδατική φάση. Τόσο η κωνική φιάλη που περιέχει το υπόστρωμα όσο και το δοχείο του αντιδραστήρα διατηρούνται σε χαμηλή θερμοκρασία κοντά στους μηδέν 0 °C, προς αποφυγή απώλειας των ενεχόμενων πτητικών ενώσεων. Αμέσως μετά το δοχείο μεταφέρεται στον αντιδραστήρα, όπου και βιδώνεται (Σχήμα 8.2).



Σχήμα 8.2: Διφασικό σύστημα υδροφορμύλωσης ολεφινών LLCN καταλυόμενο από Rh/TPPTS σε υδατικό περιβάλλον, με χρήση τολουολίου ως οργανικό διαλύτη

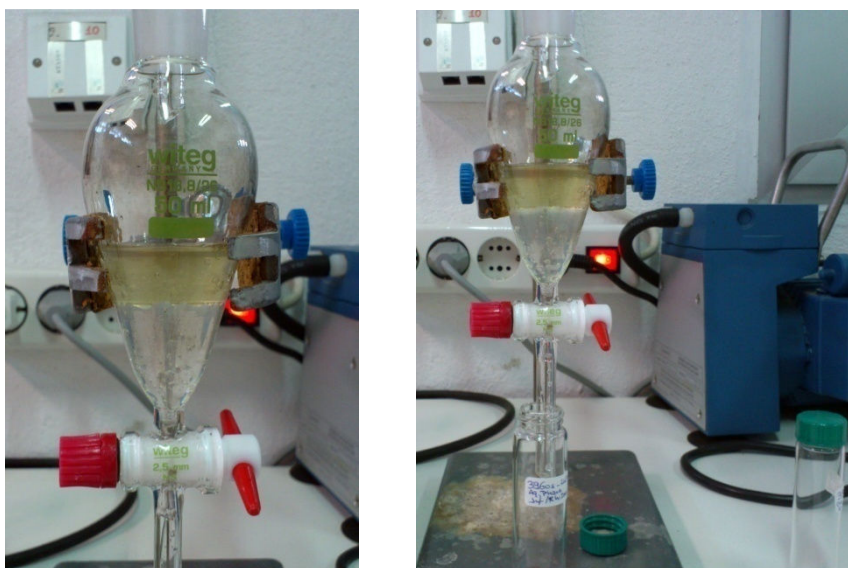


Σχήμα 8.3: Εσωτερικό αντιδραστήρα, όπου ξεχωρίζουν τρεις φάσεις αέρια-υγρή-υγρή



Εικόνα 8.3: Παγίδα τολουολίου στην εκτόνωση του χημικού αντιδραστήρα διαλείποντος έργου

Μετά τη σφράγιση του δοχείου στον αντιδραστήρα ακολουθεί η πλήση του με αέριο σύνθεσης ($\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1$) υπό ανάδευση, για να απομακρυνθεί κάθε ίχνος αέρα από το εσωτερικό του. Μετά την τελευταία εκτόνωση (vent) του αερίου σύνθεσης από το εσωτερικό του δοχείου, διοχετεύεται νέα ποσότητα αερίου σύνθεσης στην επιθυμητή τιμή πίεσης διεξαγωγής του πειράματος. Η αντίδραση οξειδοαναγωγής ανάμεσα στο RhCl_3 και στο TPPTS σε διφασικό σύστημα νερού-τολουολίου^[264] παρουσία αερίου σύνθεσης δημιουργούν *in situ* το υδατοδιαλυτό καταλυτικό σύμπλοκο $\text{RhH}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$, το οποίο έχει δομή τριγωνικής διπυραμίδας και αποτελεί έναν από τους πιο δραστικούς καταλύτες στην ομογενή υδροφορμυλίωση των ολεφινών^[124,190] (Ενότητα 5.3). Το σύστημα είναι πλέον έτοιμο (Σχήμα 8.3) για να γίνει ο απαραίτητος προγραμματισμός από τον πύργο ελέγχου για την επιθυμητή θερμοκρασία, το χρόνο της αντίδρασης και τις στροφές ανάδευσης και να τρέξει το πρόγραμμα. Ως χρόνος έναρξης της αντίδρασης (χρόνος μηδέν) λαμβάνεται η στιγμή που το σύστημα φτάνει στη προγραμματισμένη θερμοκρασία^[230]. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο Baricelli et al. (2004) χρησιμοποιούν ως χρόνο μηδέν της αντίδρασης το σημείο έναρξης της ανάδευσης^[186].

**Εικόνα 8.4: Διαχωρισμός ανώτερης οργανικής στοιβάδας από την κατώτερη υδατική**

Μετά το τέλος του προγράμματος αφαιρείται ο θερμαντήρας από το δοχείο και ψύχεται εξωτερικά με πάγο και αλάτι μέχρι η θερμοκρασία να πέσει στους $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ περίπου. Η ανάδευση σταματάει και εκτονώνεται σταδιακά το αέριο σύνθεσης από το εσωτερικό του αυτόκλειστου δοχείου. Το εκτονωμένο αέριο σύνθεσης πριν καταλήξει στον απαγωγό διέρχεται από μια παγίδα τολουολίου, με σκοπό τη συγκράτηση πτητικών ενώσεων που τυχόν συμπαρασύρθηκαν κατά την εκτόνωση (Εικόνα 8.3). Έπειτα, λαμβάνονται

δείγματα τολουολίου από την παγίδα πριν και μετά την εκτέλεση του πειράματος και αναλύονται, ώστε να ελέγχονται οι τυχόν απώλειες. Τέλος, το δοχείο αποσφραγίζεται και το παραγόμενο μίγμα οδηγείται σε διαχωριστική χοάνη και αφήνεται να ηρεμήσει. Αμέσως μετά, η ανώτερη οργανική στοιβάδα διαχωρίζεται από την κατώτερη υδατική (Εικόνα 8.4), ξηραίνεται υπεράνω θειικού νατρίου (Na_2SO_4), αποθηκεύεται σε κλειστά φιαλίδια (Εικόνα 8.4) και οδηγείται στον αέριο χρωματογράφο για ανάλυση^[154].

Πρέπει να τονιστεί ότι πριν τη χρήση του εργαστηριακού εξοπλισμού, όλα τα σκεύη έχουν καθαριστεί επιμελώς και έχουν τοποθετηθεί σε πυριατήριο (Ενότητα **Σφάλμα! Το αρχείο προέλευσης της αναφοράς δεν βρέθηκε.**) στους 140 °C για τουλάχιστον μια ώρα.

8.4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΜΕΛΕΤΗΣ ΥΔΡΟΦΟΡΜΥΛΙΩΣΗΣ

8.4.1 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΕΛΑΦΡΙΑΣ-ΕΛΑΦΡΙΑΣ ΚΑΤ-ΠΥΡΟ-ΝΑΦΘΑΣ

Ακολουθώντας την προαναφερθείσα αναλυτική μέθοδο, πραγματοποιήθηκε ο χαρακτηρισμός της LLCN χρησιμοποιώντας τους αέριους χρωματογράφους Perkin Elmer 8700 GC/FID και Agilent 6890N/5975B MSD (MS NIST 05), που ήταν εξοπλισμένοι και οι δυο με τη χρωματογραφική τριχοειδή στήλη Petrocol DH 150.

Πίνακας 8.2: ΠΙΟΝΑ ανάλυση της LLCN του διυλιστηρίου της Ελληνικά Πετρέλαια Α.Ε.

LLCN	
Σύσταση	Περιεκτικότητα (mol%)
Παραφίνες	6.13
n-Βουτάνιο	0.23
n-Πεντάνιο	5.90
Ισοπαραφίνες	31.46
Ισοπεντάνιο	31.25
2,2-Διμεθυλο-Βουτάνιο	0.11
2,3-Διμεθυλο-Βουτάνιο	0.10
Ολεφίνες	61.53
1-Βουτένιο	0.11
trans-2- Βουτένιο	0.90
cis-2- Βουτένιο	0.65
3-Μεθυλο-1- Βουτένιο	0.46
1-Πεντένιο	1.52

2- Μεθυλο-1- Βουτένιο	5.90
trans-2- Πεντένιο	16.72
cis-2- Πεντένιο	5.56
2- Μεθυλο-2- Βουτένιο	27.45
Κυκλοπεντένιο	2.26
Ναφθένια	0.88
Κυκλοπεντάνιο	0.88
Αρωματικά	0

Σύμφωνα λοιπόν με την PIONA ανάλυση του δείγματος LLCN από το διυλιστήριο του Ασπροπύργου, που κατ' επέκταση αποτελεί το υπόστρωμα των πειραμάτων υδροφορμυλίωσης, το 6% του δείγματος συνίσταται από παραφίνες, το 31% είναι ισοπαραφίνες, το 62% είναι ολεφίνες, και μόλις 1% είναι ναφθένια (Πίνακας 8.2). Επίσης, παρατηρήθηκαν μερικές επιπλέον κορυφές στην αεριοχρωματογραφία, που κατόπιν ταυτοποίησης αναγνωρίστηκαν ως C₁-C₃ αλκάνια και C₅ διένια, οι οποίες και απορρίφθηκαν λόγω των αμελητέων συνολικών ποσοτήτων τους (μικρότερες των 0,05% mol). Σύμφωνα με τη γραμμομοριακή κατανομή των ολεφινών στην LLCN (Πίνακας 8.3), το 25,46% αυτής αποτελείται από γραμμικές μη υποκατεστημένες ολεφίνες, το 33,81% από μονο-υποκατεστημένες διακλαδισμένες ολεφίνες και το 2,26% από κυκλικές ολεφίνες. Επιπροσθέτως, ο Πίνακας 8.3 ταξινομεί τις ενεχόμενες ολεφίνες της LLCN σύμφωνα με τη θέση του διπλού δεσμού, σε α-ολεφίνες (7,99%) και σε εσωτερικές ολεφίνες (51,28%), αλλά και με το μήκος της ανθρακοαλυσίδας, σε C₄ (1,66%) και σε C₅ (59,87%).

Πίνακας 8.3: Η κατανομή των ολεφινών στην ελαφριά-ελαφριά κατ-πυρο-νάφθα των ΕΛΠΕ

Ολεφίνες LLCN		Περιεκτικότητα (mol%)		
Μορφή αλυσίδας		C ₄	C ₅	Σύνολο
Γραμμικές (μη υποκατεστημένες)				25.46
	α-Ολεφίνες	0.11	1.52	1.63
	Εσωτερικές ολεφίνες	1.55	22.28	23.83
Διακλαδισμένες (μονο-υποκατεστημένες)				33.81
	α-Ολεφίνες	0	6.36	6.36
	Εσωτερικές ολεφίνες	0	27.45	27.45
Κυκλικές	-	0	2.26	2.26

8.4.2 ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΥΔΑΤΙΚΗΣ ΔΙΦΑΣΙΚΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΥΔΡΟΦΟΡΜΥΛΙΩΣΗΣ

Με σκοπό τη μελέτη της διφασικής υδροφορμυλίωσης των ενεχόμενων ολεφινών πραγματικής LLCN, καταλυόμενη από το σύστημα $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{TPPTS}$ σε υδατικό περιβάλλον σχεδιάστηκαν και διεξάχθηκαν μια σειρά από πειράματα σε θερμοκρασίες 30-130 °C, σε πιέσεις 25-100 bar, με χρόνους αντίδρασης από 3 h ως 36 h, με μοριακό λόγο υποκαταστάτη προς ρόδιο από 2 μέχρι 6 ισοδύναμα TPPTS ανά άτομο ροδίου και μοριακό λόγο ολεφινών προς ρόδιο μεταξύ 125 και 1500 ανά άτομο ροδίου. Η κάθε μια από τις παραπάνω παραμέτρους εξετάστηκε ξεχωριστά με τις υπόλοιπες να παραμένουν σταθερές. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται με τη μορφή πινάκων και γραφημάτων, όπου παρατηρείται η μετατροπή της αντίδρασης (Εξ. 8.4), η απόδοση των προϊόντων (Εξ. 8.5), ο TON (Εξ. 8.6) και ο TOF (Εξ. 8.7). Η μετατροπή της αντίδρασης υπολογίζεται ως ο % γραμμομοριακός λόγος της διαφοράς των τελικών ολεφινών, μετά την υδροφορμυλίωση, από τις αρχικές ολεφίνες του υποστρώματος προς τις αρχικές ολεφίνες του υποστρώματος. Η απόδοση της αντίδρασης υπολογίζεται ως ο % γραμμομοριακός λόγος των παραγόμενων αλδευδών προς το σύνολο των ολεφινών του υποστρώματος. Ο TON ορίζεται ως τα moles των αλδευδών ανά mole Rh και ο TOF ως τα moles των αλδευδών ανά mole Rh ανά ώρα^[265-267]. Αξίζει να σημειωθεί ότι στο τέλος της αντίδρασης η άνω οργανική στοιβάδα ήταν άχρωμη και περιείχε τις παραχθείσες αλδεύδες, ενώ ο καταλύτης παρέμεινε στην κατώτερη υποκίτρινα χρωματισμένη υδατική στοιβάδα^[268] (Εικόνα 8.4).

$$\text{Μετατροπή (\%)} = \frac{\sum \text{Ολεφίνες}_{\text{Υποστρώματος}} - \sum \text{Ολεφίνες}_{\text{Προϊόντος}} (\% \text{ mol})}{\sum \text{Ολεφίνες}_{\text{Υποστρώματος}} (\% \text{ mol})} \cdot 100 \quad (\text{Εξ. 8.4})$$

$$\text{Απόδοση (\%)} = \frac{\sum \text{Αλδεύδες} (\% \text{ mol})}{\sum \text{Ολεφίνες}_{\text{Υποστρώματος}} (\% \text{ mol})} \cdot 100 \quad (\text{Εξ. 8.5})$$

$$\text{TON} = \frac{\sum \text{Αλδεύδες} (\text{mol})}{\text{Rh} (\text{mol})} \quad (\text{Εξ. 8.6})$$

$$\text{TOF} = \frac{\sum \text{Αλδεύδες} (\text{mol})}{\text{Rh} (\text{mol}) \cdot \text{Χρόνος}_{\text{Πειράματος}} (\text{h})} \quad (\text{Εξ. 8.7})$$

8.4.2.1 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΙΕΣΗΣ, ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΧΡΟΝΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

Ο Πίνακας 8.4, ο Πίνακας 8.5 (Σχήμα 8.4) και ο Πίνακας 8.6 παρουσιάζουν τη δραστικότητα του καταλύτη στην υδατική διφασική υδροφορμυλίωση των ολεφινών της LLCN του διυλιστηρίου συναρτήσει της πίεσης του αερίου σύνθεσης, της θερμοκρασίας και του χρόνου αντίδρασης αντίστοιχα.

Πίνακας 8.4: Επίδραση της πίεσης του αερίου σύνθεσης στην υδροφορμυλίωση των ολεφινών πραγματικής LLCN καταλυόμενη από σύμπλοκα Rh/TPPTS σε σύστημα νερού-τολουολίου^[91]

P (bar)	α- Ολεφίνες (mol%)	Άλλες Ολεφίνες (mol%)	Συνολικές Ολεφίνες (mol%)	Συνολικές Αλδεΐδες (mol%)	Αλδεΐδες n/iso	Μετατροπή (mol%)	Απόδοση (mol%)	TOF (h ⁻¹)	TON
25	2.20	64.70	66.90	31.30	0.46	33.1	31	61	365
50	0.68	47.59	48.27	50.46	0.39	51.7	50	98	588
75	0.92	30.97	31.89	66.17	0.25	68.1	66	129	771
100	0.00	4.62	4.62	94.91	0.11	95.4	95	184	1106

Συνθήκες: T=70 °C, t=6 h, ανάδευση=600 rpm.

Σύσταση: 22.6 mgr (0.09 mmol) RhCl₃·3H₂O, 248 mgr (0.34 mmol) TPPTS, 15 ml δισαπτεσταγμένο απαερωμένο νερό, 7.5 ml LLCN (42.90 mmol ολεφίνες), 7.5ml τολουόλιο, ολεφίνες/Rh=500.

Ο Πίνακας 8.4 παρουσιάζει τα πειράματα που έλαβαν χώρα στη μελέτη επίδρασης της πίεσης. Όπως προκύπτει από τον πίνακα αυτόν, όσο αυξάνει η πίεση του αερίου σύνθεσης (CO/H₂=1:1) τόσο αυξάνει και η μετατροπή της αντίδρασης. Λογική εξήγηση αποτελεί το γεγονός ότι όσο αυξάνει η πίεση του CO/H₂ τόσο καλύτερη είναι η διαλυτοποίηση του αερίου σύνθεσης στην υγρή φάση και τόσο αυξάνει η συγκέντρωσή του στο διάλυμα και στην υδατική-οργανική διεπιφάνεια ευνοώντας έτσι την περαιτέρω δημιουργία αλλά και τη σταθεροποίηση του καταλυτικού συμπλόκου RhH(CO)(TPPTS)₃^[190,269]. Επιπλέον, ο βαθμός μετατροπής της αντίδρασης και η απόδοση των αλκοολών κινούνται παράλληλα και σχεδόν ταυτίζονται. Η παραπάνω παρατήρηση, σχετικά με την παράλληλη διακύμανση της μετατροπής και της απόδοσης, εξηγείται από το γεγονός ότι οι παράπλευρες αντιδράσεις διατηρούν σταθερό το ποσοστό της απόδοσής τους. Στις παραπάνω συνθήκες αντίδρασης (στα 100 bar, στους 70 °C, με χρόνο αντίδρασης 6 h), αξίζει να τονιστεί ότι η μετατροπή της αντίδρασης με ποσοστό 95,4% ήταν η υψηλότερη που παρατηρήθηκε από όλα τα πειράματα υδροφορμυλίωσης.

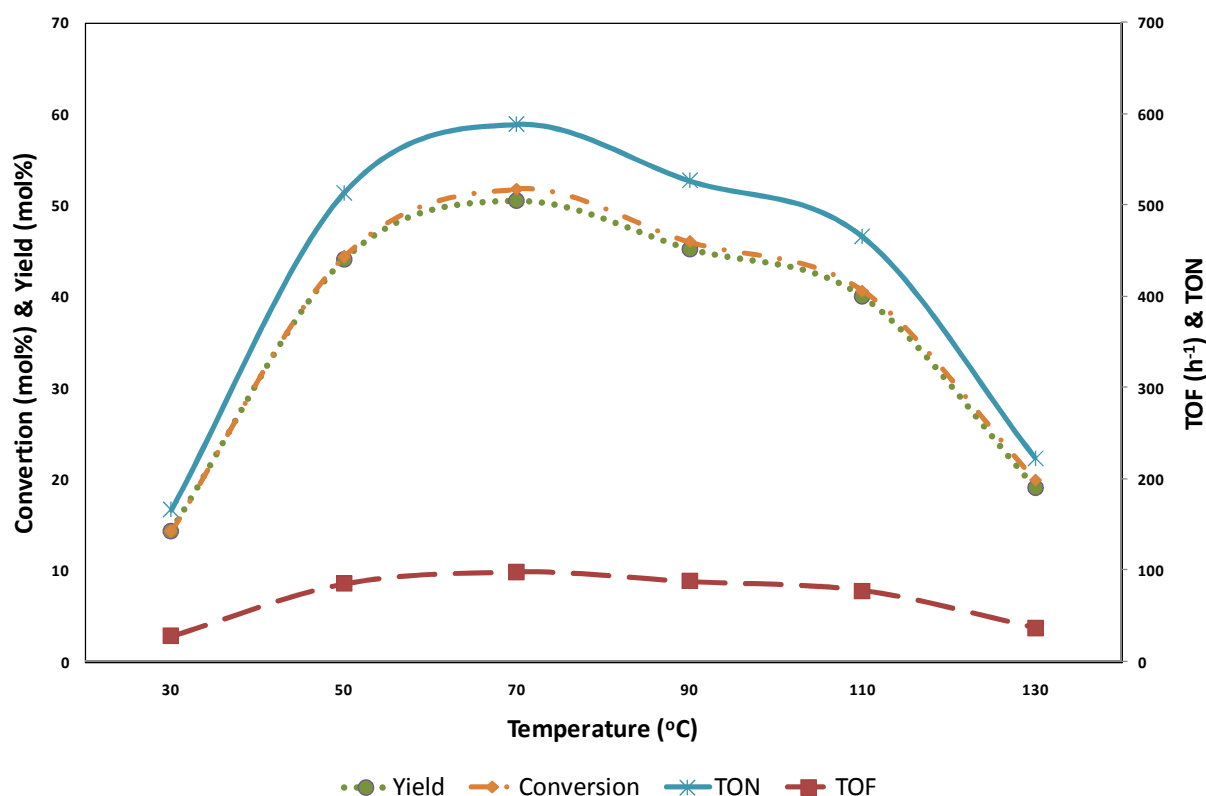
Πίνακας 8.5: Επίδραση της θερμοκρασίας στην υδροφορμυλίωση των ολεφινών πραγματικής LLCN καταλυόμενη από σύμπλοκα Rh/TPPTS σε σύστημα νερού-τολουολίου

T (°C)	α- Ολεφίνες (mol%)	Άλλες Ολεφίνες (mol%)	Συνολικές Ολεφίνες (mol%)	Συνολικές Αλδεΐδες (mol%)	Αλδεΐδες n/iso	Μετατροπή (mol%)	Απόδοση (mol%)	TOF (h ⁻¹)	TON
30	0.73	85.01	85.74	14.26	0.18	14.3	14	28	166
50	0.00	55.69	55.69	43.99	0.17	44.3	44	85	513
70	0.68	47.59	48.27	50.46	0.39	51.7	50	98	588
90	0.68	53.32	54.00	45.19	0.38	46.0	45	88	527
110	0.87	58.54	59.41	39.94	0.46	40.6	40	78	465
130	2.51	77.54	80.05	19.10	0.42	19.9	19	37	223

Συνθήκες: P_{CO/H₂}=50 bar, t=6 h, ανάδευση=600 rpm.

Σύσταση: 22.6 mgr (0.09 mmol) RhCl₃·3H₂O, 248 mgr (0.34 mmol) TPPTS (TPPTS/Rh=4), 15 ml δισαπτεσταγμένο απαερωμένο νερό, 7.5 ml LLCN (42.90 mmol ολεφίνες), 7.5ml τολουόλιο, ολεφίνες/Rh=500

Στη συνέχεια εξετάστηκε η παράμετρος της θερμοκρασίας της αντίδρασης σε περιοχές από 30-130 °C (Πίνακας 8.5, Σχήμα 8.4). Όπως προκύπτει από τον Πίνακα 8.5 αλλά και από το Σχήμα 8.4 προκαλείται αύξηση της απόδοσης της αντίδρασης με την αύξηση της θερμοκρασίας, αλλά μέχρι κάποιο άνω όριο στους 70 °C περίπου. Από το σημείο των 70 °C και έπειτα παρατηρείται μείωση της δραστηριότητας του καταλυτικού συστήματος παρουσία CO/H₂. Στις συνθήκες αυτές, με μοριακό λόγο TPPTS/Rh ίσο με 3,8 ισοδύναμα TPPTS ανά άτομο Rh, το καταλυτικό σύστημα εμφανίζει αστάθεια για θερμοκρασίες άνω των 70 °C, ενώ για θερμοκρασίες υψηλότερες των 130 °C το καταλυτικό σύστημα δείχνει να απενεργοποιείται πλήρως^[270,271]. Χαρακτηριστική είναι η παρατήρηση που καταγράφηκε στο βιβλίο πειραμάτων ότι μετά το τέλος των αντιδράσεων υπό υψηλές θερμοκρασίες η υδατική φάση είχε σκούρο καφέ χρώμα με ευδιάκριτα μαύρα σωματίδια και σχηματισμένο λεπτό υμενίο στη διεπιφάνεια. Επιπροσθέτως, λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι το καταλυτικό σύστημα αποτελεί υδατοδιαλυτό ανάλογο του καταλύτη Wilkinson, που είναι δραστήσιος σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, πραγματοποιήθηκε η αντίδραση και σε θερμοκρασία 30 °C. Η μετατροπή όμως της αντίδρασης σε τόσο ήπιες συνθήκες ήταν μόλις 14,3% mol, γεγονός που προδίδει τα έντονα προβλήματα μεταφοράς μάζας ανάμεσα στις δυο φάσεις των διφασικών συστημάτων που δεν κάνουν χρήση επιφανειοδραστικών ουσιών (Ενότητα 4.6). Σε θερμοκρασία δωματίου, το φαινόμενο της απόσπασης του υποκαταστάτη από το μεταλλικό κέντρο του ροδίου, που βρίσκεται συμπλεγμένο με τα τρία TPPTS, είναι πολύ ασθενές. Στα συγκεκριμένα λοιπόν πειράματα, όπου έχουμε περίσσεια TPPTS (TPPTS/Rh>3) δυσχεραίνεται ακόμη περισσότερο ο σχηματισμός του ενεργού συμπλόκου RhH(CO)(TPPTS)₂, που ως γνωστό αποτελείται από δυο ισοδύναμα TPPTS. Έτσι, η πρόσβαση των ολεφινών προς το καταλυτικό σύμπλοκο περιορίζεται και η ταχύτητα της αντίδρασης μειώνεται, κυρίως λόγω δυσκολιών στη μεταφορά μάζας και ακολούθως, εξαιτίας πιθανής παρεμπόδισης της σύμπλεξης στη σφαίρα σύνταξης του καταλυτικού μεταλλικού κέντρου.



Σχήμα 8.4: Γραφική απεικόνιση της επίδρασης της θερμοκρασίας στην υδροφορμυλίωση των ολεφινών πραγματικής LLCN καταλυόμενη από σύμπλοκα Rh/TPPTS σε σύστημα νερού-τολουολίου^[91]

Πίνακας 8.6: Επίδραση του χρόνου αντίδρασης στην υδροφορμυλίωση των ολεφινών πραγματικής LLCN καταλυόμενη από σύμπλοκα Rh/TPPTS σε σύστημα νερού-τολουολίου^[91]

Time (h)	α-Ολεφίνες (mol%)	Άλλες Ολεφίνες (mol%)	Συνολικές Ολεφίνες (mol%)	Συνολικές Αλδεΐδες (mol%)	Αλδεΐδες n/iso	Μετατροπή (mol%)	Απόδοση (mol%)	TOF (h ⁻¹)	TON
3	0.87	59.18	60.04	39.02	0.41	40.0	39	152	455
6	0.68	53.32	54.00	45.19	0.38	46.0	45	88	527
12	0.75	49.58	50.33	48.80	0.41	49.7	49	47	569
24	0.44	45.37	45.81	53.37	0.40	54.2	53	26	622
36	0.00	28.65	28.65	60.10	0.36	71.3	70	23	820

Συνθήκες: T=90 °C, P_{CO/H₂}=50 bar, ανάδευση=600 rpm.

Σύσταση: 22.6 mgr (0.09 mmol) RhCl₃·3H₂O, 248 mgr (0.34 mmol) TPPTS (TPPTS/Rh=4), 15 ml δισαπτεταγμένο απαερωμένο νερό, [Rh]=580 ppm, 7.5 ml LLCN (42.90 mmol ολεφίνες), 7.5ml τολουόλιο, ολεφίνες/Rh=500.

Ο Πίνακας 8.6 παρουσιάζει τα πειραματικά αποτελέσματα της επίδρασης του χρόνου αντίδρασης στην υδατική διφασική καταλυτική υδροφορμυλίωση της LLCN, θεωρώντας ως χρόνο έναρξης της αντίδρασης (χρόνος μηδέν) τη στιγμή που το σύστημα φτάνει στη προγραμματισμένη θερμοκρασία (set point) και τέλος αντίδρασης, τη διακοπή της θέρμανσης του συστήματος^[230]. Είναι αξιοσημείωτο ότι το 40% των ολεφινών

υδροφορμυλιώθηκε εντός των πρώτων 3 h του πειράματος. Για χρόνους αντίδρασης μεγαλύτερους των 3 h, τόσο η μετατροπή όσο και η απόδοση της αντίδρασης συνέχιζαν να αυξάνουν με μικρά αλλά και σταθερά βήματα. Είναι εμφανές ότι η ταχύτητα της αντίδρασης μειώνεται μετά το πέρας των 3 h (Πίνακας 8.6). Αυτό θα μπορούσε να δικαιολογηθεί από το γεγονός ότι οι εναπομείνασες διακλαδισμένες ολεφίνες είναι λιγότερο δραστικές από τις γραμμικές ολεφίνες, οι οποίες σχεδόν όλες έχουν ήδη καταναλωθεί εντός των τριών πρώτων ωρών της αντίδρασης (Πίνακας 8.6). Από την άλλη πλευρά, η καταγεγραμμένη απόδοση της αντίδρασης και η απουσία ευδιάκριτων μαύρων σωματιδίων (Rh^0) στην υδατική καταλυτική φάση φανερώνει ότι ο καταλύτης παραμένει σταθερός και ενεργός ακόμα και μετά από 36 h αντίδρασης. Επιπλέον, για χρόνους αντίδρασης μεγαλύτερους των 3 h, η παρατηρούμενη ΔP της αντίδρασης ήταν πολύ μικρή ($\Delta P < 5,0$ bar), έτσι η επίδρασή της στη μείωση της ταχύτητας της αντίδρασης θεωρήθηκε αμελητέα. Ακόμη, αξιοπρόσεκτο είναι το γεγονός ότι η διαφορά ανάμεσα στη μετατροπή της αντίδρασης και την απόδοση φαίνεται να διατηρείται σταθερή με την αύξηση του χρόνου αντίδρασης, έτσι οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι τα παραπροϊόντα της οποιαδήποτε παράλληλης αντίδρασης διατηρούν σταθερή απόδοση. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι ο μοριακός λόγος των παραγόμενων *n*-αλδεϋδών και *iso*-αλδεϋδών (*n/iso*)¹³ παρέμεινε σταθερός στους διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης και αναμένεται να έχει μεγάλη επίδραση στις ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Για παράδειγμα, οι *iso*-αλδεϋδες παρουσιάζουν αυξημένο αριθμό οκτανίου.

8.4.2.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΛΟΓΩΝ TPPTS/Rh ΚΑΙ ΟΛΕΦΙΝΩΝ/Rh

Η κατάλληλη επιλογή υποκαταστάτη αποτελεί σημαντική παράμετρο στη διφασική κατάλυση, διότι συμβάλλει άμεσα στη διάπλωση του υδατοδιαλυτού χαρακτήρα του καταλυτικού συμπλόκου και κατ' επέκταση, στην αναγκαία διατήρηση των μεταλλικών συμπλόκων στην υδατική φάση (Ενότητα 4.5). Έτσι, θεωρήθηκε φρόνιμο να εξεταστεί η επίδραση του μοριακού λόγου L/Me στην καταλυτική ενεργότητα του καταλυτικού συμπλόκου. Ο υδατοδιαλυτός υποκαταστάτης που χρησιμοποιήθηκε στο εν λόγω καταλυτικό σύστημα ήταν το μέτα νατρίου άλας της τρισουλφονικής τριφαινυλοφωσφίνης (TPPTS). Το TPPTS παρουσιάζει υψηλή διαλυτότητα στην υδατική φάση, εξαιτίας των σουλφονικών ομάδων που διαθέτει. Κατά τον Grosselin et al. (1991), οι τρισουλφονικές ομάδες παρέχουν δραστικές τάσεις στις υδατοδιαλυτές φωσφίνες και είναι υπεύθυνες για την ταχύτερη μετανάστευση του οργανικού υποστρώματος στην καταλυτική φάση^[225].

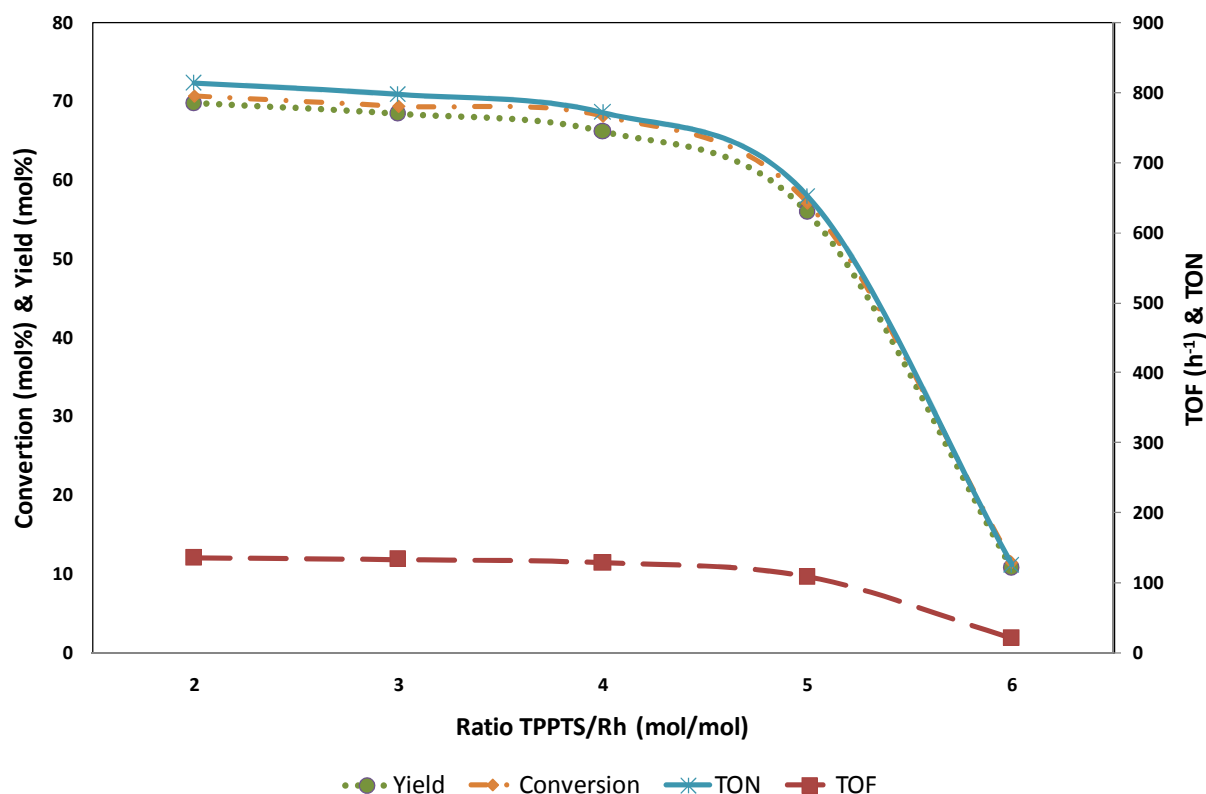
Πίνακας 8.7: Επίδραση του μοριακού λόγου TPPTS/Rh στην υδροφορμυλίωση των ολεφινών πραγματικής LLCN καταλυόμενη από σύμπλοκα Rh/TPPTS σε σύστημα νερού-τολουολίου

TPPTS/Rh (mol/mol)	α- Ολεφίνες (mol%)	Άλλες Ολεφίνες (mol%)	Συνολικές Ολεφίνες (mol%)	Συνολικές Αλδεΐδες (mol%)	Αλδεΐδες n/iso	Μετατροπή (mol%)	Απόδοση TOF (mol%)	TON (h ⁻¹)
2	0.00	29.33	29.33	69.79	0.27	70.7	70	136 813
3	0.00	30.63	30.63	68.42	0.32	69.4	68	133 797
4	0.92	30.97	31.89	66.17	0.25	68.1	66	129 771
5	0.31	42.59	42.90	55.96	0.38	57.1	56	109 652
6	0.97	87.56	88.53	10.77	0.28	11.5	11	21 126

Συνθήκες: T=70 °C, P_{CO/H₂}=75 bar, t=6 h, ανάδευση=600 rpm.

Σύσταση: 22.6 mgr (0.09 mmol) RhCl₃·3H₂O, 15 ml δισαπτεταγμένο απαερωμένο νερό, 7.5 ml LLCN (42.90 mmol ολεφίνες), 7.5ml τολουόλιο, ολεφίνες/Rh=500.

Τα πειράματα που επιλέχθηκαν για την εξέταση της επίδρασης του μοριακού λόγου TPPTS/Rh διεξήχθησαν υπό τις βέλτιστες συνθήκες (η επιλογή έγινε σε συνάρτηση με τη διατήρηση του ήπιου χαρακτήρα της αντίδρασης) πίεσης και θερμοκρασίας των 75 bar και 70 °C, αντίστοιχα. Όπως προκύπτει από τον Πίνακα 8.7, η μεγαλύτερη απόδοση της αντίδρασης παρατηρήθηκε σε μοριακό λόγο TPPTS/Rh 2-3 ισοδύναμα TPPTS ανά άτομο Rh. Όμως, πρέπει να σημειωθεί ότι για μοριακούς λόγους TPPTS/Rh υψηλότερους του 4, η μετατροπή των ολεφινών της LLCN εμφάνισε απότομη καμπή^[272] (Σχήμα 8.5). Η εξήγηση του συγκεκριμένου φαινομένου θα μπορούσε να πηγάζει από τη θεμελιώδη θεωρία της δημιουργίας κενής θέσης στη σφαίρα σύνταξης του καταλυτικού μεταλλικού κέντρου, επιτρέποντας έτσι τη σύμπλεξη της ολεφίνης και θέτοντας το έναυσμα της καταλυτικής υδροφορμυλίωσης των ολεφινών στο υδατικό περιβάλλον. Κατ' επέκταση, η περίσσεια υποκαταστασάτη TPPTS στην υδατική φάση πιθανόν να συνεπάγεται την απορρόφηση του TPPTS στη μεταλλική επιφάνεια και την μετέπειτα δράση του ως αναστολέα της αντίδρασης^[272], δυσχεραίνοντας έτσι την πρόσβαση των ολεφινών στο καταλυτικό σύμπλοκο του ροδίου.



Σχήμα 8.5: Γραφική απεικόνιση της επίδρασης του μοριακού λόγου TPPTS/Rh στην υδροφορμυλίωση των ολεφινών πραγματικής LLCN καταλυόμενη από σύμπλοκα Rh/TPPTS σε σύστημα νερού-τολουολίου^[91]

Ο δεύτερος μοριακός λόγος που εξετάστηκε στην παρούσα ερευνητική εργασία ήταν ο μοριακός λόγος των ολεφινών/Rh (ξεκινώντας από πολύ μικρούς λόγους) στην υδατική διφασική υδροφορμυλίωση των ολεφινών της νάφθας. Για το σκοπό αυτό, εξετάστηκαν επτά διαφορετικές τιμές του μοριακού λόγου ολεφινών/Rh, από 125 μέχρι 3000, με σκοπό να βρεθεί η υψηλότερη δυνατή καταλυτική δραστηριότητα στις συγκεκριμένες συνθήκες αντίδρασης (Πίνακας 8.8). Από τη μελέτη των πειραμάτων αυτών προκύπτει ότι όσο ο λόγος ολεφινών/Rh αυξανόταν μέχρι την τιμή 1500 τόσο αυξάνεται και η τιμή του TOF. Συγκεκριμένα, η αύξηση του TOF ήταν ιδιαίτερα έντονη από την τιμή 250 του μοριακού λόγου ολεφινών/Rh (TOF 35 h⁻¹) μέχρι την τιμή 1500 (TOF 436 h⁻¹). Η τελευταία παρατήρηση αποκάλυψε ότι αυξάνοντας τις μονάδες Rh στο C=C/Rh μοριακό λόγο περισσότερο από 0,02 mmol (δηλ. περισσότερο από 195 ppm Rh ή [ολεφίνες]/[Rh] ≤ 1500) στις συγκεκριμένες συνθήκες αντίδρασης παρεμποδιζόταν η ταχύτητα της αντίδρασης. Σύμφωνα με τον Deshrande et al. (1997)^[273], η ταχύτητα της διφασικής υδροφορμυλίωσης του 1-οκτενίου καταλυόμενη από Rh/TPPTS παρεμποδιζόταν με την αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη άνω των 1 x 10⁻³ kmol/m³^[274]. Ενδεχομένως, ο σχηματισμός των ενεργών συμπλόκων RhH(CO)(TPPTS)₂

(III) και $\text{RhH}(\text{CO})_2\text{TPPTS}$ (V) (Ενότητα 5.3) στη διεπιφάνεια^[128] δεν είναι ίσος με τη συγκέντρωση του πρόδρομου καταλύτη, με αποτέλεσμα να σημειώνεται αύξηση στο μοριακό λόγο του TPPTS προς τα ενεργά σωματίδια Rh προκαλώντας μείωση της ταχύτητας της αντίδρασης. Εξαιτίας της παραπάνω αρνητικής επίδρασης της ταχύτητας της αντίδρασης στη διφασική υδροφορμυλίωση της LLCN για μοριακό λόγο ολεφινών/Rh ίσο με 125 το TOF έφτανε μόλις την τιμή των 15 h^{-1} (Πίνακας 8.8, πρώτη εγγραφή). Όμως, για μοριακό λόγο ολεφινών/Rh υψηλότερο από 1500 παρατηρήθηκε μια αναμενόμενη μείωση της δραστηριότητας του καταλυτικού συστήματος παρουσία CO/H_2 . Πιθανόν, τα ενεργά μεταλλικά κέντρα του καταλύτη έφτασαν στο ζενίθ της καταλυτικής τους δραστηριότητας, όπως αποκαλύπτεται και από τη στήλη του TOF (Πίνακας 8.8).

Πίνακας 8.8: Επίδραση του μοριακού λόγου $\text{C}=\text{C}/\text{Rh}$ στην υδροφορμυλίωση των ολεφινών πραγματικής LLCN καταλυόμενη από σύμπλοκα Rh/TPPTS σε σύστημα νερού-τολουολίου^[91]

$\text{C}=\text{C}/\text{Rh}$ (mol/mol)	α - Ολεφίνες (mol%)	Άλλες Ολεφίνες (mol%)	Συνολικές Ολεφίνες (mol%)	Συνολικές Αλδεΐδες (mol%)	Αλδεΐδες n/iso	Μετατροπή (mol%)	Απόδοση (mol%)	TOF (h^{-1})	TON	α - Ολεφίνες (mol%)
125	2.20	64.70	66.90	31.30	0.46	2192	33.1	31	15	92
250	0.60	62.33	62.93	35.65	0.30	1139	37.1	36	35	208
500	0.00	40.52	40.52	58.99	0.32	580	59.5	59	115	688
1000	0.00	16.32	16.32	81.48	0.22	292	83.7	81	317	1899
1500	0.00	24.62	24.62	74.48	0.25	195	75.4	74	436	2613
2000	1.80	94.59	96.39	2.92	0.46	143	3.6	3	23	140
3000	2.00	95.01	97.01	2.30	0.43	96	3.0	2	18	110

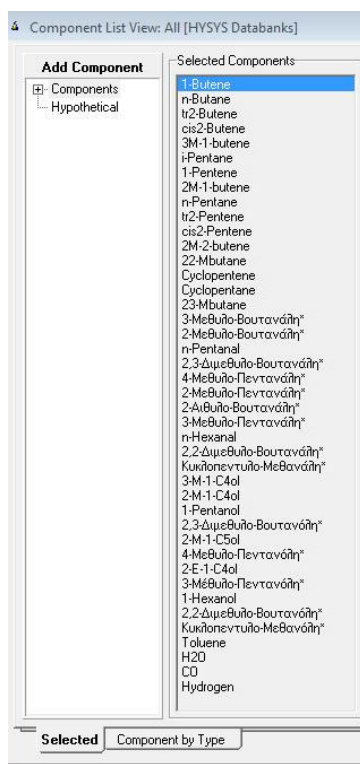
Συνθήκες: $T=70^\circ\text{C}$, $P_{\text{CO}/\text{H}_2}=75 \text{ bar}$, $t=6 \text{ h}$, ανάδευση=600 rpm.

Σύσταση: TPPTS/Rh=4, 15 ml δισαππεσταγμένο απαιρωμένο νερό, 7.5 ml LLCN (42.90 mmol ολεφίνες), 7.5ml τολουόλιο.

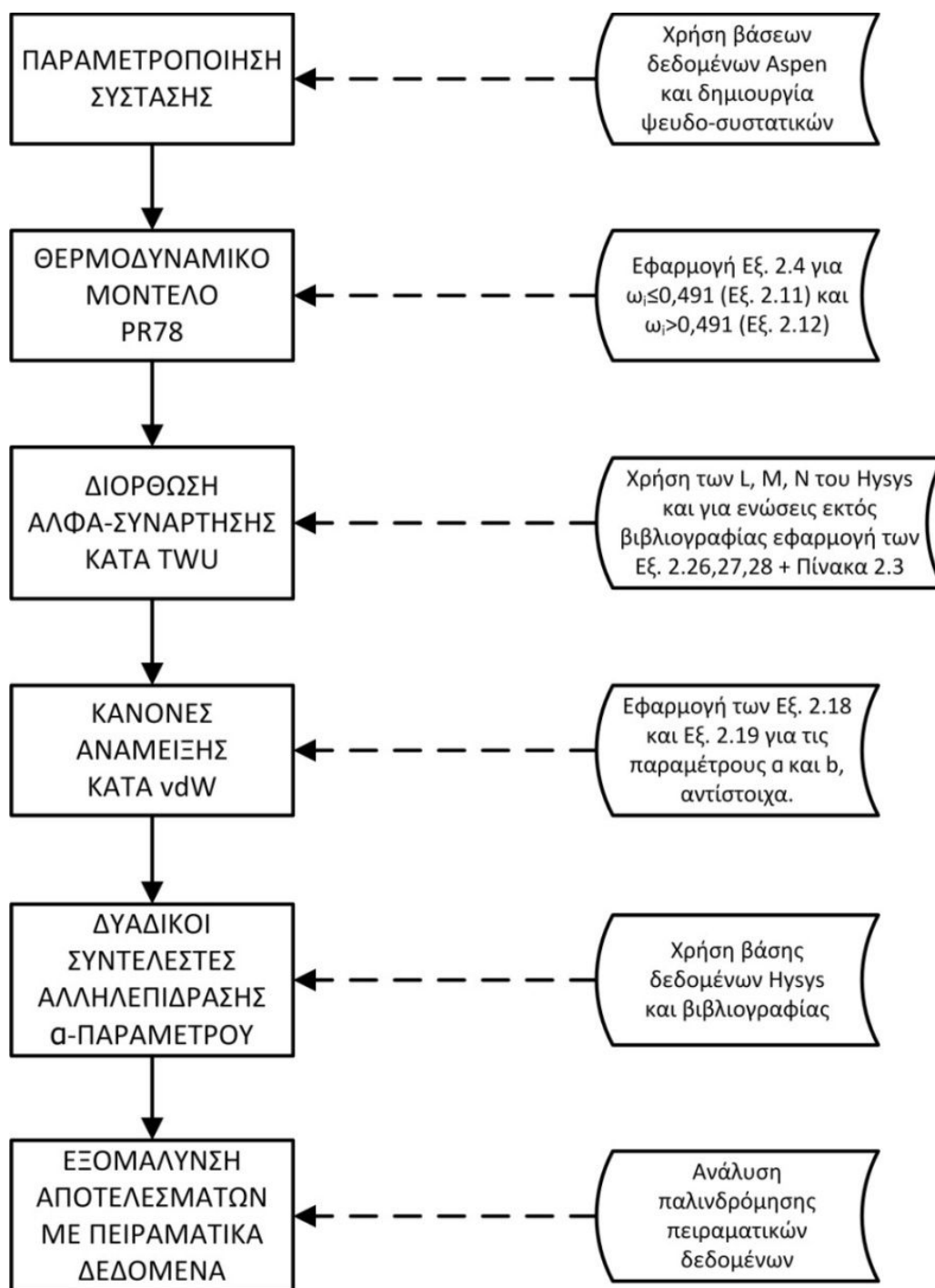
8.5 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΔΡΟΦΟΡΜΥΛΙΩΣΗΣ

Για την προσομοίωση της χημικής διεργασίας της υδροφορμυλίωσης χρησιμοποιήθηκε ο προσομοιωτής διεργασιών Aspen HYSYS[®] V7.3 του λογισμικού πακέτου Aspen ONE[®] της εταιρίας Aspen Technology, Inc. Στο Σχήμα 8.6 απεικονίζεται το μπλοκ διάγραμμα της μεθόδου μοντελοποίησης της χημικής διεργασίας της υδροφορμυλίωσης. Πρώτο βήμα της διαδικασίας της μοντελοποίησης, αποτελεί η παραμετροποίηση της συστατικών που παίρνουν μέρος στη διεργασία, ώστε οι χημικές ενώσεις τόσο του υποστρώματος όσο και των προϊόντων της αντίδρασης να αποκτήσουν ψηφιακή οντότητα (Εικόνα 8.5). Στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ V εμφανίζονται οι απαραίτητες ιδιότητες των ολεφινών και των αλδεϋδών για τη μοντελοποίησή τους στην αντίδραση της υδροφορμυλίωσης, δηλαδή το μοριακό βάρος, το σημείο ζέσεως, η σχετική πυκνότητα, ο ακεντρικός παράγοντας και οι κρίσιμες συνθήκες (πίεση,

θερμοκρασία, όγκος και ο αντίστοιχος συντελεστής συμπιεστότητας). Πρέπει να σημειωθεί ότι αρκετά από τα συστατικά του υδροφορμυλίου δεν υπήρχαν στη βάση δεδομένων του Aspen HYSYS[®] V7.3, και σίγουρα δεν μπορούσαν να παραληφθούν, λόγω της σπουδαιότητάς τους στη χημική διεργασία. Έτσι, δημιουργήθηκε μια ομάδα «υποθετικών συστατικών» (*hypothetical components*) ή ψευδο-συστατικών, που ονομάστηκε *Pseudo Aldehydes* (Εικόνα 8.6), και περιείχε όσα συστατικά έλειπαν από τη βιβλιοθήκη του Aspen HYSYS[®]. Για την παραμετροποίηση των νεοδημιουργηθέντων υποθετικών συστατικών και τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων τους χρησιμοποιήθηκαν βιβλιογραφικά δεδομένα^[57], αλλά και δεδομένα των διαθέσιμων βιβλιοθηκών του Aspen Plus[®] (Εικόνα 8.7). Επίσης, εκχωρήθηκαν όσο το δυνατό περισσότερες από τις θερμοδυναμικές, φυσικές και μοριακές ιδιότητες των υποθετικών συστατικών (Εικόνα 8.8).



Εικόνα 8.5: Λίστα συστατικών μοντέλου προσομοίωσης



Σχήμα 8.6: Μπλοκ διάγραμμα μοντέλου προσομοίωσης χημικών διεργασιών

Στη συνέχεια, για τη μοντελοποίηση των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων των συστατικών και των μιγμάτων τους χρησιμοποιήθηκε η συνδυαστική κυβική καταστατική εξίσωση PR-Twu, που είναι κατάλληλη για πολικά και μη πολικά υγρά μίγματα υδρογονανθράκων σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες (αναλύθηκε διεξοδικά στην Ενότητα 2.4). Η έκδοση της Peng Robinson CEOS είναι αυτή του 1978^[18], εφαρμόζοντας τις Εξ. 2.11 και Εξ. 2.12 στο γενικό της τύπο (Εξ. 2.4) και χρησιμοποιώντας τη συνάρτηση άλφα του Twu (1995)^[60] (Εξ. 2.26, 2.27, 2.28, και Πίνακας 2.3). Επίσης, αν και για τον υπολογισμό των

ενθαλπιών χρησιμοποιήθηκε το πακέτο ιδιοτήτων της CEOS PR-Twu (Εικόνα 8.9), για τον υπολογισμό των πυκνοτήτων επιλέχθηκε η μέθοδος COSTALD²² (COrrresponding STates Liquid Density – Πυκνότητα Υγρού Αντίστοιχων Καταστάσεων)^[275], σε συνδυασμό με το συντελεστή διόρθωσης της πίεσης του Chueh και Prausnitz^[277]. Η μέθοδος COSTALD εμφάνισε σωστότερα αποτελέσματα σε σύγκριση με την CEOS PR-Twu ή με τη νεοεισαχθείσα στο Aspen HYSYS[®] V7.3^[278] τροποποιημένη μέθοδο Rackett^[279,280] κατά τον Spencer et al. (1972)^[281]. Η τελευταία, παρόλο που προτείνεται για μίγματα πετρελαίου και υγρών υδρογονανθράκων, δεν ενδείκνυται για υψηλές πιέσεις (Ενότητα 8.5.2).

Hypo Group: Pseudo-Aldehydes

Hypo Group Controls

Group Name: Pseudo-Aldehydes

Component Class: Aldehyde

Estimation Methods... Clone Library Comps... Estimate Unknown Props Notes

Name	NBP [C]	MW	Liq Density [kg/m3]	Tc [C]	Pc [bar]	Vc [m3/kgmole]	Acentricity
3-Μεθυλο-Βουτανάλη*	92.50	86.13	796.39	270.05	38.29	0.3160	0.3820
2-Μεθυλο-Βουτανάλη*	91.65	86.13	802.38	270.05	38.29	0.3110	0.3780
2,3-Διμεθυλο-Βουτανάλη*	111.94	100.16	827.33	308.85	37.97	0.3627	0.3120
4-Μεθυλο-Πεντανάλη*	121.42	100.16	824.34	308.85	36.06	0.3723	0.3950
2-Μεθυλο-Πεντανάλη*	118.00	100.16	813.36	304.85	36.12	0.3725	0.3910
2-Αιθυλο-Βουτανάλη*	116.37	100.16	812.36	316.85	38.77	0.3704	0.3150
3-Μεθυλο-Πεντανάλη*	121.98	100.16	808.37	309.85	35.29	0.3758	0.3840
2,2-Διμεθυλο-Βουτανάλη*	104.31	100.16	809.37	294.85	38.21	0.3684	0.3310
Κυκλοπεντυλο-Μεθανάλη*	126.12	98.14	902.18	367.85	41.81	0.3196	0.0330

Individual Hypo Controls

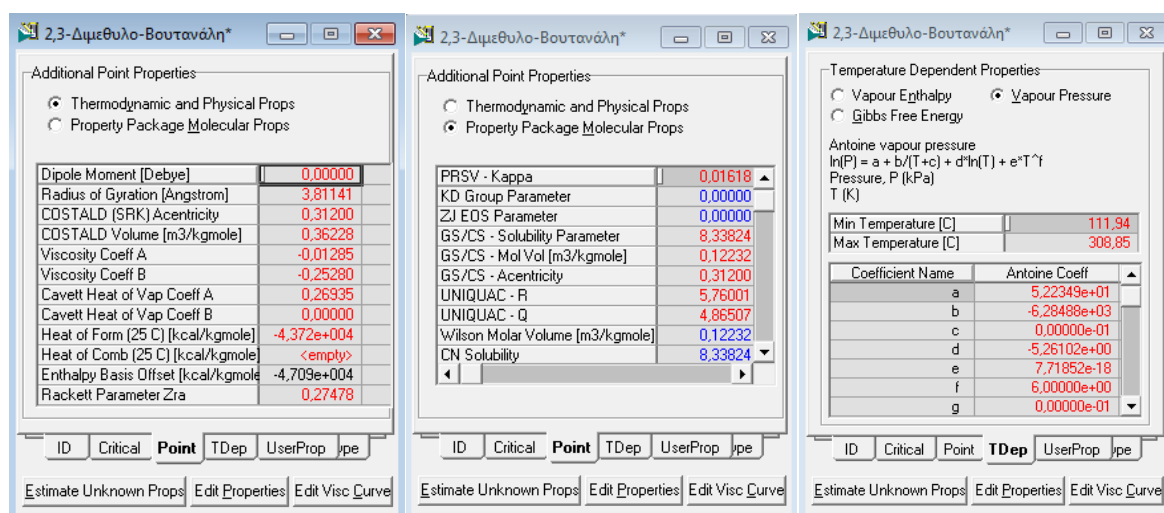
View... Add Hypo Add Solid Delete UNIFAC... Base Properties Vapour Pressure

Εικόνα 8.6: Υποθετικά συστατικά που δημιουργήθηκαν για τη προσομοίωση του υδροφορμυλίου

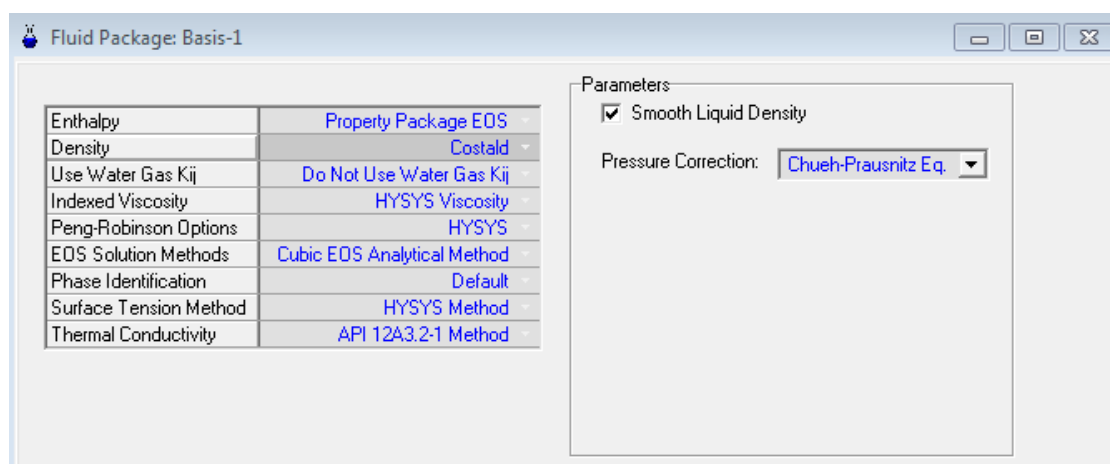
Database	Databank
APV73	SOLIDS
APV73	INORGANIC
APV73	ASPENPCD
APV73	BIODIESEL
APV73	COMBUST
APV73	ELECPURE
APV73	EOS-LIT
APV73	ETHYLENE
APV73	HYSYS
APV73	INITIATO
APV73	NRTL-SAC
APV73	PC-SAFT
APV73	POLYMER
APV73	POLYPCSF
APV73	PURE11
APV73	PURE12
APV73	PURE13
APV73	PURE20
APV73	PURE24
APV73	PURE25
APV73	SEGMENT
FACTV73	FACTPCD
NISTV73	NIST-TRC
APV73	PURE22

Εικόνα 8.7: Βάσεις δεδομένων που χρησιμοποιήθηκαν για την παραμετροποίηση των ιδιοτήτων των υποθετικών συστατικών

²² Ο Hankinson et al. (1979)^[275] χρησιμοποίησαν για πρώτη φορά τη μέθοδο COSTALD με μεγάλη επιτυχία στον υπολογισμό πυκνοτήτων συμπιεσμένων καθαρών υγρών και υγρών μιγμάτων, ξεπερνώντας την ασυνέχεια της μεθόδου του Yen et al. (1966)^[276].



Εικόνα 8.8: Παραμετροποίηση θερμοδυναμικών, φυσικών και μοριακών ιδιοτήτων των υποθετικών συστατικών, παράδειγμα 2,3 Διμεθυλο-Βουτανάλης



Εικόνα 8.9: Επιπλέον συσχετίσεις που χρησιμοποιούνται παράλληλα με την PR-Τwu CEOS

Για τη μοντελοποίηση των μιγμάτων των συστατικών χρησιμοποιήθηκαν οι κλασικοί κανόνες ανάμειξης του vdW με το μεν a (Εξ. 2.18) να αναμιγνύεται τετραγωνικά και το δε b (Εξ. 2.19) γραμμικά, συναρτήσει των γραμμομοριακών κλασμάτων των επιμέρους συστατικών^[8,9]. Για τον προσδιορισμό της a -παραμέτρου λήφθηκαν υπόψη οι δυαδικοί συντελεστές αλληλεπίδρασης των συστατικών του μίγματος από τη βάση πειραματικών δεδομένων PVT ή VLE του HYSYS και της σχετικής βιβλιογραφίας^[57] (Εικόνα 8.10). Στην περίπτωση έλλειψης των δυαδικών συντελεστών αλληλεπίδρασης (δ_{ij} ή k_{ij} στο Aspen HYSYS®), το Aspen HYSYS® τους υπολογίζει συναρτήσει του κρίσιμου όγκου βάσει του παρακάτω τύπου^[17,282]:

$$k_{ij} = \frac{1 - (V_{c,i} V_{c,j})^{1/6}}{\frac{1}{2} (V_{c,i}^{1/3} + V_{c,j}^{1/3})}$$

Equation of State Interaction Parameters

	1-Butene	n-Butane	ti2-Butene	cis2-Butene	3M-1-butene	i-Pentane	1-Pentene	2M-1-butene	n-Pentane	ti2-Pentene	cis2-Pentene	2M-2-butene	22-Mbutane	Cyclopentene	Cyclopentane	23-Mbutar
1-Butene	---	0.00100	0.00000	0.00001	0.00074	0.00086	0.00069	0.00050	0.00093	0.00074	0.00074	0.00114	0.00225	0.00001	0.00009	0.0022
n-Butane	0.00100	---	0.00006	0.00010	0.00040	0.00050	0.00037	0.00023	0.00055	0.00040	0.00040	0.00071	0.00162	0.00002	0.00001	0.0016
ti2-Butene	0.00000	0.00006	---	0.00000	0.00078	0.00032	0.00074	0.00054	0.00099	0.00078	0.00078	0.00120	0.00233	0.00001	0.00011	0.0023
cis2-Butene	0.00001	0.00010	0.00000	---	0.00091	0.00105	0.00086	0.00064	0.00112	0.00091	0.00091	0.00135	0.00254	0.00003	0.00015	0.0025
3M-1-butene	0.00074	0.00040	0.00078	0.00091	---	0.00001	0.00000	0.00002	0.00001	0.00000	0.00000	0.00004	0.00041	0.00061	0.00031	0.0004
i-Pentane	0.00086	0.00050	0.00032	0.00105	0.00001	---	0.00001	0.00005	0.00000	0.00001	0.00001	0.00002	0.00033	0.00073	0.00040	0.0003
1-Pentene	0.00069	0.00037	0.00074	0.00086	0.00000	0.00001	---	0.00002	0.00002	0.00000	0.00000	0.00006	0.00045	0.00057	0.00028	0.0004
2M-1-butene	0.00050	0.00023	0.00054	0.00064	0.00002	0.00005	0.00002	---	0.00007	0.00002	0.00002	0.00013	0.00063	0.00039	0.00017	0.0006
n-Pentane	0.00093	0.00055	0.00099	0.00112	0.00001	0.00000	0.00002	0.00007	---	0.00001	0.00001	0.00001	0.00029	0.00079	0.00045	0.0002
ti2-Pentene	0.00074	0.00040	0.00078	0.00091	0.00000	0.00001	0.00000	0.00002	0.00001	---	0.00000	0.00004	0.00041	0.00061	0.00031	0.0004
cis2-Pentene	0.00074	0.00040	0.00078	0.00091	0.00000	0.00001	0.00000	0.00002	0.00001	0.00000	---	0.00004	0.00041	0.00061	0.00031	0.0004
2M-2-butene	0.00114	0.00071	0.00120	0.00135	0.00004	0.00002	0.00006	0.00013	0.00001	0.00004	0.00004	---	0.00019	0.00098	0.00059	0.0001
22-Mbutane	0.00225	0.00162	0.00233	0.00254	0.00041	0.00033	0.00045	0.00063	0.00029	0.00041	0.00041	0.00019	---	0.00202	0.00144	0.0001
Cyclopentene	0.00001	0.00002	0.00001	0.00003	0.00061	0.00073	0.00057	0.00039	0.00079	0.00061	0.00061	0.00098	0.00202	---	0.00005	0.0019
Cyclopentane	0.00009	0.00001	0.00011	0.00015	0.00031	0.00040	0.00028	0.00017	0.00045	0.00031	0.00031	0.00059	0.00144	0.00005	---	0.0014
23-Mbutane	0.00222	0.00160	0.00230	0.00251	0.00040	0.00031	0.00043	0.00062	0.00028	0.00040	0.00040	0.00018	0.00000	0.00199	0.00142	---

☐ Treat all interaction coefficients as invalid from the library
☒ Estimate HC-HC / Set Non-HC-HC to 0.0

Εικόνα 8.10: Διαδικασίες συντελεστές αλληλεπίδρασης συστατικών στο Aspen HYSYS®

Τελευταία διαδικασία του μοντέλου προσομοίωσης αποτελεί η εξομάλυνση των αποτελεσμάτων της εκτέλεσης της προσομοίωσης με τα πραγματικά πειραματικά δεδομένα του εργαστηρίου. Αυτό σημαίνει ότι όχι μόνο το πείραμα της προσομοίωσης (Σχήμα 2.2, στάδιο “Πείραμα Προσομοίωσης -Run-“) επικυρώνεται από εργαστηριακά δεδομένα (Σχήμα 2.2, στάδιο “Πειραματική Επικύρωση“), αλλά και διορθώνεται το αρχικό μοντέλο της προσομοίωσης (Σχήμα 2.2, στάδιο “Μοντέλο Προσομοίωσης“). Έτσι, επιτυγχάνεται η ομαλή εξομάλυνση των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης με την πραγματικότητα, μέσω παλινδρόμησης της καμπύλης της προσομοίωσης με τις αντίστοιχες των πειραμάτων. Με αυτόν τον τρόπο αμβλύνονται οι αποκλίσεις της προσομοίωσης από τα πραγματικά πειραματικά δεδομένα, που προκαλούνται λόγω των παραδοχών της.

8.5.1 ΠΑΡΑΔΟΧΕΣ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ

Σύμφωνα με την Ενότητα 2.1: «Το μοντέλο είναι παρόμοιο του υπό εξέταση συστήματος που αναπαριστάνει, αλλά πιο απλό». Για να επιτευχθεί μια ισορροπημένη απλούστευση στη μοντελοποίηση, είναι απαραίτητο να γίνουν κάποιες παραδοχές. Έτσι, στη συγκεκριμένη μοντελοποίηση θεωρήθηκε ότι:

- Οι μοριακοί λόγοι TPPTS/Rh, ολεφίνες/Rh που έχουν τοποθετηθεί στο μοντέλο της προσομοίωσης παραμένουν σταθεροί και είναι οι βέλτιστοι, βάσει των πειραματικών δεδομένων, ώστε η μελέτη της επιρροής των υπό εξέταση μεταβλητών στην πορεία της αντίδρασης να γίνεται εμφανής (υπολογίσιμη).
- Η ταχύτητα της ανάδευσης παραμένει σταθερή καθόλη τη διάρκεια της προσομοίωσης.

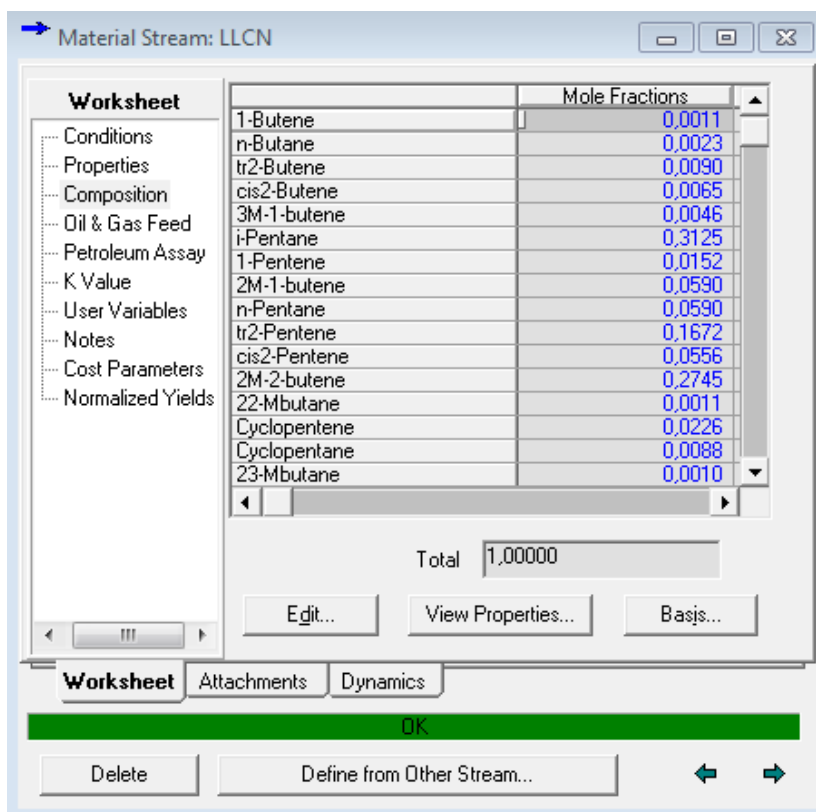
- Ο λόγος όγκου υδατικής προς οργανικής φάσης παραμένει σταθερός 1:1 καθόλη τη διάρκεια της προσομοίωσης.
- Η χημική διεργασία της προσομοίωσης ασχολείται μόνο με το μίγμα των ολεφινών της LLCN (Pseudo LLCN) και την μετατροπή του στο αντίστοιχο μίγμα των παραγόμενων αλδεϋδών (Pseudo HLLCN) και όχι με τυχόν παράπλευρες αντιδράσεις.
- Η υγρή και η αέρια φάση είναι πλήρως αναμίξιμες.
- Τα προβλήματα μεταφοράς μάζας ανάμεσα στην αέρια και στην υγρή φάση, στη συγκεκριμένη ταχύτητα ανάδευσης που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα, θεωρούνται αμελητέα. Αυτό συνεπάγεται ότι η υγρή και η αέρια φάση βρίσκεται πάντα σε ισορροπία.
- Η διαλυτότητα του αερίου σύνθεσης στην υγρή φάση δεν επηρεάζεται από το σχηματισμό των προϊόντων.

8.5.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ VS ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ

Μετά την επιτυχή μοντελοποίηση της διεργασίας απαραίτητες προϋποθέσεις για να «τρέξει» η προσομοίωση είναι να εκχωρηθούν οι σωστές περιεκτικότητες (mol%) στη σύσταση του μίγματος τροφοδοσίας και να δηλωθούν οι συνθήκες λειτουργίας: πίεση, θερμοκρασία και παροχή. Οι περιεκτικότητες των συστατικών της τροφοδοσίας στο υλικό ρεύμα (material stream) του Aspen HYSYS® (Εικόνα 8.11) δηλώθηκαν βάσει της αποτίμησης του χρωματογραφήματος της LLCN. Η παροχή του ρεύματος θεωρήθηκε αυθαίρετα στα 10 kmol/h, ενώ η πίεση και η θερμοκρασία εξαρτώνται από τις εκάστοτε συνθήκες του πειράματος.

Σύμφωνα με την PR-Twu και την COSTALD, δημιουργήθηκε το διάγραμμα φάσεων (καταστάσεων) της οργανικής φάσης της αντίδρασης της υδροφορμυλίωσης (συμπεριλαμβανομένου και του οργανικού διαλύτη - τολουόλιο) και υπολογίστηκε η πυκνότητα της LLCN, αντίστοιχα. Έτσι, στην Εικόνα 8.12 διαφαίνεται ότι η συνολική οργανική φάση διατηρείται σε υγρή κατάσταση σε όλες τις εξεταζόμενες πειραματικές συνθήκες ($T \geq 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ και $P \geq 25\text{ bar}$). Επίσης, η κρίσιμη θερμοκρασία της οργανικής φάσης είναι ίση με $265,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ και η κρίσιμη πίεση ίση με $42,64\text{ bar}$, ενώ το *cricondentherm* είναι $266,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ και το *cricondenbar* $42,64\text{ bar}$. Παράλληλα, υπολογίζεται με χρήση του προσομοιωτή η πυκνότητα του υποστρώματος της αντίδρασης, κάνοντας χρήση της μεθόδου COSTALD αλλά και της Rackett, και συγκρίνονται τα αποτελέσματα με την πειραματική μέτρηση με πυκνόμετρο στους $18\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Πίνακας 8.9). Διαπιστώνεται

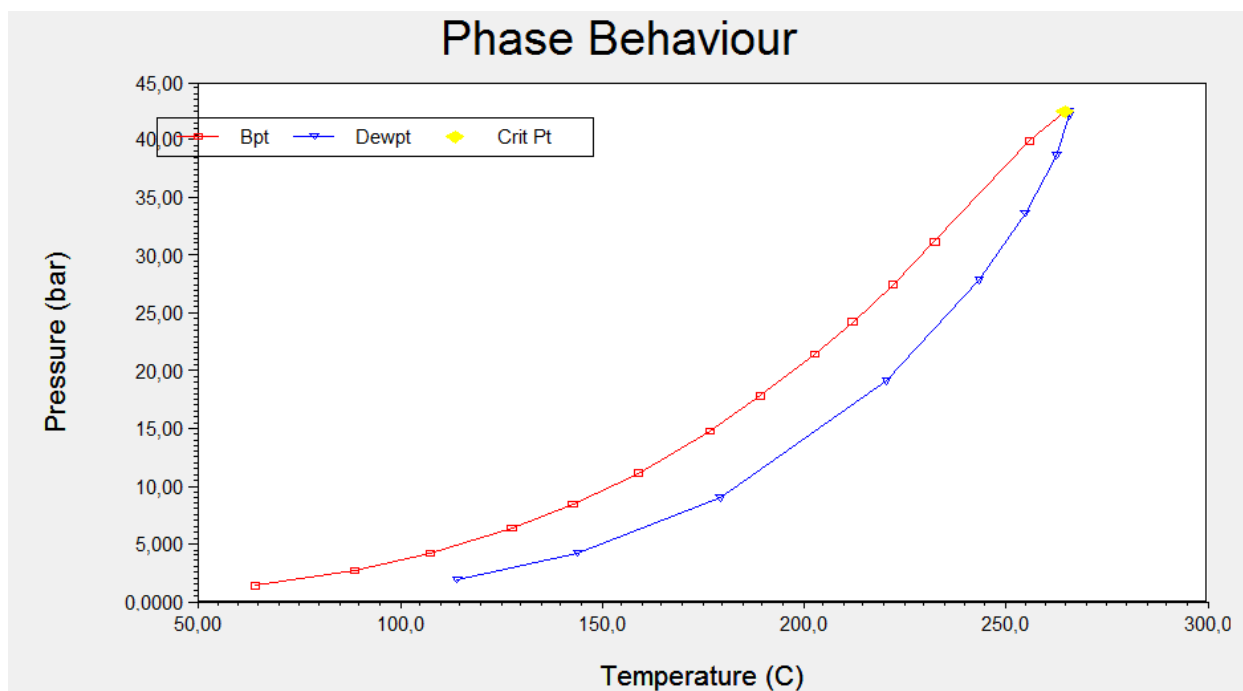
λοιπόν, ότι το αποτέλεσμα της μεθόδου COSTALD²² είναι καλύτερο από το αντίστοιχο της Rackett και μάλιστα, παρουσιάζει μόλις -0,03% απόκλιση από τη μετρούμενη τιμή του πυκνόμετρου.



Component	Mole Fractions
1-Butene	0,0011
n-Butane	0,0023
tr2-Butene	0,0090
cis2-Butene	0,0065
3M-1-butene	0,0046
i-Pentane	0,3125
1-Pentene	0,0152
2M-1-butene	0,0590
n-Pentane	0,0590
tr2-Pentene	0,1672
cis2-Pentene	0,0556
2M-2-butene	0,2745
22-Mbutane	0,0011
Cyclopentene	0,0226
Cyclopentane	0,0088
23-Mbutane	0,0010

Total: 1,00000

Εικόνα 8.11: Περιεκτικότητες συστατικών στο ρεύμα της τροφοδοσίας της προσομοίωσης



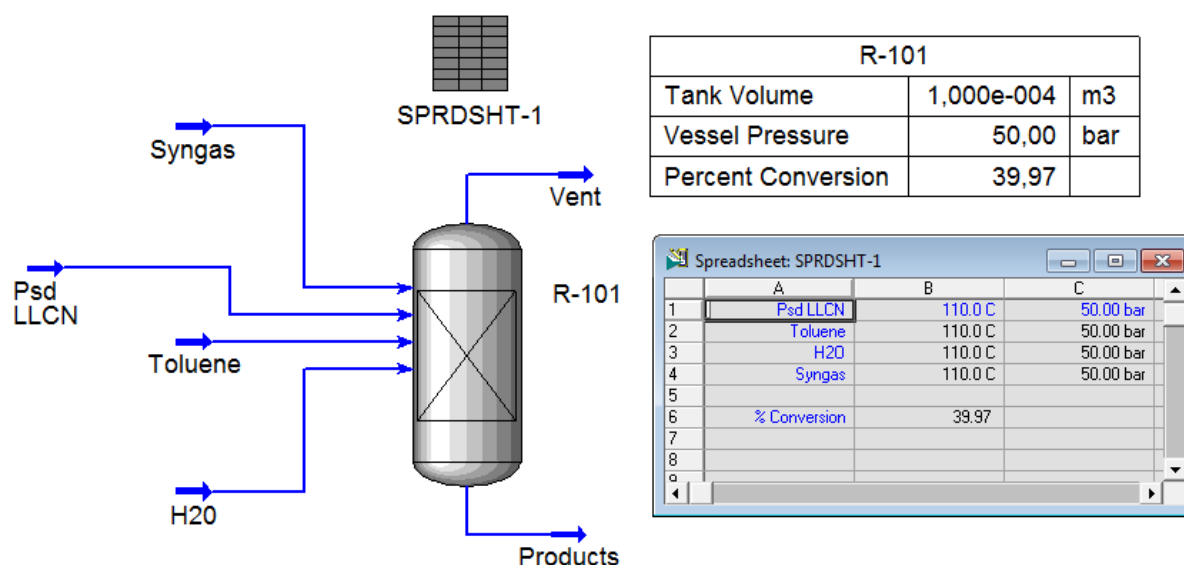
Εικόνα 8.12: Διάγραμμα φάσεων (καταστάσεων) της οργανικής φάσης της υδροφορμυλίωσης

Πίνακας 8.9: Σύγκριση τιμών πυκνότητας πυκνόμετρου και προσομοίωσης

Υπόστρωμα	$d_{exp.}$ (g/ml)	$d_{COSTALD}$ (g/ml)	Απόκλιση (%)	$d_{Rackett}$ (g/ml)	Απόκλιση (%)	$M_{exp.}$	$M_{sim.}$
LLCN	0.6476	0.6474	-0.03	0.6438	-0.59	70.60	70.61

Συνθήκες: $T=18^{\circ}\text{C}$, $P=1,013\text{ bar}$. Όπου $exp.$: πειραματική μέτρηση, $sim.$: υπολογισμός προσομοίωσης.

Στην Εικόνα 8.13 απεικονίζεται το διάγραμμα ροής (Process Flow Diagram) της προσομοίωσης της χημικής διεργασίας της υδροφορμυλίωσης των ολεφινών της LLCN. Ρεύματα εισόδου στον χημικό αντιδραστήρα R-101 αποτελούν: το αέριο σύνθεσης (syngas, $\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1$), η LLCN (Psd LLCN), το τολουόλιο (Toluene) και το νερό (H_2O). Οι θερμοκρασίες και οι πιέσεις των ρευμάτων εισόδου (inlets streams) ρυθμίζονται ομαδικά με λογικές διεργασίες SET μέσω ενός υπολογιστικού φύλλου (SPRDSHT-1), με σκοπό την εύκολη εποπτεία και τον έλεγχο της υποτιθέμενης μονάδας υδροφορμυλίωσης U-100. Ανάλογα με τις συνθήκες της αντίδρασης της υδροφορμυλίωσης, η προσομοίωση υπολογίζει και απεικονίζει τη μετατροπή της αντίδρασης.

**Εικόνα 8.13: Διάγραμμα ροής (PFD) προσομοίωσης χημικής διεργασίας υδροφορμυλίωσης LLCN**

Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης συναρτήσε της θερμοκρασίας της αντίδρασης της υδροφορμυλίωσης των ολεφινών της LLCN (Πίνακας 8.10) συγκρίνονται με τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα του εργαστηρίου. Η μέση απόλυτη σχετική απόκλιση (Average Absolute Relative Deviation, AARD)^[283,284] του ποσοστού μετατροπής της αντίδρασης στο περιβάλλον της προσομοίωσης σε σχέση με τις αντίστοιχες πειραματικές μετατροπές στο εργαστήριο υπολογίζεται βάσει της παρακάτω εξίσωσης:

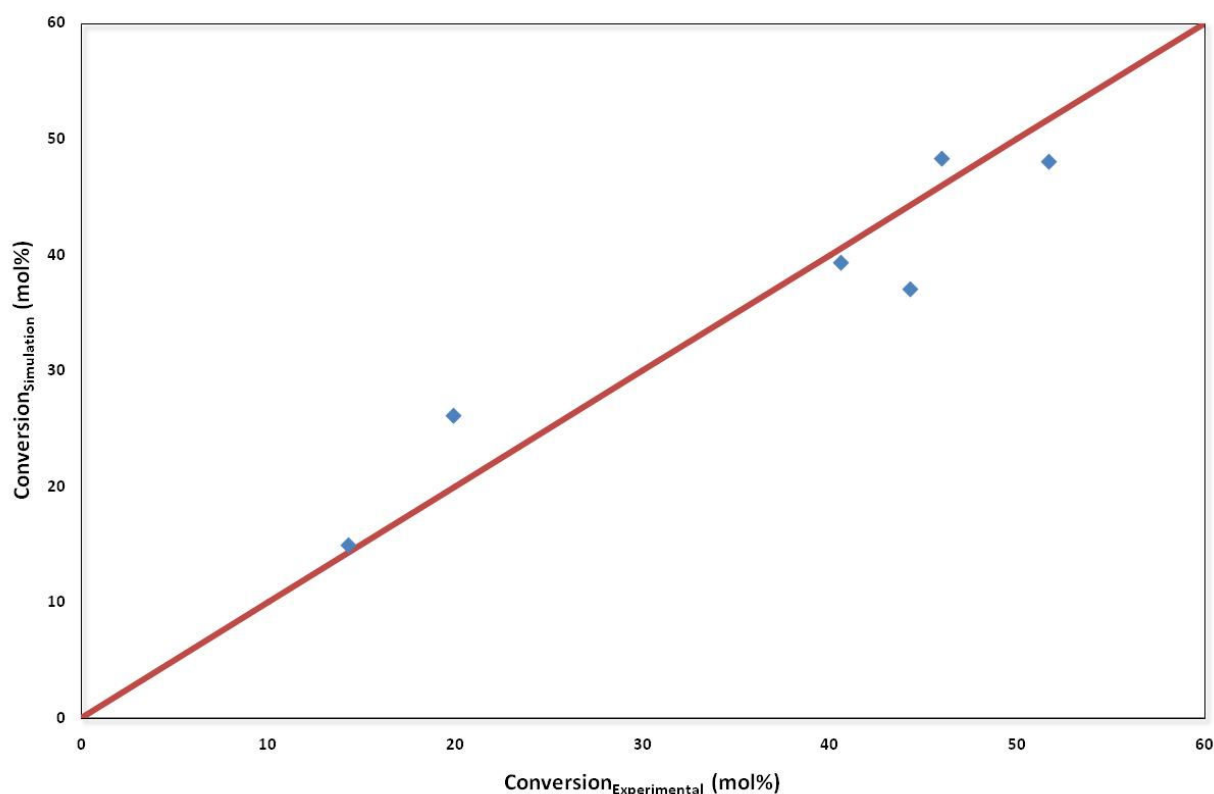
$$\text{AARD (\%)} = \frac{100}{N} \cdot \sum_1^N \frac{|x_i^{\text{sim}} - x_i^{\text{exp}}|}{x_i^{\text{exp}}} \quad (\text{Εξ. 8.8})$$

Όπου:

N το σύνολο των μετρήσεων,

x_i^{sim} η i -οστή προβλεπόμενη μετατροπή της αντίδρασης κατά τη προσομοίωση,

x_i^{exp} η i -οστή πειραματική τιμή της μετατροπής της αντίδρασης



Σχήμα 8.7: Διάγραμμα σύγκρισης των προβλεπόμενων τιμών της προσομοίωσης με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές κατά τη μελέτη επίδρασης της θερμοκρασίας στη μετατροπή της αντίδρασης

Αξίζει να σημειωθεί ότι η AARD της μετατροπής της αντίδρασης για τα θερμοκρασιακά δεδομένα είναι 11,16%. Μάλιστα, το μοντέλο προβλέπει ότι σε θερμοκρασίες 150 °C και 170 °C (θερμοκρασίες που δεν μπορούν να πραγματοποιηθούν με τον υπάρχον εργαστηριακό εξοπλισμό – Ενότητα 7.3.1.1) η μετατροπή της αντίδρασης θα είναι 9,8% και 0,0%, αντίστοιχα. Η συγκεκριμένη τάση της αντίδρασης επιβεβαιώνεται και από τη βιβλιογραφία^[270,271]. Η γραφική απεικόνιση των ισοτιμιών (parity plot) ανάμεσα στις προβλεπόμενες τιμές της προσομοίωσης και των αντίστοιχων πειραματικών τιμών της μετατροπής της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας, αποτυπώνεται στο Σχήμα

8.7. Η σχετικά μικρή μέση απόσταση των σημείων από τη διχοτόμο αντικατοπτρίζει την παραπάνω ικανοποιητική τιμή της AARD.

Πίνακας 8.10: Σύγκριση των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές της μετατροπής της υδροφορμυλίωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας (σταθερή P=50 bar)

T (°C)	Μετατροπή (mol%)	
	Προσομοίωση	Πειραματικά
30	14.9	14.3
50	37.0	44.3
70	48.0	51.7
90	48.3	46.0
110	39.3	40.6
130	26.1	19.9
150	9.8	
170	0.0	
AARD (%)		11.16

Από την άλλη πλευρά ο Πίνακας 8.11, συγκρίνει τα αποτελέσματα της προσομοίωσης συναρτήσει της πίεσης της αντίδρασης με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές. Η AARD των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης συναρτήσει της πίεσης από τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα είναι 17,98%. Αν συγκριθεί η τελευταία απόκλιση (17,98%) με την αντίστοιχη απόκλιση των αποτελεσμάτων συναρτήσει της θερμοκρασίας (11,16%, Πίνακας 8.10), διαπιστώνεται ότι υπάρχει ελαφρώς μεγαλύτερη αβεβαιότητα στα αποτελέσματα της προσομοίωσης της μετατροπής της υδροφορμυλίωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας. Το παραπάνω γεγονός οφείλεται κατά κύριο λόγο στην ελλιπή δυνατότητα παραμετροποίησης του προσομοιωτή βάσει των μερικών πιέσεων των αντιδρώντων^[17,277,278].

Πίνακας 8.11: Σύγκριση των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές της μετατροπής της υδροφορμυλίωσης συναρτήσει της πίεσης (σταθερή T=70 °C)

P (bar)	Μετατροπή (mol%)	
	Προσομοίωση	Πειραματικά
25	24.7	33.1
50	48.0	51.7
75	60.7	68.1
100	68.2	95.4
AARD		17.98

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΥΔΑΤΙΚΗΣ ΔΙΦΑΣΙΚΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗΣ ΥΔΡΟΦΟΡΜΥΛΙΩΜΕΝΗΣ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΗΣ ΝΑΦΘΑΣ

«Εκτός από τη δυνατότητα ανάπτυξης διφασικών καταλυτικών συστημάτων με οποιοδήποτε από αυτούς τους διαλύτες και το νερό, η τεράστια εμπειρία που προέρχεται από τη μελέτη των υδατικών συστημάτων (τροποποίηση καταλύτη, κινητική αντίδρασης, κλπ.) θα είναι υψηλής αξίας στην έρευνα οποιασδήποτε διφασικής διεργασίας.»

“In addition to the possibility of developing two-phase catalytic systems with any of these solvents and water, the enormous experience derived from the study of aqueous systems (catalyst modification, reaction kinetics, etc.) will be of high value in research on any biphasic process.”

F. Joó (2002)^[285]

Το ένατο κεφάλαιο της διδακτορικής διατριβής αποτελεί το δεύτερο και τελευταίο στάδιο της διεργασίας αναβάθμισης της LLCN. Στο κεφάλαιο αυτό δίνεται μνεία στην πειραματική μελέτη της υδατικής διφασικής υδρογόνωσης των ενεχόμενων αλδεϋδών της υδροφορμυλιωμένης πραγματικής νάφθας και στην αντίστοιχη προσομοίωσή της εν λόγω χημικής διεργασίας. Η εργαστηριακή πειραματική μελέτη της καταλυτικής χημικής αντίδρασης της υδρογόνωσης καλύπτεται στις πρώτες τέσσερις ενότητες, ενώ στην τελευταία ενότητα αναπτύσσεται η προσομοίωση της. Συγκεκριμένα οι πρώτες τέσσερις ενότητες περιγράφουν τον τρόπο υλοποίησης των χημικών πειραμάτων υδρογόνωσης, την αναλυτική μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε για το χαρακτηρισμό του υποστρώματος και των προϊόντων της αντίδρασης και τέλος, μελετάται η επίδραση διαφόρων παραμέτρων της αντίδρασης όπως η πίεση, η θερμοκρασία, ο χρόνος, οι μοριακοί λόγοι TPPTS/Ru, αλδεϋδών/Ru και ο λόγος όγκου υδατικής/οργανικής φάσης. Η τελευταία ενότητα αναφέρει τον τρόπο ανάπτυξης της προσομοίωσης, κάνοντας χρήση του λογισμικού προσομοίωσης Aspen HYSYS[®], μελετάει την κατάσταση του μίγματος των συστατικών που παίρνουν μέρος στην αντίδραση υπό συγκεκριμένες συνθήκες και συγκρίνει τα αποτελέσματα της προσομοίωσης με τα πειραματικά δεδομένα των προηγούμενων ενοτήτων.

9.1 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

Η υδροφορμυλιωμένη LLCN (HLLCN) παρασκευάστηκε όπως περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 8 από πραγματική LLCN του διυλιστηρίου του Ασπροπύργου της Ελληνικά Πετρέλαια Α.Ε.^[91] Ως πρόδρομος καταλύτης χρησιμοποιήθηκε το $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ που αγοράστηκε από την Aldrich, ενώ ως υποκαταστάτης χρησιμοποιήθηκε το TPPTS που αγοράστηκε από την Alfa Aesar. Επίσης, ως οργανικός διαλύτης χρησιμοποιήθηκε καθαρό τολουόλιο και προμηθεύτηκε από την Merck. Τα αέρια αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή και ανάλυση των πειραμάτων υδρογόνωσης, H_2 5.0 N, N_2 , Ar, Zero Air, και He 5.0 N, προμηθεύτηκαν από τις εταιρίες Αξαρλής (Καβάλα) και Αεροσκόπιο (Αθήνα). Ο Πίνακας 9.1 συγκεντρώνει τα αντιδραστήρια με τις αντίστοιχες καθαρότητές τους, τα CAS και τις εταιρείες παρασκευής τους. Υδρογόνο 5.0 N χρησιμοποιήθηκε για τις αντιδράσεις υδρογόνωσης. Τέλος, για την ξήρανση της οργανικής φάσης χρησιμοποιήθηκε άνυδρο Na_2SO_4 .

Πίνακας 9.1: Συγκεντρωτικός πίνακας χημικών αντιδραστηρίων

Αντιδραστήριο	Καθαρότητα (%)	CAS	Εταιρία
$\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	99.98 (Metal basis)	14899-67-0	Sigma-Aldrich
TPPTS	85+	63995-70-0	Alfa Aesar
Toluene	≥99	108-88-3	Merck
Na_2SO_4	99	131716-1211	Panreac

Όλες οι αντιδράσεις υδρογόνωσης πραγματοποιήθηκαν στο χημικό αντιδραστήρα διαλείποντος έργου της εταιρίας Autoclave Engineers²¹ με 100ml αυτόκλειστο δοχείο (Ενότητα 7.3, Σχήμα 8.1). Το υπόστρωμα και τα προϊόντα των υδρογονώσεων αναλύθηκαν από τους αέριους χρωματογράφους Perkin Elmer 8700 (**Σφάλμα! Το αρχείο προέλευσης της αναφοράς δεν βρέθηκε.**) και Agilent 7890A (**Σφάλμα! Το αρχείο προέλευσης της αναφοράς δεν βρέθηκε.**) με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (Ενότητα **Σφάλμα! Το αρχείο προέλευσης της αναφοράς δεν βρέθηκε.**) καθώς και από το δικτυακό αέριο χρωματογράφο Agilent 6890N με ανιχνευτή φασματογράφο μάζας Agilent inert XL-MSD 5975B (Ενότητα **Σφάλμα! Το αρχείο προέλευσης της αναφοράς δεν βρέθηκε.**) και αυτόματο δειγματολήπτη Agilent 7683B (**Σφάλμα! Το αρχείο προέλευσης της αναφοράς δεν βρέθηκε.**). Η χρωματογραφική στήλη που επιλέχθηκε για να εξοπλίσει και τα δυο παραπάνω αναλυτικά όργανα ήταν η Petrocol DH 150 (cat. #:24155) της εταιρίας Supelco, που τα κατασκευαστικά της χαρακτηριστικά έχουν ήδη περιγραφεί εκτενώς στην Ενότητα **Σφάλμα! Το αρχείο προέλευσης της**

αναφοράς δεν βρέθηκε.. Όπως και στις αναλύσεις των υδροφορμυλιώσεων, έτσι και στις αναλύσεις των υδρογονώσεων, το αναλυτικό πρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε είναι προτεινόμενο από την κατασκευάστρια εταιρία της στήλης (Supelco) με μια μόνο παραλλαγή όσο αφορά την αρχική θερμοκρασία (από 35 °C μεταβλήθηκε σε 40 °C, λόγω καθυστέρησης της πτώσης της θερμοκρασίας του φούρνου κατά τους θερινούς μήνες). Βάσει του συγκεκριμένου προγράμματος ο φούρνος ξεκινούσε από τη θερμοκρασία των 40 °C, στην οποία παρέμενε για 5 min, έπειτα ανέβαινε μέχρι τους 200 °C, με βήμα 2 °C/min, όπου και παρέμενε για 45 min. Ο συνολικός χρόνος του χρωματογραφήματος ήταν 150 min, ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε ήλιο (99.999%) με ταχύτητα ροής 20 cm/s στους 175 °C στα 65 psig. Η θερμοκρασία του εκχυτή και του ανιχνευτή ανήρχετο στους 250 °C. Σε όλες τις αναλύσεις χρησιμοποιήθηκε άγνωστο δείγμα 0,5 ml από το οποίο γινόταν έκχυση με τριχοειδή σύριγγα (Supelco syringe 24408 – 1 μl) στον GC/FID ποσότητας ίσης με 0,1 μl. Ενώ, στις αναλύσεις στο GC/MS χρησιμοποιήθηκε οργανικό δείγμα ποσότητας 0,5 ml από το οποίο γινόταν αυτόματη έκχυση με σύριγγα Hamilton 701N-10μl ποσότητας ίσης με 0,2 μl.

Αξίζει να σημειωθεί ότι πριν από κάθε ανάλυση, ο χρωματογράφος έτρεχε ένα πρόγραμμα καθαρισμού, σύμφωνα με το οποίο φούρνος παρέμενε στους 230 °C για 120 min, με τη θερμοκρασία του εκχυτή και του ανιχνευτή να είναι στους 280 °C. Αυτό αποσκοπούσε στον καλό καθαρισμό της στήλης από διάφορες υπολειπόμενες ενώσεις που ενδεχομένως να παραπαιούσαν τα τελικά αποτελέσματα της ανάλυσης.

9.2 ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ

Για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση του υποστρώματος και των προϊόντων χρησιμοποιήθηκε η αεριοχρωματογραφία και η φασματοσκοπία μαζών. Ο ποιοτικός προσδιορισμός τόσο της υδροφορμυλιωμένης LLCN όσο και των οργανικών προϊόντων υδρογόνωσης έγινε με τη βοήθεια πρότυπων ενώσεων (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ II). Επιπλέον, η ηλεκτρονική βιβλιοθήκη φασμάτων μάζας NIST 05 χρησιμοποιήθηκε από το λογισμικό εύρεσης και σύγκρισης φασμάτων μάζας Nist Mass Spectral Search Program (ver. 2.0d) σε περιβάλλον Agilent MSD Enhanced Chemstation (Rev. E.02.00.493) για την αναζήτηση αλλά και τον τελικό προσδιορισμό των ενώσεων από το GC/MS.

Για την ποσοτική ανάλυση του υδροφορμυλιώματος και των προϊόντων της υδρογόνωσης χρησιμοποιήθηκε αεριοχρωματογράφος με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας. Η διόρθωση των εμβαδών των κορυφών των χρωματογραφημάτων θεωρήθηκε ουσιαστικά απαραίτητη, εξαιτίας της ύπαρξης οργανικών ενώσεων από διαφορετικές

ομόλογες σειρές. Ως γνωστό, ο ανιχνευτής ενός GC/FID δεν παρουσιάζει την ίδια ευαισθησία κατά τον ποσοτικό προσδιορισμό ενώσεων από διαφορετικές ομόλογες σειρές. Αυτό σημαίνει ότι οι αντιδρώντες αλδεΐδες και οι παραγόμενες αλκοόλες εκτιμούνται διαφορετικά από το GC/FID. Επομένως, ο υπολογισμός συντελεστών απόκρισης για τις παραπάνω ενώσεις κρίνεται απαραίτητος για τη διόρθωση των ποσοτήτων τους. Λαμβάνοντας υπόψη την πολυπλοκότητα του υποστρώματος και την έλλειψη βιβλιογραφικών δεδομένων σχετικά με το χαρακτηρισμό σύνθετων οργανικών μιγμάτων, οι συντελεστές απόκρισης (f_i) υπολογίστηκαν εφαρμόζοντας τις εξισώσεις του Ongkiehong^[257,258] (Εξ. 9.1 και Εξ. 9.2) και τις θεωρητικές προσεγγίσεις της απόκρισης του FID^[259-262] τόσο για τα αντιδρώντα όσο και για τα προϊόντα της αντίδρασης της υδρογόνωσης (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ III).

Εφαρμοσμένη εξίσωση υπολογισμού αλδεϋδών:

$$f_i = \frac{M_i}{\left(\left(\sum n_i - 1 \right) + 0.3 \right) \times 12} \quad (\text{Εξ. 9.1})$$

Εφαρμοσμένη εξίσωση υπολογισμού αλκοολών:

$$f_i = \frac{M_i}{\left(\left(\sum n_i - 1 \right) + 0.5 \right) \times 12} \quad (\text{Εξ. 9.2})$$

Όπου:

f_i ο συντελεστής απόκρισης των αλδεϋδών και των αλκοολών αντίστοιχα, σύμφωνα με τον Ongkiehong, M_i το μοριακό βάρος ένωσης i και $\sum n_i$ το σύνολο των ανθρακοατόμων της ένωσης i .

Έτσι, για την ποσοτικοποίηση των κορυφών εφαρμόζονται οι υπολογισμένοι συντελεστές απόκρισης και διορθώνουν τα απόλυτα εμβαδά του χρωματογραφήματος. Αμέσως μετά, κανονικοποιούνται τα διορθωμένα ολοκληρώματα των κορυφών και αποκτάται η κατά βάρος σύσταση των ενώσεων του μίγματος (%w/w), σύμφωνα με την Εξ. 9.3.

$$\% (w/w)_i = \frac{f_i \cdot E_i}{\sum E_i} \cdot 100 \quad (\text{Εξ. 9.3})$$

Όπου:

$\% (w/w)_i$ η εκατοστιαία κατά βάρος σύσταση ένωσης i , f_i ο συντελεστής απόκρισης της ένωσης i , E_i το εμβαδό της κορυφής της ένωσης i και $\sum E_i$ το άθροισμα όλων των διορθωμένων ολοκληρωμάτων των κορυφών.

Για την αποτίμηση των χρωματογραφημάτων (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ IV) έγιναν κάποιες παραδοχές. Θεωρήθηκε ότι για νέες κορυφές που συναντιούνται λιγότερο από τρεις φορές μετά από επανάληψη του GC αποτελούν ακαθαρσίες και δεν είναι υπολογίσιμες. Επίσης, κορυφές που το εμβαδόν τους ήταν λιγότερο από 0,03% του συνολικού εμβαδού του χρωματογραφήματος δεν έπαιρναν μέρος σε περαιτέρω υπολογισμούς. Μετά από μελέτη και αποτίμηση των χρωματογραφημάτων δεν παρατηρήθηκε υδρογόνωση των ολεφινών προς σχηματισμό αλκανίων, πλην μικρών ποσοτήτων ($<0,03\%$ του συνολικού εμβαδού του χρωματογραφήματος) σε υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης ($120\text{ }^{\circ}\text{C}$), για αυτό ακριβώς το λόγο η ποσότητα των παραφινών και των ολεφινών θεωρήθηκε σταθερή πριν και μετά από την αντίδραση.

9.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΠΟΡΕΙΑ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗΣ

Η πειραματική πορεία που ακολουθήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων υδροφορμυλίωσης ήταν όμοια για όλα τα πειράματα και περιγράφει τον τρόπο εργασίας μέσα στο εργαστήριο. Όλοι οι χειρισμοί και οι αντιδράσεις υλοποιήθηκαν σε ατμόσφαιρα αργού ή αζώτου χρησιμοποιώντας τυπικές τεχνικές Schlenk^[263]. Η πειραματική διαδικασία ξεκινάει με την απαέρωση δισαπεσταγμένου νερού σε λουτρό υπερήχων (η συσκευή περιγράφεται στην Ενότητα **Σφάλμα! Το αρχείο προέλευσης της αναφοράς δεν βρέθηκε.**) για τρεις ώρες (3 h) υπό κενό, εωσότου να μην παρατηρούνται φυσαλίδες οξυγόνου. Το βήμα αυτό επαναλαμβάνεται κάθε φορά πριν από κάθε πείραμα και αποτελεί χρονοβόρα διαδικασία. Έπειτα, η τρίλαιμη φιάλη με το απαερωμένο δισαπεσταγμένο νερό (Εικόνα 8.1) συνδέεται με παροχή αργού, ώστε να καλυφθεί το κενό πάνω από την επιφάνεια του νερού και να διατηρηθεί αδρανισμένο υπό πίεση αργού. Σημειώνεται ότι σε κάθε πείραμα χρησιμοποιούνται 15 ml απαερωμένου και δισαπεσταγμένου νερού.

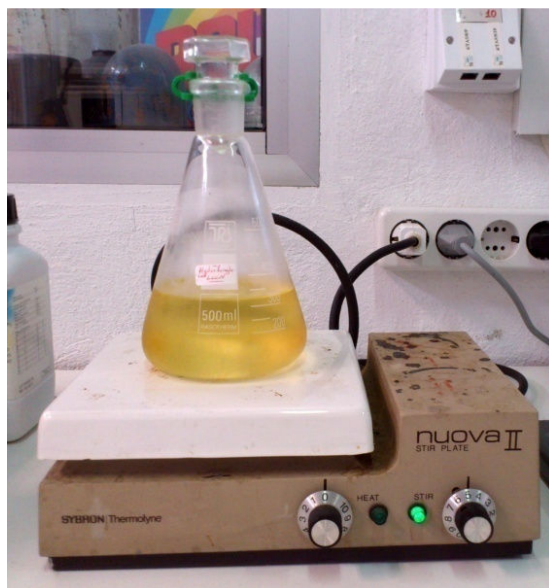


Εικόνα 9.1: Ποτήρι ζέσεως με το υδατικό διάλυμα Ru/TPPTS

Στο επόμενο στάδιο της πορείας ενός τυπικού πειράματος ζυγίζεται, με ζυγό ακριβείας τεσσάρων (4) δεκαδικών ψηφίων (η συσκευή περιγράφεται στην Ενότητα **Σφάλμα! Το αρχείο προέλευσης της αναφοράς δεν βρέθηκε.**), ο πρόδρομος καταλύτης $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (10 mg, 0,04 mmol) μέσα σε ποτήρι ζέσεως των 50 ml και αδρανοποιείται με παροχή αργού. Έπειτα, ζυγίζεται ο υποκαταστάτης TPPTS (110,5 mg, 0,15 mmol) και προστίθεται στο ποτήρι ζέσεως με τον πρόδρομο καταλύτη υπό σταθερή ροή αργού. Στη συνέχεια, η τρίλαιμη φιάλη του πλέον απαερωμένου και δισαππεσταγμένου νερού απασφαλίζεται από τη συσκευή υπερήχων και κατ' αντιρροή αργού γίνεται λήψη της προαναφερθείσας ποσότητας νερού σε ογκομετρικό κύλινδρο των 25 ml, που βρίσκεται επίσης υπό συνεχή ροή αργού. Το νερό στη συνέχεια αδειάζει μέσα στο δοχείο ζέσεως που βρίσκεται ο πρόδρομος καταλύτης και ο υποκαταστάτης υπό ροή αργού. Μέσα στο ποτήρι ζέσεως με τη βοήθεια μιας υάλινης ράβδου διαλυτοποιούνται οι κόκκοι του πρόδρομου καταλύτη και του υποκαταστάτη (Εικόνα 9.1) και κατόπιν, το διάλυμα διοχετεύεται μέσα στο δοχείο του αντιδραστήρα υπό συνεχή ροή αργού.

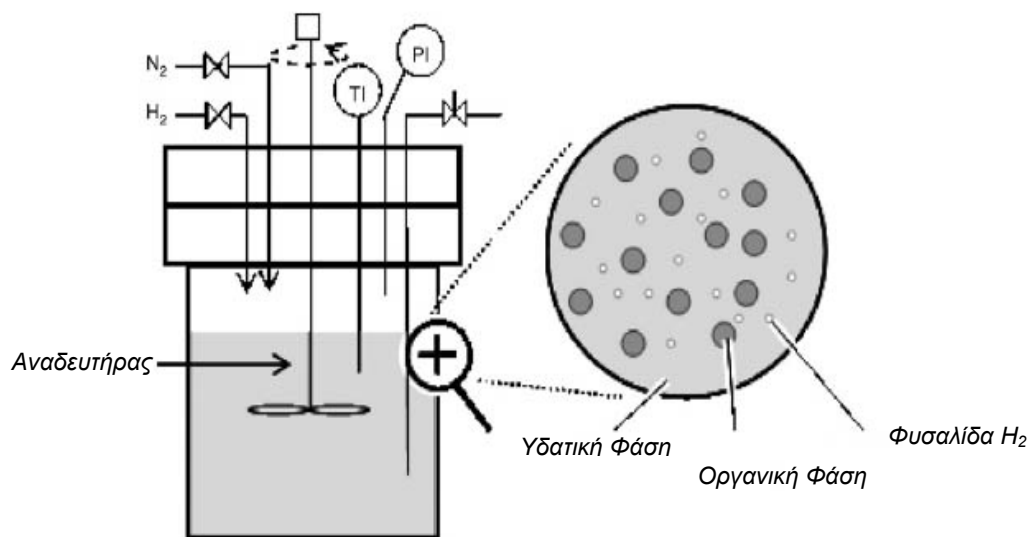
Όση ώρα παρασκευάζεται *in situ* το καταλυτικό σύστημα Ru/TPPTS, η κωνική φιάλη που περιέχει την οργανική φάση του διφασικού συστήματος (υδροφορμυλιωμένη LLCN) αναδεύεται ελαφρώς πάνω σε ηλεκτρικό αναδευτήρα, για να επιτευχθεί όσο το δυνατό καλύτερη ομογενοποίηση (Εικόνα 9.2). Στη συνέχεια, εισάγονται με σύριγγα ακριβείας 7,5 ml HLLCN (37,99 mmol αλδεϋδών) και 7,5 ml οργανικού διαλύτη (τολουόλιο) στο δοχείο του αντιδραστήρα, που ήδη περιέχει την υδατική φάση. Τόσο η κωνική φιάλη που περιέχει το υπόστρωμα όσο και το δοχείο του αντιδραστήρα διατηρούνται σε χαμηλή θερμοκρασία κοντά στους μηδέν 0°C , προς αποφυγή απώλειας των

ενεχόμενων πτητικών ενώσεων. Αμέσως μετά το δοχείο οδηγείται στον αντιδραστήρα, όπου και βιδώνεται.



Εικόνα 9.2: Ήπια ανάδευση οργανικής φάσης (υδροφορμυλιωμένης LLCN) πριν τη χρήση της

Μετά τη σφράγιση του δοχείου στον αντιδραστήρα ακολουθεί προσεκτικά η πλήση του με υδρογόνο υπό ανάδευση, για να απομακρυνθεί κάθε ίχνος αέρα από το εσωτερικό του. Μετά την τελευταία εκτόνωση (vent) του υδρογόνου από το εσωτερικό του δοχείου, παρέχεται νέα ποσότητα υδρογόνου στην επιθυμητή τιμή πίεσης διεξαγωγής του πειράματος. Η αντίδραση οξειδοαναγωγής ανάμεσα στο RuCl_3 και στο TPPTS σε διφασικό σύστημα νερού-τολουολίου^[225] παρουσία μοριακού υδρογόνου δημιουργούν in situ το υδατοδιαλυτό καταλυτικό σύμπλοκο $\text{RuHCl}(\text{TPPTS})_3$, το οποίο έχει δομή τριγωνικής διπυραμίδας και αποτελεί έναν από τους δραστικότερους καταλύτες στην ομογενή υδρογόνωση αλδευδών^[220,228,229] (Ενότητα 6.3). Το σύστημα είναι πλέον έτοιμο (Σχήμα 9.1) για να γίνει ο απαραίτητος προγραμματισμός από τον πύργο ελέγχου για την επιθυμητή θερμοκρασία, το χρόνο της αντίδρασης και τις στροφές ανάδευσης και να τρέξει το πρόγραμμα. Ως χρόνος έναρξης της αντίδρασης (χρόνος μηδέν) θεωρείται η στιγμή που το σύστημα φτάνει στη προγραμματισμένη θερμοκρασία^[230]. Από την άλλη πλευρά, ο Baricelli et al. (2004) χρησιμοποιούν ως χρόνο μηδέν της αντίδρασης το σημείο έναρξης της ανάδευσης^[186].



Σχήμα 9.1: Εσωτερικό αντιδραστήρα, όπου ξεχωρίζουν τρεις φάσεις αέρια, υγρή, υγρή

Μετά το τέλος του προγράμματος αφαιρείται ο θερμαντήρας από το δοχείο και ψύχεται εξωτερικά με πάγο και αλάτι μέχρι η θερμοκρασία να πέσει στους περίπου 10 °C. Η ανάδευση σταματάει και εκτονώνεται σταδιακά το αέριο σύνθεσης από το εσωτερικό του αυτόκλειστου δοχείου. Το εκτονωμένο αέριο σύνθεσης πριν καταλήξει στον απαγωγό διέρχεται από μια παγίδα τολουολίου, με σκοπό τη συγκράτηση τυχόν πτητικών ενώσεων που συμπαρασύρθηκαν κατά την εκτόνωση (Εικόνα 8.3). Έπειτα, λαμβάνονται δείγματα τολουολίου από την παγίδα πριν και μετά την εκτέλεση του πειράματος και αναλύονται, ώστε να ελέγχονται οι τυχόν απώλειες. Τέλος, το δοχείο αποσφραγίζεται και το παραγόμενο μίγμα οδηγείται σε διαχωριστική χοάνη και αφήνεται να ηρεμήσει (Εικόνα 9.3). Αμέσως μετά, η ανώτερη οργανική στοιβάδα διαχωρίζεται από την κατώτερη υδατική, ξηραίνεται υπεράνω θειικού νατρίου (Na_2SO_4), αποθηκεύεται σε κλειστά φιαλίδια (Εικόνα 9.4) και οδηγείται στον αέριο χρωματογράφο για ανάλυση^[154].



Εικόνα 9.3: Διαχωρισμός ανώτερης οργανικής στοιβάδας από την κατώτερη υδατική



Εικόνα 9.4: Αποθήκευση οργανικής (αριστερά) και υδατικής (δεξιά) φάσης σε κλειστά φιαλίδια

Πρέπει να τονιστεί ότι πριν τη χρήση του εργαστηριακού εξοπλισμού, όλα τα σκεύη έχουν καθαριστεί επιμελώς και έχουν τοποθετηθεί σε πυριατήριο (η συσκευή περιγράφεται στην Ενότητα **Σφάλμα! Το αρχείο προέλευσης της αναφοράς δεν βρέθηκε.**) στους 140 °C για τουλάχιστον μια ώρα.

9.4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΜΕΛΕΤΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗΣ

9.4.1 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΔΡΟΦΟΡΜΥΛΙΩΜΕΝΗΣ ΕΛΑΦΡΙΑΣ-ΕΛΑΦΡΙΑΣ ΚΑΤ-ΠΥΡΟ-ΝΑΦΘΑΣ

Ακολουθώντας την παραπάνω αναλυτική μέθοδο και χρησιμοποιώντας τον Perkin Elmer 8700 GC/FID και τον Agilent 6890N/5975B MSD (MS NIST 05), εξοπλισμένοι και οι δυο με τη χρωματογραφική στήλη Petrocol DH 150, πραγματοποιήθηκε ο

χαρακτηρισμός της HLLCN. Η υδροφορμυλιωμένη LLCN, που αποτελεί το υπόστρωμα των πειραμάτων υδρογόνωσης, συνίσταται από: 6% παραφίνες, 26% ισοπαραφίνες, 11% ολεφίνες, 1% ναφθένια, 55% αλδεΐδες, και μόλις 1% αλκοόλες (Πίνακας 9.2). Επίσης, παρατηρήθηκαν μερικές επιπλέον κορυφές στην αεριοχρωματογραφία, που κατόπιν ταυτοποίησης αναγνωρίστηκαν ως C₄-C₅ αλκάνια και C₅ αλκοόλες, οι οποίες και απορρίφθηκαν λόγω των αμελητέων συνολικών ποσοτήτων τους (μικρότερες των 0,03% mol).

Πίνακας 9.2: Χαρακτηρισμός υδροφορμυλιωμένης ελαφριάς-ελαφριάς κατ-πυρο-νάφθας

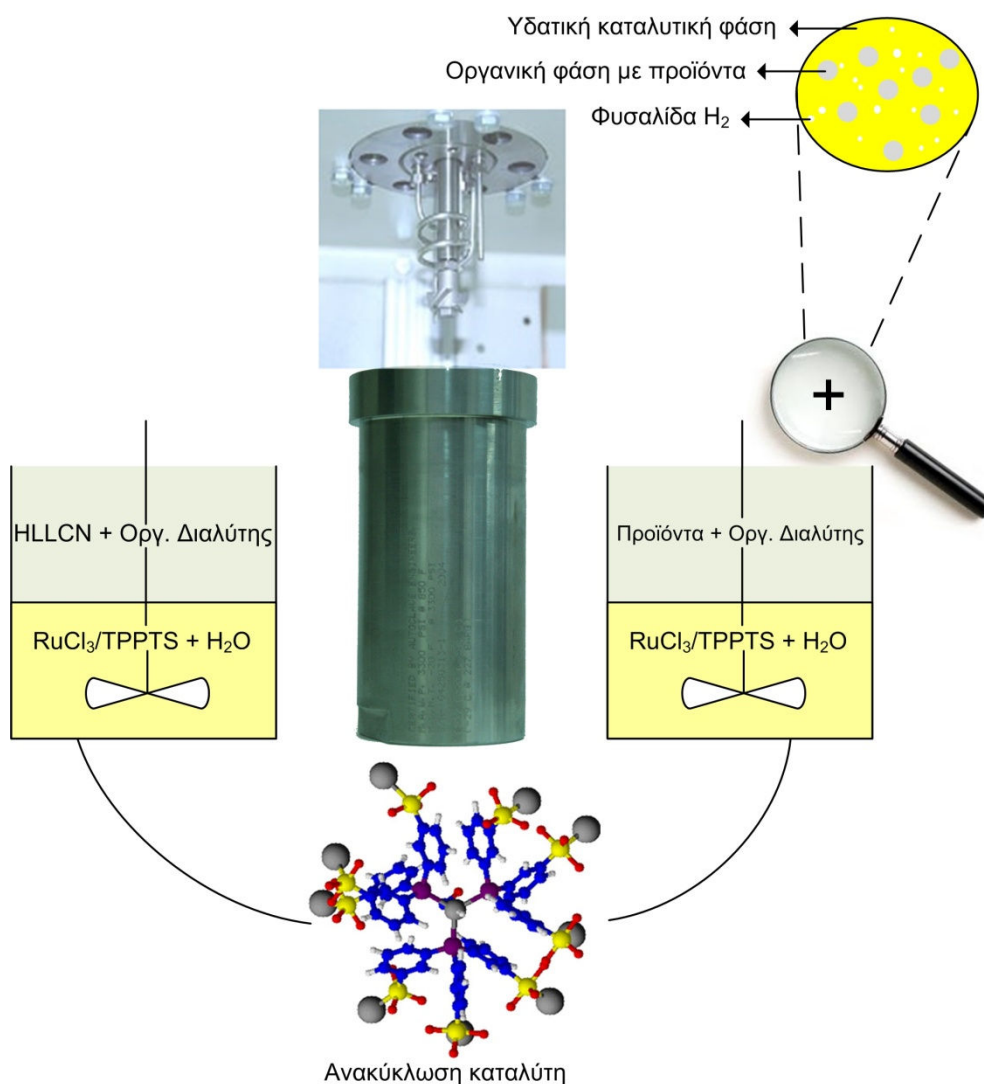
Υδροφορμυλιωμένη LLCN	
Σύσταση	Περιεκτικότητα (mol%)
Παραφίνες	5.80
n-Βουτάνιο	0.07
n-Πεντάνιο	5.73
Ισοπαραφίνες	26.14
Ισοπεντάνιο	26.03
2,2-Διμεθυλο-Βουτάνιο	0.11
Ολεφίνες	10.57
trans-2- Βουτένιο	0.25
3-Μεθυλο-1- Βουτένιο	0.05
1-Πεντένιο	0.12
2- Μεθυλο-1- Βουτένιο	1.07
trans-2- Πεντένιο	1.61
cis-2- Πεντένιο	0.54
2- Μεθυλο-2- Βουτένιο	6.82
Κυκλοπεντένιο	0.11
Ναφθένια	1.01
Κυκλοπεντάνιο	1.01
Αρωματικά	0
Αλδεΐδες	55.40
3-Μεθυλο-Βουτανάλη	3.20
2-Μεθυλο-Βουτανάλη	0.50
Πεντανάλη	0.34
2,3-Διμεθυλο-Βουτανάλη	10.07
4-Μεθυλο-Πεντανάλη	0.10

2-Μεθυλο-Πεντανάλη	13.88
2-Αιθυλο-Βουτανάλη	4.57
3-Μεθυλο-Πεντανάλη	15.53
Εξανάλη	4.91
2,2-Διμεθυλο-Βουτανάλη	0.19
Κυκλοπεντυλο-Μεθανάλη	2.11
Αλκόολες	1.08
3-Μεθυλο-Βουτανόλη	0.09
2-Μεθυλο-Βουτανόλη	0.25
2,3-Διμεθυλο-Βουτανόλη	0.03
4-Μεθυλο-Πεντανόλη	0.04
2-Μεθυλο-Πεντανόλη	0.12
3-Μεθυλο-Πεντανόλη	0.16
Εξανόλη	0.22
2,2-Διμεθυλο-Βουτανόλη	0.04
Κυκλοπεντυλο-Μεθανόλη	0.13

9.4.2 ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΥΔΑΤΙΚΗΣ ΔΙΦΑΣΙΚΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗΣ

Με σκοπό τη μελέτη της διφασικής υδρογόνωσης των ενεχόμενων αλδευδών υδροφορμυλιωμένης LLCN, καταλυόμενη από το σύστημα $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{TPPTS}$ σε υδατικό περιβάλλον σχεδιάστηκαν και διεξάχθηκαν μια σειρά από πειράματα (Σχήμα 9.2) με θερμοκρασίες 30-120 °C, με πιέσεις 50-75 bar, με χρόνους αντίδρασης από 30 min ως 480 min, με μοριακό λόγο υποκαταστάτη προς ρουθίνιο από 1 μέχρι 6 ισοδύναμα TPPTS ανά άτομο ρουθινίου, με μοριακό λόγο αλδευδών προς ρουθίνιο μεταξύ 250 και 2000 ανά άτομο ρουθινίου και με λόγο όγκου υδατικής προς οργανικής φάσης από 0,5 ως 4. Η κάθε μια από τις παραπάνω παραμέτρους εξετάστηκε ξεχωριστά, με τις υπόλοιπες να παραμένουν σταθερές. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται με τη μορφή πινάκων και γραφημάτων, όπου φαίνεται η μετατροπή της αντίδρασης (Εξ. 9.4), η απόδοση των προϊόντων (Εξ. 9.5), ο TON (Εξ. 9.6) και ο TOF (Εξ. 9.7). Η μετατροπή της αντίδρασης υπολογίζεται ως ο % γραμμομοριακός λόγος της διαφοράς των τελικών αλδευδών, μετά την υδρογόνωση, από τις αρχικές αλδευδών του υποστρώματος προς τις αρχικές αλδεύδες του υποστρώματος. Η απόδοση της αντίδρασης υπολογίζεται ως ο % γραμμομοριακός λόγος των παραγόμενων αλκοολών προς το σύνολο των αλδευδών του υποστρώματος. Ο TON ορίζεται ως τα moles των αλκοολών ανά mole Ru και ο TOF ως τα moles των αλκοολών ανά mole Ru ανά

ώρα^[265-267]. Αξίζει να σημειωθεί ότι στο τέλος της αντίδρασης η άνω οργανική στοιβάδα ήταν άχρωμη και περιείχε τις παραχθείσες αλκοόλες, ενώ ο καταλύτης παρέμεινε στην κατώτερη σκούρο καφέ χρωματισμένη υδατική στοιβάδα^[268] (Εικόνα 9.3).



Σχήμα 9.2: Σχηματική απεικόνιση της υδατικής διφασικής καταλυτικής υδρογόνωσης των ενεχόμενων αλδεϋδών της υδροφορμυλιωμένης LLCN

$$\text{Μετατροπή (\%)} = \frac{\sum \text{Αλδεϋδες}_{\text{Υποστρώματος}} - \sum \text{Αλδεϋδες}_{\text{Προϊόντος}} (\% \text{ mol})}{\sum \text{Αλδεϋδες}_{\text{Υποστρώματος}} (\% \text{ mol})} \cdot 100 \quad (\text{Εξ. 9.4})$$

$$\text{Απόδοση (\%)} = \frac{\sum \text{Αλκοόλες} (\% \text{ mol})}{\sum \text{Αλδεϋδες}_{\text{Υποστρώματος}} (\% \text{ mol})} \cdot 100 \quad (\text{Εξ. 9.5})$$

$$\text{TON} = \frac{\sum \text{Αλκοόλες} (\text{mol})}{\text{Ru} (\text{mol})} \quad (\text{Εξ. 9.6})$$

$$\text{TOF} = \frac{\sum \text{Αλκοόλες} (\text{mol})}{\text{Ru} (\text{mol}) \cdot \text{Χρόνος}_{\text{Πειράματος}} (\text{h})} \quad (\text{Εξ. 9.7})$$

9.4.2.1 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΙΕΣΗΣ, ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΧΡΟΝΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

Ο Πίνακας 9.3, το Σχήμα 9.3, και ο Πίνακας 9.4 με το Σχήμα 9.4 παρουσιάζουν τη δραστικότητα του καταλύτη στην υδατική διφασική υδρογόνωση των αλδεϋδών του υδροφορμυλιωμένου πραγματικού κλάσματος ελαφριάς-ελαφριάς κατ-πυρο-νάφθας συναρτήσει της πίεσης του υδρογόνου, της θερμοκρασίας και του χρόνου αντίδρασης αντίστοιχα.

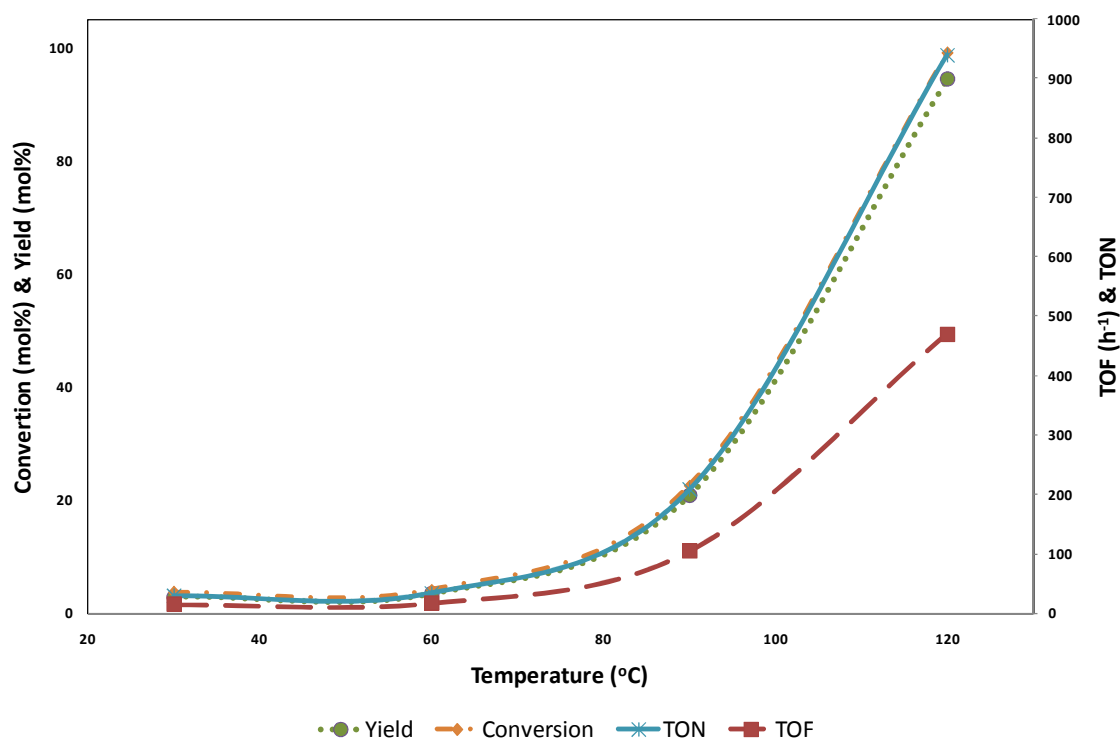
Πίνακας 9.3: Επίδραση της πίεσης του υδρογόνου και της θερμοκρασίας στην υδρογόνωση των αλδεϋδών της υδροφορμυλιωμένης πραγματικής LLCN καταλυόμενη από σύμπλοκα Ru/TPPTS σε σύστημα νερού-τολουολίου^[95,96]

P (bar)	T (°C)	Σύνολο Αλδεϋδών (mol%)	Αλδεΐδες n/iso	Σύνολο Αλκοολών (mol%)	Αλκοόλες n/iso	Μετατροπή (mol%)	Απόδοση (mol%)	TOF (h ⁻¹)	TON
50	90	91.70	0.10	7.15	0.23	6.4	5	27	53
75	90	75.87	0.11	22.41	0.14	22.5	21	104	208
75	30	94.38	0.10	4.77	0.23	3.6	3	15	29
75	60	93.85	0.11	5.26	0.20	4.2	3	17	34
75	120	1.08	0.42	94.41	0.14	98.9	94	490	939

Συνθήκες: t=2 h, ανάδευση=600 rpm.

Σύσταση: 10 mgr (0.04 mmol) RuCl₃·xH₂O, 111 mgr (0.15 mmol) TPPTS, 15 ml διασπασταγμένο απαερωμένο νερό, 7.5 ml HLLCN (38.02 mmol αλδεΐδες), 7.5ml τολουόλιο, αλδεΐδες/Ru=1000.

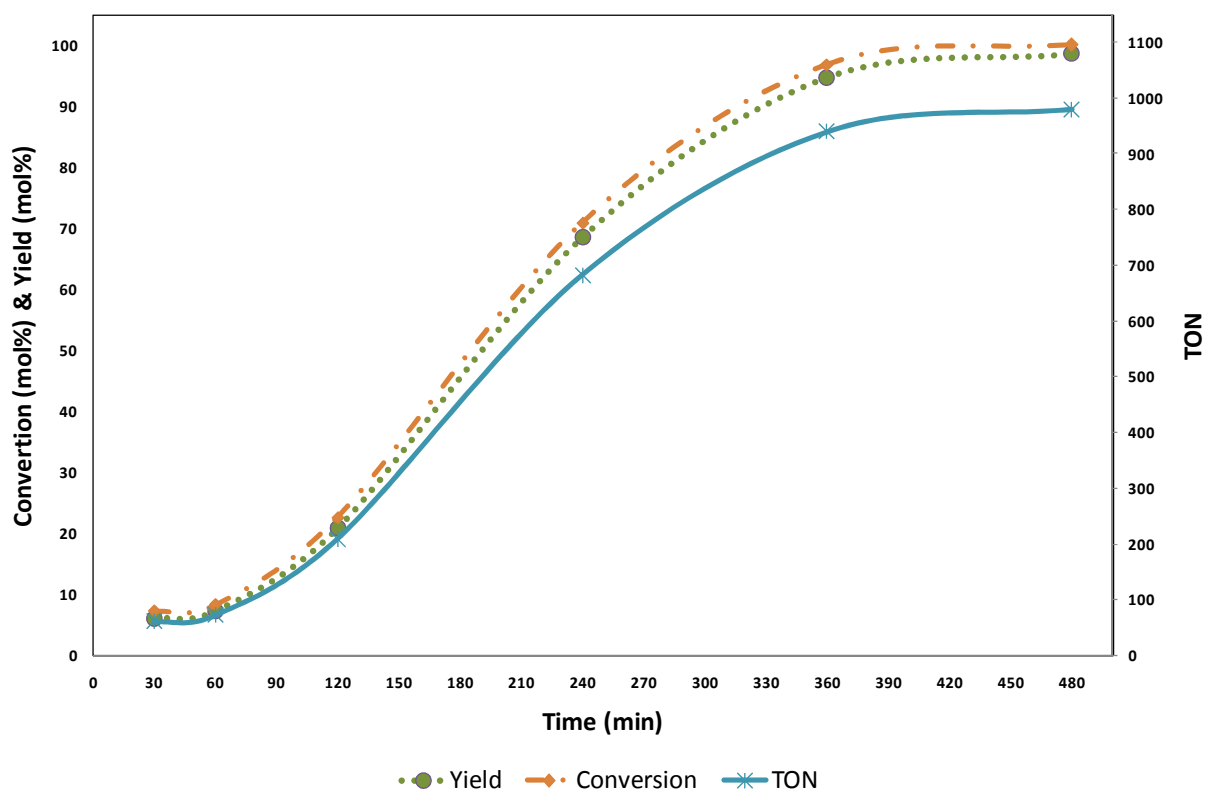
Ο Πίνακας 9.3 απεικονίζει τα πειράματα που έλαβαν χώρα στη μελέτη επιρροής της πίεσης του υδρογόνου στην καταλυτική διφασική υδρογόνωση του υδροφορμυλιωμένου LLCN από σύμπλοκα Ru/TPPTS. Καθ' όλη τη μελέτη της πίεσης του υδρογόνου στην εν λόγω αντίδραση, οι υπόλοιποι παράμετροι της αντίδρασης παρέμειναν σταθεροί. Έτσι, η θερμοκρασία ήταν σταθερή στους 90 °C, ο χρόνος της αντίδρασης στις 2 h, η συγκέντρωση του ρουθηνίου παρέμεινε σταθερή (256 ppm), με σταθερούς μοριακούς λόγους CH=O/Ru (1000) και TPPTS/Ru (4), και σταθερό λόγο όγκων υδατικής/οργανικής φάσης (1:1). Φαίνεται λοιπόν, ότι με την αύξηση της πίεσης του υδρογόνου από τα 50 στα 75 bar σημειώθηκε και αύξηση της δραστικότητας του καταλύτη από TOF=27 σε TOF=104. Λογική εξήγηση αποτελεί το γεγονός ότι όσο αυξάνει η πίεση του H₂ τόσο αυξάνει και η διαλυτότητα του υδρογόνου στην υγρή φάση. Επιπλέον, η αύξηση της συγκέντρωσής του υδρογόνου στο διάλυμα και στην υδατική-οργανική διεπιφάνεια ευνοεί τη δημιουργία, αλλά και την περαιτέρω σταθεροποίηση του καταλυτικού συμπλόκου RuHCl(TPPTS)₃^[226,228,229,272] (Ενότητα 6.3).



Σχήμα 9.3: Γραφική απεικόνιση της επίδρασης της θερμοκρασίας στην υδρογόνωση των αλδευδών της υδροφορμυλιωμένης πραγματικής LLCN καταλυόμενη από σύμπλοκα Ru/TPPTS σε σύστημα νερού-τολουολίου

Η θερμοκρασία της αντίδρασης είναι ακόμα μια παράμετρος που επηρεάζει την πορεία της αντίδρασης. Η θερμοκρασία της αντίδρασης εξετάστηκε σε περιοχές από 30-120 °C (Πίνακας 9.3, Σχήμα 9.3). Παρατηρήθηκε αύξηση της απόδοσης της αντίδρασης με την αύξηση της θερμοκρασίας. Ειδικότερα, σημειώθηκε έντονη αύξηση της μετατροπής της αντίδρασης από τους 90 °C (4,2% mol) στους 120 °C (98,9% mol) επιτυγχάνοντας τη δεύτερη μεγαλύτερη μετατροπή της καταλυτικής αντίδρασης της υδρογόνωσης των αλδευδών της HLLCN. Επιπροσθέτως, λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι το καταλυτικό σύστημα αποτελεί υδατοδιαλυτό ανάλογο του καταλύτη Wilkinson, που είναι δραστήσιος σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, πραγματοποιήθηκε η αντίδραση και σε θερμοκρασία 30 °C. Η μετατροπή όμως της αντίδρασης υπό τόσο ήπιες συνθήκες ήταν μόλις 3,6% mol, αλλά ακόμη και στους 60 °C το TOF άγγιξε μόλις το 17^[272]. Το παραπάνω γεγονός συμβαδίζει με τις βιβλιογραφικές αναφορές^[220,228,229] που θέλουν το RuHCl(TPPTS)₃ να παράγεται υπό συνθήκες πίεσης 20-35 bar και θερμοκρασίας 40-85 °C (Ενότητα 6.3). Παράλληλα διαφαίνονται τα έντονα προβλήματα μεταφοράς μάζας ανάμεσα στις δυο υγρές φάσεις των διφασικών συστημάτων που δεν κάνουν χρήση επιφανειοδραστικών ουσιών (Ενότητα 4.6). Έτσι, σε θερμοκρασία δωματίου, η πρόσβαση των αλδευδών προς τα καταλυτικά σύμπλοκα Ru περιορίζεται και η

ταχύτητα της αντίδρασης μειώνεται, κυρίως λόγω δυσκολιών στη μεταφορά μάζας. Τέλος, διακρίνεται ότι από τους 90 °C και έπειτα, ευνοούνται παράπλευρες αντιδράσεις που δικαιολογούν την αύξηση της απόκλισης της μετατροπής της αντίδρασης από την απόδοση των αλκοολών.



Σχήμα 9.4: Γραφική απεικόνιση της επίδρασης του χρόνου στην υδρογόνωση των αλδευδών της υδροφορμυλιωμένης πραγματικής LLCN καταλυόμενη από σύμπλοκα Ru/TPPTS σε σύστημα νερού-τολουολίου

Σύμφωνα με την πειραματική μέθοδο του Fache et al. (1992)^[230], ο χρόνος έναρξης της αντίδρασης (χρόνος μηδέν) θεωρήθηκε η στιγμή που το σύστημα φτάνει στη προγραμματισμένη θερμοκρασία (set point) και τέλος αντίδρασης, η διακοπή της θέρμανσης του συστήματος. Ο Πίνακας 9.4 και το Σχήμα 9.4 παρουσιάζουν τη θετική συσχέτιση του χρόνου αντίδρασης με το βαθμό μετατροπής της υδατικής διφασικής καταλυτικής υδρογόνωσης της HLLCN. Διακρίνεται λοιπόν, αύξηση του βαθμού μετατροπής της αντίδρασης, όσο ο χρόνος της αυξάνει. Ειδικότερα, παρατηρήθηκε έντονη αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης από τις 2 h (22,5% mol) στις 4 h (70,9% mol). Είναι αξιοσημείωτο ότι η μεγαλύτερη μετατροπή (100% mol) της καταλυτικής αντίδρασης της υδρογόνωσης των αλδευδών της HLLCN επιτεύχθηκε για χρόνο ίσο με 8 h, σε θερμοκρασία 90 °C, υπό μερική πίεση υδρογόνου 75 bar, με σταθερή

συγκέντρωση ρουθηνίου (256 ppm) και με σταθερούς μοριακούς λόγους CH=O/Ru (1000), και TPPTS/Ru (4).

Πίνακας 9.4: Επίδραση του χρόνου αντίδρασης στην υδρογόνωση των αλδεϋδών της υδροφορμυλιωμένης πραγματικής LLCN καταλυόμενη από σύμπλοκα Ru/TPPTS σε σύστημα νερού-τολουολίου^[95]

Time (min)	Σύνολο Αλδεϋδών (mol%)	Αλδεϋδες n/iso	Σύνολο Αλκοολών (mol%)	Αλκοόλες n/iso	Μετατροπή (mol%)	Απόδοση (mol%)	TOF (h ⁻¹)	TON
30	90.85	0.11	7.82	0.16	7.2	6	120	60
60	89.86	0.11	8.98	0.18	8.3	7	72	72
120	75.87	0.11	22.41	0.14	22.5	21	104	208
240	28.53	0.09	69.04	0.13	70.9	69	170	682
360	3.22	0.00	94.48	0.11	96.7	95	157	940
480	0.00	-	98.43	0.14	100.0	99	122	980

Συνθήκες: T=90 °C, P_{H₂}=75 bar, ανάδευση=600 rpm.

Σύσταση: 10 mgr (0.04 mmol) RuCl₃·xH₂O, 111 mgr (0.15 mmol) TPPTS, 15 ml δισαππεσταγμένο απαερωμένο νερό, 7.5 ml HLLCN (38.02 mmol αλδεϋδες), 7.5ml τολουόλιο, αλδεϋδες/Ru=1000.

9.4.2.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΛΟΓΩΝ TPPTS/Ru ΚΑΙ ΑΛΔΕΥΔΩΝ/Ru

Μια εξίσου σημαντική παράμετρος στη μελέτη της διφασικής καταλυτικής υδρογόνωσης αλδεϋδών είναι η επίδραση του μοριακού λόγου L/Me στην καταλυτική ενεργότητα του καταλυτικού συμπλόκου. Ο υδατοδιαλυτός υποκαταστάτης που χρησιμοποιήθηκε στο εν λόγω καταλυτικό σύστημα ήταν το μέτα νατρίου άλας της τρισουλφονικής τριφαινυλοφωσφίνης (TPPTS). Το TPPTS, ως υποκαταστάτης με υψηλή διαλυτότητα στην υδατική φάση (εξαιτίας των σουλφονικών ομάδων του νατρίου που διαθέτει), συμβάλλει άμεσα στη διάπλαση του υδατοδιαλυτού χαρακτήρα του καταλυτικού συμπλόκου. Κατ' επέκταση, επιτυγχάνεται η αναγκαία διατήρηση των μεταλλικών συμπλόκων στην υδατική φάση. Επιπλέον, κατά τον Grosselin et al. (1991), οι τρισουλφονικές ομάδες παρέχουν δραστικές τάσεις στις υδατοδιαλυτές φωσφίνες και είναι υπεύθυνες για την ταχύτερη μετανάστευση του οργανικού υποστρώματος στην καταλυτική φάση^[225].

Πίνακας 9.5: Επίδραση του μοριακού λόγου TPPTS/Ru στην υδρογόνωση των αλδεϋδών της υδροφορμυλιωμένης πραγματικής LLCN καταλυόμενη από σύμπλοκα Ru/TPPTS σε σύστημα νερού-τολουολίου^[95]

TPPTS/Ru (mol/mol)	Σύνολο Αλδεϋδών (mol%)	Αλδεϋδες n/iso	Σύνολο Αλκοολών (mol%)	Αλκοόλες n/iso	Μετατροπή (mol%)	Απόδοση (mol%)	TOF (h ⁻¹)	TON
1	91.16	0.11	7.69	0.18	6.9	6	15	59
3	71.76	0.10	26.94	0.12	26.7	26	64	254
4	28.53	0.09	69.04	0.13	70.9	69	170	682
5	24.61	0.09	73.40	0.12	74.9	73	182	727
6	14.58	0.14	83.60	0.12	85.1	83	207	830

Συνθήκες: T=90 °C, P_{H2}=75 bar, t=4 h, ανάδευση=600 rpm.

Σύσταση: 10 mgr (0.04 mmol) RuCl₃·xH₂O, 15 ml δισαπτεσταγμένο απαερωμένο νερό, 7.5 ml HLLCN (38.02 mmol αλδεϋδες), 7.5ml τολουόλιο, αλδεϋδες/Ru=1000.

Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν για την εξέταση της επιρροής του μοριακού λόγου TPPTS/Ru διεξήχθησαν υπό μερική πίεση υδρογόνου 75 bar, θερμοκρασία 90 °C, με χρόνο αντίδρασης 4 h και με σταθερό μοριακό λόγο CH=O/Ru ίσο με 1000. Σύμφωνα με τον Πίνακα 9.5, αυξάνοντας το μοριακό λόγο TPPTS/Ru από 1 σε 6 ισοδύναμα TPPTS, η μετατροπή της αντίδρασης από τη χαμηλή τιμή των 6,9% mol άγγιξε τα 85,1% mol, αντίστοιχα. Η παραπάνω παρατήρηση συμφωνεί με τις αναφορές των Grosselin et al. (1991)^[225], Fache et al. (1992, 1993)^[230,286] και Hernandez et al. (1997)^[228,229], που σημειώνουν ότι η παρουσία περίσσειας TPPTS παίζει σημαντικό ρόλο στην ισορροπία ανάμεσα στα σύμπλοκα RuHCl(TPPTS)₃ και RuHCl(TPPTS)₂(H₂O) και ελαττώνει το ρυθμό της υποκατάστασης του Cl⁻ και του H₂O από τα αρένια (που δρουν ως αναστολείς της αντίδρασης - Ενότητα 6.3) στο τελευταίο σύμπλοκο. Επίσης, το υδατοδιαλυτό ανάλογο του καταλύτη Wilkinson θα πρέπει να έχει τουλάχιστον τρία ισοδύναμα του TPPTS για ένα άτομο ρουθηνίου, για αυτό και κατά τον Grosselin et al. (1991)^[225] και τον Nuithitikul et al. (2007)^[226], η έλλειψη περίσσειας TPPTS οδηγεί σε μείωση της καταλυτικής δραστηριότητας του συστήματος.

Πίνακας 9.6: Επίδραση του μοριακού λόγου CH=O/Ru στην υδρογόνωση των αλδεϋδών της υδροφορμυλιωμένης πραγματικής LLCN καταλυόμενη από σύμπλοκα Ru/TPPTS σε σύστημα νερού-τολουολίου^[95]

CH=O/Ru (mol/mol)	Σύνολο Αλδεϋδών (mol%)	Αλδεϋδες n/iso	Σύνολο Αλκοολών (mol%)	Αλκοόλες n/iso	Μετατροπή (mol%)	Απόδοση (mol%)	TOF (h ⁻¹)	TON	Σύνολο Αλδεϋδών (mol%)
250	18.70	0.06	79.55	0.12	996	80.9	79	50	198
500	6.52	0.42	91.77	0.11	503	93.3	92	115	461
1000	28.53	0.09	69.04	0.13	256	70.9	69	170	682
2000	90.67	0.10	8.23	0.24	126	7.4	6	33	131

Συνθήκες: T=90 °C, P_{H2}=75 bar, t=4 h, ανάδευση=600 rpm.

Σύσταση: TPPTS/Ru=4, 15 ml δισαπτεσταγμένο απαερωμένο νερό, 7.5 ml HLLCN (38.02 mmol αλδεϋδες), 7.5ml τολουόλιο.

Ο επόμενος μοριακός λόγος που διερευνήθηκε στην παρούσα ερευνητική εργασία ήταν ο μοριακός λόγος των αλδεϋδών/Ru στην υδατική διφασική καταλυτική υδρογόνωση των αλδεϋδών της υδροφορμυλιωμένης ελαφριάς-ελαφριάς κατ-πυρο-νάφθας. Έτσι, εξετάστηκαν τέσσερις διαφορετικές τιμές του μοριακού λόγου CH=O/Ru, από 250 μέχρι 2000 (Πίνακας 9.6), υπό μερική πίεση υδρογόνου 75 bar, θερμοκρασία 90 °C, με χρόνο αντίδρασης 4 h και με σταθερό μοριακό λόγο TPPTS/Ru ίσο με 4. Παρατηρήθηκε ότι όσο ο λόγος αλδεϋδών/Ru αυξανόταν μέχρι την τιμή 1000 τόσο υψηλότερη τιμή είχε το TOF. Η τελευταία παρατήρηση αποκάλυψε ότι αυξάνοντας τις μονάδες Ru στο CH=O/Ru μοριακό λόγο περισσότερο από 0,04 mmol (δηλ. περισσότερο από 256 ppm Ru ή $[\text{αλδεϋδών}]/[\text{Ru}] \leq 1000$) στις συγκεκριμένες συνθήκες αντίδρασης παρεμποδίζονταν η ταχύτητα της αντίδρασης. Ενδεχομένως, η υπέρμετρη αύξηση ανενεργών σωματιδίων προδρόμου καταλύτη Ru/TPPTS στη διεπιφάνεια να δυσχεραίνει σημαντικά την αναγκαία σύμπλεξη των αλδεϋδών στη σφαίρα σύνταξης του καταλυτικού μεταλλικού κέντρου. Εξαιτίας της παραπάνω αρνητικής επίδρασης στην ταχύτητα της αντίδρασης στη διφασική υδρογόνωση της HLLCN, για μοριακό λόγο αλδεϋδών/Ru ίσο με 250, το TOF έφτανε μόλις την τιμή των 50 h⁻¹ (Πίνακας 9.6, πρώτη εγγραφή). Όμως, για μοριακό λόγο αλδεϋδών/Ru υψηλότερο από 1000 παρατηρήθηκε μια αναμενόμενη μείωση της δραστηριότητας του καταλυτικού συστήματος παρουσία H₂. Πιθανόν, τα ενεργά μεταλλικά κέντρα του καταλύτη έφτασαν στο ζενίθ της καταλυτικής τους δραστηριότητας, όπως αποκαλύπτεται και από τη στήλη του TOF (Πίνακας 9.6).

9.4.2.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΛΟΓΟΥ ΟΓΚΟΥ ΥΔΑΤΙΚΗΣ/ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΦΑΣΗΣ

Η τελευταία παράμετρος που εξετάστηκε στη διφασική υδρογόνωση των αλδεϋδών της HLLCN είναι ο λόγος όγκου της υδατικής/οργανικής φάσης. Μελετήθηκε η δραστηριότητα του καταλυτικού συστήματος για λόγους όγκου υδατικής/οργανικής φάσης: 1:2, 1:1, 2:1 και 4:1 υπό σταθερό μοριακό λόγο TPPTS/Ru ίσο με 4 και CH=O/Ru ίσο με 1000. Τα καλύτερα αποτελέσματα παρατηρήθηκαν για λόγους όγκου υδατικής/οργανικής φάσης από 1 ως 2. Ενώ, όπως αναμενόταν, για λόγο όγκου υδατικής/οργανικής φάσης 0,5 και 4 παρουσιάστηκε μείωση της καταλυτικής δραστηριότητας των συμπλόκων Ru/TPPTS στη διεπιφάνεια.

Πίνακας 9.7: Επίδραση του λόγου όγκου υδατικής/οργανικής φάσης στην υδρογόνωση των αλδευδών της υδροφορμυλιωμένης πραγματικής LLCN καταλυόμενη από σύμπλοκα Ru/TPPTS σε σύστημα νερού-τολουολίου

$V_{H_2O}/V_{Org.}$ (ml/ml)	Σύνολο Αλδευδών (mol%)	Αλδεύδες n/iso	Σύνολο Αλκοολών (mol%)	Αλκοόλες n/iso	Ru (ppm)	Μετατροπή (mol%)	Απόδοση (mol%)	TOF (h ⁻¹)	TON
0.5	89.27	0.10	9.15	0.23	508	8.9	7	18	74
1	28.53	0.09	69.04	0.13	256	70.9	69	170	682
2	8.45	0.15	89.99	0.11	129	91.4	90	224	894
4	91.92	0.10	7.08	0.25	65	6.1	5	1	5

Συνθήκες: T=90 °C, P_{H₂}=75 bar, t=4 h, ανάδευση=600 rpm.

Σύσταση: 10 mgr (0.04 mmol) RuCl₃·xH₂O, 111 mgr (0.15 mmol) TPPTS, 7.5 ml HLLCN (38.02 mmol αλδεύδες), 7.5ml τολουόλιο.

9.5 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗΣ

Όπως και στην προσομοίωση της χημικής διεργασίας της υδροφορμυλίωσης (Ενότητα 8.5) έτσι και στην προσομοίωση της υδρογόνωσης χρησιμοποιήθηκε ο προσομοιωτής διεργασιών Aspen HYSYS[®] V7.3 του λογισμικού πακέτου Aspen ONE[®] της εταιρίας Aspen Technology, Inc. Η μέθοδος μοντελοποίησης που ακολουθήθηκε για το σχεδιασμό και την ανάπτυξη της χημικής διεργασίας της υδρογόνωσης απεικονίζεται στο Σχήμα 8.6 και έχει ήδη περιγραφθεί αναλυτικά στην Ενότητα 8.5. Για λόγους συντομίας λοιπόν, στην εν λόγω ενότητα θα γίνει αναφορά μόνο στα σημεία που διαφέρουν από την προσομοίωση της διεργασίας της υδροφορμυλίωσης.

Για την προσομοίωση της χημικής διεργασίας της υδρογόνωσης δημιουργήθηκε μια επιπλέον ομάδα ψευδο-συστατικών, που ονομάστηκε *Pseudo Alcohols* (Εικόνα 9.5). Ο λόγος της δημιουργίας της συγκεκριμένης ομάδας των «υποθετικών συστατικών» (*hypothetical components*) ή ψευδο-συστατικών, είναι η απουσία συγκεκριμένων αλκοολών από τη βάση δεδομένων του Aspen HYSYS[®] V7.3, που ήταν απαραίτητες για τον προσδιορισμό του υδρογονωμένου υδροφορμυλίου. Όσο αφορά τον προσδιορισμό του υποστρώματος της υδρογόνωσης (υδροφορμυλίωμα) χρησιμοποιήθηκε η ήδη δημιουργημένη ομάδα *Pseudo Aldehydes* (Εικόνα 8.6). Για την παραμετροποίηση των νεοδημιουργηθέντων υποθετικών συστατικών και τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων τους χρησιμοποιήθηκαν βιβλιογραφικά δεδομένα^[57], αλλά και δεδομένα των διαθέσιμων βιβλιοθηκών (Εικόνα 8.7) του Aspen Plus[®] (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ V). Επίσης, εκχωρήθηκαν όσο το δυνατό περισσότερες από τις θερμοδυναμικές, φυσικές και μοριακές ιδιότητες των υποθετικών συστατικών.

Hypo Group: Pseudo-Alcohols

Hypo Group Controls

Group Name: **Pseudo-Alcohols** Estimation Methods... Clone Library Comps...

Component Class: **Alcohol** Estimate Unknown Props Notes

Name	NBP [C]	MW	Liq Density [kg/m3]	Tc [C]	Pc [bar]	Vc [m3/kgmole]	Acentricity
2,3-Διμεθυλο-Βουτανόλη*	146,55	102,18	833,32	321,85	34,15	0,3842	0,5700
4-Μεθυλο-Πεντανόλη*	151,10	102,18	815,36	330,31	33,96	0,4032	0,5490
3-Μεθυλο-Πεντανόλη*	152,40	102,18	820,35	314,85	34,00	0,3800	0,7230
2,2-Διμεθυλο-Βουτανόλη*	136,57	102,18	831,32	304,85	37,64	0,3869	0,6410
Κυκλοπεντυλο-Μεθανόλη*	169,05	100,16	963,06	373,85	42,42	0,3384	0,4950

Individual Hypo Controls

View... Add Hypo Add Solid Delete UNIFAC... ☒ Base Properties ☐ Vapour Pressure

Εικόνα 9.5: Υποθετικά συστατικά που δημιουργήθηκαν για τη προσομοίωση του υδρογονωμένου υδροφορμυλιώματος

Για τη μοντελοποίηση των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων των συστατικών και των μιγμάτων τους χρησιμοποιήθηκε η συνδυαστική κυβική καταστατική εξίσωση PR78-Twu, που είναι κατάλληλη για πολικά και μη πολικά υγρά μίγματα υδρογονανθράκων σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες (αναλύθηκε διεξοδικά στην Ενότητα 2.4). Επίσης, για τον υπολογισμό των ενθαλπιών χρησιμοποιήθηκε το πακέτο ιδιοτήτων της CEOS PR-Twu (Εικόνα 8.9) και για τον υπολογισμό των πυκνοτήτων επιλέχθηκε η μέθοδος COSTALD²² (COrrresponding STates Liquid Density – Πυκνότητα Υγρού Αντίστοιχων Καταστάσεων)^[275], σε συνδυασμό με το συντελεστή διόρθωσης της πίεσης του Chueh και Prausnitz^[277]. Τέλος, για τη μοντελοποίηση των μιγμάτων των συστατικών, τον προσδιορισμό της α-παραμέτρου και των $\delta_{i,j}$ ακολουθήθηκε η διαδικασία σύμφωνα με την αναλυτική περιγραφή των Ενοτήτων 2.3.2, 2.4 και 8.5, αντίστοιχα.

9.5.1 ΠΑΡΑΔΟΧΕΣ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ

Με σκοπό την πραγματοποίηση μιας ισορροπημένης απλούστευσης της μοντελοποίησης (Ενότητα 2.1), θεωρήθηκαν οι παρακάτω παραδοχές για το μοντέλο της προσομοίωσης της υδρογόνωσης:

- Οι μοριακοί λόγοι TPPTS/Ru, αλδεΐδες/Ru που έχουν τοποθετηθεί στο μοντέλο της προσομοίωσης παραμένουν σταθεροί και είναι οι βέλτιστοι, βάσει των πειραματικών δεδομένων, ώστε η μελέτη της επιρροής των υπό εξέταση μεταβλητών στην πορεία της αντίδρασης να γίνεται εμφανής (υπολογίσιμη).
- Η ταχύτητα της ανάδευσης παραμένει σταθερή καθόλη τη διάρκεια της προσομοίωσης.

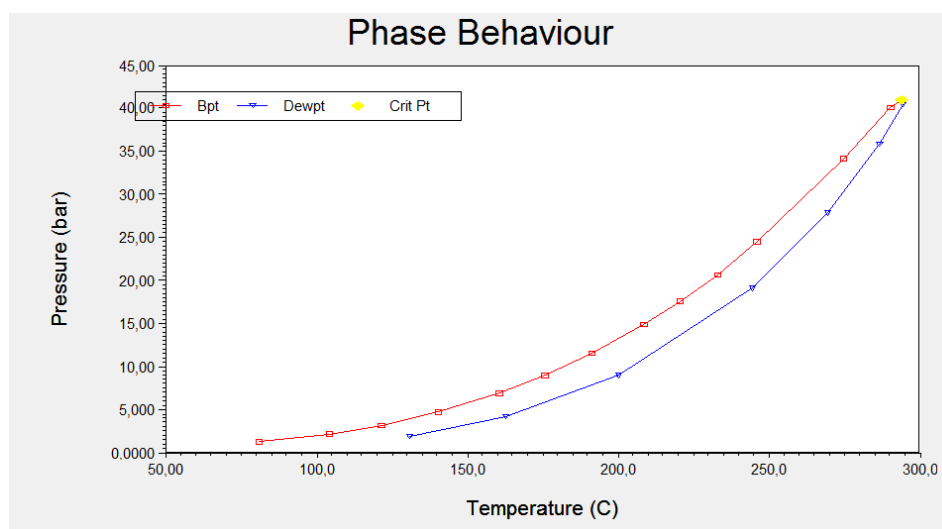
- Ο λόγος όγκου υδατικής προς οργανικής φάσης παραμένει σταθερός 1:1 καθόλη τη διάρκεια της προσομοίωσης.
- Η χημική διεργασία της προσομοίωσης ασχολείται μόνο με το μίγμα των αλδευδών της HLLCN (Pseudo HLLCN) και την μετατροπή του στο αντίστοιχο μίγμα των παραγόμενων αλκοολών (Pseudo HHLLCN) και όχι με τυχόν παράπλευρες αντιδράσεις.
- Η υγρή και η αέρια φάση είναι πλήρως αναμίξιμες.
- Τα προβλήματα μεταφοράς μάζας ανάμεσα στην αέρια και στην υγρή φάση, στη συγκεκριμένη ταχύτητα ανάδευσης που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα, θεωρούνται αμελητέα. Αυτό συνεπάγεται ότι η υγρή και η αέρια φάση βρίσκεται πάντα σε ισορροπία.
- Η διαλυτότητα του υδρογόνου στην υγρή φάση δεν επηρεάζεται από το σχηματισμό των προϊόντων.

9.5.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ VS ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ

Μετά την επιτυχή μοντελοποίηση της διεργασίας απαραίτητες προϋποθέσεις για να «τρέξει» η προσομοίωση είναι να εκχωρηθούν οι σωστές περιεκτικότητες (mol%) στη σύσταση του μίγματος τροφοδοσίας και να δηλωθούν οι συνθήκες λειτουργίας: πίεση, θερμοκρασία και παροχή. Οι περιεκτικότητες των συστατικών της τροφοδοσίας στο υλικό ρεύμα (material stream) του Aspen HYSYS® (Εικόνα 9.6) δηλώθηκαν βάσει της αποτίμησης του χρωματογραφήματος της HLLCN. Η παροχή του ρεύματος θεωρήθηκε αυθαίρετα στα 10 kmol/h, ενώ η πίεση και η θερμοκρασία εξαρτώνται από τις εκάστοτε συνθήκες του πειράματος.

Worksheet		Mole Fractions
Conditions	n-Butane	0,0007
Properties	tr2-Butene	0,0025
Composition	cis2-Butene	0,0000
Oil & Gas Feed	3M-1-butene	0,0005
Petroleum Assay	i-Pentane	0,2603
K Value	1-Pentene	0,0012
User Variables	2M-1-butene	0,0107
Notes	n-Pentane	0,0573
Cost Parameters	tr2-Pentene	0,0161
Normalized Yield:	cis2-Pentene	0,0054
	2M-2-butene	0,0682
	2,2-Mbutane	0,0011
	Cyclopentene	0,0011
	Cyclopentane	0,0101
	2,3-Mbutane	0,0000
	3-Mεθυλο-Βουτανάλη*	0,0320
	2-Mεθυλο-Βουτανάλη*	0,0050
	n-Pentanal	0,0034
	2,3-Διμεθυλο-Βουτανάλη*	0,1007
	4-Mεθυλο-Πεντανάλη*	0,0010
	2-Mεθυλο-Πεντανάλη*	0,1388
	2-Αιθυλο-Βουτανάλη*	0,0457
	3-Mεθυλο-Πεντανάλη*	0,1553
	n-Hexanal	0,0491
	2,2-Διμεθυλο-Βουτανάλη*	0,0019
	Κυκλοπεντυλο-Μεθανάλη*	0,0211
	3-M-1-C4ol	0,0009
	2-M-1-C4ol	0,0025
	1-Pentanol	0,0000
	2,3-Διμεθυλο-Βουτανόλη*	0,0003
	2-M-1-C5ol	0,0012
	4-Mεθυλο-Πεντανόλη*	0,0004
	2-E-1-C4ol	0,0000
	3-Mεθυλο-Πεντανόλη*	0,0016
	1-Hexanol	0,0022
	2,2-Διμεθυλο-Βουτανόλη*	0,0004
	Κυκλοπεντυλο-Μεθανόλη*	0,0013
Total		1,00000
Edit...		View Properties...
Basis...		
Worksheet Attachments Dynamics		
Delete Define from Other Stream...		

Εικόνα 9.6: Περιεκτικότητες συστατικών στο ρεύμα της τροφοδοσίας της προσομοίωσης



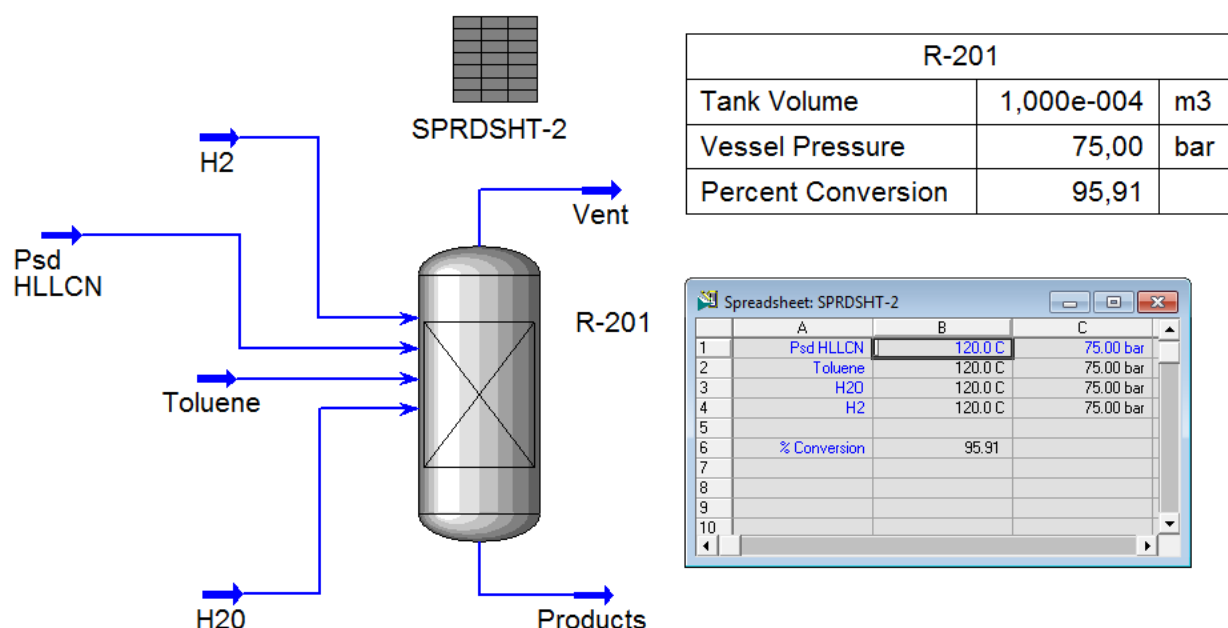
Εικόνα 9.7: Διάγραμμα φάσεων (καταστάσεων) της οργανικής φάσης της υδρογόνωσης

Σύμφωνα με την PR-Twu και την COSTALD, δημιουργήθηκε το διάγραμμα φάσεων (καταστάσεων) της οργανικής φάσης της αντίδρασης της υδρογόνωσης (συμπεριλαμβανομένου και του οργανικού διαλύτη - τολουόλιο) και υπολογίστηκε η πυκνότητα της HLLCN, αντίστοιχα. Έτσι, στην Εικόνα 9.7 διαφαίνεται ότι η συνολική οργανική φάση διατηρείται σε υγρή κατάσταση σε όλες τις εξεταζόμενες πειραματικές συνθήκες ($T \geq 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ και $P \geq 50\text{ bar}$). Επίσης, η κρίσιμη θερμοκρασία της οργανικής φάσης είναι ίση με $294,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ και η κρίσιμη πίεση ίση με $41,12\text{ bar}$, ενώ το *cricondentherm* είναι $294,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ και το *cricondenbar* $41,12\text{ bar}$. Παράλληλα, υπολογίζεται με χρήση του προσομοιωτή η πυκνότητα του υποστρώματος της αντίδρασης, κάνοντας χρήση της μεθόδου COSTALD αλλά και της Rackett, και συγκρίνονται τα αποτελέσματα με την πειραματική μέτρηση με πυκνόμετρο στους $18\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Πίνακας 9.8). Αξίζει να σημειωθεί ότι ο Πίνακας 9.8 στην πρώτη εγγραφή του (HLLCN+Toluene) αναφέρεται στο απευθείας προϊόν της αντίδρασης της υδροφορμυλίωσης που περιέχει κάποια ποσότητα τολουολίου. Στη δεύτερη εγγραφή (HLLCN) του ίδιου πίνακα έχει αφαιρεθεί η ποσότητα του τολουολίου και έχει υπολογιστεί η πυκνότητα του απαλλαγμένου από το διαλύτη υδροφορμυλίου. Διαπιστώνεται λοιπόν, ότι το αποτέλεσμα της μεθόδου COSTALD²² είναι καλύτερο από το αντίστοιχο της Rackett και παρουσιάζει $-3,66\%$ απόκλιση από τη μετρούμενη τιμή του πυκνόμετρου. Αν συγκριθεί η παραπάνω απόκλιση ($-3,66\%$) με την αντίστοιχη απόκλιση που παρατηρήθηκε στη μέτρηση του LLCN ($-0,03\%$, Πίνακας 8.9), διαπιστώνεται ότι υπάρχει μεγαλύτερη αβεβαιότητα στη μέτρηση της πυκνότητας του υδροφορμυλίου. Το παραπάνω γεγονός οφείλεται στο ότι στη σύσταση του υδροφορμυλίου δεν λήφθηκαν υπόψη τα τυχόν παραπροϊόντα της αντίδρασης της υδροφορμυλίωσης.

Πίνακας 9.8: Σύγκριση τιμών πυκνότητας πυκνόμετρου και προσομοίωσης

Υπόστρωμα	$d_{\text{exp.}}$ (g/ml)	d_{COSTALD} (g/ml)	Απόκλιση (%)	d_{Rackett} (g/ml)	Απόκλιση (%)	$M_{\text{exp.}}$	$M_{\text{sim.}}$
HLLCN+Toluene	0.8262	0.7960	-3.66	0.7926	-4.07	89.24	89.25
HLLCN	-	0.7432	-	0.7388	-	87.05	87.07

Συνθήκες: $T=18\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=1,013\text{ bar}$. Όπου exp.: πειραματική μέτρηση, sim.: υπολογισμός προσομοίωσης.



Εικόνα 9.8: Διάγραμμα ροής (PFD) προσομοίωσης χημικής διεργασίας υδρογόνωσης HLLCN

Στην Εικόνα 9.8 απεικονίζεται το διάγραμμα ροής (Process Flow Diagram) της προσομοίωσης της χημικής διεργασίας της υδρογόνωσης των αλδεϋδών της HLLCN. Ρεύματα εισόδου στον χημικό αντιδραστήρα R-201 αποτελούν: το υδρογόνο (H₂), η HLLCN (Psd HLLCN), το τολουόλιο (Toluene) και το νερό (H₂O). Οι θερμοκρασίες και οι πιέσεις των ρευμάτων εισόδου (inlets streams) ρυθμίζονται ομαδικά με λογικές διεργασίες SET μέσω ενός υπολογιστικού φύλλου (SPRDSHT-2), με σκοπό την εύκολη εποπτεία και τον έλεγχο της υποτιθέμενης μονάδας υδρογόνωσης U-200. Ανάλογα με τις συνθήκες της αντίδρασης της υδρογόνωσης, η προσομοίωση υπολογίζει και απεικονίζει τη μετατροπή της αντίδρασης.

Πίνακας 9.9: Σύγκριση των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές της μετατροπής της υδρογόνωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας (σταθερή P=75 bar)

T (°C)	Μετατροπή (mol%)	
	Προσομοίωση	Πειραματικά
60	5.0	4.2
90	19.2	22.5
120	95.9	98.9
150	100.0	
AARD %	12.05	

Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας της αντίδρασης της υδρογόνωσης των αλδεϋδών της HLLCN (Πίνακας 9.9) συγκρίνονται με τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα του εργαστηρίου. Η μέση απόλυτη σχετική απόκλιση (Average Absolute Relative Deviation, AARD)^[283,284] του ποσοστού μετατροπής της αντίδρασης

στο περιβάλλον της προσομοίωσης σε σχέση με τις αντίστοιχες πειραματικές μετατροπές στο εργαστήριο υπολογίζεται βάσει της Εξ. 8.8. Αξίζει να σημειωθεί ότι η AARD της μετατροπής της αντίδρασης για τα θερμοκρασιακά δεδομένα είναι 12,11%. Μάλιστα, το μοντέλο προβλέπει ότι σε θερμοκρασία 150 °C (θερμοκρασία που δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί με τον υπάρχον εργαστηριακό εξοπλισμό – Ενότητα 7.3.1.1) η μετατροπή της αντίδρασης θα είναι 100,0%.

Από την άλλη πλευρά ο Πίνακας 9.10, συγκρίνει τα αποτελέσματα της προσομοίωσης συναρτήσει της πίεσης της αντίδρασης με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές. Η AARD των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης συναρτήσει της πίεσης από τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα είναι 14,36%. Το ελαφρώς μεγαλύτερο ποσοστό της μέσης απόκλισης από το αντίστοιχο των θερμοκρασιακών δεδομένων, οφείλεται κατά κύριο λόγο στην ελλιπή δυνατότητα παραμετροποίησης του προσομοιωτή, βάσει των μερικών πιέσεων των αντιδρώντων^[17,277,278].

Πίνακας 9.10: Σύγκριση των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές της μετατροπής της υδρογόνωσης συναρτήσει της πίεσης (σταθερή T=90 °C)

P (bar)	Μετατροπή (mol%)	
	Προσομοίωση	Πειραματικά
50	7.3	6.4
75	19.2	22.5
AARD %		14.36

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

«Πρὸς σοφίαν, γνῶσιν ἔλθοις»

Κλεόβουλος ο Ρόδιος (6^{ος} αι. π.Χ.)

10.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΥΔΡΟΦΟΡΜΥΛΙΩΣΗΣ

Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα της μελέτης και της προσομοίωσης της υδατικής διφασικής υδροφορμυλίωσης των ολεφινών πραγματικής νάφθας συμπεραίνουμε ότι:

- Η χρήση της συνδυαστικής κυβικής εξίσωσης PR78-Twu^[60] σε συνδυασμό με τους κλασσικούς κανόνες ανάμειξης του vdW^[8,9], τις βιβλιογραφικές τιμές^[57] των δυαδικών συντελεστών αλληλεπίδρασης των ενεχόμενων συστατικών και της COSTALD^[275] μεθόδου υπολογισμού των πυκνοτήτων, μοντελοποίησαν με επιτυχία τη χημική διεργασία της υδροφορμυλίωσης. Η μέση απόλυτη σχετική απόκλιση^[283,284] των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης σε σχέση με τα αντίστοιχα πειραματικά αποτελέσματα του αντιδραστήρα ήταν ίση με 11,16% στη μελέτη επίδρασης της θερμοκρασίας και 17,98% στη μελέτη επίδρασης της πίεσης του αερίου σύνθεσης.
- Το μοντέλο της προσομοίωσης της χημικής διεργασίας της υδροφορμυλίωσης δεν βοηθάει μόνο στη σωστή επιλογή πειραμάτων που θα δώσουν καλύτερα αποτελέσματα, αλλά προβλέπει τη συμπεριφορά του συστήματος υπό συνθήκες (π.χ. θερμοκρασία άνω των 130 °C υπό πίεση αερίου σύνθεσης 50 bar) που δεν μπορούν να μελετηθούν με τον υπάρχον εργαστηριακό εξοπλισμό. Η προβλεπόμενη τάση της αντίδρασης επιβεβαιώνεται βιβλιογραφικά^[270,271].
- Σύμφωνα με το μοντέλο προσομοίωσης δημιουργήθηκε το διάγραμμα φάσεων (καταστάσεων) της οργανικής φάσης της αντίδρασης της υδροφορμυλίωσης (συμπεριλαμβανομένου και του οργανικού διαλύτη - τολουόλιο) από το οποίο διαφαίνεται ότι η συνολική οργανική φάση διατηρείται σε υγρή κατάσταση σε όλες τις εξεταζόμενες πειραματικές συνθήκες ($T \geq 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ και $P \geq 25 \text{ bar}$).

- Η συγκεκριμένη προσομοίωση της χημικής διεργασίας της υδροφορμυλίωσης θα ήταν ιδιαίτερα χρήσιμη στην περίπτωση βιομηχανικής υλοποίησής της, βρίσκοντας εφαρμογή σε όλα τα στάδια του κύκλου ζωής της διεργασίας (Σχήμα 2.1).
- Σύμφωνα με την προτεινόμενη μέθοδο μελέτης προσομοίωσης της συγκεκριμένης διδακτορικής διατριβής κρίνεται απαραίτητη η *πειραματική επικύρωση* των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης με απώτερο σκοπό την αναζήτηση της *αλήθειας* (Σχήμα 2.2). Επιπροσθέτως, η πειραματική μελέτης της υδατικής διφασικής Rh/TPPTS-καταλυόμενης υδροφορμυλίωσης των ενεχόμενων ολεφινών μιας πραγματικής LLCN επιβάλλεται, λόγω του καινοτόμου χαρακτήρα της και κατά συνέπεια, της απουσίας βιβλιογραφικών δεδομένων. Μετά την υλοποίηση σειράς πειραμάτων (Ενότητα 8.4), το καταλυτικό σύστημα $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{TPPTS}$ αποδεικνύεται ως δραστικός καταλύτης για τη διφασική υδροφορμυλίωση των ολεφινών μιας πραγματικής LLCN υπό ήπιες συνθήκες ($70\text{ }^\circ\text{C}$, 50 bar), σε σύντομο χρονικό διάστημα (6 h), με ταχύτητα ανάδευσης 600 rpm και μοριακούς λόγους ολεφινών/Rh ίσο με 500 και TPPTS/Rh ίσο με 4. Ενώ, για θερμοκρασίες άνω των $70\text{ }^\circ\text{C}$ μειώνεται η δραστηριότητα του καταλύτη παρουσία CO/H_2 .
- Η διφασική υδροφορμυλίωση των ενεχόμενων ολεφινών μιας πραγματικής LLCN, καταλυόμενη από σύμπλοκα Rh/TPPTS σε υδατικό περιβάλλον, προς παραγωγή των αντίστοιχων αλδεϋδών εμπλουτίζει *in situ* το τελικό μίγμα με οξυγονούχες ενώσεις και μάλιστα, με φιλικό προς το περιβάλλον τρόπο.

10.2 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗΣ

Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα της μελέτης και της προσομοίωσης της υδατικής διφασικής υδρογόνωσης των αλδεϋδών υδροφορμυλιωμένης πραγματικής νάφθας συμπεραίνουμε ότι:

- Όπως και στην αντίδραση της υδροφορμυλίωσης έτσι και στην υδρογόνωση, η χρήση: της συνδυαστικής κυβικής εξίσωσης PR78-Twu^[60], των κλασσικών κανόνων ανάμειξης του vdW^[8,9], των βιβλιογραφικών τιμών^[57] των δυαδικών συντελεστών αλληλεπίδρασης των ενεχόμενων συστατικών και της COSTALD^[275] μεθόδου υπολογισμού των πυκνοτήτων, είχε ως αποτέλεσμα την επιτυχή μοντελοποίηση της χημικής διεργασίας της υδρογόνωσης. Η μέση απόλυτη σχετική απόκλιση^[283,284] των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης σε

σχέση με τα αντίστοιχα πειραματικά αποτελέσματα του αντιδραστήρα ήταν ίση με 12,05% στη μελέτη επίδρασης της θερμοκρασίας και 14,36% στη μελέτη επίδρασης της μερικής πίεσης υδρογόνου.

- Το μοντέλο της προσομοίωσης της χημικής διεργασίας της υδρογόνωσης δεν βοηθάει μόνο στη σωστή επιλογή πειραμάτων που θα δώσουν καλύτερα αποτελέσματα, αλλά προβλέπει τη συμπεριφορά του συστήματος υπό συνθήκες (π.χ. θερμοκρασία άνω των 120 °C υπό πίεση υδρογόνου 75 bar) που δεν μπορούν να μελετηθούν με τον υπάρχον εργαστηριακό εξοπλισμό.
- Σύμφωνα με το μοντέλο προσομοίωσης δημιουργήθηκε το διάγραμμα φάσεων (καταστάσεων) της οργανικής φάσης της αντίδρασης της υδρογόνωσης (συμπεριλαμβανομένου και του οργανικού διαλύτη - τολουόλιο) από το οποίο διαφαίνεται ότι η συνολική οργανική φάση διατηρείται σε υγρή κατάσταση σε όλες τις εξεταζόμενες πειραματικές συνθήκες ($T \geq 30$ °C και $P \geq 50$ bar).
- Η συγκεκριμένη προσομοίωση της χημικής διεργασίας της υδρογόνωσης, όπως και της υδροφορμυλίωσης, θα ήταν ιδιαίτερα χρήσιμη στην περίπτωση βιομηχανικής υλοποίησής της και θα έβρισκε εφαρμογή σε όλα τα στάδια του κύκλου ζωής της διεργασίας (Σχήμα 2.1).
- Η προτεινόμενη μέθοδος μελέτης προσομοίωσης της συγκεκριμένης διδακτορικής διατριβής θεωρεί απαραίτητη την *πειραματική επικύρωση* των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης, με απώτερο σκοπό την αναζήτηση της *αλήθειας* (Σχήμα 2.2). Επιπροσθέτως, η πειραματική μελέτης της υδατικής διφασικής Ru/TPPTS-καταλυόμενης υδρογόνωσης των ενεχόμενων αλδεϋδών μιας πραγματικής υδροφορμυλιωμένης LLCN επιβάλλεται, λόγω του καινοτόμου χαρακτήρα της και κατά συνέπεια, της απουσίας βιβλιογραφικών δεδομένων. Μετά την υλοποίηση σειράς πειραμάτων (Ενότητα 9.4), το καταλυτικό σύστημα $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{TPPTS}$ αποδεικνύεται ως δραστικός καταλύτης (μετατροπή αντίδρασης 100%) για τη διφασική υδρογόνωση των αλδεϋδών μιας πραγματικής HLLCN υπό σχετικά ήπιες συνθήκες (90 °C, 75 bar), σε σύντομο χρονικό διάστημα (8 h), με ταχύτητα ανάδευσης 600 rpm και μοριακούς λόγους αλδεϋδες/Ru ίσο με 1000 και TPPTS/Ru ίσο με 4.
- Η διφασική υδρογόνωση των ενεχόμενων αλδεϋδών μιας πραγματικής HLLCN, καταλυόμενη από σύμπλοκα Ru/TPPTS σε υδατικό περιβάλλον, προς *in situ* παραγωγή των αντίστοιχων αλκοολών αποτελεί το δεύτερο και τελευταίο στάδιο της δισταδιακής σύνθεσης μιας αναβαθμισμένης LLCN. Η παραχθείσα

αναβαθμισμένη LLCN θα μπορούσε να αποτελέσει έναν εν δυνάμει αντικαταστάτη των ρυπογόνων υδατοδιαλυτών GEOs από το pool ανάμειξης των βενζινών του διυλιστηρίου, προσδίδοντας στο τελικό κάψιμο όλα τα προαναφερθέντα πλεονεκτήματα (Ενότητα 3.3).

ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

Πίνακας 11.1: Πίνακας ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ελληνικών και ξενόγλωσσων όρων

Ξενόγλωσσος όρος	Ελληνικός Όρος
Acentric Factor (ω)	Ακεντρικός Παράγοντας (ω)
Alpha Function	Συνάρτηση Άλφα
Average Absolute Relative Deviation	Εκατοστιαία Μέση Απόλυτη Σχετική Απόκλιση
Backflushing	Έκπλυση αντίστροφης ροής
Baseline	Κύρια γραμμή
Batch Reactor	Αντιδραστήρας Διαλείποντος Έργου
Cat. Distillation	Καταλυτική Αποστακτική Στήλη
Characteristic Constant	Χαρακτηριστική Σταθερά
Corresponding States Liquid Density	Πυκνότητα Υγρού Αντίστοιχων Καταστάσεων
Diene Hydrogenation	Υδρογόνωση Διενίων
Electron Multiplier	Ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστής
Film Thickness	Πάχος Στοιβάδας
Gas Chromatography	Αεριοχρωματογραφία
Green Chemistry	Πράσινη Χημεία
Heavy-Light Cracked Naphtha	Βαριά-Ελαφριά Κατ-πυρο-Νάφθα
Hypothetical Components	Υποθετικά Συστατικά ή Ψευδο-συστατικά
Light Cracked Naphtha	Ελαφριά Κατ-πυρο-Νάφθα
Light-Light Cracked Naphtha	Ελαφριά-Ελαφριά Κατ-πυρο-Νάφθα
Mass Spectrometry	Φασματομετρία Μαζών
Material Stream	Υλικό Ρεύμα
Microplates	Μικροπλάκες

O-Ring	Κυκλικός Δακτύλιος (φλάτζα)
Phase-Transfer Agents	Αντιδραστήρια Μεταφοράς Φάσης
Process Flowsheet Simulator	Προσομοιωτής διεργασιών διαγράμματος ροής
Process Simulations	Προσομοιώσεις Διεργασιών
Quick Swap	Γρήγορη Αντιμετάθεση
Reduced Properties	Ανηγγμένες Συνθήκες
Reservoir Simulation	Προσομοίωση Ταμιευτήρων
Retention Time	Χρόνος Έκλουσης ή Κατακράτησης
Retention Time Locking	Κλείδωμα Χρόνου Έκλουσης
Rupture Disk	Δίσκος Διάρρηξης
Shape Parameter	Σχηματική Παράμετρος
Solubility Gap	Χάσμα Διαλυτότητας
Substrate	Υπόστρωμα
Surfactants	Επιφανειοδραστικές ουσίες
Tag Number	Κωδική ονομασία, Αριθμός ετικέτας
Thioetherification	Θειο-αιθεριοποίηση
Trigonal Bipyramid Structure	Δομή Τριγωνικής Διπυραμίδας
Tubing Material	Υλικό Σωλήνα
Unfriendliness Quotient	Πηλίκο Εχθρότητας
Unsweetened Light Cracked Naphtha	Ακατέργαστη Ελαφριά Κατ-πυρο-Νάφθα
Vent	Εκτόνωση

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

Ακρωνύμια και ανάπτυξη τους

2M1B	2-Methyl-1-Butene
2M2B	2-Methyl-2-Butene
3M1B	3-Methyl-1-Butene
AARD	Average Absolute Relative Deviation
BP Reactor	Boiling Point Reactor
CAA	Clean Air Act
CAS	Chemical Abstract Service
CEOS	Cubic Equation Of State
CFC	Chlorofluorocarbon
CI	Chemical Ionization
CMC	Critical Micelle Concentration
COSTALD	COrrresponding STates Liquid Density
EFOA	European Fuel Oxygenates Association
EI	Electron Impact or Ionization
EOS	Equation Of State
EPA	Environmental Protection Agency
EPC	Electronic Pneumatics Control
ESI	Electrospray Ionization
FAB	Fast Atom Bombardment
FBS	Fluorous Biphasic System
FCC	Fluid Catalytic Cracking
FEON	Front-End Octane Number
FID	Flame Ionization Detector
FTICR	Fourier-Transform Ion Cyclotron Resonance
GC	Gas Chromatography
GEOs	Gasoline Ether Oxygenates
GLC	Gas-Liquid Chromatography
GRAS	Generally Recognized As Safe
GSC	Gas-Solid Chromatography
HBP	Human Brain Project

HHLLCN	Hydrogenated Hydroformylated Light-Light Cracked Naphtha
HLB	Hydrophilic-Lipophilic Balance
HLLCN	Hydroformylated Light-Light Cracked Naphtha
ICI	Imperial Chemical Industries
IT	Ion Trap
LLCN	Light-Light Cracked Naphtha
LPO	Low Pressure Oxo
LSS	Low carbon Stainless Steel
M&S	Modelling and Simulations
MALDI	Matrix Assisted Laser Desorption Ionization
Merox	Mercaptan Oxidation
MS	Mass Spectrometry ή Spectroscopy
MTBE	Methyl Tert-Butyl Ether
PDMS	Poly DiMethyl Siloxane
PFD	Process Flow Diagram
ppb	Parts per billion
ppt	Parts per trillion
PR	Καταστατική εξίσωση Peng-Robinson
PR76	Καταστατική εξίσωση Peng-Robinson 1976
PR78	Καταστατική εξίσωση Peng-Robinson 1978
PVT	Pressure Volume Temperature
Q	Quadrupole
R&D	Research and Development
RCH/RP	Ruhrchemie/Rhône-Poulenc
RON	Research Octane Number
RT	Retention Time
RTL	Retention Time Locking
SCFs	Supercritical Fluids
SHOP	Shell Higher Olefins Process
Sub	Substrate
Surfactants	SURFace ACTive AgeNTS
TAME	Tert-Amyl Methyl Ether
tbp	Trigonal BiPyramid structure

TEL	Tetra-Ethyl Lead
TOF	Turnover Frequency
TOF	Time-Of-Flight
TON	Turnover Number
tpa	Tonnes per annum
TPPMS	TriPhenyl Phosphine MonoSulfonated
TPPTS	TriPhenyl Phosphine TriSulfonated
ULCN	Unsweetened Light Cracked Naphtha
vdW	van der Waals
VLE	Vapour Liquid Equilibrium
VOC	Volatile organic compound
ΓΤΘΕ	Γενικό Τμήμα Θετικών Επιστημών
ΕΚΠΑ	Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών
ΕΛΠΕ	Ελληνικά Πετρέλαια Α.Ε.
ΕΤΒΕ	Ethyl Tert-Butyl Ether
ΗΠΑ	Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής
Μ&ΠΔ	Μοντελοποίηση και Προσομοίωση Διεργασιών
ΣΤΕΦ	Σχολή Τεχνολογικών Εφαρμογών
ΤΕΙΚ	Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Καβάλας
ΤΤΠΦΑ	Τμήμα Τεχνολογίας Πετρελαίου και Φυσικού Αερίου

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

Βεβαίωση συνεργασίας με την Ελληνικά Πετρέλαια Α.Ε.



ΒΕΒΑΙΩΣΗ ΣΥΝΕΡΓΑΣΙΑΣ

Βεβαιώνεται ότι η ΕΛΛΗΝΙΚΑ ΠΕΤΡΕΛΑΙΑ Α.Ε. συνεργάζεται σε ερευνητικό επίπεδο με το Τμήμα Τεχνολογίας Πετρελαίου και Φυσικού Αερίου της Σχολής Τεχνολογικών Εφαρμογών του Τ.Ε.Ι. Καβάλας και το Τμήμα Χημείας της Σχολής Θετικών Επιστημών του Εθνικού Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών για την υλοποίηση της διδακτορικής έρευνας με θέμα «Προσομοιώσεις χημικών διεργασιών μίγματος υδρογονανθράκων καταλυόμενες από σύμπλοκα των στοιχείων μεταπτώσεως», του υποψήφιου διδάκτορα κ. Νικόλαου Κόκκινου του Κωνσταντίνου. Η εν λόγω συνεργασία συνίσταται:

1. Στην προμήθεια πρώτων υλών όπως LCN, LLCN, HLCN.
2. Στην επαλήθευση των χρωματογραφικών αναλύσεων (ποιοτικών και ποσοτικών δεδομένων).
3. Συζήτηση αποτελεσμάτων – Συμπερασματολογία.

ΕΛΛΗΝΙΚΑ ΠΕΤΡΕΛΑΙΑ Α.Ε.



Α. ΧΑΤΖΗΓΑΚΗΣ
ΠΡΟΪΣΤΑΜΕΝΟΣ ΧΗΜΕΙΟΥ

Α. ΧΑΤΖΗΓΑΚΗΣ
ΠΡΟΪΣΤΑΜΕΝΟΣ ΧΗΜΕΙΟΥ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ II

**Συγκεντρωτικός πίνακας πρότυπων ενώσεων που
χρησιμοποιήθηκαν για τον ποιοτικό προσδιορισμό των
υποστρωμάτων και των προϊόντων των αντιδράσεων
υδροφορμυλίωσης και υδρογόνωσης**

Αντιδραστήριο	Καθαρότητα (%)	CAS	Εταιρία
n-Pentane	99+	109-66-0	Acros Organics
Isopentane	99+	78-78-4	Acros Organics
2,2 Dimethyl-butane	98	75-83-2	Acros Organics
2,3 Dimethyl-butane	98+	79-29-8	Acros Organics
3-Methyl-1-butene	98	563-45-1	ChemService
1-Pentene	≥99.5	109-67-1	Sigma-Aldrich
2-Methyl-1-butene	98	563-46-2	Alfa Aesar
trans-2-Pentene	99	646-04-8	Alfa Aesar
cis-2-Pentene	98	627-20-3	Sigma-Aldrich
2-Methyl-2-butene	99+	513-35-9	Acros Organics
Cyclopentene	96	142-29-0	Sigma-Aldrich
Cyclopentane	98	287-92-3	Acros Organics
Valeraldehyde	99+	110-62-3	ChemService
2-Methyl-butyraldehyde	95	96-17-3	Acros Organics
Hexanal	≥98	66-25-1	Merck
2-Methyl-valeraldehyde	98	123-15-9	Alfa Aesar
2-Ethyl-butyraldehyde	≥92	97-96-1	Sigma-Aldrich
3-Methyl-1-pentanol	≥99	589-35-5	Sigma-Aldrich

4-Methyl-1-pentanol	97	626-89-1	Sigma-Aldrich
2-Methyl-1-butanol	99+	137-32-6	ChemService
1-Pentanol	≥99.8	71-41-0	Sigma-Aldrich
2-Methyl-1-pentanol	99	105-30-6	Sigma-Aldrich
2-Ethyl-1-butanol	98	97-95-0	Sigma-Aldrich
Hexanol	≥99.9	111-27-3	Sigma-Aldrich

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ

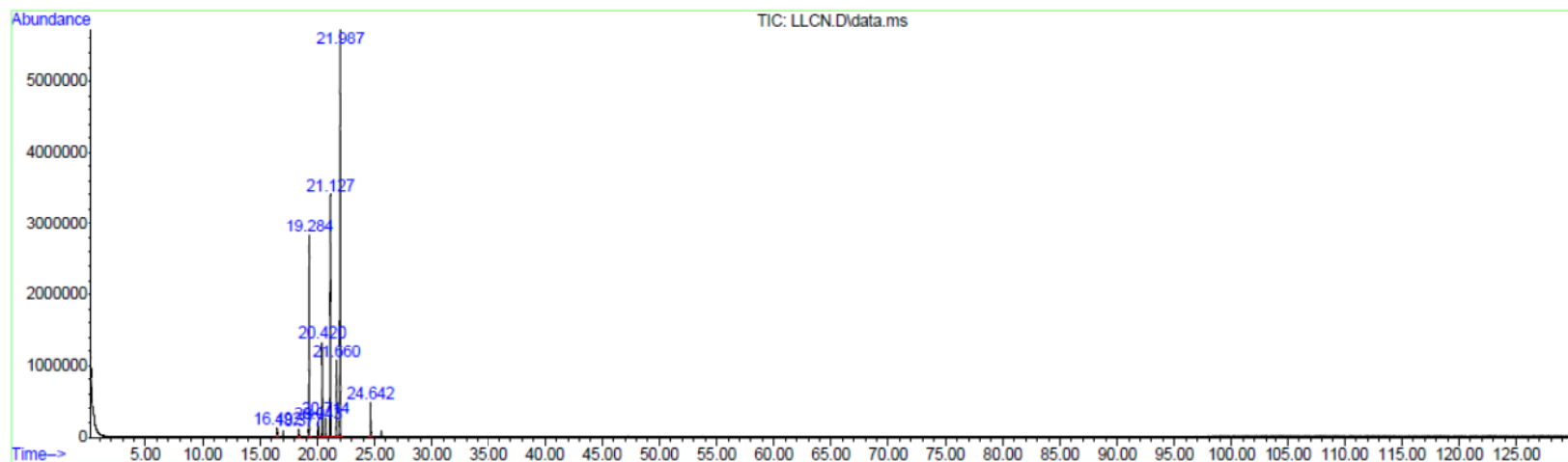
Συγκεντρωτικός πίνακας των μοριακών βαρών, των σημείων ζέσεως και των συντελεστών απόκρισης (fi) του Ongkiehong για τις χημικές ενώσεις των υποστρωμάτων και των προϊόντων των αντιδράσεων υδροφορμυλίωσης και υδρογόνωσης

Συστατικό	Mr	bp (°C)	fi (Ongkiehong)
Ισο-Βουτάνιο	58,12	-9,0 ως -13,0	1,2108
Βουτάνιο	58,12	-0,5	1,2108
Ισοπεντάνιο	72,13	30,0	1,2022
n-Πεντάνιο	72,13	35,5	1,2022
2,2-Διμεθυλο-Βουτάνιο	86,18	50,0	1,1969
Κυκλοπεντάνιο	70,13	49,0	1,1688
3-Μεθυλο-Πεντάνιο	86,18	63,0 ως 64,0	1,1969
Μεθυλο-Κυκλοπεντάνιο	84,16	-	1,1689
Κυκλοεξάνιο	84,16	80,7	1,1689
1-Βουτένιο	56,11	-6,3	1,1690
trans-2-Βουτένιο	56,11	1,0	1,1690
cis-2-Βουτένιο	56,11	3,7	1,1690
3-Μεθυλο-1-Βουτένιο	70,14	2,2	1,1690
1-Πεντένιο	70,13	30,0	1,1688
2-Μεθυλο-1-Βουτένιο	70,13	31,0	1,1688
trans-2-Πεντένιο	70,13	37,0	1,1688
cis-2-Πεντένιο	70,13	37,5	1,1688
2-Μεθυλο-2-Βουτένιο	70,13	36,5	1,1688
Κυκλοπεντένιο	68,11	44,5	1,1352
1-Μεθυλο-Κυκλοεξένιο	96,17	110,0	1,1449
3-Μεθυλο-Βουτανάλη	86,13	90,0	1,6692
2-Μεθυλο-Βουτανάλη	86,13	91,0	1,6692
Πεντανάλη	86,13	102,5	1,6692
2,2-Διμεθυλο-Βουτανάλη	100,16	105,3	1,5748
2,3-Διμεθυλο-Βουτανάλη	100,16	-	1,5748
2-Μεθυλο-Πεντανάλη	100,16	119,0 ως 120,0	1,5748
2-Αιθυλο-Βουτανάλη	100,16	117,0	1,5748
3-Μεθυλο-Πεντανάλη	100,16	123,0	1,5748
Εξανάλη	100,16	119,0 ως 124,0	1,5748
4-Μεθυλο-Πεντανάλη	100,16	117,0 ως 118,0	1,5748
Κυκλοπεντυλο-Μεθανάλη	98,13	140,0 ως 141,0	1,5429
2-Πεντανόλη	88,15	119,3	1,6324
3-Πεντανόλη	88,15	115,3	1,6324
2-Μεθυλο-Βουτανόλη	88,15	128,7	1,6324
trans-2-Πεντενόλη	86,13	118,8	1,5950
Πεντανόλη	88,15	138,0	1,6324

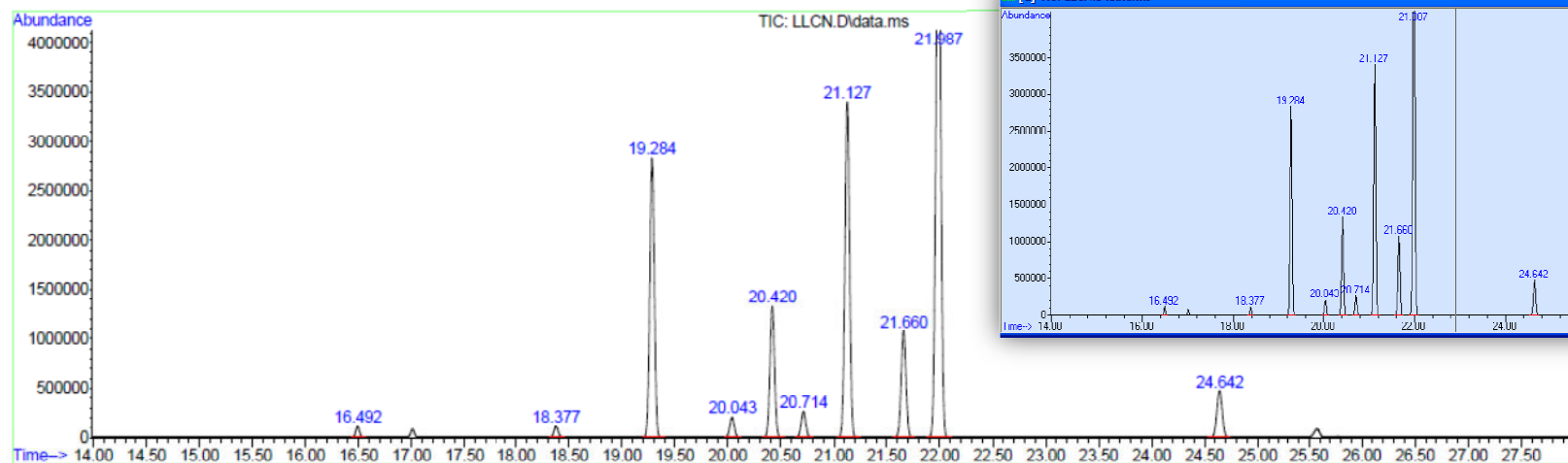
2,2-Διμεθυλο-Βουτανόλη	102,18	137,4	1,5482
2,3-Διμεθυλο-Βουτανόλη	102,18	120,5	1,5482
2-Μεθυλο-Πεντανόλη	102,18	148,0	1,5482
2-Αιθυλο-Βουτανόλη	102,18	146,0	1,5482
3-Μεθυλο-Πεντανόλη	102,18	151,5	1,5482
Εξανόλη	102,18	157,1	1,5482
4-Μεθυλο-Πεντανόλη	102,18	162,5	1,5482
Κυκλοπεντυλο-Μεθανόλη	100,15	-	1,5174

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ IV

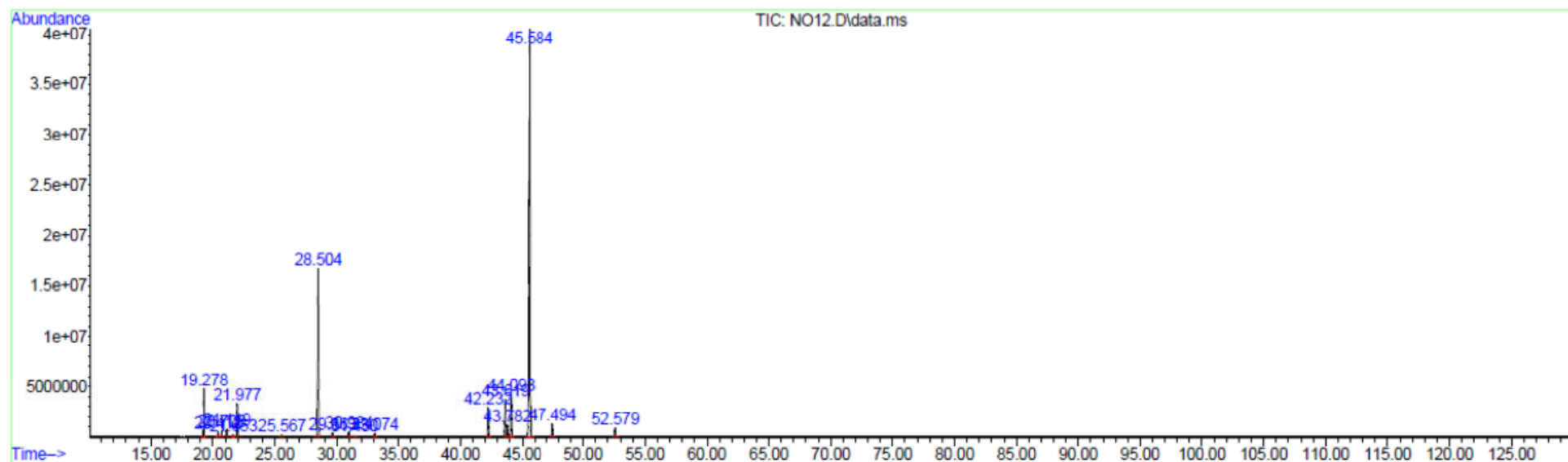
Χρωματογραφήματα υποστρωμάτων και προϊόντων αντιδράσεων υδροφορμυλίωσης και υδρογόνωσης



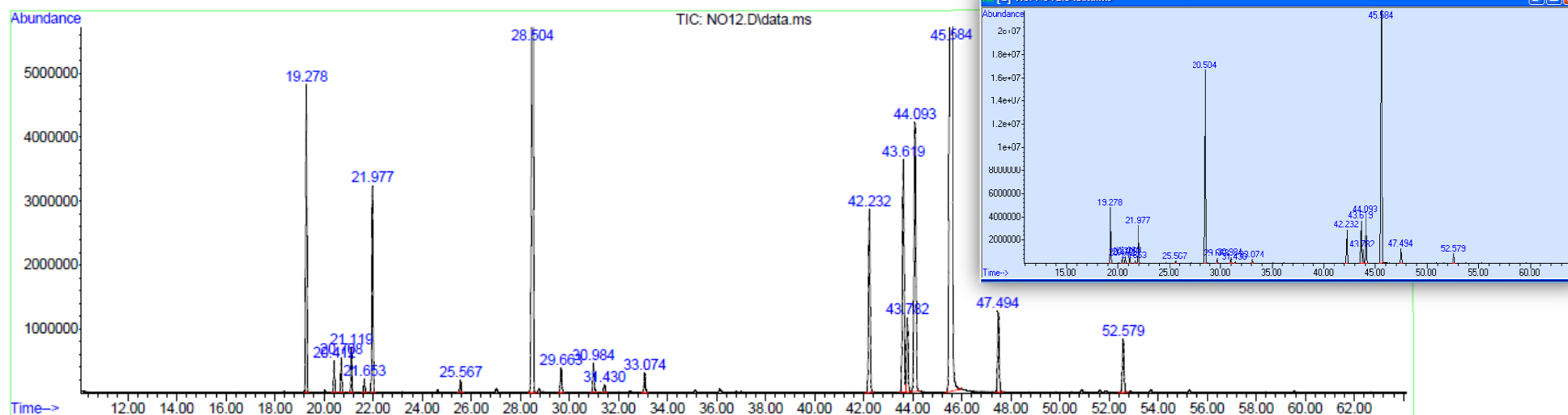
Συνολικό χρωματογράφημα LLCN



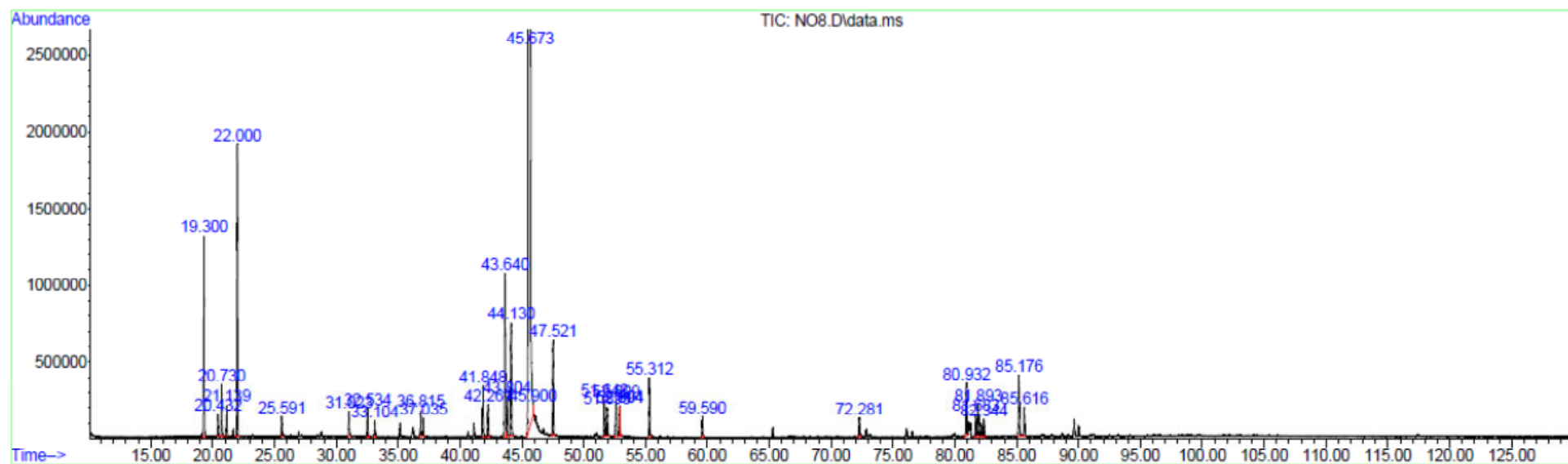
Μεγέθυνση κορυφών χρωματογραφήματος LLCN



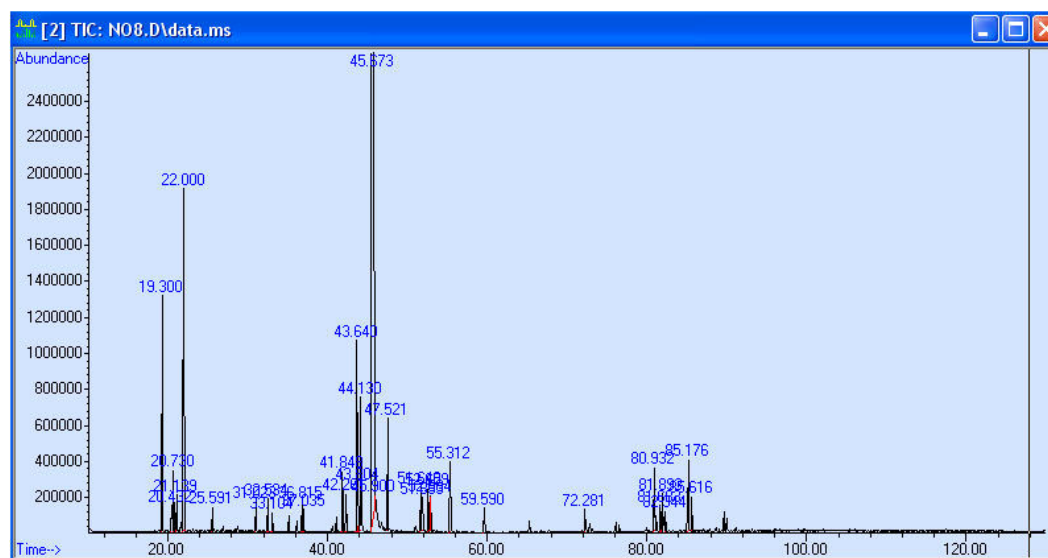
Συνολικό χρωματογράφημα HLLCN



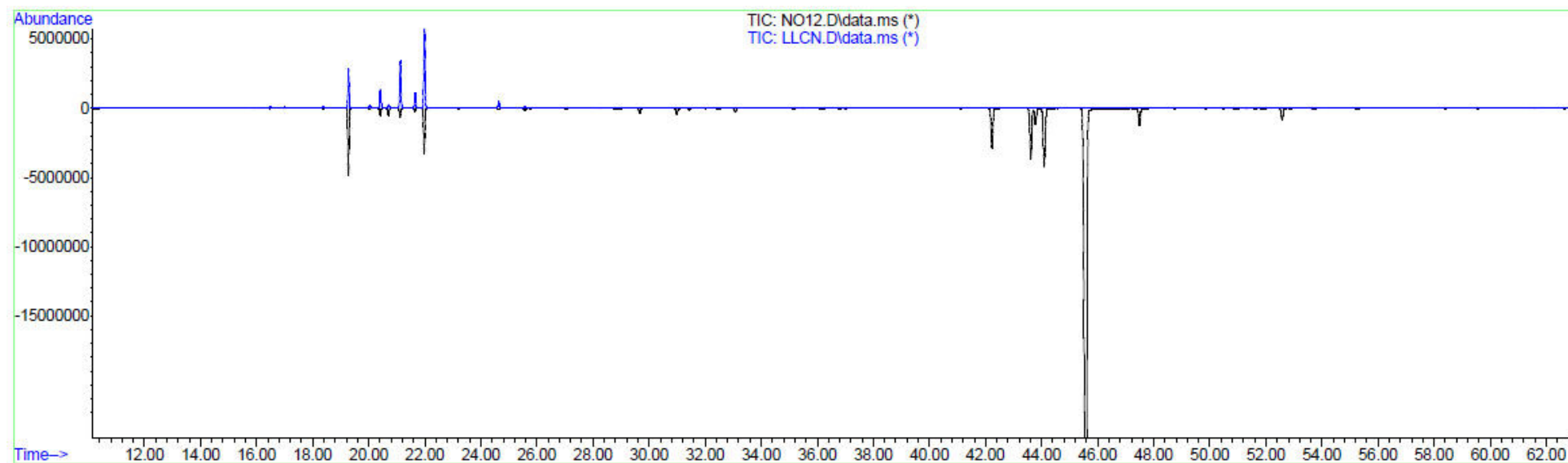
Μεγέθυνση κορυφών χρωματογραφήματος HLLCN



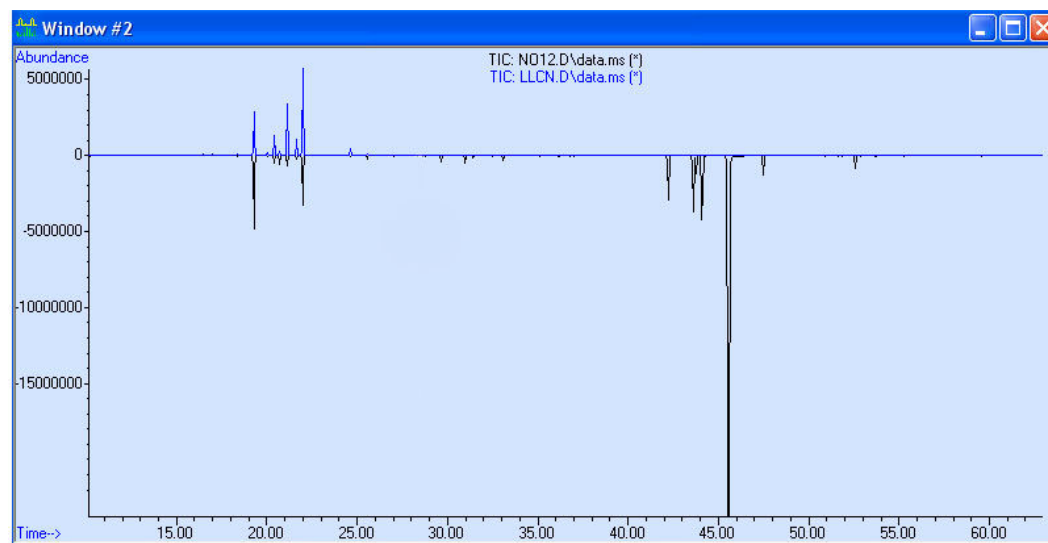
Συνολικό χρωματογράφημα ΗΗΛΛCΝ (Χρονικό πείραμα 240 min)



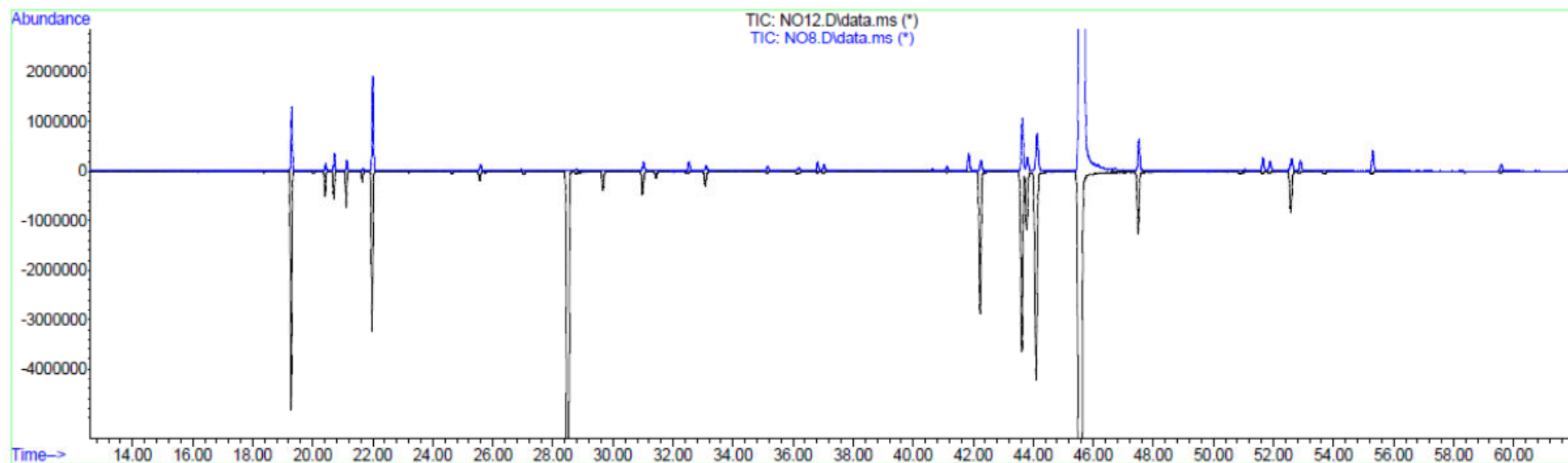
Χρωματογράφημα ΗΗΛΛCΝ (Χρονικό πείραμα 240 min) στο Agilent MSD Enhanced Chemstation



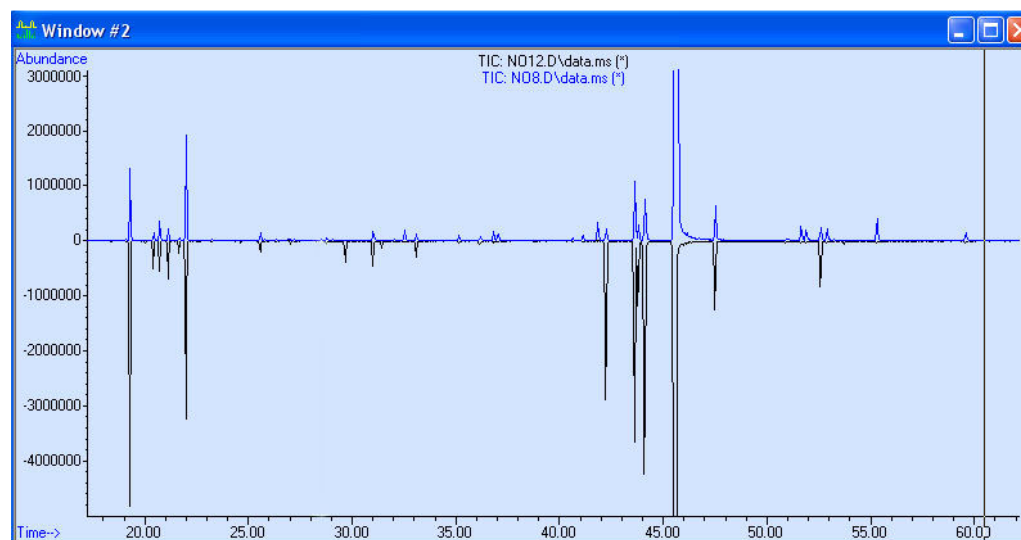
Αντιπαράβολή χρωματογραφήματος LLCN (μπλε χρώμα) με χρωματογράφημα HLLCN (μαύρο χρώμα)



Αντιπαράβολή χρωματογραφήματος LLCN (μπλε χρώμα) με χρωματογράφημα HLLCN (μαύρο χρώμα) στο Agilent MSD Enhanced Chemstation



Αντιπαράβολή χρωματογραφήματος HLLCN (μαύρο χρώμα) με χρωματογράφημα HHLLCN (Χρονικό πείραμα 240 min, μπλε χρώμα)



Αντιπαράβολή χρωματογραφήματος HLLCN (μαύρο χρώμα) με χρωματογράφημα HHLLCN (Χρονικό πείραμα 240 min, μπλε χρώμα) στο Chemstation

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ V

**Πίνακας βάσεως δεδομένων των ιδιοτήτων των ολεφινών,
αλδευδών και αλκοολών απαραίτητων για τη μοντελοποίησή τους**

Ολεφίνες	MW	T_B °C	SG	T_c °C	P_c bar	V_c ml/mol	Z_c	ω
1-Βουτένιο	56,108	-6,240	0,601	146,350	40,200	241,000	0,278	0,184
trans-2-Βουτένιο	56,108	0,880	0,610	155,450	41,000	238,000	0,274	0,218
cis-2-Βουτένιο	56,108	3,720	0,627	162,350	42,100	234,000	0,272	0,202
3-Μέθυλ-1-Βουτένιο	70,134	20,055	0,633	179,550	35,300	305,000	0,286	0,210
1-Πεντένιο	70,134	30,070	0,646	191,650	35,600	293,400	0,270	0,237
2-Μέθυλ-1-Βουτένιο	70,134	31,155	0,656	191,850	34,470	292,000	0,260	0,234
trans-2-Πεντένιο	70,134	36,340	0,653	201,050	36,600	293,000	0,272	0,248
cis-2-Πεντένιο	70,134	36,930	0,661	201,850	36,400	292,000	0,269	0,245
2-Μέθυλ-2-Βουτένιο	70,134	38,555	0,668	196,850	34,200	292,000	0,256	0,287
Κυκλοπεντένιο	68,119	44,230	0,778	233,850	48,000	245,000	0,279	0,196
Αλδεΐδες	MW	T_B °C	SG	T_c °C	P_c bar	V_c ml/mol	Z_c	ω
3-Μεθυλο-Βουτανάλη	86,134	92,500	0,798	270,050	38,290	316,000	0,268	0,382
2-Μεθυλο-Βουτανάλη	86,134	91,650	0,804	270,050	38,290	311,000	0,264	0,378
Πεντανάλη	86,134	103,000	0,815	292,950	39,700	313,000	0,264	0,347
2,3-Διμεθυλο-Βουτανάλη	100,161	111,940	0,829	308,850	37,971	362,686	0,285	0,312
4-Μεθυλο-Πεντανάλη	100,161	121,419	0,826	308,850	36,065	372,309	0,277	0,395
2-Μεθυλο-Πεντανάλη	100,161	118,000	0,815	304,850	36,120	372,531	0,280	0,391
2-Αιθυλο-Βουτανάλη	100,161	116,373	0,814	316,850	38,768	370,415	0,293	0,315
3-Μεθυλο-Πεντανάλη	100,161	121,978	0,810	309,850	35,290	375,761	0,274	0,384
Εξανάλη	100,161	128,300	0,812	317,850	34,600	369,000	0,260	0,387
2,2-Διμεθυλο-Βουτανάλη	100,161	104,315	0,811	294,850	38,210	368,381	0,298	0,331
Κυκλοπεντυλο-Μεθανάλη	98,145	126,124	0,904	367,850	41,813	319,607	0,251	0,033
Αλκοόλες	MW	T_B °C	SG	T_c °C	P_c bar	V_c ml/mol	Z_c	ω
3-Μεθυλο-Βουτανόλη	88,150	131,000	0,814	304,050	39,300	329,000	0,269	0,590
2-Μεθυλο-Βουτανόλη	88,150	128,700	0,823	302,250	39,400	329,000	0,271	0,588
Πεντανόλη	88,150	137,750	0,819	314,950	38,970	326,000	0,258	0,575
2,3-Διμεθυλο-Βουτανόλη	102,177	146,553	0,835	321,850	34,154	384,208	0,265	0,570
2-Μέθυλο-Πεντανόλη	102,177	148,000	0,822	331,250	34,500	380,000	0,261	0,510
4-Μεθυλο-Πεντανόλη	102,177	151,103	0,817	330,310	33,962	403,156	0,273	0,549
2-Αιθυλο-Βουτανόλη	102,177	147,000	0,833	318,050	35,350	366,000	0,263	0,633
3-Μέθυλο-Πεντανόλη	102,177	152,400	0,822	314,850	34,000	380,000	0,264	0,723
Εξανόλη	102,177	156,750	0,823	338,150	34,460	382,000	0,259	0,559
2,2-Διμεθυλο-Βουτανόλη	102,177	136,566	0,833	304,850	37,638	386,899	0,303	0,641
Κυκλοπεντυλο-Μεθανόλη	100,161	169,053	0,965	373,850	42,423	338,390	0,267	0,495

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. M.M. Waldrop, Computer modelling: Brain in a box, *Nature*, vol. 482, no. 7386, 2012, pp. 456-458.
2. J.J. Padilla, Y.S. Diallo and A. Tolk, Do We Need M&S Science?, *SCS Modeling & Simulation International Magazine*, vol. 4, 2011, pp. 161-166.
3. M.J. Buehler, *Introduction to Modeling and Simulation*, Massachusetts Institute of Technology, Massachusetts, 2011.
4. T.G. Dobre and J.G.S. Marcano, *Chemical Engineering: Modelling, Simulation and Similitude*, Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2007.
5. A. Maria, Introduction to Modeling and Simulation, *Proc. Winter Simulation Conference*, 1997.
6. M. Eigen, The origin of biological information, *The Physicist's Conception of Nature*, J. Mehra, ed., D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, 1973, p. 618.
7. C.H. Twu, V. Tassone and W.D. Sim, Advanced Cubic Equations of State: When and How to Use Them, *Chemical Engineering Progress*, no. 11, 2002, pp. 58-65.
8. J.D. van der Waals, The Equation of State for Gases and Liquids, *Nobel Lectures*, Physics 1901-1921, N. Foundation, ed., Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1967.
9. J.D. van der Waals, *Over de Continuïteit van den Gas en Vloeistofoestand*, Doctoral Dissertation, University of Leiden, Leiden, 1873.
10. J.S. Rowlinson, *J. D. van der Waals: On the Continuity of the Gaseous and Liquid States. Studies in Statical Mechanics.*, North-Holland Physics Publishing, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1988.
11. N.F. Carnahan and K.E. Starling, Intermolecular repulsions and the equation of state for fluids, *AIChE Journal*, vol. 18, no. 6, 1972, pp. 1184-1189.
12. M. Christoforakos and E.U. Franck, An Equation of State for Binary Fluid Mixtures to High Temperatures and High Pressures, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, vol. 90, no. 9, 1986, pp. 780-789.

13. V.M. Shah, P.R. Bienkowski and H.D. Cochran, Generalized quartic equation of state for pure nonpolar fluids, *AIChE Journal*, vol. 40, no. 1, 1994, pp. 152-159.
14. D.-Y. Peng and D.B. Robinson, A New Two-Constant Equation of State, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, vol. 15, no. 1, 1976, pp. 59-64.
15. O. Redlich and J.N.S. Kwong, On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions, *Chemical Reviews*, vol. 44, no. 1, 1949, pp. 233-244.
16. G. Soave, Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state, *Chemical Engineering Science*, vol. 27, no. 6, 1972, pp. 1197-1203.
17. AspenTech, *Aspen Physical Property System*, V7.3 ed., Aspen Technology, Burlington, 2011.
18. D.B. Robinson and D.-Y. Peng, The Characterization of the Heptanes and Heavier Fractions for the GPA Peng–Robinson Programs, *Gas Processors Association*, no. RR-28, 1978, pp. 1-36.
19. J.-N. Jaubert and F. Mutelet, VLE predictions with the Peng–Robinson equation of state and temperature dependent k_{ij} calculated through a group contribution method, *Fluid Phase Equilibria*, vol. 224, no. 2, 2004, pp. 285-304.
20. J. Escandell, E. Neau and C. Nicolas, A new formulation of the predictive NRTL-PR model in terms of k_{ij} mixing rules. Extension of the group contributions for the modeling of hydrocarbons in the presence of associating compounds, *Fluid Phase Equilibria*, vol. 301, no. 1, 2011, pp. 80-97.
21. J.-N. Jaubert and R. Privat, Relationship between the binary interaction parameters (k_{ij}) of the Peng–Robinson and those of the Soave–Redlich–Kwong equations of state: Application to the definition of the PR2SRK model, *Fluid Phase Equilibria*, vol. 295, no. 1, 2010, pp. 26-37.
22. F. Mutelet, S. Vitu, R. Privat and J.-N. Jaubert, Solubility of CO₂ in branched alkanes in order to extend the PPR78 model (predictive 1978, Peng–Robinson EOS with temperature-dependent k_{ij} calculated through a group contribution method) to such systems, *Fluid Phase Equilibria*, vol. 238, no. 2, 2005, pp. 157-168.

23. R. Privat and J.-N. Jaubert, Addition of the sulfhydryl group (SH) to the PPR78 model: Estimation of missing group-interaction parameters for systems containing mercaptans and carbon dioxide or nitrogen or methane, from newly published data, *Fluid Phase Equilibria*, vol. 334, 2012, pp. 197-203.
24. R. Privat, J.-N. Jaubert and F. Mutelet, Addition of the sulfhydryl group (–SH) to the PPR78 model (predictive 1978, Peng–Robinson EOS with temperature dependent k_{ij} calculated through a group contribution method), *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 40, no. 9, 2008, pp. 1331-1341.
25. J.-W. Qian, J.-N. Jaubert and R. Privat, Phase equilibria in hydrogen-containing binary systems modeled with the Peng–Robinson equation of state and temperature-dependent binary interaction parameters calculated through a group-contribution method, *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 75, 2013, pp. 58-71.
26. S. Vitu, J.-N. Jaubert and F. Mutelet, Extension of the PPR78 model (Predictive 1978, Peng–Robinson EOS with temperature dependent k_{ij} calculated through a group contribution method) to systems containing naphthenic compounds, *Fluid Phase Equilibria*, vol. 243, no. 1–2, 2006, pp. 9-28.
27. S. Vitu, J.-N. Jaubert, J. Pauly and J.-L. Daridon, High-pressure phase behaviour of the binary system {CO₂ + cis-decalin} from (292.75 to 373.75) K, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 40, no. 9, 2008, pp. 1358-1363.
28. S. Vitu, J.-N. Jaubert, J. Pauly, J.-L. Daridon and D. Barth, Phase equilibria measurements of CO₂ + methyl cyclopentane and CO₂ + isopropyl cyclohexane binary mixtures at elevated pressures, *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 44, no. 2, 2008, pp. 155-163.
29. S. Vitu, R. Privat, J.-N. Jaubert and F. Mutelet, Predicting the phase equilibria of CO₂ + hydrocarbon systems with the PPR78 model (PR EOS and k_{ij} calculated through a group contribution method), *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 45, no. 1, 2008, pp. 1-26.
30. M. Cigarroa, Former Stanford president, renowned chemist Ken Pitzer, dies, *Stanford News Service*, no. 1/6/98, 1998, p. 30.
31. R.F. Curl and W.D. Gwinn, Biography of Kenneth S. Pitzer, *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 94, no. 20, 1990, pp. 7743-7753.

32. S. Pitzer Kenneth, Origin of the Acentric Factor, *Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Industry*, ACS Symposium Series, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 60, ch. 1, 1977, pp. 1-10.
33. K.S. Pitzer, The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids. I. Theoretical Basis and Virial Coefficients¹, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 77, no. 13, 1955, pp. 3427-3433.
34. K.S. Pitzer, D.Z. Lippmann, R.F. Curl, C.M. Huggins and D.E. Petersen, The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids. II. Compressibility Factor, Vapor Pressure and Entropy of Vaporization¹, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 77, no. 13, 1955, pp. 3433-3440.
35. H.H. Reamer, R.H. Olds, B.H. Sage and W.N. Lacey, Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems, *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 34, no. 12, 1942, pp. 1526-1531.
36. H.H. Reamer and B.H. Sage, Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems. Volumetric Behavior of Cyclohexane, *Industrial & Engineering Chemistry Chemical & Engineering Data Series*, vol. 2, no. 1, 1956, pp. 9-12.
37. F.D. Rossini, ed., *Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds*, Carnegie Press, Pittsburgh, 1953.
38. K.E. Starling, *Fluid Thermodynamic Properties for Light Petroleum Systems*, Gulf Publishing Co., Houston, 1973.
39. C.H. Twu, J.E. Coon and J.R. Cunningham, A generalized vapor pressure equation for heavy hydrocarbons, *Fluid Phase Equilibria*, vol. 96, 1994, pp. 19-31.
40. M.S. Graboski and T.E. Daubert, A Modified Soave Equation of State for Phase Equilibrium Calculations. 2. Systems Containing CO₂, H₂S, N₂, and CO, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, vol. 17, no. 4, 1978, pp. 448-454.
41. M.S. Graboski and T.E. Daubert, A Modified Soave Equation of State for Phase Equilibrium Calculations. 1. Hydrocarbon Systems, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, vol. 17, no. 4, 1978, pp. 443-448.

42. J. Vidal, Mixing rules and excess properties in cubic equations of state, *Chemical Engineering Science*, vol. 33, no. 6, 1978, pp. 787-791.
43. J. Vidal, Equations of state - reworking the old forms, *Fluid Phase Equilibria*, vol. 13, 1983, pp. 15-33.
44. W. Abdoul, E. Rauzy and A. Péneloux, Group-contribution equation of state for correlating and predicting thermodynamic properties of weakly polar and non-associating mixtures: Binary and multicomponent systems, *Fluid Phase Equilibria*, vol. 68, 1991, pp. 47-102.
45. A. Peneloux, W. Abdoul and E. Rauzy, Excess functions and equations of state, *Fluid Phase Equilibria*, vol. 47, no. 2-3, 1989, pp. 115-132.
46. E. Rauzy and A. Peneloux, Vapor-liquid equilibrium and volumetric properties calculations for solutions in the supercritical carbon dioxide, *International Journal of Thermophysics*, vol. 7, no. 3, 1986, pp. 635-646.
47. C. Slot-Petersen, A Systematic and Consistent Approach to Determine Binary Interaction Coefficients for the Peng-Robinson Equation of State, *Proc. SPE 62 Annual Technical Conference*, 1987.
48. U. Domańska, M. Królikowska and M. Królikowski, Phase behaviour and physico-chemical properties of the binary systems {1-ethyl-3-methylimidazolium thiocyanate, or 1-ethyl-3-methylimidazolium tosylate + water, or + an alcohol}, *Fluid Phase Equilibria*, vol. 294, no. 1-2, 2010, pp. 72-83.
49. S.-E.K. Fateen, M.M. Khalil and A.O. Elnabawy, Semi-empirical correlation for binary interaction parameters of the Peng-Robinson equation of state with the van der Waals mixing rules for the prediction of high-pressure vapor-liquid equilibrium, *Journal of Advanced Research*, vol. 4, no. 2, 2013, pp. 137-145.
50. M.B. Oliveira, A.J. Queimada, G.M. Kontogeorgis and J.A.P. Coutinho, Evaluation of the CO₂ behavior in binary mixtures with alkanes, alcohols, acids and esters using the Cubic-Plus-Association Equation of State, *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 55, no. 3, 2011, pp. 876-892.
51. B. Wiśniewska-Gocłowska and S.K. Malanowski, A new modification of the UNIQUAC equation including temperature dependent parameters, *Fluid Phase Equilibria*, vol. 180, no. 1-2, 2001, pp. 103-113.

-
52. C.H. Twu, D. Bluck, J.R. Cunningham and J.E. Coon, A cubic equation of state with a new alpha function and a new mixing rule, *Fluid Phase Equilibria*, vol. 69, 1991, pp. 33-50.
 53. G.M. Wilson, Vapor-Liquid Equilibria Correlated by Means of a Modified Redlich-Kwong Equation of State, *Advances in Cryogenic Engineering*, vol. 9, 1964, pp. 168-176.
 54. G.M. Wilson, Calculation of Enthalpy Data from a Modified Redlich-Kwong Equation of State, *Advances in Cryogenic Engineering*, vol. 11, 1966, pp. 392-400.
 55. G. Soave, Application of a Cubic Equation of State to Vapor-liquid Equilibria of Systems Containing Polar Compounds, *Institution of Chemical Engineers Symposium Series No. 56*, ch. 1.2/1, 1979.
 56. C.H. Twu, A modified Redlich-Kwong equation of state for highly polar, supercritical systems, *Proc. International Symposium on Thermodynamics in Chemical Engineering and Industry*, 1988, pp. 148-169.
 57. T.E. Daubert and R.P. Danner, Tables of Physical and Thermodynamic Properties of Pure Compounds, *DIPPR project 801 Data Compilation*, Design Institute for Physical Property Data, AIChE, New York, 1990.
 58. C.H. Twu, J.E. Coon and J.R. Cunningham, A new cubic equation of state, *Fluid Phase Equilibria*, vol. 75, 1992, pp. 65-79.
 59. C.H. Twu, J.E. Coon and J.R. Cunningham, An approach for the extension of a 3-parameter cubic equation of state to heavy hydrocarbons, *Fluid Phase Equilibria*, vol. 104, 1995, pp. 83-96.
 60. C.H. Twu, J.E. Coon and J.R. Cunningham, A new generalized alpha function for a cubic equation of state Part 1. Peng-Robinson equation, *Fluid Phase Equilibria*, vol. 105, no. 1, 1995, pp. 49-59.
 61. C.H. Twu, J.E. Coon and J.R. Cunningham, A new generalized alpha function for a cubic equation of state Part 2. Redlich-Kwong equation, *Fluid Phase Equilibria*, vol. 105, no. 1, 1995, pp. 61-69.

62. J.R. McNeill, *Something New Under the Sun: An Environmental History of the Twentieth-Century World*, W. W. Norton & Company, New York, 2001, pp. xxvi, 421
63. M.L. Bell, D.L. Davis and T. Fletcher, A Retrospective Assessment of Mortality from the London Smog Episode of 1959: The Role of Influenza and Pollution, *Environmental Health Perspectives*, vol. 112 no. 1, 2004, pp. 6–8.
64. UK Parliament, *Clean Air Act, 1956*, Her Majesty's Stationery Office, London, vol. 4 & 5 Eliz 2, ch. 52, 1956.
65. UK Parliament, *Clean Air Act, 1968*, Her Majesty's Stationery Office, London, ch. 62, 1968.
66. C.C. Patterson, Contaminated and natural environments of man, *Archives of Environmental Health*, vol. 11, 1965, pp. 344-360.
67. C.C. Patterson, Age of meteorites and the earth, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 10, no. 4, 1956, pp. 230-237.
68. T.J. Chow and C.C. Patterson, The occurrence and significance of lead isotopes in pelagic sediments, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 26, no. 2, 1962, pp. 263-308.
69. K.B. Schnelle and C.A. Brown, *Air Pollution Control Technology Handbook*, CRC Press/Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2001.
70. The European Parliament and the Council, Directive 98/70/EC of the European Parliament and of the Council of 13 October 1998 relating to the quality of petrol and diesel fuels and amending Council Directive 93/12/EEC, *Official Journal of the European Communities*, vol. 41, 1998, pp. L 350/358-368.
71. P.C. Petersen and E.M. Rosen, *The Petersen Automotive Troubleshooting & Repair Manual*, Grosset & Dunlap, New York, 1975, p. 493.
72. The European Parliament and the Council, Directive 2009/30/EC of the European Parliament and of the Council of 23 April 2009 amending Directive 98/70/EC as regards the specification of petrol, diesel and gas-oil and introducing a mechanism to monitor and reduce greenhouse gas emissions and amending Council Directive 1999/32/EC as regards the specification of fuel used by inland

- waterway vessels and repealing Directive 93/12/EEC, *Official Journal of the European Communities*, vol. 52, 2009, pp. L 140/188-113.
73. N.S. Caetano, J.M. Loureiro and A.E. Rodrigues, MTBE synthesis catalysed by acid ion exchange resins: Kinetic studies and modeling of multiphase batch reactors, *Chemical Engineering Science*, vol. 49, no. 24, Part A, 1994, pp. 4589-4604.
74. W.R. Mirabella, Fuel oxygenates and their role to enhance the use of bio alcohols, *Proc. Biofuels International Expo & Conference*, 2011.
75. W.R. Mirabella, The advent of coblending harvesting the ETBE ETOH synergy, *Proc. 6th Annual Global Refining Summit*, 2012.
76. S.I. Kantorowicz and L. ABB, Focus on Profit: C4 Processing Options to Upgrade Steam Cracker and FCC Streams, *Proc. 2nd Asian Petrochemicals Technology Conference*, 2002.
77. Balko and J. William, US 7,267,761, *Method of reducing sulfur in hydrocarbon feedstock using a membrane separation zone*, 2003.
78. G.G. Podrebarac, US 8043495, *Process to hydrodesulfurize FCC gasoline resulting in a low-mercaptan product*, 2009.
79. J.Y. Ryu, US 7838710, *Selective hydrogenation process and catalyst*, 2009.
80. L.A. Smith, H.M. Putman, H.J. Semerak and C.S. Crossland, US 6583325, *Process for the production of tertiary alkyl ethers*, 2003.
81. F. Ancillotti, M.M. Mauri and E. Pescarollo, Ion exchange resin catalyzed addition of alcohols to olefins, *Journal of Catalysis*, vol. 46, no. 1, 1977, pp. 49-57.
82. F. Ancillotti, M. Massi Mauri, E. Pescarollo and L. Romagnoni, Mechanisms in the reaction between olefins and alcohols catalyzed by ion exchange resins, *Journal of Molecular Catalysis*, vol. 4, no. 1, 1978, pp. 37-48.
83. L.K. Rihko, J.A. Linnekoski and A.O.I. Krause, Reaction Equilibria in the Synthesis of 2-Methoxy-2-methylbutane and 2-Ethoxy-2-methylbutane in the Liquid Phase, *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 39, no. 4, 1994, pp. 700-704.
84. K. Sundmacher, G. Uhde and U. Hoffmann, Multiple reactions in catalytic distillation processes for the production of the fuel oxygenates MTBE and TAME:

- Analysis by rigorous model and experimental validation, *Chemical Engineering Science*, vol. 54, no. 13–14, 1999, pp. 2839-2847.
85. J.A. Bonventre, L.A. White and K.R. Cooper, Methyl tert butyl ether targets developing vasculature in zebrafish (*Danio rerio*) embryos, *Aquatic Toxicology*, vol. 105, no. 1–2, 2011, pp. 29-40.
86. J.A. Bonventre, L.A. White and K.R. Cooper, Craniofacial abnormalities and altered wnt and mmp mRNA expression in zebrafish embryos exposed to gasoline oxygenates ETBE and TAME, *Aquatic Toxicology*, vol. 120–121, 2012, pp. 45-53.
87. F.E. Ahmed, Toxicology and human health effects following exposure to oxygenated or reformulated gasoline, *Toxicology Letters*, vol. 123, no. 2–3, 2001, pp. 89-113.
88. J. Bartling, J. Esperschütz, B.-M. Wilke and M. Schlöter, ETBE (ethyl tert butyl ether) and TAME (tert amyl methyl ether) affect microbial community structure and function in soils, *Journal of Hazardous materials*, vol. 187, no. 1–3, 2011, pp. 488-494.
89. M. Aivalioti, D. Pothoulaki, P. Papoulias and E. Gidarakos, Removal of BTEX, MTBE and TAME from aqueous solutions by adsorption onto raw and thermally treated lignite, *Journal of Hazardous materials*, vol. 207–208, 2012, pp. 136-146.
90. H. Huttunen, L.E. Wyness and P. Kalliokoski, Identification of environmental hazards of gasoline oxygenate tert-amyl methyl ether (TAME), *Chemosphere*, vol. 35, no. 6, 1997, pp. 1199-1214.
91. N.C. Kokkinos, E. Kazou, A. Lazaridou, C.E. Papadopoulos, N. Psaroudakis, K. Mertis and N. Nikolaou, A potential refinery process of light–light naphtha olefins conversion to valuable oxygenated products in aqueous media – Part 1: Biphasic hydroformylation, *Fuel*, vol. 104, 2013, pp. 275-283.
92. N.C. Kokkinos, A. Lazaridou, C.E. Papadopoulos, N. Nikolaou, N. Psaroudakis and K. Mertis, An environmentally friendly potential refinery process of light-light cracked naphtha olefins conversion to valuable oxygenated products, *Proc. International Conference on Chemical Engineering (CET/CEN2011)*, 2011.

-
93. N. Nikolaou, C.E. Papadopoulos, I.A. Gaglias and K.G. Pitarakis, A new non-linear calculation method of isomerisation gasoline research octane number based on gas chromatographic data, *Fuel*, vol. 83, no. 4–5, 2004, pp. 517-523.
94. R.M. Jameson, M.C. Radosevich and R.R. Stevens, US 006858048 B1, 2005.
95. N.C. Kokkinos, A. Lazaridou, C.E. Papadopoulos, N. Psaroudakis, K. Mertis and N. Nikolaou, A potential refinery process of light–light naphtha olefins conversion to valuable oxygenated products in aqueous media – Part 2: Biphasic hydrogenation, *Fuel under review*, 2013.
96. N.C. Kokkinos, A. Lazaridou, C.E. Papadopoulos, N. Nikolaou, N. Psaroudakis and K. Mertis, Aqueous biphasic hydrogenation of the aldehyde content of a hydroformylated real naphtha cut to valuable oxygenated products, *Proc. International Conference on Advanced Research in Scientific Areas (ARSA-2012)*, 2012.
97. F. Joó, *Aqueous Organometallic Catalysis*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2001.
98. B. Cornils and W.A. Herrmann, *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
99. J. Hagen, *Industrial Catalysis: A Practical Approach*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
100. Γ.Κ. Παπαδογιαννάκης, *Σημειώσεις Βιομηχανικής Κατάλυσης*, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα, 2004.
101. H.F. Gilbert, *Basic Concepts in Biochemistry – A Student's Survival Guide*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 2000.
102. I. Chorkendorff and J.W. Niemantsverdriet, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
103. J. Manassen, *Catalysis: Progress in Research*, Bassolo F. and R.L. Burwell, eds., Plenum Press, London, 1973, pp. 177, 183.
104. J.C. Bailar, Heterogenizing Homogeneous Catalysts, *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, vol. 10, no. 1, 1974, pp. 17-36.
105. Y. Dror and J. Manassen, Hydrogenation of olefins with rhodium-phosphine complexes, having substrate and catalyst in two different immiscible phases. An

- alternative method for the heterogenization of a homogeneous catalyst, *Journal of Molecular Catalysis*, vol. 2, no. 3, 1977, pp. 219-222.
106. F. Joó and M.T. Beck, Vízoldható foszfinkomplexek redoxireakciói - új lehetőségek a homogén oldatkatalízisben, *Magyar Kémiai Folyóirat*, vol. 79, 1973, pp. 189-191.
107. F. Joó and M.T. Beck, Formation and catalytic properties of water-soluble phosphin complexes, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, vol. 2, no. 3, 1975, pp. 257-263.
108. W. Keim, F.H. Kowaldt, R. Goddard and C. Krüger, Neuartige Koordinierungsweise von (Benzoylmethylen)-triphenylphosphoran in einem Nickel-Oligomerisierungskatalysator, *Angewandte Chemie*, vol. 90, no. 6, 1978, pp. 493-493.
109. W. Keim, Vor- und Nachteile der homogenen Übergangsmetallkatalyse, dargestellt am SHOP-Prozeß, *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 56, no. 11, 1984, pp. 850-853.
110. D.J.C. Hamilton and R.P. Tooze, *Catalyst Separation, Recovery and Recycling: Chemistry and Process Design*, Springer, The Netherlands, vol. 30, ch. 5-8, 2006.
111. I.T. Horváth and J. Rábai, Facile catalyst separation without water: Fluorous biphasic hydroformylation of olefins, *Science*, vol. 266, no. 5182, 1994, pp. 72-75.
112. F.H. Hurley and T.P. Wier, The electrodeposition of aluminium from nonaqueous solutions at room temperature, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 98, 1951, pp. 207-212.
113. I.T. Horváth, G. Kiss, R.A. Cook, J.E. Bond, P.A. Stevens, J. Rábai and E.J. Mozeleski, Molecular engineering in homogeneous catalysis: One-phase catalysis coupled with biphasic catalyst separation. The fluorous-soluble $\text{HRh}(\text{CO})\{\text{P}[\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3]_3\}_3$ hydroformylation system, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 120, no. 13, 1998, pp. 3133-3143.
114. D. Rutherford, J.J.J. Juliette, C. Rocaboy, I.T. Horváth and J.A. Gladysz, Transition metal catalysis in fluorous media: application of a new immobilization

- principle to rhodium-catalyzed hydrogenation of alkenes, *Catalysis Today*, vol. 42, no. 4, 1998, pp. 381-388.
115. Y. Chauvin, B. Gilbert and I. Guibard, Catalytic dimerization of alkenes by nickel complexes in organochloroaluminate molten salts, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, no. 23, 1990, pp. 1715-1716.
116. P.G. Jessop and W. Leitner, *Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1999.
117. W. Leitner, Supercritical carbon dioxide as a green reaction medium for catalysis, *Accounts of Chemical Research*, vol. 35, no. 9, 2002, pp. 746-756.
118. P.G. Jessop, T. Ikariya and R. Noyori, Homogeneous Catalysis in Supercritical Fluids, *Chemical Reviews*, vol. 99, no. 2-3, 1999, pp. 475-493.
119. R. Wiebe and V.L. Gaddy, Vapor Phase Composition of Carbon Dioxide-Water Mixtures at Various Temperatures and at Pressures to 700 Atmospheres, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 63, no. 2, 1941, pp. 475-477.
120. R.J. Bonilla, B.R. James and P.G. Jessop, Colloid-catalysed arene hydrogenation in aqueous/supercritical fluid biphasic media, *Chemical Communications*, no. 11, 2000, pp. 941-942.
121. F. Joó and Z. Tóth, Catalysis by water-soluble phosphine complexes of transition metal ions in aqueous and two-phase media, *Journal of Molecular Catalysis*, vol. 8, no. 4, 1980, pp. 369-383.
122. Z. Tóth, F. Joó and M.T. Beck, Homogeneous hydrogenations in aqueous solution catalyzed by ruthenium-phosphine complexes, *Inorganica Chimica Acta*, vol. 42, 1980, pp. 153-161.
123. B. Cornils and E.G. Kuntz, Introducing TPPTS and related ligands for industrial biphasic processes, *Journal of Organometallic Chemistry*, vol. 502, no. 1-2, 1995, pp. 177-186.
124. E. Kuntz, US Patent 4248802, 1975.
125. E.G. Kuntz, FR Patent 2,314,910, 1975.
126. E.G. Kuntz, FR Patent 2,349,562; 2,366,237; 2,733,516, 1976.

-
127. E.G. Kuntz, Homogeneous catalysis ... In water, *ChemTech*, vol. 17, 1987, pp. 570–575.
 128. O. Wachsen, K. Himmler and B. Cornils, Aqueous biphasic catalysis: Where the reaction takes place, *Catalysis Today*, vol. 42, no. 4, 1998, pp. 373-379.
 129. C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 3rd ed., Wiley-VCH, Verlag GmbH, Weinheim, 2003.
 130. G. Duve, O. Fuchs and H. Overbeck, *Lösemittel Hoechst*, 6th ed., Hoechst AG, Frankfurt/M, 1976, p. 49.
 131. B.M. Bhanage and M. Arai, Catalyst product separation techniques in Heck reaction, *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, vol. 43, no. 3, 2001, pp. 315-344.
 132. P.A. Grieco, ed., *Organic Synthesis in Water*, Blackie Academic and Professional, London, 1998.
 133. C.J. Li and T.H. Chan, *Organic Reactions in Aqueous Media*, John Wiley & Sons, New York, 1997.
 134. M. Lancaster, *Green Chemistry: An Introductory Text*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2002.
 135. R.A. Sheldon, Catalysis: The Key to Waste Minimization, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 68, no. 4, 1997, pp. 381-388.
 136. R.A. Sheldon, Atom utilisation, E factors and the catalytic solution, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry*, vol. 3, no. 7, 2000, pp. 541-551.
 137. P.T. Anastas and J.C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, 1998.
 138. A.S. Matlack, *Introduction To Green Chemistry*, Marcel Dekker, New York, 2001.
 139. M. Lancaster, *Handbook of Green Chemistry and Technology*, J.H. Clark and D.J. Macquarrie, eds., Blackwell Publishing, Abingdon, 2002.
 140. V. Kotzabasakis, E. Georgopoulou, M. Pitsikalis, N. Hadjichristidis and G. Papadogianakis, Catalytic conversions in aqueous media: a novel and efficient hydrogenation of polybutadiene-1,4-block-poly(ethylene oxide) catalyzed by

- Rh/TPPTS complexes in mixed micellar nanoreactors, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 231, no. 1–2, 2005, pp. 93-101.
141. S.K. Ritter, Green Chemistry Progress Report, *Chemical and Engineering News*, vol. 80 no. 47, 2002, pp. 19-23.
142. U. Steger et al., *Sustainable Development and Innovation in the Energy Sector*, Springer, Berlin-Heidelberg, 2005.
143. P.J. Dyson, D.J. Ellis and T. Welton, Biphasic homogeneous catalysis, *Platinum Metals Review*, vol. 42, no. 4, 1998, pp. 135–140.
144. M. Beller, B. Zimmermann and H. Geissler, Dual Catalytic Systems for Consecutive Isomerization–Hydroformylation Reactions, *Chemistry – A European Journal*, vol. 5, no. 4, 1999, pp. 1301-1305.
145. P. Eilbracht et al., Tandem Reaction Sequences under Hydroformylation Conditions: New Synthetic Applications of Transition Metal Catalysis, *Chemical Reviews*, vol. 99, no. 11, 1999, pp. 3329-3365.
146. D.E. Fogg and E.N. dos Santos, Tandem catalysis: a taxonomy and illustrative review, *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 248, no. 21–24, 2004, pp. 2365-2379.
147. P. Frediani, P. Mariani, L. Rosi, M. Frediani and A. Comucci, One-pot syntheses of alcohols from olefins through Co/Ru tandem catalysis, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 271, no. 1–2, 2007, pp. 80-85.
148. K. Takahashi, M. Yamashita, T. Ichihara, K. Nakano and K. Nozaki, High-Yielding Tandem Hydroformylation/Hydrogenation of a Terminal Olefin to Produce a Linear Alcohol Using a Rh/Ru Dual Catalyst System, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 49, no. 26, 2010, pp. 4488-4490.
149. J. Zakzeski, H.R. Lee, Y.L. Leung and A.T. Bell, One-pot synthesis of alcohols from olefins catalyzed by rhodium and ruthenium complexes, *Applied Catalysis A: General*, vol. 374, no. 1–2, 2010, pp. 201-212.
150. P.W.N.M. van Leeuwen, *Homogeneous Catalysis: Understanding the Art*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2004.

151. C.A. Tolman, Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis, *Chemical Reviews*, vol. 77, no. 3, 1977, pp. 313-348.
152. S. Ahrland, J. Chatt, N.R. Davies and A.A. Williams, 54. The relative affinities of co-ordinating atoms for silver ion. Part I. Oxygen, sulphur, and selenium, *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1958, pp. 264-276.
153. D.U. Parmar, S.D. Bhatt, H.C. Bajaj and R.V. Jasra, Hydrogenation of alkenes and aromatic hydrocarbons using water-soluble $\text{RuCl}_2(\text{TPPTS})_3$ in aqueous medium, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 202, no. 1–2, 2003, pp. 9-15.
154. A. Andriollo, J. Carrasquel, J. Mariño, F.A. López, D.E. Páez, I. Rojas and N. Valencia, On the synthesis and characterization of two ruthenium water-soluble complexes: preliminary results on the hydrogenation of cinnamaldehyde in a biphasic system. Surface activity of the ligands TPPMS and TPPTS, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 116, no. 1–2, 1997, pp. 157-165.
155. B. Fell and G. Papadogianakis, Rhodiumkatalysierte mizellare Zweiphasenhydroformylierung von n-Tetradecen-1 mit grenzflächenaktiven Sulfbetainderivaten des Tris(2-pyridyl)phosphans als wasserlösliche Komplexliganden, *Journal of Molecular Catalysis*, vol. 66, no. 2, 1991, pp. 143-154.
156. J.H. Fendler and E.J. Fendler, *Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems*, Academic Press, New York, 1975.
157. H. Ost, Der Kampf gegen schädliche Industriegase, *Angewandte Chemie*, vol. 20, no. 39, 1907, pp. 1689-1693.
158. F. Aftalion, *A History of the International Chemical Industry*, University of Pennsylvania Press, Pennsylvania, 1991.
159. Celanese, Our History, August 2012; <http://www.celanese.com/About-Us/History.aspx>.
160. O. Rolén, US 2,327,066, *Production of oxygenated carbon compounds*, 1943.

161. H. Adkins and G. Krsek, Preparation of Aldehydes from Alkenes by the Addition of Carbon Monoxide and Hydrogen with Cobalt Carbonyls as Intermediates, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 70, no. 1, 1948, pp. 383-386.
162. H. Adkins and G. Krsek, Hydroformylation of Unsaturated Compounds with a Cobalt Carbonyl Catalyst, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 71, no. 9, 1949, pp. 3051-3055.
163. H.-W. Bohnen and B. Cornils, Hydroformylation of alkenes: An industrial view of the status and importance, *Advances in Catalysis*, Academic Press, vol. 47, 2002, pp. 1-64.
164. T.H. Johnson, US 4,584,411, *Hydroformylation process*, 1986.
165. P. Pino, F. Piacenti and M. Bianchi, Saturated oxygenated compounds, *Organic synthesis via metal carbonyls*, I. Wender and P. Pino, eds., Wiley, New York, vol. 2, 1977, p. 43.
166. R.L. Pruett, *Advances in Organometallic Chemistry*, Academic Press, New York, vol. 17, 1979, p. 1.
167. A.G. Abatjoglou, D.R. Bryant and L.C. D'Esposito, Rhodium-catalyzed low pressure hydroformylation of vinyl esters: Solvent and phosphine effects on catalyst activity, selectivity and stability, *Journal of Molecular Catalysis*, vol. 18, no. 3, 1983, pp. 381-390.
168. C.D. Frohning, C.W. Kohlpaintner and H.-W. Bohnen, Hydroformylation (Oxo Synthesis Roelen Reaction), *Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds*, 2nd ed., B. Cornils and W.A. Herrmann, eds., Wiley-VCH, Weinheim vol. 1, ch. 2.2.1, 2002, pp. 31–103.
169. M. Beller, B. Cornils, C.D. Frohning and C.W. Kohlpaintner, Progress in hydroformylation and carbonylation, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 104, no. 1, 1995, pp. 17-85.
170. F.J. Waller, Recent achievements, trends and prospects in homogeneous catalysis, *Journal of Molecular Catalysis*, vol. 31, no. 2, 1985, pp. 123-136.
171. P. Kalck, Cooperative effect between two metal centres in hydroformylation: Routes towards heterobimetallic catalysis, *Polyhedron*, vol. 7, no. 22–23, 1988, pp. 2441-2450.

172. B. Cornils, Hydroformylation, *New Syntheses with Carbon Monoxide*, J. Falbe, ed., Springer-Verlag, Berlin, 1980.
173. E.G. Kuntz, DE Patent 2627354; 2700904, 1976.
174. E.G. Kuntz, DE Patent 2733516, 1977.
175. C.W. Kohlpaintner, R.W. Fischer and B. Cornils, Aqueous biphasic catalysis: Ruhrchemie/Rhône-Poulenc oxo process, *Applied Catalysis A: General*, vol. 221, no. 1–2, 2001, pp. 219-225.
176. M.S. Shaharun, H. Mukhtar and B.K. Dutta, Solubility of carbon monoxide and hydrogen in propylene carbonate and thermomorphic multicomponent hydroformylation solvent, *Chemical Engineering Science*, vol. 63, no. 11, 2008, pp. 3024-3035.
177. G. Papadogianakis and R.A. Sheldon, Catalytic Conversions in Water. Part 7: An Environmentally Benign Concept for Heterogenization of Homogeneous Catalysis, *Catalysis*, vol. 13, 1997, pp. 114-193.
178. L. Wang, H. Chen, Y.-e. He, Y. Li, M. Li and X. Li, Long chain olefin hydroformylation in biphasic catalytic system—how the reaction is accelerated, *Applied Catalysis A: General*, vol. 242, no. 1, 2003, pp. 85-88.
179. Y. Zhang, Z.-S. Mao and J. Chen, Macro-kinetics of biphasic hydroformylation of 1-dodecene catalyzed by water-soluble rhodium complex, *Catalysis Today*, vol. 74, no. 1–2, 2002, pp. 23-35.
180. M. Haumann, H. Yildiz, H. Koch and R. Schomäcker, Hydroformylation of 7-tetradecene using Rh-TPPTS in a microemulsion, *Applied Catalysis A: General*, vol. 236, no. 1–2, 2002, pp. 173-178.
181. M. Haumann, H. Koch, P. Hugo and R. Schomäcker, Hydroformylation of 1-dodecene using Rh-TPPTS in a microemulsion, *Applied Catalysis A: General*, vol. 225, no. 1–2, 2002, pp. 239-249.
182. M. Li, H. Fu, M. Yang, H. Zheng, Y.-e. He, H. Chen and X. Li, Micellar effect of cationic gemini surfactants on organic/aqueous biphasic catalytic hydroformylation of 1-dodecene, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 235, no. 1–2, 2005, pp. 130-136.

183. M. Li, Y. Li, H. Chen, Y.-e. He and X. Li, Studies on 1-dodecene hydroformylation in biphasic catalytic system containing mixed micelle, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 194, no. 1–2, 2003, pp. 13-17.
184. C. Yang, X. Bi and Z.-S. Mao, Effect of reaction engineering factors on biphasic hydroformylation of 1-dodecene catalyzed by water-soluble rhodium complex, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 187, no. 1, 2002, pp. 35-46.
185. B. Cornils and W.A. Herrmann, Homogeneous catalysts and their heterogenization or immobilization, *Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds*, 2nd ed., B. Cornils and W.A. Herrmann, eds., Wiley-VCH, Weinheim, ch. 3.1.1.1, 2002, pp. 603–633.
186. P.J. Baricelli, E. Lujano, M. Modroño, A.C. Marrero, Y.M. García, A. Fuentes and R.A. Sánchez-Delgado, Rhodium-catalyzed hydroformylation of C6 alkenes and alkene mixtures – a comparative study in homogeneous and aqueous-biphasic media using PPh₃, TPPTS and TPPMS ligands, *Journal of Organometallic Chemistry*, vol. 689, no. 23, 2004, pp. 3782-3792.
187. M.M. Alonso, V. Guanipa, L.G. Melean, M. Rosales, A. Gonzalez and P.J. Baricelli, Catalytic activity of the RhH(CO)(TPPTS)₃ precursor in the biphasic hydroformylation reaction of C5–C7 alkenes from a real naphtha cut, *Applied Catalysis A: General*, vol. 358, no. 2, 2009, pp. 211-214.
188. G. Kiss, E.J. Mozeleski, K.C. Nadler, E. VanDriessche and C. DeRoover, Hydroformylation of ethene with triphenylphosphine modified rhodium catalyst: kinetic and mechanistic studies, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 138, no. 2–3, 1999, pp. 155-176.
189. C.D. Frohning and C.W. Kohlpaintner, Reactions of alkenes, *Aqueous-phase organometallic catalysis*, 2nd ed., B. Cornils and W.A. Herrmann, eds., Wiley-VCH, Weinheim, 2004, pp. 377–390.
190. I.T. Horváth, R.V. Kastrup, A.A. Oswald and E.J. Mozeleski, High-pressure NMR studies of the water soluble rhodium hydroformylation system, *Catalysis Letters*, vol. 2, no. 2, 1989, pp. 85-90.
191. R.F. Heck and D.S. Breslow, REACTIONS OF ALKYL- AND ACYL-COBALT CARBONYLS WITH TRIPHENYLPHOSPHINE, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 82, no. 16, 1960, pp. 4438-4439.

192. R.F. Heck and D.S. Breslow, The Reaction of Cobalt Hydrotetracarbonyl with Olefins, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 83, no. 19, 1961, pp. 4023-4027.
193. R.F. Heck and D.S. Breslow, Acylcobalt Carbonyls and their Triphenylphosphine Complexes, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 84, no. 13, 1962, pp. 2499-2502.
194. I.T. Horváth and D. Lantos, 1.29 - Organometallic Chemistry in Aqueous and Biphasic Media, *Comprehensive Organometallic Chemistry III*, H.C. Editors-in-Chief: Robert and D.M.P. Mingos, eds., Elsevier, Oxford, 2007, pp. 823-845.
195. W.A. Herrmann and C.W. Kohlpaintner, Water-Soluble Ligands, Metal Complexes, and Catalysts: Synergism of Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 32, no. 11, 1993, pp. 1524-1544.
196. A.M. Trzeciak and J.J. Ziółkowski, Perspectives of rhodium organometallic catalysis. Fundamental and applied aspects of hydroformylation, *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 190–192, 1999, pp. 883-900.
197. Nobelprize.org, Geoffrey Wilkinson - Nobel Lecture: The Long Search for Stable Transition Metal Alkyls, August 2012; http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1973/wilkinson-lecture.html.
198. Nobelprize.org, The Nobel Prize in Chemistry 1912, August 2012; http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1912/.
199. J. McMurry, *Organic Chemistry*, 8th ed., Brooks Cole, Cengage Learning, 2012.
200. P.Y. Bruice, *Organic Chemistry*, NJ: Pearson/Prentice Hall, Upper Saddle River, 2004.
201. Γ.Κ. Παπαδογιαννάκης, *Σημειώσεις Εργαστηριακών Ασκήσεων Χημικής Τεχνολογίας Ι Ι*, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα, 2004.
202. Ν.Α. Νικολάου, *Χημεία και Τεχνολογία Πετρελαίου*, Βιβλιοεκδοτική Α.Ε., Θεσσαλονίκη, 2002.

203. J. Berkowitz, G.B. Ellison and D. Gutman, Three methods to measure RH bond energies, *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 98, no. 11, 1994, pp. 2744-2765.
204. B.R. James, *Homogeneous Hydrogenation*, John Wiley & Sons, New York, 1973.
205. P.A. Chaloner, M.A. Esteruelas, F. Joó and L.A. Oro, *Homogeneous Hydrogenation*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1994.
206. Nobelprize.org, William S. Knowles - Nobel Lecture: Asymmetric Hydrogenations, August 2012; http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2001/knowles-lecture.html.
207. W.S. Knowles, M.J. Sabacky and B.D. Vineyard, Catalytic asymmetric hydrogenation, *Annals of the New York Academy of Sciences*, vol. 214, 1973, pp. 119-124.
208. W.S. Knowles, Asymmetric hydrogenation, *Accounts of Chemical Research*, vol. 16, no. 3, 1983, pp. 106-112.
209. S. Fujita, Y. Sano, B.M. Bhanage and M. Arai, Supported liquid-phase catalysts containing ruthenium complexes for selective hydrogenation of α,β -unsaturated aldehyde: importance of interfaces between liquid film, solvent, and support for the control of product selectivity, *Journal of Catalysis*, vol. 225, no. 1, 2004, pp. 95-104.
210. E.-i. Negishi and A. de Meijere, eds., *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, New York, 2002.
211. M.M. Taquikhan, B.T. Khan and S. Begum, Thermodynamics of the hydrogenation of olefins catalyzed by Rh(I) and Ir(I) complexes, *Journal of Molecular Catalysis*, vol. 34, no. 1, 1986, pp. 9-18.
212. H. Gulyás, A.C. Bényei and J. Bakos, Catalytic properties of water-soluble rhodium and iridium complexes: the influence of the ligand structure, *Inorganica Chimica Acta*, vol. 357, no. 10, 2004, pp. 3094-3098.
213. T.L. Church and P.G. Andersson, Iridium catalysts for the asymmetric hydrogenation of olefins with nontraditional functional substituents, *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 252, no. 5-7, 2008, pp. 513-531.

214. Y. Akita, A. Inoue, K. Ishida, K. Terui and A. Ohta, Convenient Method for Dehalogenation of Aryl Halides, *Synthetic Communications*, vol. 16, no. 9, 1986, pp. 1067-1072.
215. K. Nagayama, F. Kawataka, M. Sakamoto, I. Shimizu and A. Yamamoto, Preparation and Reactivities of Acyl(carboxylato)palladium Complexes, *Chemistry Letters*, vol. 24, no. 5, 1995, pp. 367-368.
216. K. Nagayama, I. Shimizu and A. Yamamoto, Direct Hydrogenation of Carboxylic Acids to Corresponding Aldehydes Catalyzed by Palladium Complexes in the Presence of Pivalic Anhydride, *Chemistry Letters*, vol. 27, no. 11, 1998, pp. 1143-1144.
217. K. Tani, N. Ono, S. Okamoto and F. Sato, Palladium(0)-catalysed transfer hydrogenation of alkynes to cis-alkenes with $\text{HCO}_2\text{H-NEt}_3$, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, no. 4, 1993, pp. 386-387.
218. S. Ram and R.E. Ehrenkauf, Ammonium Formate in Organic Synthesis: A Versatile Agent in Catalytic Hydrogen Transfer Reductions, *Synthesis*, vol. 1988, no. 2, 1988, pp. 91-95.
219. Nobelprize.org, Ernst Otto Fischer - Nobel Lecture: On the Road to Carbene and Carbyne Complexes, August 2012; http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1973/fischer-lecture.html.
220. G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th ed., John Wiley & Sons, New York, 1988.
221. J.F. Young, J.A. Osborn, F.H. Jardine and G. Wilkinson, Hydride intermediates in homogeneous hydrogenation reactions of olefins and acetylenes using rhodium catalysts, *Chemical Communications (London)*, no. 7, 1965, pp. 131-132.
222. J.A. Osborn, F.H. Jardine, J.F. Young and G. Wilkinson, The preparation and properties of tris(triphenylphosphine)halogenorhodium(I) and some reactions thereof including catalytic homogeneous hydrogenation of olefins and acetylenes and their derivatives, *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, 1966, pp. 1711-1732.

223. J. Halpern, D.P. Riley, A.S.C. Chan and J.J. Pluth, Novel coordination chemistry and catalytic properties of cationic 1,2-bis(diphenylphosphino)ethanerhodium(I) complexes, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 99, no. 24, 1977, pp. 8055-8057.
224. J. Halpern, *Asymmetric Synthesis*, J.D. Morrison, ed., Academic Press, London, vol. 5, 1985, p. 41.
225. J.M. Grosselin, C. Mercier, G. Allmang and F. Grass, Selective hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes in aqueous organic two-phase solvent systems using ruthenium or rhodium complexes of sulfonated phosphines, *Organometallics*, vol. 10, no. 7, 1991, pp. 2126-2133.
226. K. Nuithitikul and M. Winterbottom, Crucial parameters in the selective biphasic hydrogenation of cinnamaldehyde by biphasic Ru-TPPTS and $\text{RhCl}(\text{TPPTS})_3$ catalysts, *Catalysis Today*, vol. 128, no. 1–2, 2007, pp. 74-79.
227. E.A. Seddon and K.R. Seddon, *The Chemistry of Ruthenium*, Elsevier, Amsterdam, 1984, p. 159.
228. M. Hernandez and P. Kalck, Water-soluble ruthenium complexes containing tris(m-sulfonatophenyl) phosphine (TPPTS). Preparation of a series of $[\text{Ru}(\text{H})(\eta^6\text{-arene})(\text{TPPTS})_2]\text{Cl}$ complexes, $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{TPPTS})_3]$ and revisited procedures for previously described ruthenium-TPPTS compounds, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 116, no. 1–2, 1997, pp. 117-130.
229. M. Hernandez and P. Kalck, Study of the hydrogenation of α,β -unsaturated carbonyl compounds catalyzed by water-soluble ruthenium-TPPTS complexes, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 116, no. 1–2, 1997, pp. 131-146.
230. E. Fache, C. Santini, F. Senocq and J.M. Basset, Homogeneous catalysis in water Part III. The catalytic hydrogenation of propionaldehyde with $(\text{RuCl} \cdot 2\text{L} \cdot 2) \cdot 2$, $\text{RuHCIL} \cdot 3$, *Journal of Molecular Catalysis*, vol. 72, no. 3, 1992, pp. 337-350.
231. F.H. Mahfud, F. Ghijsen and H.J. Heeres, Hydrogenation of fast pyrolysis oil and model compounds in a two-phase aqueous organic system using homogeneous ruthenium catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 264, no. 1–2, 2007, pp. 227-236.

-
232. A.W. Heinen, G. Papadogianakis, R.A. Sheldon, J.A. Peters and H. van Bekkum, Factors effecting the hydrogenation of fructose with a water soluble Ru–TPPTS complex. A comparison between homogeneous and heterogeneous catalysis, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 142, no. 1, 1999, pp. 17-26.
233. E. Fache, F. Senocq, C. Santini and J.-M. Basset, Homogeneous catalysis in water: a remarkable salt effect in the hydrogenation of propionaldehyde with $\text{RuCl}_2(\text{tppts})_3$ and related complexes [$\text{tppts} = (\text{m-NaSO}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P}$], *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, no. 24, 1990, pp. 1776-1778.
234. F. Fache, S. Lehuède and M. Lemaire, A catalytic stereo- and chemo-selective method for the reduction of substituted aromatics, *Tetrahedron Letters*, vol. 36, no. 6, 1995, pp. 885-888.
235. F. Launay, A. Roucoux and H. Patin, Ruthenium colloids: A new catalyst for alkane oxidation by tBHP in a biphasic water-organic phase system, *Tetrahedron Letters*, vol. 39, no. 11, 1998, pp. 1353-1356.
236. W. Yu, M. Liu, H. Liu, X. Ma and Z. Liu, Preparation, Characterization, and Catalytic Properties of Polymer-Stabilized Ruthenium Colloids, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 208, no. 2, 1998, pp. 439-444.
237. C. Besson, E.E. Finney and R.G. Finke, A Mechanism for Transition-Metal Nanoparticle Self-Assembly, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, no. 22, 2005, pp. 8179-8184.
238. J.A. Widegren and R.G. Finke, A review of the problem of distinguishing true homogeneous catalysis from soluble or other metal-particle heterogeneous catalysis under reducing conditions, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 198, no. 1–2, 2003, pp. 317-341.
239. J.A. Widegren and R.G. Finke, A review of soluble transition-metal nanoclusters as arene hydrogenation catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 191, no. 2, 2003, pp. 187-207.
240. F.H. Mahfud, S. Bussemaker, B.J. Kooi, G.H. Ten Brink and H.J. Heeres, The application of water-soluble ruthenium catalysts for the hydrogenation of the dichloromethane soluble fraction of fast pyrolysis oil and related model compounds in a two phase aqueous–organic system, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 277, no. 1–2, 2007, pp. 127-136.

241. L.D. Gaines and J.L. Gaddy, Process Optimization by Flow Sheet Simulation, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, vol. 15, no. 1, 1976, pp. 206-211.
242. Autoclave-Engineers, Autoclave Engineers Division, January 2012; <http://www.autoclaveengineers.com>.
243. A.J.P. Martin, The development of partition chromatography, *Nobel Lectures*, Chemistry 1942-1962, N. Foundation, ed., Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1964, pp. 359-371.
244. D.A. Skoog, F.J. Holler and S.R. Crouch, *Principles of instrumental analysis*, 6th ed., Thomson Brooks/Cole, Canada, 2007.
245. D.A. Skoog, F.J. Holler and T.A. Nieman, *Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης*, Μετάφραση 5th ed., Εκδόσεις Κωσταράκης, Αθήνα, 2003.
246. Ε. Μπακέας, *Αεριοχρωματογραφία (Gas Chromatography)*, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα, 2008.
247. Perkin-Elmer, *The Evolution of Gas Chromatographic Instrumentation at Perkin Elmer*, PerkinElmer, 2005.
248. Ν.Κ. Κόκκινος, *Υδρογόνωση μίγματος αλδεϋδών καταλυόμενη από συστήματα του ρουθηνίου τροποποιημένα με το μετα νατρίου άλας της τρισουλφονικής τριφαινυλοφωσφίνης σε υδατικό περιβάλλον*, Ερευνητική Εργασία Διπλώματος Ειδίκευσης, Τμήμα Χημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα, 2008.
249. Agilent-Technologies, Company History, January 2012; <http://www.agilent.com/about/companyinfo/history/>.
250. Sigma-Aldrich, Supelco Petrocol™ DH 150 Capillary GC Column, January 2012; http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?N4=24155|SUPELCO&N5=SEARCH_CONCAT_PNO|BRAND_KEY&F=SPEC.
251. R.S. Gohlke, Time-of-Flight Mass Spectrometry and Gas-Liquid Partition Chromatography, *Analytical Chemistry*, vol. 31, no. 4, 1959, pp. 535-541.
252. F.W. McLafferty, Mass Spectrometric Analysis. Molecular Rearrangements, *Analytical Chemistry*, vol. 31, no. 1, 1959, pp. 82-87.

-
253. R. Gohlke and F. McLafferty, Early gas chromatography/mass spectrometry, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, vol. 4, no. 5, 1993, pp. 367-371.
254. C.G. Herbert and R.A.W. Johnstone, *Mass Spectrometry Basics*, CRC Press, 2003.
255. Agilent-Technologies, *The new Agilent 5975B inert MSD*, Agilent-Technologies, Wilmington, 2006.
256. M.S. Klee, *Simplified Backflush Using Agilent 6890 GC Post Run Command*, Agilent-Technologies, 2006.
257. L. Ongkiehong, Doctoral Dissertation, Technical College of Eindhoven, Amsterdam, 1960.
258. L. Ongkiehong, *Gas chromatography, 1960*, R.P.W. Scott, ed., Butterworths, London, 1960, pp. 7-15.
259. R.A. Dewar, The flame ionization detector a theoretical approach, *Journal of Chromatography A*, vol. 6, 1961, pp. 312-323.
260. L.S. Ettre, Relative response of the flame ionization detector, *Journal of Chromatography A*, vol. 8, 1962, pp. 525-530.
261. A. Nosal and J. Skarżewski, Gas chromatographic analysis of 1,4-naphthoquinones, *Chromatographia*, vol. 20, no. 1, 1985, pp. 19-22.
262. V. Svojanovský, M. Krejčí, K. Tesařík and J. Janák, Trace analysis by means of gas chromatography, *Chromatographic Reviews*, vol. 8, 1966, pp. 90-171.
263. D.F. Shriver and M.A. Drezdson, *The manipulation of air-sensitive compounds*, 2nd ed., John Wiley and Sons, New York, 1986, p. 326.
264. E.G. Kuntz and O.M. Vittori, Redox chemistry of Pd²⁺, Pt²⁺, Rh³⁺—TPPTS systems in water: pH influence on the preparation of low valent TPPTS complexes, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 129, no. 2–3, 1998, pp. 159-171.
265. R.L. Burwell Jr, Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units—Appendix II Heterogeneous Catalysis, *Advances in Catalysis*, H.P. D.D. Eley and B.W. Paul, eds., Academic Press, vol. Volume 26, 1977, pp. 351-392.

266. N. Serpone, A. Salinaro, A. Emeline and V. Ryabchuk, Turnovers and photocatalysis: A mathematical description, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 130, no. 2–3, 2000, pp. 83-94.
267. N. Serpone, R. Terzian, D. Lawless, P. Kennepohl and G. Sauvé, On the usage of turnover numbers and quantum yields in heterogeneous photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 73, no. 1, 1993, pp. 11-16.
268. B. Cornils, W.A. Herrmann, I.T. Horváth, W. Leitner, S. Mecking, H. Olivier-Bourbigou and D. Vogt, *Multiphase Homogeneous Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2005.
269. I.T. Horváth and J.M. Millar, NMR under high gas pressure, *Chemical Reviews*, vol. 91, no. 7, 1991, pp. 1339-1351.
270. J. Jenck, FR 2478078, 1980.
271. X. Liu, F. Kong, X. Zheng and Z. Jin, Polyether triaryl phosphine oxides for hydroformylation of oleyl alcohol in micellar catalysis, *Catalysis Communications*, vol. 4, no. 3, 2003, pp. 129-133.
272. N.C. Kokkinos, A. Lazaridou, N. Nikolaou, G. Papadogianakis, N. Psaroudakis, A.K. Chatzigakis and C.E. Papadopoulos, Hydrogenation of a hydroformylated naphtha model (mixture of specific aldehydes) catalysed by Ru/TPPTS complex in aqueous media, *Applied Catalysis A: General*, vol. 363, no. 1–2, 2009, pp. 129-134.
273. R.M. Deshpande, Purwanto, H. Delmas and R.V. Chaudhari, Effect of pH on rate and selectivity behavior in biphasic hydroformylation of 1-octene, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 126, no. 2–3, 1997, pp. 133-140.
274. R.V. Chaudhari and B.M. Bhanage, Kinetics, *Aqueous-phase organometallic catalysis*, 2nd ed., B. Cornils and W.A. Herrmann, eds., Wiley-VCH, Weinheim, 2004, pp. 364–376.
275. R.W. Hankinson and G.H. Thomson, A new correlation for saturated densities of liquids and their mixtures, *AIChE Journal*, vol. 25, no. 4, 1979, pp. 653-663.
276. L.C. Yen and S.S. Woods, A generalized equation for computer calculation of liquid densities, *AIChE Journal*, vol. 12, no. 1, 1966, pp. 95-99.

-
277. AspenTech, *Simulation Basis Guide*, V7.3 ed., Aspen Technology, Burlington, 2011.
278. AspenTech, *Aspen HYSYS Thermodynamics COM Interface*, V7.3 ed., Aspen Technology, Burlington, 2011.
279. H.G. Rackett, Equation of state for saturated liquids, *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 15, no. 4, 1970, pp. 514-517.
280. J. Wang and V.N. Kabadi, Generalized method for prediction of saturated liquid volumes using Van der Waals volumes, *AIChE Journal*, vol. 42, no. 2, 1996, pp. 595-598.
281. C.F. Spencer and R.P. Danner, Improved equation for prediction of saturated liquid density, *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 17, no. 2, 1972, pp. 236-241.
282. L. Oellrich, U. Plocker, J.M. Prausnitz and H. Knapp, Equation of State Methods for Computing Phase Equilibria and Enthalpies, *Chemical Engineering International*, vol. 21, no. 1, 1981, pp. 1-15.
283. C.H. Twu, J.E. Coon and D. Bluck, Equations of state using an extended Twu-Coon mixing rule incorporating UNIFAC for high temperature and high pressure phase equilibrium predictions, *Fluid Phase Equilibria*, vol. 139, no. 1-2, 1997, pp. 1-13.
284. C.H. Twu, V. Tassone, W.D. Sim and S. Watanasiri, Advanced equation of state method for modeling TEG-water for glycol gas dehydration, *Fluid Phase Equilibria*, vol. 228-229, 2005, pp. 213-221.
285. F. Joó, Aqueous Biphasic Hydrogenations, *Accounts of Chemical Research*, vol. 35, no. 9, 2002, pp. 738-745.
286. E. Fache, C. Mercier, N. Pagnier, B. Despeyroux and P. Panster, Selective hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes catalyzed by supported aqueous-phase catalysts and supported homogeneous catalysts, *Journal of Molecular Catalysis*, vol. 79, no. 1-3, 1993, pp. 117-131.