



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΧΗΜΕΙΑΣ»
ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ «ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ»**

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**Εκλεκτική Υδρογόνωση των Ανανεώσιμων Μεθυλεστέρων
του Λινελαίου Καταλυόμενη από Συστήματα του
Λευκοχρύσου Τροποποιημένα με το μετά Νατρίου 'Άλας της
Τρισουλφονικής Τριφαινυλοφωσφίνης σε Υδατικό
Περιβάλλον**

**ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ ΣΤΑΘΗΣ
ΧΗΜΙΚΟΣ**

ΑΘΗΝΑ

ΙΟΥΛΙΟΣ 2014

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Εκλεκτική Υδρογόνωση των Ανανεώσιμων Μεθυλεστέρων του Λινελαίου Καταλυόμενη από Συστήματα του Λευκοχρύσου Τροποποιημένα με το μετά Νατρίου Άλας της Τρισουλφονικής Τριφαινυλοφωσφίνης σε Υδατικό Περιβάλλον

ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ ΣΤΑΘΗΣ

A.M.: 121603

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

Γεώργιος Παπαδογιαννάκης, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Χριστιάνα Μητσοπούλου, Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

Μαρίνος Πιτσικάλης, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

Γεώργιος Παπαδογιαννάκης, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 31/07/2014

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σε αυτήν τη διατριβή μελετούμε την εκλεκτική υδρογόνωση των πολυακόρεστων μεθυλεστέρων του λινελαίου (MELO) προς μονοακόρεστους εστέρες C18:1 με χαμηλή περιεκτικότητα σε *trans*-C18:1 εστέρες, καταλυόμενη από υδατοδιαλυτά καταλυτικά συστήματα του λευκοχρύσου τροποποιημένα με το μετά νατρίου άλας της τρισουλφονικής τριφαινυλοφωσφίνης (trpts) σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα.

Η εκλεκτική υδρογόνωση του MELO καταλυόμενη από Pt/trpts συντελείται με υψηλές καταλυτικές δραστηριότητες υπό ήπιες συνθήκες όπου επιτυγχάνεται μία συχνότητα επανάληψης του καταλυτικού κύκλου (TOF) 3000 h⁻¹ σε θερμοκρασία 60°C, 30 bar πίεση, μοριακό λόγο C=C/Pt=1000 και trpts/Pt=12, μια συγκέντρωση 200 ppm λευκοχρύσου στο νερό όπου το προϊόν που λαμβάνεται εντός 5 λεπτών περιέχει σε ένα πολύ χαμηλό ποσοστό 0,7% τους μη-επιθυμητούς *trans*-C18:1 εστέρες και σε σχετικά υψηλή εκλεκτικότητα 33,6% τους επιθυμητούς *cis*-C18:1 εστέρες. Γεγονός το οποίο οφείλεται πιθανότατα στη χαμηλή ικανότητα ισομερείωσης του παρουσιάζει ο καταλύτης Pt/trpts υπ' αυτές τις συνθήκες στο υδατικό περιβάλλον.

Με αύξηση του μοριακού λόγου trpts/Pt μειώνεται ο σχηματισμός των *trans*-ισομερών ενώ με αύξηση του χρόνου αντίδρασης όπως και της θερμοκρασίας αυξάνεται σημαντικά το ποσοστό σχηματισμού των *trans*-C18:1 εστέρων. Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει το φαινόμενο της επίδρασης της αύξησης του μοριακού λόγου των C=C δεσμών του MELO ως προς το μεταλλικό κέντρο του λευκοχρύσου όπου με μια αύξηση από 1000 προς 4000 μειώνεται αντίστοιχα ο σχηματισμός των μη-επιθυμητών *trans*-C18:1 εστέρων από 6,7% προς 1,5% διατηρώντας μια υψηλή καταλυτική δραστηριότητα (TOF=3730 h⁻¹) στη χαμηλή θερμοκρασία των 80°C.

Το καταλυτικό σύστημα Pt/trpts υπερέχει σε σύγκριση με άλλα μέταλλα όπως το ρόδιο και το παλλάδιο τροποποιημένα με trpts όσον αφορά την εκλεκτικότητα της αντίδρασης. Με καταλύτες Pt/trpts σχηματίζονται σε ένα πολύ χαμηλό ποσοστό οι *trans*-C18:1 εστέρες ενώ με τα άλλα μέταλλα τα *trans*-ισομερή παράγονται σε πολύ υψηλότερο ποσοστό. Πειράματα ανακύκλωσης του Pt/trpts έδειξαν μια μειωμένη δραστηριότητα ήδη στον πρώτο κύκλο ανάκτησης/ανακύκλωσης του καταλύτη.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Υδρογόνωση Ανανεώσιμων Μεθυλεστέρων του Λινελαίου

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Υδρογόνωση, μεθυλεστέρες του λινελαίου, *trans*-ισομερή, υδατοδιαλυτά σύμπλοκα του λευκοχρύσου, υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα.

ABSTRACT

In this thesis we study the selective hydrogenation of polyunsaturated methyl esters of linseed oil (MELO) to their monounsaturated C18:1 esters with a low content of *trans*-C18:1 isomers catalyzed by water soluble platinum catalyst modified with the sodium salt of trisulfonated triphenylphosphine (tppts) in aqueous/organic two phase systems.

In the Pt/tppts catalyzed selective hydrogenation of MELO high catalytic activities have been achieved under mild reaction conditions to afford a turnover frequency (TOF) of 3000 h⁻¹ at a temperature of 60°C, 30 bar pressure, molar ratios of C=C/Pt=1000 and tppts/Pt=12 and a concentration of 200 ppm of platinum in water. The product obtained within five minutes of reaction time contains a very low amount of 0.7% of the undesired *trans*-C18:1 esters and a relatively high content of 33.6% of the desired *cis*-C18:1 compounds which probably could be attributed to the low isomerization activity of the Pt/tppts catalyst under these conditions in the aqueous medium.

With increasing tppts/Pt molar ratios decreases the formation of *trans*-isomers whereas with increasing reaction times and temperatures increases considerably the content of the *trans*-C18:1 esters. The C=C units/Pt molar ratio has a pronounced and highly interesting effect on the selectivity of the catalyst. The content of the undesired *trans*-C18:1 esters decreased from 6.7 to 1.5% with increasing molar ratios of C=C units/Pt from 1000 up to 4000 with a high catalytic activity of TOF= 3730 h⁻¹ at the low temperature of 80°C.

Pt/tppts complexes are superior catalysts compared with their rhodium and palladium counterparts regarding the selectivity on the hydrogenation reaction. Pt/tppts catalysts yield a very low content of *trans*-C18:1 esters whereas with the other metals much higher amounts of the *trans*-isomers were obtained. Recycling experiments of the Pt/tppts catalyst showed that the catalytic activity was lower in one consecutive run.

SUBJECT AREA: Hydrogenation of Renewable Methyl Esters of Linseed Oil

KEYWORDS: Hydrogenation, methyl esters of linseed oil, *trans*-isomers, water soluble platinum complexes, aqueous/organic two phase systems

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	16
1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	17
2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	19
2.1 Βασικές έννοιες της κατάλυσης και ορισμοί	19
2.2 Σύγκριση ομογενούς και ετερογενούς κατάλυσης.....	22
2.3 Δραστικότητα καταλυτικών αντιδράσεων	25
2.4 Ομογενής διφασική κατάλυση.....	26
2.4.1 Ομογενής διφασική κατάλυση με το νερό ως διαλύτη	27
2.4.1.1 Υδατοδιαλυτοί υποκαταστάτες.....	30
2.4.1.2 Κατάλυση σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα.	31
2.4.1.3 Μικύλλια.....	32
2.4.1.4 Σύμπλοκα Pt/trrpts και η δραστικότητά τους	33
2.5 Υδρογόνωση	34
2.5.1 Εισαγωγή.....	34
2.5.2 Χαρακτηριστικές εφαρμογές ετερογενούς υδρογόνωσης.....	36
2.5.3 Χαρακτηριστικές εφαρμογές ομογενούς υδρογόνωσης.	37
2.5.4 Διφασική υδρογόνωση.....	40
2.6 Φυτικά έλαια	41
2.6.1 Εισαγωγή.....	41
2.6.2 Trans- λίπη	42
2.6.3 Εκλεκτική υδρογόνωση φυτικών ελαίων.	44
3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	46
3.1 Αντιδραστήρια	46
3.2 Λινέλαιο	46
3.2.1 Μετεστεροποίηση λινελαίου	46
3.3 Αντιδραστήρας.....	48

3.4	Αέριος Χρωματογραφία	51
3.4.1	Ανάλυση μεθυλεστέρων	54
3.4.2	Επεξήγηση χρωματογραφήματος	58
3.5	Πειραματική διαδικασία της υδρογόνωσης	58
4.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	60
4.1	Επίδραση του χρόνου αντίδρασης.	60
4.2	Επίδραση μοριακού λόγου trpts/Pt	62
4.3	Επίδραση της θερμοκρασίας	65
4.4	Επίδραση της πίεσης	67
4.5	Επίδραση μοριακού λόγου C=C/Pt	69
4.6	Σύγκριση του λευκοχρύσου με άλλα μέταλλα μεταπτώσεως.....	71
4.7	Προσπάθεια ανάκτησης του καταλύτη.....	73
5.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	74
	ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ	76
	ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ	78
	ΑΝΑΦΟΡΕΣ	79

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Πιθανό διάγραμμα ενεργείας, το οποίο δείχνει την επίδραση του καταλύτη σε μία εξώθερμη χημική αντίδραση μεταξύ των X + Y τα οποία παράγουν το Z. Η παρουσία του καταλύτη μας προσφέρει μία εναλλακτική διαδρομή (με πράσινο χρώμα) με μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης (Ea). Το τελικό αποτέλεσμα και η συνολική θερμοδυναμική είναι η ίδια.....	20
Σχήμα 2: Το μετά νατρίου άλας της τρισουλφονικής τριφαίνυλοφωσφίνης.....	30
Σχήμα 3: Επιφανειοδραστική φωσφίνη με δομή βεταΐνης (διόντος).....	32
Σχήμα 4: Δομή κανονικού μικυλλίου.....	33
Σχήμα 5: Εκλεκτική υδρογόνωση του λινελαϊκού προς τον ελαϊκό και στεατικό τριγλυκερινεστέρα.....	35
Σχήμα 6: Μηχανισμός ομογενούς υδρογόνωσης ολεφινών με καταλύτη Wilkinson.....	38
Σχήμα 7: Εναντιοεκλεκτική υδρογόνωση παραγώγων του ακεταμιδιοκινναμωμικού οξέος προς L-dopa.....	39
Σχήμα 8: Μόριο τριγλυκεριδίου.....	41
Σχήμα 9: Η πορεία της αντίδρασης της εκλεκτικής υδρογόνωσης του MELO καταλυόμενη από Pt/ttrps σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα.....	61

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Αντιδραστήρας Mini Reactor	49
Εικόνα 2: Universal Reactor Controller	50
Εικόνα 3: Μεταλλικό δοχείο αντιδραστήρα	50
Εικόνα 4: Glass Liner.....	51
Εικόνα 5: Διάταξη αεριοχρωματογράφου.....	52
Εικόνα 6: Αέριο χρωματογράφημα του MELO 1	56
Εικόνα 7. Ανάλυση προϊόντος μίγματος αντίδρασης με αέριο χρωματογράφο	57
Εικόνα 8. Αέριο χρωματογράφημα του MELO 1	57

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1. Σύγκριση της ομογενούς με την ετερογενή κατάλυση	24
Πίνακας 2: Σύσταση λιπαρών οξέων μερικών φυτικών ελαίων	42
Πίνακας 3. Σύσταση MELO.....	48
Πίνακας 4. Σύσταση MELO 1.....	48
Πίνακας 5. Επίδραση του λόγου P/Pt και χρόνου αντίδρασης στη διφασική εκλεκτική υδρογόνωση MELO, καταλυόμενη από υδατοδιαλυτά συστήματα Pt/trpts ^a	64
Πίνακας 6. Επίδραση της θερμοκρασίας διφασική εκλεκτική υδρογόνωση MELO, καταλυόμενη από υδατοδιαλυτά συστήματα Pt/trpts ^a	66
Πίνακας 7. Επίδραση της πίεσης στη διφασική εκλεκτική υδρογόνωση MELO, καταλυόμενη από υδατοδιαλυτά συστήματα Pt/trpts ^a	68
Πίνακας 8. Επίδραση του λόγου C=C/Pt στη διφασική εκλεκτική υδρογόνωση MELO, καταλυόμενη από υδατοδιαλυτά συστήματα Pt/trpts ^a	70
Πίνακας 9. Σύγκριση υδατοδιαλυτών καταλυτών λευκοχρύσου με άλλα μέταλλα μετάπτωσης τροποποιημένων με trpts ^a στη διφασική εκλεκτική υδρογόνωση του MELO.	72
Πίνακας 10. Πίνακας ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ελληνικών και ξενόγλωσσων όρων.....	76
Πίνακας 11. Πίνακας αντιστοίχισης συντημήσεων, αρκτικόλεξων και ακρωνυμίων με τους αντίστοιχους όρους.....	78

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

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

Για τη διεκπεραίωση της παρούσας ερευνητικής εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα, αναπληρωτή καθηγητή του Τμήματος Χημείας της Σχολής Θετικών Επιστημών του Εθνικού Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, κ. Γεώργιο Παπαδογιαννάκη για τη βοήθειά του όπως επίσης και για τις πολύτιμες συμβουλές και παρατηρήσεις του, καθώς επίσης και για τις μεταπτυχιακές φοιτήτριες Κωνσταντίνα Στεργίου, Αικατερίνη Κυριάκου, Νίκη Καΐκα και Δήμητρα Σταυρουλάκη για τη συνεργασία μας κατά τη διάρκεια των κοινών ακαδημαϊκών και εργαστηριακών μας υποχρεώσεων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η κατάλυση είναι ιδιαίτερος χρήσιμη για τη σύγχρονη χημική βιομηχανία. Μέσω αυτής είναι δυνατόν να αναπτύξουμε διεργασίες που είτε θα μας δώσουν καινούρια προϊόντα είτε να αυξήσουμε την αποδοτικότητα υπαρχουσών αντιδράσεων. Για αυτό λοιπόν εφαρμογές των καταλυτικών συστημάτων συναντάμε στην παραγωγή φαρμάκων, υγρών καυσίμων ανώτερης ποιότητας, στα πολυμερή, στα τρόφιμα και σε πολλούς ακόμα τομείς. Παράλληλα, η κατάλυση παίζει σπουδαίο ρόλο στην προσπάθεια του ανθρώπου να αναπτύξει διεργασίες φιλικότερες προς το περιβάλλον.

Μία από τις πλέον διαδομένες αντιδράσεις που λαμβάνει χώρα με την παρουσία καταλυτών είναι αυτή της υδρογόνωσης. Τομείς όπως αυτός των τροφίμων αλλά και των υγρών καυσίμων βασίζονται σε μεγάλο βαθμό στην καταλυτική υδρογόνωση. Στα τρόφιμα δε η βιομηχανική διαδικασία υδρογόνωσης φυτικών ελαίων καταλυόμενη από νικέλιο οδηγεί στη δημιουργία trans-λιπαρών οξέων τα οποία πολλές μελέτες δείχνουν ότι είναι επιβλαβή για την ανθρώπινη υγεία. Γι' αυτό σε ορισμένες χώρες τα trans-λίπη έχουν απαγορευτεί ενώ σε άλλες είναι απαραίτητη η αναγραφή του ποσοστού τους πάνω στη συσκευασία του προϊόντος. Θα ήταν πολύ σημαντικό αν μπορούσε να αναπτυχθεί μία διαδικασία υδρογόνωσης φυτικών ελαίων που να δρα εκλεκτικά προς χαμηλές συγκεντρώσεις trans-ισομερών ενώ παράλληλα να είναι οικονομική και περιβαλλοντικά φιλική. Προσπάθειες που έχουν γίνει έως τώρα δείχνουν ότι η λύση ίσως βρίσκεται στα ομογενή καταλυτικά συστήματα και ειδικά στα υδατικά/οργανικά διφασικά καταλυτικά συστήματα.

Σκοπός λοιπόν της παρούσας εργασίας είναι να αναπτύξουμε μία πορεία για την εκλεκτική υδρογόνωση φυτικών ελαίων επικεντρωμένη στο χαμηλό ποσοστό ή στην απουσία trans-λιπών σε υδατικό περιβάλλον που έχει ιδιαίτερο περιβαλλοντικό ενδιαφέρον. Ταυτόχρονα θα προσπαθήσουμε να συνδυάσουμε το μεγάλο πλεονέκτημα της ομογενούς κατάλυσης, την υψηλή εκλεκτικότητα, με την ανάκτηση του καταλύτη που πραγματοποιείται με έναν

απλό διαχωρισμό της υδατικής φάσης που περιέχει τον καταλύτη, από την οργανική φάση που περιέχει το υδρογονωμένο προϊόν.

Για αυτήν την εκλεκτική διφασική υδρογόνωση θα χρησιμοποιηθούν ως μοντέλα του υποστρώματος μεθυλεστέρες του λινελαίου και καταλυτικά υδατοδιαλυτά συστήματα του λευκοχρύσου τροποποιημένα με το μετά νατρίου άλας της τρισουλφονικής τριφαίνυλοφωσφίνης. Θα μελετηθούν οι παράμετροι της αντίδρασης και η σύσταση του τελικού μας προϊόντος. Αυτό θα μας βοηθήσει να εξαγάγουμε χρήσιμα συμπεράσματα για την κατεύθυνση που θα μπορούσε να ακολουθήσει η έρευνα πάνω στον τομέα της εκλεκτικής υδρογόνωσης φυτικών ελαίων με σχηματισμό σε πολύ μικρή ποσότητα ή ακόμα καλύτερα σε μηδενική ποσότητα σε trans-λίπη.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

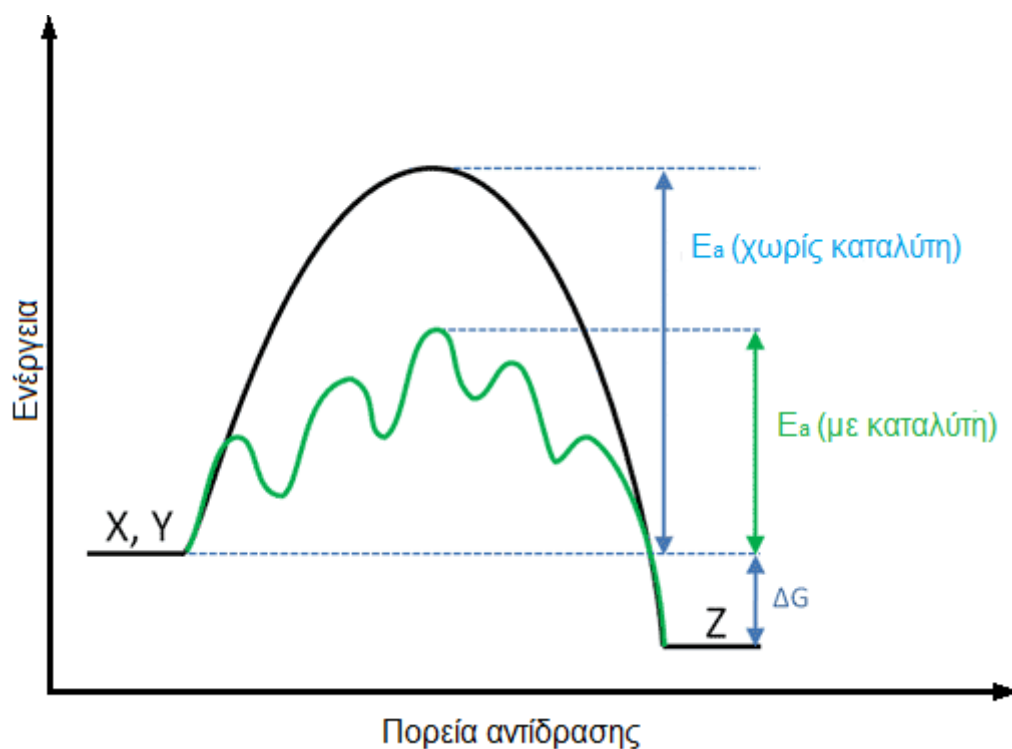
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Βασικές έννοιες της κατάλυσης και ορισμοί

Ένας από τους πυλώνες της έντονα βιομηχανοποιημένης εποχής μας, είναι η χρήση χημικών αντιδράσεων. Βασικό ζητούμενο αυτών είναι η δημιουργία συγκεκριμένων νέων προϊόντων από ήδη υπάρχουσες πρώτες ύλες. Επειδή όμως πλέον οι παράγοντες «κόστος» και «κέρδος» δεν μπορούν να αγνοηθούν, σημαντικό ρόλο παίζει και η αποδοτικότητα των αντιδράσεων αυτών. Τόσο η δημιουργία συγκεκριμένων νέων προϊόντων (εκλεκτικότητα) όσο και η παράμετρος της αποδοτικότητας εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη χρήση καταλυτών.

Έτσι λοιπόν, από την «καταλυτική δύναμη» του J.J Berzelius, το 1836 και τον ορθό ορισμό του φαινομένου όπως αυτός διατυπώθηκε το 1895 από τον W. Ostwald (βραβείο Nobel Χημείας, 1909), ο οποίος χαρακτήρισε τον καταλύτη ως μία ουσία η οποία αλλάζει την ταχύτητα μιας χημικής αντίδρασης, ο τομέας της κατάλυσης έχει γνωρίσει ραγδαία εξέλιξη.

Σήμερα, γνωρίζουμε ότι αυτό που καταφέρνουμε μέσω ενός καταλύτη διεργασίας, είναι να επιταχύνουμε την αντίδραση προκειμένου να φτάσουμε στο συγκεκριμένο προϊόν. Με άλλα λόγια μας παρέχεται ένας εναλλακτικός μηχανισμός, με διαφορετική μεταβατική κατάσταση και χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης. Με αυτό τον τρόπο αυξάνεται ο αριθμός των μοριακών συγκρούσεων που έχουν την ενέργεια που απαιτείται για να φτάσουν την κατάσταση μετάβασης. Έτσι είναι δυνατές αντιδράσεις που υπό διαφορετικές συνθήκες μπορεί να λάμβαναν χώρα σε μεγαλύτερο χρονικό διάστημα η ακόμα και να ήταν αδύνατες λόγω της κινητικής τους. Τα παραπάνω συνοψίζονται στο Σχήμα 1. που ακολουθεί.



Σχήμα 1: Πιθανό διάγραμμα ενεργείας, το οποίο δείχνει την επίδραση του καταλύτη σε μία εξώθερμη χημική αντίδραση μεταξύ των $X + Y$ τα οποία παράγουν το Z . Η παρουσία του καταλύτη μας προσφέρει μία εναλλακτική διαδρομή (με πράσινο χρώμα) με μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης (E_a). Το τελικό αποτέλεσμα και η συνολική θερμοδυναμική είναι η ίδια.

Οι απαιτήσεις της χημικής βιομηχανίας καθιστούν την κατάλυση ως κυρίαρχη διαδικασία με σκοπό την παραγωγή μιας ευρείας γκάμας υλικών και πρώτων υλών. Έτσι τη συναντάμε στην παραγωγή τροφίμων, πολυμερών, ενδυμάτων, φαρμάκων και αρκετών ακόμα προϊόντων ευρείας και μη κατανάλωσης. Αξίζει δε να σημειωθεί ότι σε ό,τι αφορά τα υγρά καύσιμα, η κατάλυση καλύπτει σχεδόν το 100% του φάσματος των σχετικών διεργασιών. Παράλληλα, μπορεί να θεωρηθεί βασικό εργαλείο της «Πράσινης Χημείας» (Green Chemistry) δηλαδή της χρήσης ενός συνόλου αρχών με την εφαρμογή των οποίων προλαμβάνεται η δημιουργία επικίνδυνων ουσιών στις διεργασίες σχεδιασμού, παραγωγής και εφαρμογής των χημικών προϊόντων. Αυτό συμβαίνει γιατί η κατάλυση συνδυάζει έναν αριθμό πλεονεκτημάτων, όπως η φιλικότητα προς το περιβάλλον, η εξοικονόμηση ενέργειας, ο σχηματισμός λιγοτέρων παραπροϊόντων, αποφυγή τοξικών αντιδραστηρίων κα. Όλα αυτά έχουν ως αποτέλεσμα το πεδίο έρευνας της εφαρμοσμένης κατάλυσης να είναι πλέον τεράστιο. [1]

Η κατάλυση ως μέσω παραγωγής και μετατροπής δεν είναι κάτι καινούριο για τον άνθρωπο. Εδώ και χιλιάδες χρόνια, από την παραγωγή μπύρας από τους Αρχαίους Αιγυπτίους, είχαμε εφαρμογή καταλυτικών διεργασιών. Στην εποχή που ζούμε, είναι πλέον ελάχιστες οι μη καταλυόμενες χημικές διαδικασίες. Το 2010, η ζήτηση καταλυτών παγκοσμίως, εκτιμάται ότι ήταν περίπου 29,5 δισεκατομμύρια αμερικάνικα δολάρια.

Μερικά από τα προτερήματα από των καταλυομένων βιομηχανικών διεργασιών συνοψίζονται παρακάτω.

- Εξοικονόμηση ενέργειας άρα οικονομικό και περιβαλλοντικό όφελος.
- Εναλλακτικές πορείες με οικονομικότερες πρώτες ύλες, άρα περαιτέρω μείωση του κόστους.
- Σχηματισμός λιγότερων παραπροϊόντων ενώ παράλληλα χρειάζονται λιγότερα στάδια για να γίνει μία αντίδραση
- Αποφεύγουν τη χρήση τοξικών αντιδραστηρίων και διαλυτικών μέσων.
- Ευκολότερη ρύθμιση των ιδιοτήτων των προϊόντων
- Μείωση της παραγωγής ανοργάνων αλάτων
- Βοηθούν στην ανάπτυξη διεργασιών φιλικών προς το περιβάλλον που είναι σύμφωνα με τις αρχές της Πράσινης Χημείας.

Προκειμένου να διευκολυνθεί η ερευνητική διαδικασία, το πεδίο της κατάλυσης, συμπεριλαμβανομένης της ενζυματικής, χωρίζεται σε δύο μεγάλες κατηγορίες. Την ομογενή και την ετερογενή. Κάθε μία από αυτές τις κατηγορίες διαθέτει τα δικά της πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα, ενώ εφαρμόζονται κατά περίπτωση. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, η μέχρι τώρα εξέλιξη των προαναφερθέντων τομέων να είναι σχεδόν ανεξάρτητη.

Στην ομογενή κατάλυση, το υπόστρωμα, ο καταλύτης και ο διαλύτης (εάν υπάρχει) βρίσκονται σε μία φάση, χωρίς να υπάρχει κάποιος διαχωρισμός φάσεων. Αντίθετα στην ετερογενή κατάλυση οι καταλύτες βρίσκονται σε διαφορετική φάση από τα αντιδρώντα. Οι περισσότεροι ετερογενείς καταλύτες είναι στερεά που δρουν σε υποστρώματα σε υγρό ή αέριο μείγμα αντίδρασης. Τέλος η ενζυματική κατάλυση, όπως λέει και το όνομά της,

χρησιμοποιεί τα ένζυμα ως καταλύτες και πολλές φορές θεωρείται ξεχωριστός κλάδος. Τα ένζυμα μπορούμε να τα συναντήσουμε είτε στην ίδια φάση με το διαλύτη και το υπόστρωμα ή σε διαφορετικές, όπως π.χ. ως ακινητοποιημένοι καταλύτες. Οι περισσότερες ενζυματικές καταλυτικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται σε υδατικό περιβάλλον. [1]

Αν και ο διαχωρισμός κρίνεται απαραίτητος για λόγους ευκολίας για την εξέλιξη του χώρου, παρόλα αυτά, η σύγχρονη θεώρηση περί κατάλυσης, πρεσβεύει την ενοποίηση των κλάδων, προκειμένου να κατανοηθεί σε βάθος το φαινόμενο εν γένει αλλά και για να γίνει δυνατός ο συνδυασμός των πλεονεκτημάτων των επί μέρους τομέων.

2.2 Σύγκριση ομογενούς και ετερογενούς κατάλυσης

Το βασικότερο πλεονέκτημα των ομογενών καταλυτικών συστημάτων είναι η υψηλότερη δραστικότητα και εκλεκτικότητα τους σε σύγκριση με τα αντίστοιχα ετερογενή (στην ίδια περιεκτικότητα μετάλλου). Ο λόγος που συμβαίνει αυτό είναι η ευχέρεια που έχουμε στην ομογενή κατάλυση, να διαμορφώνουμε και να τροποποιούμε τη σφαίρα σύνταξης του καταλύτη καθώς και η υψηλή προσιότητα όλων των ενεργών κέντρων αυξάνοντας τον αριθμό αυτών που μπορούν να λάβουν μέρος στην αντίδραση. Αντίθετα στους ετερογενείς καταλύτες, προσιτά είναι μόνο τα άτομα τα οποία βρίσκονται στην επιφάνεια του μετάλλου. Παράλληλα ο έλεγχος που μπορεί να ασκηθεί στη δομή και τη σύνθεση των ετερογενών καταλυτικών κέντρων είναι αρκετά περιορισμένος.

Στα πλεονεκτήματα της ομογενούς κατάλυσης συμπεριλαμβάνονται και οι σχετικά ήπιες συνθήκες αντιδράσεις (χαμηλές πιέσεις και θερμοκρασίες) σε σύγκριση με τις δραστικές ή εξαιρετικά δραστικές συνθήκες των ετερογενών διεργασιών. Επιπλέον τα ομογενή συστήματα παρουσιάζουν αυξημένη αντίσταση στα κοινά δηλητήρια των καταλυτών όπως το S. Τέλος αν και η ομογενής κατάλυση είναι σχετικά νεότερη, έχει αναπτυχθεί σχετικά ταχύτερα, λόγω του ότι η μελέτη της είναι ευκολότερη με χρήση NMR, IR κλπ. Αντίθετα η μελέτη του μηχανισμού ετερογενών καταλυτικών συστημάτων είναι πάρα πολύ δύσκολη, πολλές φορές σχεδόν αδύνατη.

Ωστόσο, το μεγαλύτερο πλεονέκτημα της ετερογενούς κατάλυσης είναι η ευκολία με την οποία είναι δυνατός ο διαχωρισμός και η ποσοτική ανάκτηση του καταλύτη από τα προϊόντα της αντίδρασης, σε ενεργό μορφή. Κάτι που στην ομογενή κατάλυση είναι εξαιρετικά δύσκολο, καθιστώντας την σε πολλές περιπτώσεις λιγότερο ελκυστική για τη χημική βιομηχανία καθώς η ποσοτική ανάκτηση και ανακύκλωση του καταλύτη ενέχει υψηλότερο κόστος σε σχέση με τις αντίστοιχες ετερογενείς καταλυτικές διεργασίες.

Προκειμένου να ξεπεραστούν τα προαναφερθέντα προβλήματα, γίνεται μεγάλη προσπάθεια για την ετερογενοποίηση της ομογενούς κατάλυσης. Με αυτό τον τρόπο θα είναι δυνατό να συνδυάσουμε το πλεονέκτημα της ρύθμισης της εκλεκτικότητας και της δραστηριότητας με την ανάκτηση του καταλύτη σε ενεργή μορφή. Η ανάκτηση είναι εξαιρετικά σημαντική για την επιλογή του καταλύτη για βιομηχανική εφαρμογή.

Τα κυριότερα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της ομογενούς και της ετερογενούς κατάλυσης συνοψίζονται στον πίνακα 1 που ακολουθεί στην επόμενη σελίδα. [1]

Πίνακας 1. Σύγκριση της ομογενούς με την ετερογενή κατάλυση

Κριτήρια	ΚΑΤΑΛΥΣΗ	
	Ομογενής	Ετερογενής
Δραστικότητα	Υψηλή (Όλα τα άτομα μετάλλων προσιτά)	Μεταβλητή (Μόνο άτομα επιφάνειας)
Εκλεκτικότητα	Υψηλή	Μεταβλητή (Συχνά με προβλήματα)
Συνθήκες αντίδρασης	Ήπιες (50-200°C)	Δραστικές (συχνά > 250 °C)
Προβλήματα διάχυσης	Κανένα	Κάποιες φορές υπάρχουν/ μπορεί να είναι καθοριστικά
Τροποποίηση στερεοχημικών/ ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων καταλύτη	Εύκολη	Πολύ δύσκολη, σχεδόν αδύνατη
Ασύμμετρη σύνθεση	Σχετικά εύκολη	Δύσκολη
Αντίσταση σε δηλητήρια	Μεγάλη	Μικρή
Μελέτη μηχανισμού	Δυνατή (NMR, IR, κ.τ.λ.)	Σχεδόν αδύνατη (εκτός προτύπων συστημάτων)
Χρόνος ζωής καταλύτη	Μεταβλητός	Μακρύς
Αναπαραγωγιμότητα	Εύκολη	Συχνά δύσκολη
Ανάκτηση καταλύτη	Πολύπλοκη	Εύκολη

2.3 Δραστικότητα καταλυτικών αντιδράσεων

Όπως ήδη έχει αναφερθεί, η δραστικότητα των χημικών αντιδράσεων αποτελεί μια σπουδαία παράμετρο στη σύγχρονη χημική βιομηχανία, μαζί με άλλους φυσικά παράγοντες όπως πχ η εκλεκτικότητα της αντίδρασης. Ένας από τους τρόπους περιγραφής της δραστικότητας ενός καταλυτικού συστήματος είναι η έννοια της συχνότητας επανάληψης του καταλυτικού, γνωστή και ως TOF (Turnover Frequency). Η TOF μας δηλώνει πόσες φορές πραγματοποιείται η συνολική αντίδραση σε ένα ενεργό κέντρο του καταλύτη στη μονάδα του χρόνου, υπό καθορισμένες συνθήκες (πίεσης, θερμοκρασίας, συγκέντρωσης, αναλογίας αντιδρώντων, κ.λ.π).

Έτσι

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

Αν από τον παρονομαστή παραλείψουμε τον όρο της μονάδας του χρόνου έχουμε άλλη μία χρήσιμη έννοια, την TON (Turnover Number) που δηλώνει τον αριθμό της επανάληψης του καταλυτικού κύκλου. Μέσω της TON προσδιορίζεται η παραγωγικότητα ενός καταλυτικού συστήματος και άρα και το κόστος του καταλύτη. Στο πάντως S.I η μονάδα μέτρησης της καταλυτικής δραστικότητας είναι το katal (1kat = 1mol/s). Χρησιμοποιείται όμως περισσότερο στην ενζυμική κατάλυση και πρόκειται για μία ιδιότητα του καταλύτη παρά ένα μέτρο για τον ρυθμό της αντίδρασης.

Για να χαρακτηριστεί ένα καταλύτης ως δραστικός για βιομηχανική χρήση, πρέπει να έχει μία μέση δραστικότητα $TOF_{\text{average}} > 2.000 \text{ h}^{-1}$ σε ό,τι αφορά τα χημικά προϊόντα μεγάλης κλίμακας (bulk chemicals). Η μέση δραστικότητα της TOF_{average} , είναι η TOF που παρατηρείται σε μετατροπή του υποστρώματος της αντίδρασης >95%. Σε ενώσεις και προϊόντα που προορίζονται για την φαρμακοβιομηχανία το νούμερο αυτό μπορεί να είναι μικρότερο. Σε ό,τι αφορά την TON ζητάμε να κυμαίνεται μεταξύ 20.000 και 50.000.

2.4 Ομογενής διφασική κατάλυση

Η διφασική ομογενής κατάλυση είναι ένας τρόπος ετερογενοποίησης της ομογενούς κατάλυσης. Απώτερος σκοπός αυτής είναι ο διαχωρισμός των προϊόντων της αντίδρασης από τον καταλύτη έτσι ώστε ο τελευταίος να μπορεί να ανακτηθεί με έναν απλό διαχωρισμό των δύο φάσεων και να επαναχρησιμοποιηθεί. Όπως έχει ήδη αναφερθεί η ανάκτηση του καταλύτη είναι απαραίτητη προκειμένου αυτός να μπορεί να επιλεγεί για βιομηχανική εφαρμογή. Αν μάλιστα λάβουμε υπόψη μας ότι πολλοί από τους καταλύτες που χρησιμοποιούνται στην ομογενή κατάλυση είναι μέταλλα μεταπτώσεως των οποίων το κόστος είναι αρκετά υψηλό, καταλαβαίνουμε πόσο σημαντικό είναι να μπορούν να χρησιμοποιηθούν ξανά και ξανά. Οι μέχρι τώρα μέθοδοι απέχουν αρκετά από αυτό το στάδιο.

Οι λόγοι είναι αρκετοί. Έτσι πολλοί από τους καταλύτες, όπου το προϊόν διαχωρίζεται με απόσταξη διασπώνται κατά τη διάρκειά του διαχωρισμού του προϊόντος. Αυτό συμβαίνει επειδή στην απόσταξη οι θερμοκρασίες που απαιτούνται είναι υψηλές και οι περισσότεροι ομογενείς καταλύτες αποσυντίθενται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Ο διαχωρισμός μέσω χρωματογραφίας στήλης ή εκχύλισης του αυτούσιου καταλυτικού συστήματος οδηγεί επίσης σε απώλεια του. Όταν αποστάξουμε το πτητικό προϊόν κατευθείαν από τον αντιδραστήρα με διοχέτευση αερίου κατ' αντιρροή παρουσιάζονται πάλι προβλήματα σταθερότητας των καταλυτών. Κάποιες άλλες μέθοδοι, όπως οι απομάκρυνση των προϊόντων με τη χρήση νερού έχουν περιορισμένο φάσμα εφαρμογών.

Η αναζήτηση λύσεων σε αυτό το πρόβλημα είναι συνεχής και θα μπορούσαμε να χωρίσουμε τις διεργασίες σε δύο μεγάλες κατηγορίες. Στην πρώτη ο καταλύτης δεσμεύεται σε κάποιον οργανικό ή ανόργανο φορέα και ο διαχωρισμός γίνεται με διήθηση. Αυτή η μέθοδος αναφέρεται συνήθως ως ετερογενοποίηση της ομογενούς κατάλυσης. Η άλλη κατηγορία περιλαμβάνει το σχεδιασμό του καταλύτη ώστε να διαλυτοποιείται σε ένα μέσο μαζί με το υπόστρωμα και αργότερα υπό κατάλληλες συνθήκες αυτός να καθίσταται αδιάλυτος στη δεύτερη φάση που σχηματίζεται με την παραγωγή του

προϊόντος. Λόγω της ύπαρξης δύο φάσεων σε αυτές τις αντιδράσεις ονομάζονται διφασικά συστήματα. [2]

Σε ό,τι αφορά την πρώτη κατηγορία αντιδράσεων, μέχρι τώρα δεν έχει προκύψει κάποια εμπορικώς βιώσιμη μέθοδος για μία πληθώρα αιτιών όπως η αποικοδόμηση του πολυμερούς στο οποίο συγκρατείται ο καταλύτης, η έκπλυση του μετάλλου από την επιφάνεια πρόσδεσης, η μικρή καταλυτική παραγωγικότητα καθώς και οι χαμηλές δραστηριότητες και εκλεκτικότητες. [3]

Στη δεύτερη κατηγορία, η διασημότερη ίσως διεργασία είναι η Shell Higher Olefin Process (SHOP). Με αυτήν παράγονται ετησίως πάνω από ένα εκατομμύριο τόνοι γραμμικών α-ολεφινών. Κατά το στάδιο του ολιγομερισμού, το Ni το οποίο είναι και ο καταλύτης, διαλύεται σε έναν πολικό διαλύτη όπως η 1-4 βουτανοδιόλη. Οι ανώτερες ολεφίνες οι οποίες αποτελούν και τα προϊόντα της διεργασίας είναι αδιάλυτες στον συγκεκριμένο διαλύτη και έτσι η ανάκτηση του καταλύτη γίνεται με έναν απλό διαχωρισμό των φάσεων. [4]

Αξιόλογες προσπάθειες για την εύκολη ανάκτηση του καταλύτη έχουν γίνει με τη χρήση διφασικών φθοριωμένων συστημάτων (FBS) στα οποία ο φθοριωμένος διαλύτης και το καταλυτικό σύστημα με υποκαταστάτες που περιέχουν φθορομάδες ενώ αναμειγνύονται στη θερμοκρασία της αντίδρασης με το υπόστρωμα, διαχωρίζονται σε θερμοκρασία δωματίου από το υπόστρωμα/προϊόν[2] καθώς και με χρήση ιοντικών υγρών. Άλατα τα οποία είναι υγρά σε θερμοκρασία δωματίου και μπορούν να διαλύσουν ιοντικούς καταλύτες και σχηματίζουν διαφορετική φάση με το προϊόν. [5,6]

Τέλος, ο διαχωρισμός καταλύτη-προϊόντων με τη χρήση μεμβρανών δείχνει να έχει κάποια αξιόλογα αποτελέσματα, παρόλα αυτά χρίζει περισσότερης έρευνας. [7]

2.4.1 Ομογενής διφασική κατάλυση με το νερό ως διαλύτη

Μέχρι το έτος 1974 πολλοί πίστευαν ότι καταλυτικές αντιδράσεις σε υδατικό διαλύτη δεν είναι δυνατόν να πραγματοποιηθούν. Ο λόγος πιθανότατα έχει να κάνει με το γεγονός ότι οι οργανομεταλλικές ενώσεις που συχνά χρησιμοποιούνται ως καταλυτικά συστήματα, αντιδρούν τόσο με το νερό όσο και με την υγρασία του ατμοσφαιρικού αέρα με αποτέλεσμα να

αποσυντίθενται. Παρόλα αυτά, ο περιβαλλοντικός χαρακτήρας του νερού, δεν το αφήνει να περάσει απαρατήρητο. Την ίδια στιγμή χάρη στην υψηλή πολικότητά του, παραμένει αδιάλυτο στην πλειονότητα των οργανικών ενώσεων με αποτέλεσμα ο καταλύτης να ανακτάται εύκολα ενώ τα προϊόντα μένουν στην οργανική φάση.

Συγκεντρωτικά τα υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα και το νερό σε διαλύτης, παρουσιάζουν τα ακόλουθα πλεονεκτήματα.

- 1) Το νερό είναι πολικό και εύκολα ανακτήσιμο από άπολους διαλύτες και προϊόντα. Η υψηλή πολικότητά του μπορεί να αυξάνει την καταλυτική δραστηριότητα του συστήματος. [8]
- 2) Ελαχιστοποιείται η ανάγκη για τη χρήση οργανικών διαλυτών, ενώ το νερό είναι μη αναφλέξιμο, μη τοξικό, φιλικό προς το περιβάλλον και σε μεγάλη αφθονία, ενώ δε χρειάζεται ιδιαίτερη επεξεργασία για τη χρήση του. [3,8]
- 3) Άοσμο και άχρωμο, ώστε όποια ρύπανση να ανιχνεύεται ευκολότερα (εφόσον δεν προέρχεται από το ίδιο θα προέρχεται από κάποια άλλη ουσία). [8]
- 4) Σχηματισμός εξαγωνικής δισδιάστατης δομής της επιφάνειας και τετραεδρικού τρισδιάστατου μοριακού πλέγματος, τα οποία επηρεάζουν την αμοιβαία διαλυτότητα ενώσεων: οι χαστροπικές ενώσεις αυξάνουν την εντροπία μέσω σχάσης δεσμών υδρογόνου. [8]
- 5) Η παράμετρος Hildebrand του νερού είναι πολύ υψηλή (μονάδα διαλυτότητας μη ηλεκτρολυτών σε οργανικούς διαλύτες).[8]
- 6) Πυκνότητα 1 g/cm^3 , η οποία το διαφοροποιεί από τις περισσότερες οργανικές ενώσεις (σε αυτή την ιδιότητα στηρίζεται η ανάκτηση του προϊόντος/υποστρώματος και του καταλύτη μέσω διαχωρισμού των δύο φάσεων).[8]
- 7) Υψηλή διηλεκτρική σταθερά.[8]
- 8) Υψηλή θερμική αγωγιμότητα, υψηλή ειδική θερμοχωρητικότητα και υψηλή ενθαλπία εξάτμισης.[8]

- 9) Χαμηλός δείκτης διάθλασης.[8]
- 10) Υψηλή διαλυτότητα αερίων σε αυτό, ειδικά του CO₂. [8]
- 11) Σχηματισμός ένυδρων αλάτων και επιδιαλυτωμένων σωματιδίων. [8]
- 12) Διαχέεται εύκολα και έχει μεγάλη τάση σχηματισμού μικυλλίων, ώστε να γίνεται σταθεροποίηση ενώσεων και μέσω προσθέτων.[8]
- 13) Αμφοτερική συμπεριφορά κατά Bronsted.[8]
- 14) Μπορεί να επηρεάσει ευεργετικά την καταλυτική δραστικότητα και εκλεκτικότητα.[8]
- 15) Πολλά στάδια στις κλασικές διεργασίες καθίστανται περιττά και η χημική μηχανική της εγκατάστασης απλοποιείται, έχοντας ως αποτέλεσμα την σημαντική εξοικονόμηση ενέργειας και πρώτων υλών όπως και χαμηλότερο κόστος επένδυσης. [3]
- 16) Με χαμηλότερες εκπομπές των βιομηχανικών μονάδων παραγωγής.[3]

Από του πρωτοπόρους στην προσπάθεια ετερογενοποίησης ενός ομογενούς καταλυτικού συστήματος παρουσία νερού, ήταν E. Kuntz, για λογαριασμό της εταιρείας Rhône-Poulenc, το 1974. Ασχολήθηκε με την αντίδραση υδροφορμυλίωσης προπυλενίου σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα παρουσία υδατοδιαλυτών συμπλόκων του ροδίου τροποποιημένα με το μετά νατρίου άλας της τρισουλφουρωμένης τριφαίνυλοφωσφίνης (TPPTS). Το καταλυτικό σύστημα που χρησιμοποίησε RhH(CO)(TPPTS)₃ παρασκευάστηκε τότε για πρώτη φορά επίσης από τον E. Kuntz.

Μεταγενέστερα, ο B. Cornils και οι συνεργάτες τους, εργαζόμενοι για την Ruhrchemie AG (σήμερα Hoechst AG Werk Ruhrchemie) μετά από την περαιτέρω βελτίωση της σύνθεσης και αύξηση της καθαρότητας του TPPTS, ανέπτυξαν μια βιομηχανική διεργασία υδροφορμυλίωσης του προπυλενίου. Η εν λόγω διεργασία ονομάστηκε RCH/RP από τα αρχικά των δύο εταιριών Ruhrchemie και Rhône-Poulenc. Η αντίδραση λάμβανε χώρα σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα με χρήση υδατοδιαλυτών καταλυτικών συμπλόκων στοιχείων μετάπτωσης και αποτελεί κομβικό σημείο στο πεδίο της οργανομεταλλικής κατάλυσης σε υδατικό περιβάλλον. Η επιτυχία της δε

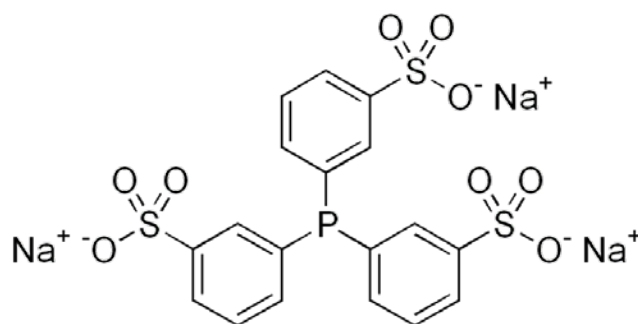
λειτούργησε ο εφαλτήριο για την εφαρμογή του συγκεκριμένου μοντέλου σε ένα ευρύ φάσμα καταλυτικών αντιδράσεων.[3]

2.4.1.1 Υδατοδιαλυτοί υποκαταστάτες

Σε πολλές περιπτώσεις για να διαλυτοποιήσουμε το καταλυτικό μας σύστημα στην υδατική φάση, είναι απαραίτητη η τροποποίησή του με κατάλληλους υποκαταστάτες. Οι υποκαταστάτες αυτοί φέρουν τις κατάλληλες φορτισμένες ή πολικές ομάδες έτσι ώστε να διευκολύνουν τη διαλυτοποίησή του μεταλλικού μας κέντρου στο νερό και άρα ενισχύουν και τη διαλυτότητα των καταλυτών μας.

Οι υποκαταστάτες μπορούν να χωριστούν σε σουλφουρωμένες φωσφίνες, καρβοξυλιωμένες φωσφίνες, φωσφίνες με αιθερικές και υδροξυλικές ομάδες, φωσφίνες με άμινο, αμμώνιο, φωσφορικές και φωσφονικές ομάδες ή με κατιόν φωσφονίου, καθώς και μια ποικιλία άλλων συστημάτων όπως σουλφουρωμένες αμίνες, φθαλοκυανίνες, πορφυρίνες κ.λ.π. [3]

Ειδικότερα, οι σουλφουρωμένες φωσφίνες παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον εξαιτίας της καλής αναλογίας κόστους/διαλυτότητας που παρουσιάζουν. Ένας από τους πλέον διαδεδομένους υποκαταστάτες αυτού του τύπου, είναι το trpts (Σχήμα 2), που είναι το μετά νατρίου άλας της τρισουλφονικής τριφαίνυλοφωσφίνης.



Σχήμα 2: Το μετά νατρίου άλας της τρισουλφονικής τριφαίνυλοφωσφίνης

Η διαλυτότητά του είναι 1100 g/L στους 20 °C και βρίσκεται περίπου στη μέση αν κατατάσσαμε τις υδατοδιαλυτές φωσφίνες βάσει αυτής της ιδιότητάς τους. Το trpts όμως συνδυάζει και τα πλεονεκτήματα του σχετικά χαμηλού κόστους και αρκετά μεγάλης σταθερότητας στην επαφή του με το οξυγόνο και στη θερμοκρασία, κάτι που το καθιστά ιδανικό. [3] Τα σύμπλοκα με trpts είναι

επίσης πολύ διαλυτά στο νερό και σε αυτό βασίζεται η βιομηχανική εφαρμογή του.

2.4.1.2 Κατάλυση σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα.

Η εισαγωγή της έννοιας της διφασικής κατάλυσης σε υδατικά/οργανικά συστήματα έγινε για πρώτη φορά σε ένα συνέδριο από τον Manassen το 1972.[9, 11] Το επόμενο στάδιο ήταν η απευθείας εφαρμογή της σε βιομηχανικό περιβάλλον χάρη στις προσπάθειες του E.G.Kuntz και τελικά τη διεργασία Ruhrchemie/ Rhône -Poulenc του 1984. Τότε περίπου ήταν και το διάστημα που άρχισε η συστηματική επιστημονική μελέτη των φαινομένων γύρω από αυτή. Η εισαγωγή του νερού ως πιθανού διαλύτη έδωσε ακόμα μεγαλύτερη ώθηση στις προσπάθειες των επιστημόνων τόσο λόγω της περιβαλλοντικής σημασίας του εγχειρήματος όσο και για οικονομικούς λόγους.

Στην υδατική/οργανική ομογενής κατάλυση, το καταλυτικό μας σύστημα είναι ένα σύμπλοκο κάποιου μετάλλου μεταπτώσεως τροποποιημένο με τον κατάλληλο υδατοδιαλυτό υποκαταστάτη. Αξίζει εδώ να σημειωθεί ότι ακόμα δεν είμαστε ακόμα σίγουροι για το πού λαμβάνει χώρα η αντίδραση σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα, μέσα στην υδατική φάση όπου βρίσκεται ο καταλύτης μας ή στη μεσεπιφάνεια; Τα στοιχεία για την υδροφορμυλίωση του προπυλενίου καταλυόμενη από $RhH(CO)(trpts)_3$, δείχνουν ότι συμβαίνει στο δεύτερο.[10]

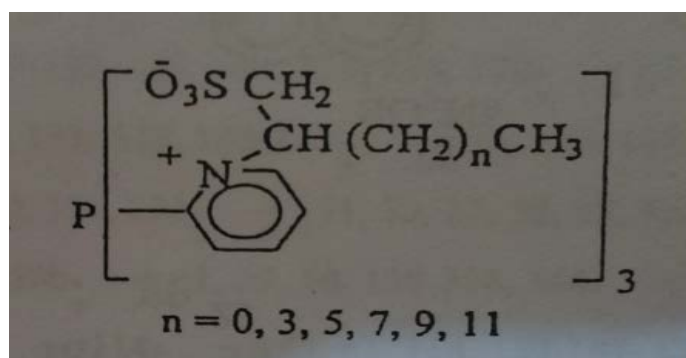
Υποστρώματα μικρής ανθρακικής αλυσίδας όπως το προπένιο, λόγω της πολικότητας που παρουσιάζουν, μπορούν να έρθουν ευκολότερα σε επαφή με τον καταλύτη που βρίσκεται στην υδατική φάση. Όσο όμως αυξάνει το μέγεθος της ανθρακικής αλυσίδας, μειώνεται η πολικότητά τους και τα προβλήματα μεταφοράς μάζας γίνονται εντονότερα δυσχεραίνοντας εξαιρετικά την πραγματοποίηση της αντίδρασης, μειώνοντας την απόδοσή της. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το 1-τετραδεκάνιο το οποίο είναι αδύνατο να υδροφορμυλιωθεί ενώ το 1-εξένιο (μικρότερη ανθρακική αλυσίδα) μπορεί και υδροφορμυλιώνεται σε ένα ποσοστό 22%.[11,12]

Για να ξεπεραστεί αυτό το πρόβλημα, προστίθενται στο διάλυμα της αντίδρασης επιφανειοδραστικές ουσίες. Αυτές μπορεί να είναι ανιοντικές,

κατιοντικές, μη ιοντικές ή βεταΐνες. Αρκετά συχνά και ειδικότερα στις περιπτώσεις που το υπόστρωμά μας είναι κάποιο έλαιο, συναντάμε φυσικές επιφανειοδραστικές ουσίες όπως είναι η λεκιθίνη, τυπικό παράδειγμα βεταΐνης

2.4.1.3 Μικύλλια

Η προσθήκη των επιφανειοδραστικών ουσιών έχει ως βασικό σκοπό τη δημιουργία μικυλλίων σε συγκεντρώσεις πάνω από την κρίσιμη μικυλλιακή συγκέντρωση (critical micellar concentration, CMC).[13] Αν σε ένα καταλυτικό σύστημα η ποσότητα της υδατικής φάσης είναι μεγαλύτερη από αυτή της οργανικής, δημιουργούνται συνήθως κανονικά μικύλλια (Σχήμα 4) με τέτοιον προσανατολισμό ώστε οι υδρόφοβες ανθρακικές αλυσίδες των επιφανειοδραστικών ουσιών να πλησιάζουν η μία την άλλη, δημιουργώντας τον άπολο πυρήνα του μικυλλίου. Μικύλλια μπορούν να δημιουργηθούν και από την προσθήκη κατάλληλων υποκαταστατών οι οποίοι συνδυάζουν τον τυπικό ρόλο ενός υποκαταστάτη με αυτόν μίας επιφανειοδραστικής ουσίας, όπως ο υποκαταστάτης του σχήματος 3. [3,12,14]



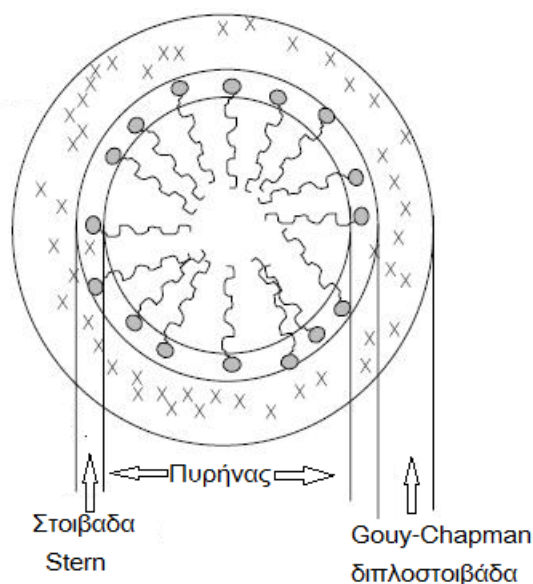
Σχήμα 3: Επιφανειοδραστική φωσφίνη με δομή βεταΐνης (διόντος)

Αμέσως μετά τον πυρήνα του μικυλλίου ακολουθεί η στοιβάδα του Stern, μέσα στην οποία συναντάμε τις υδρόφιλες κεφαλές των επιφανειοδραστικών ουσιών, μαζί με τις υδρόφιλες ομάδες των υδατοδιαλυτών υποκαταστατών του μετάλλου και τα αντισταθμιστικά ιόντα των επιφανειοδραστικών ουσιών. Αντισταθμιστικά ιόντα συναντάμε και στη διπλοστοιβάδα Gouy-Chapman που ακολουθεί τη στοιβάδα του Stern (Σχήμα 4).

Στον πυρήνα του μικυλλίου, ο οποίος είναι άπολος, θα εισέλθει το οργανικό υπόστρωμα και θα διαλυτοποιηθεί. Εκεί θα έρθει σε επαφή με το μεταλλικό

κέντρο του καταλυτικού συστήματος το οποίο μπορούμε να εντοπίσουμε μεταξύ της πολικής στοιβάδας του Stern και του πυρήνα. Εκεί επίσης θα βρεθούν και τα αέρια αντιδραστήρια, H_2 ή H_2/CO ανάλογα την αντίδραση.

Πρέπει να σημειωθεί, ότι είναι απαραίτητο να γίνει προσεκτική ρύθμιση των παραμέτρων της αντίδρασης όπως π.χ. η ρύθμιση της υδρόφιλης/λιπόφιλης ισορροπίας HLB της επιφανειοδραστικής ουσίας (HLB, hydrophilic-lipophilic balance) έτσι ώστε να έχουμε την αποτελεσματική δημιουργία μικυλλίων. Ακόμη, εάν η οργανική φάση είναι περισσότερη της υδατικής, μπορεί να οδηγηθούμε σε αντίστροφα μικύλλια όπου το μεταλλικό κέντρο πιθανόν να παραμένει εγκλωβισμένο και μακριά από το οργανικό υπόστρωμα. Το ίδιο ισχύει και για τη ρύθμιση παραμέτρων του πειράματος όπως η θερμοκρασία και η ταχύτητα ανάδευσης του αντιδραστήρα η οποία παίζει σημαντικό ρόλο. [15]



Σχήμα 4: Δομή κανονικού μικυλλίου

2.4.1.4 Σύμπλοκα Pt/trrpts και η δραστηκότητά τους

Η σύνθεση και η μελέτη της δραστηκότητας των συμπλόκων του λευκοχρύσου με το trrpts σε υδατικό περιβάλλον έχει ήδη προσελκύσει το ενδιαφέρον πολλών ερευνητικών ομάδων από τη δεκαετία του 80. Η ομάδα του J.D Atwood ήδη από τις αρχές της περασμένης δεκαετίας, μέσω αρκετών δημοσιεύσεων, παρουσίασε μία σειρά ενδιαφερόντων ευρημάτων. Έτσι βρέθηκε ότι η αντίδραση αλκενίων όπως το αιθυλένιο, το προπένιο και το

1-εξένιο με νερό, παρουσία $\text{cis-Pt}(\text{Cl}_2)(\text{trpts})_2$, οδηγεί στοιχειομετρικά προς προϊόντα της οξειδωσης Wacker (ακεταλδεύδη, ακετόνη και 2-εξανόνη αντίστοιχα, καθώς και $\text{trans-Pt}(\text{Cl})(\text{H})(\text{trpts})_2$. Αυτό που είναι πολύ σημαντικό είναι ότι η παρουσία του υποκαταστάτη trpts προσέδωσε αυξημένη σταθερότητα στο σύμπλοκο του υδριδίου με αποτέλεσμα να αποφευχθεί διάσπαση του καταλύτη. [16] Αποδείχθηκε επίσης ότι το pH παίζει σημαντικό ρόλο στην οξειδωτική κατάσταση των εν λόγω συμπλόκων σε υδατικό περιβάλλον. Έτσι σε ουδέτερα και όξινα διαλύματα έχουμε παρουσία του $\text{Pt}(\text{II})\text{-H}$ συμπλόκου του trpts το οποίο είναι καλά χαρακτηρισμένο ενώ σε pH μεγαλύτερο ή ίσο του 12 εμφανίζεται το $\text{Pt}(\text{trpts})$. [17] Άλλα φαινόμενα που παρατηρήθηκαν είχαν να κάνουν με την επίδραση στην σταθερότητα συμπλόκων Me-Pt , τόσο του pH όσο και της γεωμετρίας με το trpts να παίζει πάλι σημαντικό ρόλο. [18] Μελέτες επίσης αφορούν φαινόμενα της επίδρασης του νερού ως διαλύτη για τα σύμπλοκα του λευκοχρύσου με trpts , σε σχέση με τους οργανικούς διαλύτες όπως το χλωροφόρμιο στην κινητική της αντίδρασης της ανταλλαγής αιθυλενίου με προπυλένιο στη σφαίρα σύνταξης του λευκοχρύσου. [19]

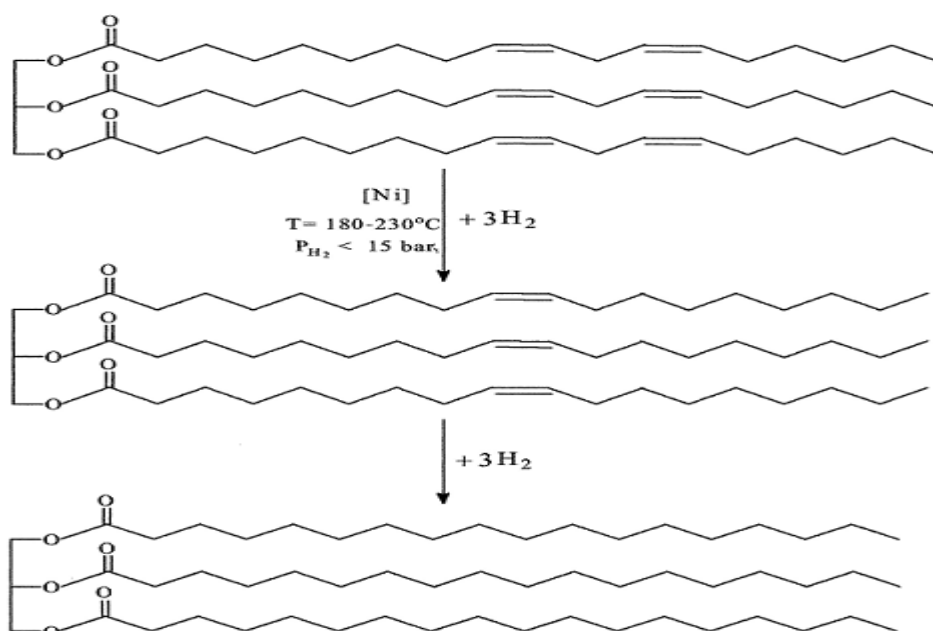
2.5 Υδρογόνωση

2.5.1 Εισαγωγή

Μία από τις πιο σημαντικές διεργασίες στη χημική βιομηχανία είναι αυτή της υδρογόνωσης, με πλήθος εφαρμογών σε τομείς όπως η φαρμακοβιομηχανία, τα τρόφιμα, τα πολυμερή, τα λιπαντικά και φυσικά τα καύσιμα. Πέρα από κάποιες πορείες υδρογόνωσης οι οποίες πραγματοποιούνται υπό συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας, σχεδόν σε όλες τις άλλες είναι απαραίτητη η παρουσία καταλύτη, με τα ετερογενή συστήματα να χρησιμοποιούνται πιο συχνά από τη βιομηχανία λόγω της εύκολης ανάκτησης του καταλύτη σε ενεργή μορφή μετά το πέρας της αντίδρασης. Επειδή στην ομογενή κατάλυση η ανάκτηση του καταλύτη είναι δύσκολη οι αντιδράσεις ομογενούς υδρογόνωσης σε βιομηχανική κλίμακα συντελούνται μόνον όταν οι καταλύτες παρουσιάζουν αρκετά πλεονεκτήματα όπως π.χ. υψηλή στερεοεκλεκτικότητα στην ασύμμετρη κατάλυση, πολύ υψηλή δραστηριότητα, κ.λπ.

Σε ό,τι έχει να κάνει με τους καταλύτες συναντάμε μία ποικιλία συστημάτων, με την πλειονότητα τους όπως έχει ήδη αναφερθεί να είναι ετερογενής. Έτσι συναντάμε μέταλλα όπως ο λευκόχρυσος (Pt), το παλλάδιο (Pd), το ρουθίνιο (Ru), το ρόδιο (Rh) συνδεδεμένα με διαφόρων ειδών υποκαταστάτες, καταλύτες τύπου Ziegler Sloan Lapporte κ.α.

Συγκεκριμένα στις διεργασίες για την παραγωγή υγρών καυσίμων υψηλής ποιότητας και πετροχημικών, χρησιμοποιείται για τη μετατροπή αλκενίων και αρωματικών ενώσεων σε κορεσμένα αλκάνια (παραφίνες) και κυκλοαλκάνια (ναφθένια), τα οποία είναι λιγότερο τοξικά και λιγότερο δραστικά. Επίσης τη συναντάμε στην υδρογονοεπεξεργασία και υδρογονοδιάσπαση βαρέων καταλοίπων του πετρελαίου, καθώς και στον ισομερισμό. Στη βιομηχανία τροφίμων τη συναντάμε στην επεξεργασία των φυτικών λιπών (Σχήμα 5), τα οποία μετατρέπονται από ακόρεστα σε κορεσμένα με αποτέλεσμα την παραγωγή μαργαρίνης και στερεών λιπών. Μεγάλη δε είναι και η εφαρμογή της στην παραγωγή φαρμακευτικών υλών. Στον συγκεκριμένο τομέα, λόγω του ότι πολύ συχνά μας ενδιαφέρει πολύ περισσότερο η εκλεκτικότητα και όχι η δραστηριότητα σε μία αντίδραση, τα ομογενή συστήματα βρίσκουν συχνή εφαρμογή.



Σχήμα 5: Εκλεκτική υδρογόνωση του λινελαϊκού προς τον ελαϊκό και στεατικό τριγλυκερινεστέρα.

Κατά την υδρογόνωση των ολεφινών παράγονται τα αντίστοιχα αλκάνια ή συστήματα με λιγότερους διπλούς δεσμούς C=C από την αρχική ουσία. Εφαρμόζεται σε ακόρεστα συστήματα με διάφορους συνδυασμούς καταλύτη, πίεσης και θερμοκρασίας. Τα παραπροϊόντα που παράγονται κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων υδρογόνωσης είναι περιορισμένα ενώ συχνά η μετατροπή είναι ποσοτική.

2.5.2 Χαρακτηριστικές εφαρμογές ετερογενούς υδρογόνωσης

Πατέρας της ετερογενούς υδρογόνωσης θεωρείται ο Paul Sabatier (βραβείο Nobel Χημείας, 1912), ο οποίος χρησιμοποιώντας νικέλιο μπόρεσε να υδρογονώσει ολεφίνες στην αέρια φάση το 1905, σηματοδοτώντας την αρχή της οργανικής ετερογενούς κατάλυσης.[20]

Σήμερα, σε βιομηχανική κλίμακα, συναντάμε την υδρογόνωση στην επεξεργασία των πετρελαιοειδών και συγκεκριμένα τη διεργασία της υδρογονοεπεξεργασίας η οποία εφαρμόζεται σε ευρεία κλίμακα από το τέλος της δεκαετίας του 1950. Βασικός καταλύτης στην εν λόγω διεργασία είναι το δισουλφίδιο του μολυβδενίου (MoS_2) μαζί με μικρότερες ποσότητες άλλων μετάλλων. Συγκεκριμένα όσον αφορά την μετατροπή της νάφθας βασίζεται σε καταλυτικά συστήματα $\text{CoS-MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ή $\text{NiS-MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ενώ σε καταλύτες τύπου " CoMoS "/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ για την υδρογονοεπεξεργασία του αεριοελαίου. Για την υδρογονοεπεξεργασία της νάφθας, οι συνθήκες που απαιτούνται είναι $T = 317\text{-}377^\circ\text{C}$, $P = 15\text{-}40$ bar, ενώ αντίθετα για το αερίελλο απαιτούνται δραστικότερες συνθήκες, $T = 327\text{-}397^\circ\text{C}$, $P = 40\text{-}100$ bar. [1, 21]

Η υδρογονοδιάσπαση είναι άλλη μια καταλυτική διεργασία με τεράστια σημασία στην επεξεργασία των υγρών καυσίμων, καθώς καταφέρνουμε από υπολείμματα όπως είναι το μαζούτ το οποίο δεν έχει μεγάλη να πάρουμε άλλα μικρότερα και πολύ πιο χρήσιμα. Από το βαρύ αερίελλο και αερίελλο της απόσταξης υπό κενό λαμβάνουμε ελαφρύτερα προϊόντα όπως η νάφθα, η κηροζίνη και το ντίζελ.

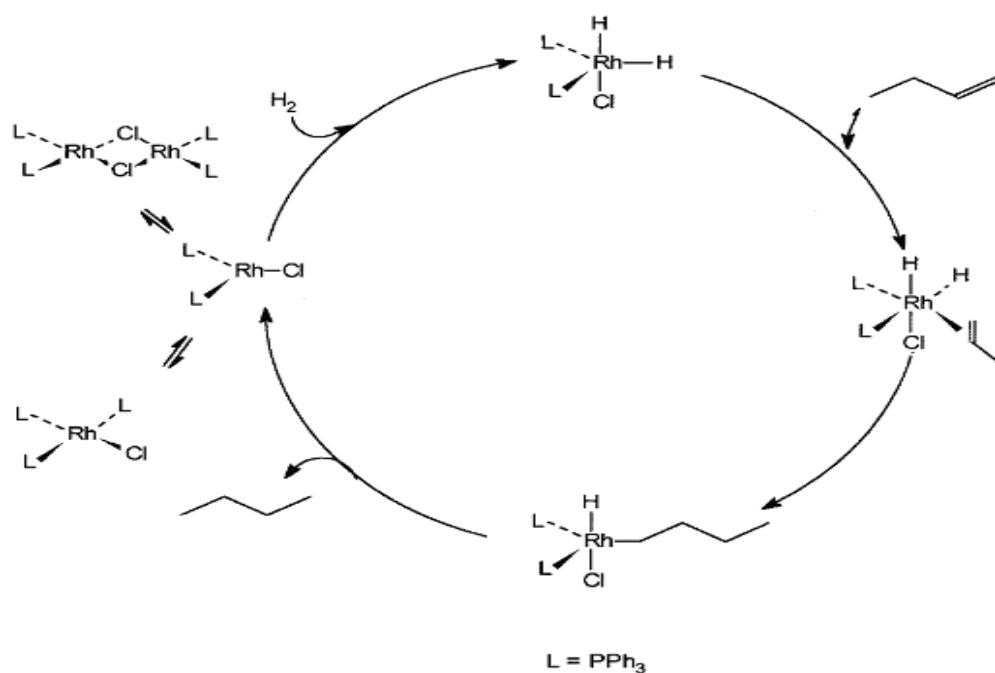
Άλλη μία σπουδαία διεργασία, είναι η υδρογόνωση των λιπαρών εστέρων προς λιπαρές αλκοόλες η οποία αναπτύχθηκε το 1930 από τον όμιλο Deutsche Hydrierwerke και μας προσφέρει μεγάλη ποικιλία προϊόντων.

Επίσης σημαντική αντίδραση είναι και η ετερογενής υδρογόνωση φενόλης παρουσία καταλυτών του παλλαδίου και του ροδίου για την παραγωγή κυκλοεξανόνης. Η τελευταία χρησιμοποιείται για την παραγωγή πρόδρομων ενώσεων του Nylon 6 και Nylon-6,6.[1]

Η ετερογενής υδρογόνωση φυτικών ελαίων προς λίπη (Σχήμα 5) στην υγρή φάση, η οποία αναφέρθηκε για πρώτη φορά το 1902 σε πατέντα, έχει σκοπό να αυξηθεί η σταθερότητα τους ως προς την οξείδωση από τον ατμοσφαιρικό αέρα. Σε αυτήν τη διαδικασία χρησιμοποιούνται σχεδόν αποκλειστικά ετερογενείς καταλύτες νικελίου με 40-45% όμως του φυτικού ελαίου να ισομερειώνεται προς trans-λίπη τα οποία όπως αποδείχθηκε τα τελευταία χρόνια είναι μη-επιθυμητά παραπροϊόντα. Η υδρογονοεπεξεργασία φυτικών ελαίων σε ημιβιομηχανική (πιλοτική) κλίμακα παραγωγής δίνει ως προϊόν μείγμα γραμμικών αλκανίων από C12 έως και C18 το οποίο είναι βιοντίζελ 2ης γενιάς.

2.5.3 Χαρακτηριστικές εφαρμογές ομογενούς υδρογόνωσης.

Σε ό,τι αφορά την ομογενή υδρογόνωση ολεφινών ο πλέον διαδεδομένος καταλύτης είναι αυτός του Wilkinson, δηλαδή το καταλυτικό σύστημα $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ το οποίο αναπτύχθηκε το έτος 1965. Αποτελεί ένα δραστικότερο σύστημα κατά την ομογενή υδρογόνωση ολεφινών και αλκινίων. Οι συνθήκες είναι ήπιες (θερμοκρασία δωματίου και πολλές φορές υπό ατμοσφαιρική πίεση υδρογόνου), ενώ οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι THF, MEK, βενζόλιο, μεθανόλη και αιθανόλη. Στο Σχήμα 6 μπορούμε να δούμε τον μηχανισμό της αντίδρασης υδρογόνωσης ολεφινών με καταλύτη Wilkinson.



Σχήμα 6: Μηχανισμός ομογενούς υδρογόνωσης ολεφινών με καταλύτη Wilkinson

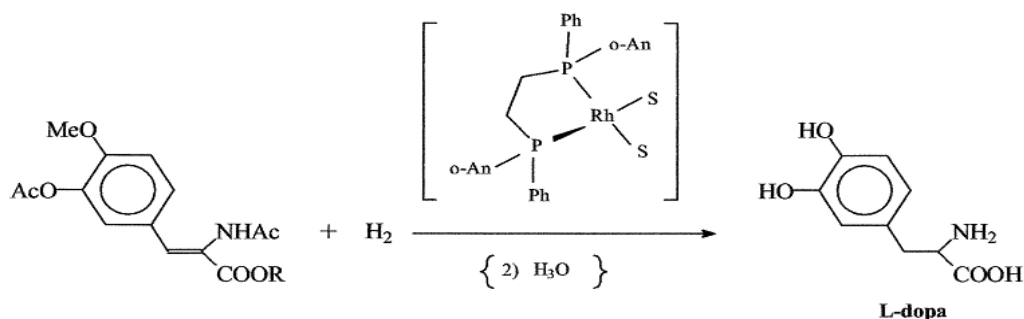
Μεγάλη σημασία για τη συγκεκριμένη αντίδραση παίζει η δομή των προς υδρογόνωση ολεφινών καθώς αύξηση του αριθμού των υποκαταστατών στο διπλό δεσμό της ολεφίνης, ελαττώνει την ταχύτητα της υδρογόνωσης. Έτσι οι α-ολεφίνες υδρογονώνονται ευκολότερα σε σχέση με τις κυκλικές ή εσωτερικές ολεφίνες και τα συζυγιακά διένια, ενώ οι cis-ολεφίνες υδρογονώνονται γρηγορότερα από τις trans-ολεφίνες.

Οι εν λόγω καταλύτες, στις αντιδράσεις υδρογόνωσης παρουσιάζουν εξαιρετική σταθερότητα τους έναντι οργανικών ενώσεων που περιέχουν θείο, οι οποίες κατά τα άλλα αποτελούν ισχυρά δηλητήρια για τα ετερογενή καταλυτικά συστήματα. Παράλληλα η εκλεκτικότητα των συμβατικών καταλυτών τύπου Wilkinson στην υδρογόνωση ολεφινών είναι αρκετά υψηλή, χωρίς να επηρεάζεται σημαντικά από την παρουσία άλλων δραστικών ομάδων του υποστρώματος, όπως π.χ., αρένια, -COOH, -COOR, -CONH₂, -CN, -OR, -Cl, -OH, -NO₂. Αυτό φαίνεται ιδιαίτερα χρήσιμο σε πολύ εκλεκτικές αντιδράσεις σύνθεσης φυσικών προϊόντων που το υπόστρωμα μπορεί να περιέχει ένα ευρύ φάσμα διαφορετικών δραστικών ομάδων. [18, 19]

Η εταιρεία Monsanto το 1971, ανέπτυξε ακόμα μία σπουδαία διεργασία με καταλύτες τύπου Wilkinson. Πρόκειται για την εναντιοεκλεκτική υδρογόνωση

προχειρόμορφων ολεφινών, την πρώτη ομογενή καταλυτική υδρογόνωση σε βιομηχανική κλίμακα που αφορούσε την εναντιοεκλεκτική υδρογόνωση παραγώγων του ακεταμιδιοκινναμωμικού οξέος προς L-dopa [3-(3,4-δihυδροξυφαινυλο)αλανίνη] (Σχήμα 7), ένα από τα πλέον αποτελεσματικά φάρμακα για τη θεραπεία των συμπτωμάτων της νόσου του Parkinson. Στην εφαρμογή του για την ασθένεια του Parkinson μάλιστα, πρωτοστάτησε ο Έλληνας Γιώργος Γκοτζιάς και η ομάδα του.[24]

Πρέπει να σημειωθεί πως η βιομηχανική πορεία για τη σύνθεση του L-dopa, είναι η πρώτη στερεοεκλεκτική σύνθεση μιας χειρόμορφης φαρμακευτικής ύλης με ασύμμετρη κατάλυση παρουσία χειρόμορφων συμπλόκων. Όπως ήδη αναφέρθηκε, χρησιμοποιούνται καταλύτες τύπου Wilkinson δηλαδή συστήματα ροδίου τροποποιημένα με τη χειρόμορφη διφωσφίνη $o\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-OCH}_3$, γνωστή ως DIPAMP η οποία αναπτύχθηκε από τον W. S. Knowless (βραβείο Νόμπελ Χημείας, 2001). Η διεργασία πραγματοποιείται στη μεθανόλη από όπου το υδρογονωμένο προϊόν μετά αποκρυστάλλωση μέσα στο μείγμα της αντίδρασης διαχωρίζεται με διήθηση.[25]



Σχήμα 7: Εναντιοεκλεκτική υδρογόνωση παραγώγων του ακεταμιδιοκινναμωμικού οξέος προς L-dopa

Μία ακόμη ομογενής βιομηχανική καταλυτική διεργασία, είναι η υδροφορμυλίωση ολεφινών προς αλδεΐδες, καταλυόμενη από $\text{HCo}(\text{CO})_4$, σύμφωνα με τη διεργασία της Ruhrchemie. Από την παράπλευρη αντίδραση υδρογόνωσης της ολεφίνης λαμβάνουμε ως παραπροϊόν αλκάνιο (3% της ολεφίνης) ενώ η παράπλευρη αντίδραση υδρογόνωσης των επιθυμητών προϊόντων αλδεϋδών δίνει σε μικρότερο ποσοστό αλκοόλες.

Κατά παρόμοιο τρόπο λειτουργεί και η υδροφορμυλίωση ολεφινών με τη μέθοδο της Shell, καταλυόμενη από $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{PR}_3$. Σε αυτήν τα κύρια προϊόντα είναι αλκοόλες ενώ προκύπτουν παραπροϊόντα αλκανίων σε μεγαλύτερο ποσοστό, 10-15% από την απευθείας υδρογόνωση της ολεφίνης.[3]

2.5.4 Διφασική υδρογόνωση

Η ομογενής κατάλυση με μέταλλα μεταπτώσεως έχει πολλά να προσφέρει σε ό,τι αφορά την εκλεκτικότητα και τη δραστικότητα των αντιδράσεων. Παρόλα αυτά όπως έχει ήδη αναφερθεί, είναι ιδιαίτερα σημαντικό να ετερογενοποιηθούν οι ομογενείς καταλύτες προκειμένου να ξεπεραστεί το εμπόδιο της μη ανάκτησης τους μετά το πέρας της αντίδρασης, κάτι που αυξάνει αρκετά το κόστος. Ιδανική για αυτό το σκοπό είναι η χρήση του νερού και η ανάκτηση του καταλύτη με τη βοήθειά του. Το νερό είναι ιδιαίτερα πολικό μόριο και επομένως μη αναμίξιμο με τα περισσότερα οργανικά προϊόντα άρα μπορούμε να έχουμε μία σχεδόν ποσοτική ανάκτηση του καταλύτη στην υδατική φάση με έναν απλό διαχωρισμό φάσης από τα οργανικά προϊόντα.

Σε ό,τι αφορά τον ερευνητικό τομέα, έχει πλέον παγιωθεί ότι στη διφασική κατάλυση τα μεταλλικά σύμπλοκα χρειάζεται να είναι αρκετά υδατοδιαλυτά. Η χρήση των σουλφονιωμένων παραγώγων των υποκαταστατών τα οποία περιέχουν αρυλικές ομάδες, σε σχέση με την απλή μορφή των υποκαταστατών αυξάνει τη διαλυτότητα στο νερό, όπως το trpts .

Υπάρχουν ιοντικά οργανομεταλλικά σύμπλοκα, όπως το $\text{Na} [\text{Re}(\text{CO})_5]$ ή $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{-}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}^+\text{-I}^-$, που είναι διαλυτά μεν στο νερό αλλά μπορούν να διαχωριστούν από την υδατική φάση με μεγάλα αντισταθμιστικά ιόντα, όπως $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^+$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{N}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+$. Υδριδιοσύμπλοκα στην αντίδραση της πρωτονίωσης, δίνουν βασικά ιόντα, όπως το $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$ που δίνει $\text{HRe}(\text{CO})_5$. [23,26]

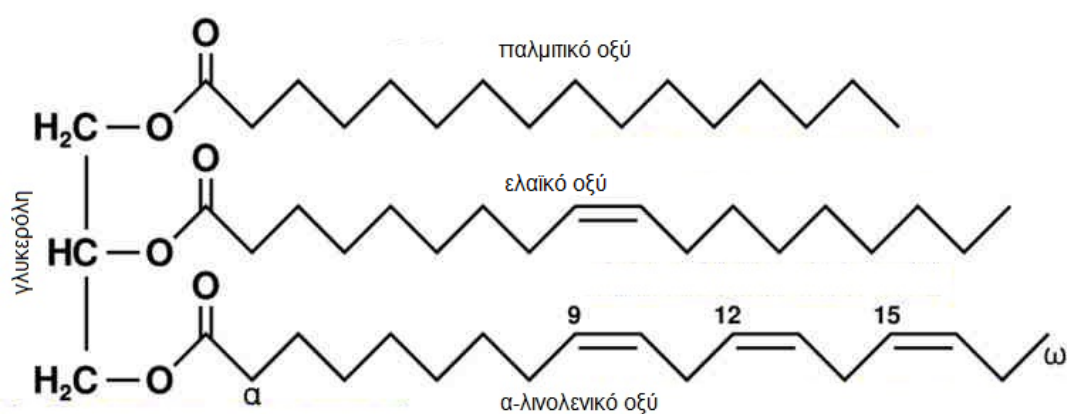
Ιδιαίτερη θέση στη διφασική κατάλυση έχει η αντίδραση της διφασικής υδρογόνωσης πολυακόρεστων μεθυλεστέρων φυτικών ελαίων καταλυόμενη από υδατοδιαλυτά σύμπλοκα των στοιχείων μετάπτωσης τροποποιημένα με trpts . Έτσι χρησιμοποιώντας μεθυλεστέρες του ηλιελαίου, σογιελαίου ή

λινελαίου μπορούμε να πετύχουμε υψηλές εκλεκτικότητες έως και 79,8% σε μονοακόρεστους (C18:1) μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων που είναι βιοντίζελ 1ης γενιάς αυξημένης οξειδωτικής σταθερότητας, υψηλότερης ποιότητας βιοκαύσιμο, φιλικότερο προς το περιβάλλον με καλές ενεργειακές αποδόσεις σε χαμηλό σημείο ροής. Για αυτό το σκοπό αποδεικνύονται καταλληλότεροι υδατοδιαλυτοί καταλύτες Rh/TPPTS σε διφασικά συστήματα. Οι ίδιες μελέτες αποκαλύπτουν τις μεγάλες δυνατότητες της εκλεκτικής διφασικής κατάλυσης στην παραγωγή βιοντίζελ 2ης γενιάς από πολυακόρεστους μεθυλεστέρες φυτικών ελαίων προερχόμενους από εναλλακτικές πηγές μη σχετιζόμενες με πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται ως τροφή από τον άνθρωπο και συνήθως χαρακτηρίζονται ως ακατάλληλες για την παραγωγή βιοντίζελ. [27, 44]

2.6 Φυτικά έλαια

2.6.1 Εισαγωγή

Τα φυσικά έλαια, εμφανίζονται ως μείγματα μορίων τριγλυκεριδίων, τα οποία αποτελούνται από τρία λιπαρά οξέα εστεροποιημένα με την τριγλυκερόλη. Εμφανίζουν μία σχετική ποικιλία στο μήκος αλυσίδας και στον αριθμό διπλών δεσμών, θα μπορούσαμε όμως να πούμε ότι τα συνηθισμένα φυτικά έλαια περιέχουν αλυσίδες λιπαρών οξέων μεταξύ 16 και 20 ατόμων άνθρακα, οι οποίες έχουν 0 έως 3 διπλούς δεσμούς, όλους σε cis διαμόρφωση. [29]



Σχήμα 8: Μόριο τριγλυκεριδίου

Ανάλογα το φυτό προέλευσης ή ακόμα και την περιοχή προέλευσης, τον τρόπο καλλιέργειας και άλλα χαρακτηριστικά, το έλαιο μπορεί να περιέχει διαφορετικούς τύπους λιπαρών οξέων σε μορφή τριγλυκεριδίων και φυσικά σε διαφορετικά ποσοστά. Στον πίνακα 2 παρουσιάζονται ποσοστά και τύποι οξέων που περιέχονται σε χαρακτηριστικά έλαια φυτικής προέλευσης.[30]

Πίνακας 2: Σύσταση λιπαρών οξέων μερικών φυτικών ελαίων

Φυτικά έλαια	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	Λοιπά
Έλαιο μπουράντζας	12,9	0,2	4,3	19,1	39,0	18,7	2,3
Έλαιο ζατρόφας	16,4	1,0	6,2	37,0	39,2	0	0,2
Ηλιέλαιο	7,1	0	4,7	25,5	62,4	0	0,3
Κραμβέλαιο	3,5	0	0,9	64,4	22,3	8,2	0,7
Καλαμποκέλαιο	11,7	0	1,9	25,2	60,5	0,5	0,2
Σογιέλαιο	11,4	0	4,4	20,8	53,8	9,3	0,3
Βαμβακέλαιο	28,3	0	0,9	13,3	57,5	0	0
Αμυγδαλέλαιο	6,5	0,5	1,4	70,7	20,0	0	4,4
Ελαιόλαδο	11,8	1,5	2,7	74,1	8,5	0,7	0,7
Φοινικέλαιο	42,6	0,3	4,4	40,5	10,1	0,2	1,9

2.6.2 Trans- λίπη

Όπως ήδη αναφέρθηκε, μεγάλο μέρος των φυτικών ελαίων χρησιμοποιείται για την κάλυψη των καθημερινών διατροφικών αναγκών. Πολλά δε από αυτά, υποβάλλονταν μέχρι πρόσφατα στη βιομηχανική επεξεργασία της υδρογόνωσης με καταλύτες νικελίου προκειμένου να αποκτήσουν στερεά ή πιο παχύρρευστη μορφή. Έτσι αποκτούν μεγαλύτερη διάρκεια ζωής και παράλληλα καλύτερη υφή. Κατά τη βιομηχανική διεργασία της υδρογόνωσης όμως, έχουμε τη δημιουργία trans-ισομερών σε πολύ μεγάλο ποσοστό (έως και 45%), τα οποία δεν υπάρχουν στη φυσική μορφή του ελαίου. Αυτά τα

trans-λίπη που προκύπτουν από την παράπλευρη αντίδραση της ισομερείωσης, αν και προσδίδουν ιδανικές ιδιότητες στο τελικό προϊόν σε ό,τι αφορά τη σταθερότητα και τη χρήση τους, θεωρούνται εξαιρετικά σπιβλαβή για την ανθρώπινη υγεία. Συγκεκριμένα αυξάνουν την «κακή χοληστερίνη» (LDL) ενώ μειώνουν την «καλή» (HDL), αυξάνουν τα τριγλυκερίδια στο πλάσμα του αίματος και τη λιποπρωτεΐνη α, με αποτέλεσμα να υπάρχει κίνδυνος για καρδιαγγειακά επεισόδια και ασθένειες όπως η στεφανιαία νόσος. [31, 32] Παράλληλα υπάρχουν ενδείξεις ότι η κατανάλωση trans λιπών συνδέεται και με άλλες βλάβες στον ανθρώπινο οργανισμό όπως ο καρκίνος και η υπογονιμότητα στις γυναίκες. [33, 34] Σαν γενικό κανόνα θα μπορούσαμε να πούμε ότι όσο πιο σκληρή είναι μία μαργαρίνη ή ένα φυτικό λίπος, τόσο μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητα σε trans-λίπη. Έτσι ενώ οι μαργαρίνες εισήχθησαν στην αγορά ήδη το 1911 ως η υγιεινή εναλλακτική λύση στο ζωικό λίπος και βούτυρο, που περιέχουν πολλά κορεσμένα λίπη, δείχνουν να μην είναι τόσο αθώες και ενώ η επικινδυνότητα τόσο των κορεσμένων λιπών σύμφωνα με μία πρόσφατη μεγάλη έρευνα δεν επιβεβαιώνεται [35] εν τούτοις παραμένουν οι ενδείξεις για τα προβλήματα που μπορεί να δημιουργήσει η μακροχρόνια κατανάλωση trans-λιπών.

Όλες αυτές οι αρνητικές επιπτώσεις της κατανάλωσης trans-λιπαρών οξέων οδήγησε πάρα πολλές, χώρες, οργανισμούς και πόλεις να θέσουν απαγορεύσεις και περιορισμούς στην περιεκτικότητα των τροφίμων σε trans-λίπη. Έτσι για παράδειγμα η Δανία ήδη από το Μάρτιο του 2003 μέσω της νομοθεσίας της έθεσε περιορισμούς στο ποσοστό trans-λιπών που περιέχονται στα τρόφιμα, μέσω της οδηγίας Executive Order No. 160 of 11 March 2003 on the Content of Trans Fatty Acids in Oils and Fats. Στην Ευρωπαϊκή Ένωση δεν υπάρχει ακόμα μια ενιαία νομοθεσία. Σε χώρες όπως ο Καναδάς και οι ΗΠΑ υπάρχει ειδική σήμανση σε όλα τα προϊόντα που περιέχουν trans-λιπαρά.[32]

Η βιομηχανία αντέδρασε σχετικά άμεσα, λόγω των περιορισμών, για την προστασία των καταναλωτών. Προκειμένου να αντιμετωπίσει το πρόβλημα, αναζήτησε μεθόδους μείωσης ή και εξάλειψης των trans λιπών από τα τρόφιμα όπως χρησιμοποίηση καινούργιων τεχνικών γενετικής μηχανικής και αναπαραγωγής φυτών ώστε να παραχθούν ελαιόκαρποι με τροποποιημένη

σύσταση λιπαρών οξέων, χρησιμοποίηση τροπικών ελαίων (φοινικέλαιο, φοινικικό πυρηνέλαιο, έλαιο καρύδας, τα οποία όμως έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε κορεσμένα λιπαρά οξέα) και κυρίως με τη διεστεροποίηση μικτών ελαίων, μια διαδικασία κατά την οποία αναμιγνύονται πλήρως υδρογονωμένα λίπη με εδώδιμα υγρά έλαια. Το αποτέλεσμα της μίξης σε ειδικές συνθήκες είναι η παραγωγή λιπών με ανάμεικτες ιδιότητες όπου όμως απουσιάζουν τα trans-λίπη.[37]

2.6.3 Εκλεκτική υδρογόνωση φυτικών ελαίων.

Βάσει των όσων έχουν ειπωθεί έως τώρα, θα ήταν πολύ σημαντικό για τη βιομηχανία, εάν υπήρχε μία διαδικασία υδρογόνωσης των φυτικών ελαίων που να οδηγεί εκλεκτικά σε υδρογονωμένα cis-λίπη και κυρίως σε μονοακόρεστα μιας και αυτά είναι ευεργετικά για τον ανθρώπινο οργανισμό χωρίς να συντελείται η παράπλευρη αντίδραση της ισομερείωσης προς trans-λίπη. Αξίζει εδώ να σημειωθεί, ότι οι μονοακόρεστοι μεθυλεστέρες, ειδικά οι C18:1 μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ως βιοντίζελ, καθιστώντας την έρευνα γύρω από αυτά ακόμα πιο ελκυστική μια και η ανθρωπότητα βρίσκεται σε συνεχής αναζήτηση νέων, ανανεώσιμων πηγών ενέργειας.

Οι προσπάθειες λοιπόν που γίνονται σε αυτόν τον τομέα αυξάνονται ολοένα, τόσο στο ομογενές όσο και στο ετερογενές φάσμα της κατάλυσης. Η ομάδα του P. Jacobs [38-41] έχει παρουσιάσει τα τελευταία χρόνια μία σειρά εργασιών όπου χρησιμοποιώντας ζεόλιθους με καταλύτες λευκοχρύσου, κατάφερε να μειώσει αισθητά το ποσοστό των trans-λιπών στην υδρογόνωση φυτικών ελαίων. Συγκεκριμένα ζεόλιθοι τύπου Pt/ZSM-5 έδειξαν ιδιαίτερη δυνατότητα διαχωρισμού μεταξύ trans- και cis- ισομερούς και εκλεκτική υδρογόνωση του πρώτου. [34] Το φαινόμενο παρατηρήθηκε και στην υδρογόνωση του σογιελαίου με τον καταλύτη Pt/ZSM-5 να δείχνει να υπερτερεί έναντι των παραδοσιακών συστημάτων νικελίου σε ότι αφορά την εκλεκτικότητα ως προς trans-λίπη. Συγκεκριμένα με καταλύτες Pt/ZSM-5 στους 65°C και 60 bar πίεση η εκλεκτικότητα σε trans-λίπη ήταν περίπου 3% ενώ σε κορεσμένα λίπη περίπου 4,2%. Αντιθέτως σε καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν στον παρελθόν στη βιομηχανική κλίμακα παραγωγής και είναι καταλυτικά συστήματα Ni/SiO₄ στους 180°C και πιέσεις 50-200 kPa η

εκλεκτικότητα σε trans-λίπη ήταν περίπου 40% ενώ σε κορεσμένα κοντά στο 1%.

Μία άλλη ομάδα, αυτή της N. Ravasio [42] χρησιμοποίησε καταλύτες οι οποίοι περιείχαν περίπου 8% Cu/SiO₂, υπό ήπιες συνθήκες αντίδρασης, έχοντας αρκετά καλά αποτελέσματα, σε ό,τι αφορά την εκλεκτικότητα προς μονοακόρεστα λιπαρά οξέα. Παρόλα αυτά, επειδή χρησιμοποίησε μη εδωδιμους μεθυλεστέρες και με απώτερο σκοπό τη χρήση τους ως βιοντίζελ, τα ποσοστά του trans ήταν αρκετά υψηλά. Η εκλεκτική δράση του χαλκού ως προς την υδρογόνωση φυτικών ελαίων και συγκεκριμένα σογιελαίου σε σχέση με αυτή του νικελίου, είναι ήδη γνωστή από το 1965, παρόλα αυτά η συγκεκριμένη μέθοδος δεν προχώρησε σε βιομηχανική κλίμακα λόγω των χαμηλών δραστηριοτήτων. [43]

Η ομάδα του εργαστηρίου μας από την άλλη έχει κάνει αξιόλογες προσπάθειες προς την πλευρά της υδρογόνωσης μεθυλεστέρων φυτικών ελαίων σε υδατικό περιβάλλον παρουσία υδατοδιαλυτών καταλυτικών συστημάτων με ανάκτηση του καταλύτη. Συνδυάζοντας τους στόχους της βιομηχανίας με φιλικές προς το περιβάλλον διεργασίες. Έτσι έχουν επιτευχθεί εξαιρετικά υψηλές δραστηριότητες με συστήματα του τύπου Rh/trpts, με εξαιρετικά ποσοστά σε C18:1 (έως 79,8%) και σε μία ποικιλία μεθυλεστέρων φυτικών ελαίων όπως σογιελαίου, ηλιελαίου και λινελαίου. Παρόμοια αποτελέσματα έδωσαν και συστήματα Pd/trpts υπό ήπιες συνθήκες αντίδρασης, καθώς και με Ru/trpts και μάλιστα έχοντας ως υπόστρωμα μεθυλεστέρες του ελαίου από τους καρπούς της αγριαγκινάρας (*cynara cardunculus*) ένα φυτό της ελληνικής φύσης που μπορεί να αναπτυχθεί μόνο με το νερό της βροχής σε εκτάσεις που δεν καλλιεργούνται, δηλαδή χωρίς φυτοφάρμακα, λιπάσματα και άρδευση, που δείχνει τις μεγάλες δυνατότητες που προσφέρει η βιομάζα για ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Όλες οι παραπάνω εργασίες έδιναν βαρύτητα στην παραγωγή τελικών προϊόντων καταλλήλων για βιοντίζελ οπότε το trans-ισομερές βρισκόταν σε σχετικά υψηλά ποσοστά. [44-46]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Αντιδραστήρια

Υπόστρωμα: Λινέλαιο (Linseed Oil, Aldrich)

Άλατα μετάλλων μετάπτωσης:

- Χλωρίδια: PtCl_2 (98%, Alfa Aesar), PdCl_2 (60% Pd, Fluka), $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (41.64%, Alfa Aesar), $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (42% Rh, Alfa Aesar)

Διαλύτες:

- Et_2O (100%, Sds), MeOH (99.9%, Merck)

Αέρια: H_2 (5.0 Air Liquide)

Υποκαταστάτες: TPPTS (96.65%)

Άλλες ουσίες: Θειϊκό Νάτριο (Na_2SO_4 , ξηραντικό), Δεκαεπτανοϊκός μεθυλεστέρας, Απιονισμένο νερό

3.2 Λινέλαιο

Το υπόστρωμα το οποίο χρησιμοποιήσαμε ήταν το λινέλαιο. Ένα έλαιο με εφαρμογές σε τομείς όπως η επεξεργασία ξύλου και η ζωγραφική και λιγότερο σαν τρόφιμο. Όπως είναι λοιπόν κατανοητό η επιλογή του δεν έγινε λόγω των βιομηχανικών του χρήσεων οι οποίες είναι περιορισμένες, αλλά λόγω του ότι το μίγμα μεθυλεστέρων που προκύπτει μετά την μετεστεροποίηση του είναι πλούσιο (περίπου 60) σε λινολενικό μεθυλεστέρα ο οποίος περιέχει 3 διπλούς δεσμούς (C18:3). Ως εκ τούτου κρίθηκε ως το καταλληλότερο υπόστρωμα έτσι ώστε να εξεταστεί επαρκώς το φαινόμενο της υδρογόνωσης σε όλο το φάσμα των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων .

3.2.1 Μετεστεροποίηση λινελαίου

Για να χρησιμοποιηθεί το λινέλαιο στα πειράματά μας ήταν απαραίτητη η μετεστεροποίησή του. Κατασκευάστηκαν 2 διαφορετικές παρτίδες λινελαίου οι οποίες έλαβαν τις ονομασίες MELO και MELO 1 (MELO=Methyl esters of

linseed oil, μεθυλεστέρες του λινελαίου). Η διαδικασία που ακολουθήθηκε και στις 2 περιπτώσεις είναι η παρακάτω.

Σε τρίλαιμη σφαιρική φιάλη στην οποία έχουμε ενσωματώσει ένα μηχανικό αναδευτήρα, ένα θερμόμετρο και ψυκτήρα, εισάγουμε 283,0g λινελαίου και 190,0g μεθανόλης στην οποία έχουμε διαλύσει 2,99g NaOH (μοριακός λόγος μεθανόλης/λινελαίου=6/1). Το μίγμα αφέθηκε σε ανάδευση για 120 λεπτά στους 55-59 °C και άλλα 60 λεπτά στη θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Έπειτα το τοποθετήσαμε σε χοάνη διαχωρισμού όπου η κατώτερη φάση η οποία περιέχει τη γλυκερόλη διαχωρίστηκε από το μίγμα των μεθυλεστέρων με απιονισμένο νερό. Έπειτα προστέθηκε και άλλη ποσότητα απιονισμένου νερού και αφήσαμε το μίγμα να διαχωριστεί σε ηρεμία για 18 περίπου ώρες. Την επόμενη μέρα έγιναν άλλοι τρεις διαχωρισμοί με νερό, μεταξύ των οποίων μεσολαβούσε χρονικό διάστημα περίπου 2 ωρών. Κάθε φορά μετρούσαμε το pH της υδατικής φάσης όπου παρατηρούσαμε ότι από πολύ βασικό πλησίαζε προς ουδέτερο. Μετά τον τρίτο διαχωρισμό προστέθηκε εκ νέου απιονισμένο νερό και αφέθηκε ξανά μέχρι την επόμενη μέρα οπότε και έγινε ο τελευταίος διαχωρισμός. Το pH της υδατικής φάσης μετρήθηκε και βρέθηκε στο 6,07. Η οργανική φάση ξηράνθηκε υπεράνω Na₂SO₄ έτσι ώστε να απομακρύνουμε όσο νερό είχε απομείνει μέσα στο μίγμα των μεθυλεστέρων. Η ποσότητα του τελικού μείγματος ήταν 211,79g. Με όμοιο τρόπο έγινε και η παρασκευή του MELO 1.

Έπειτα ακολούθησε ανάλυση του κάθε μίγματος στον αέριο χρωματογράφο έτσι ώστε να προσδιοριστεί η ποσόστωση των μεθυλεστέρων στο μίγμα.

Στους παρακάτω πίνακες φαίνεται η σύσταση του MELO και MELO 1 όπως αυτή προέκυψε από την ανάλυση με αέριο χρωματογράφο.

Πίνακας 3. Σύσταση MELO

Μεθυλεστέρας	Σύσταση (mol%)
Λινολενικός Μεθυλεστέρας (MLN) C18:3	59,3
Λινελαϊκός Μεθυλεστέρας(ML) C18:2	16,9
Ελαϊκός Μεθυλεστέρας (MO) C18:1	20,5
Στεατικός Μεθυλεστέρας (MS) C18:0	3,3

Πίνακας 4. Σύσταση MELO 1

Μεθυλεστέρας	Σύσταση (mol%)
Λινολενικός Μεθυλεστέρας (MLN) C18:3	54,9
Λινελαϊκός Μεθυλεστέρας(ML) C18:2	16,9
Ελαϊκός Μεθυλεστέρας (MO) C18:1	24,3
Στεατικός Μεθυλεστέρας (MS) C18:0	3,9

3.3 Αντιδραστήρας

Για τα πειράματά μας χρησιμοποιήσαμε το μοντέλο αντιδραστήρα Mini Reactor της εταιρείας Autoclave Engineers.

Το συγκεκριμένο μοντέλο αντιδραστήρα προτιμήθηκε καθώς είχε το μεγάλο πλεονέκτημα της εύκολης χρήσης και της δυνατότητας εύκολης παρακολούθησης και ρύθμισης των παραμέτρων της αντίδρασης ακόμα και κατά τη διάρκειά της



Εικόνα 1: Αντιδραστήρας Mini Reactor

Ο χειρισμός των συνθηκών και των παραμέτρων της αντίδρασης μέσα στον αντιδραστήρα γινόταν με τη βοήθεια ενός πύργου ελέγχου και συγκεκριμένα του μοντέλου Universal Reactor Controller της ίδιας πάλι εταιρείας, ο οποίος ήταν συνδεδεμένος με τον αντιδραστήρα μας και τα δύο μαζί τοποθετημένα μέσα σε απαγωγό για λόγους ασφαλείας.



Εικόνα 2: Universal Reactor Controller

Το δοχείο του αντιδραστήρα που χρησιμοποιήθηκε όπως ήδη προαναφέρθηκε ήταν της τάξης των 100 ml παρόλα αυτά επιλέξαμε να μην τοποθετήσουμε απευθείας σε αυτό το μείγμα της αντίδρασης καθώς στα προπαρασκευαστικά πειράματά μας, διαπιστώσαμε την ύπαρξη memory effect από το μέταλλο του δοχείου, το οποίο πιθανότατα είχε ενεργοποιηθεί από μέταλλα καταλυτών από προηγούμενες σειρές πειραμάτων.



Εικόνα 3: Μεταλλικό δοχείο αντιδραστήρα

Για να αποφύγουμε λοιπόν την επίδραση των memory effects, διεξαγάγαμε τα πειράματά μας σε glass liner μιας και το γυαλί είναι σχεδόν απίθανο να κρατήσει ίχνη μετάλλων τα οποία θα επηρεάσουν την πορεία των πειραμάτων.

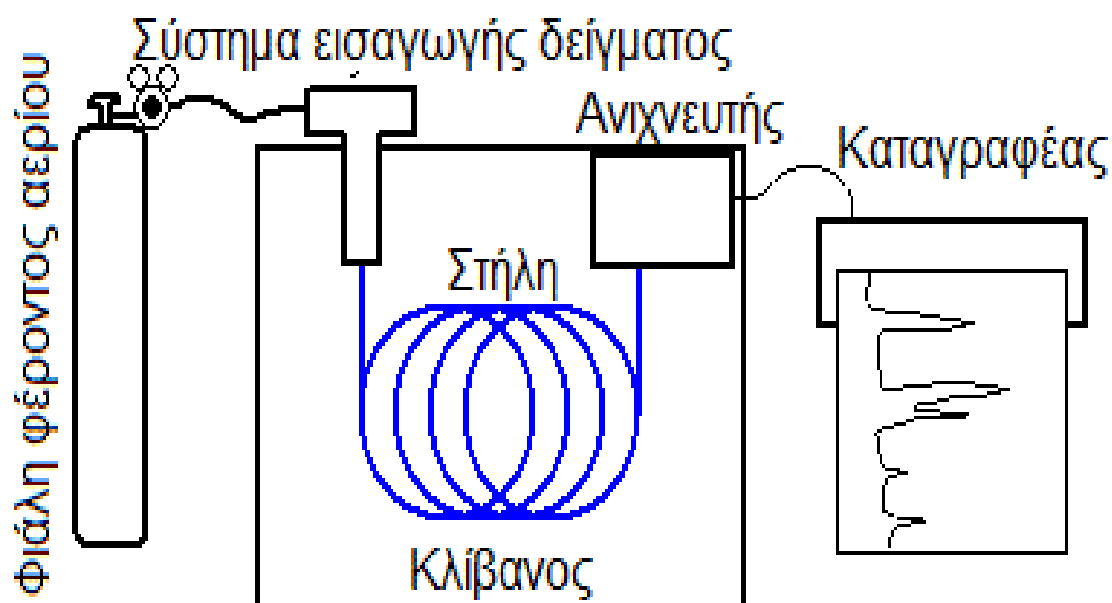


Εικόνα 4: Glass Liner

3.4 Αέριος Χρωματογραφία

Για την ανάλυση των μιγμάτων μεθυλεστέρων, όπως ήδη έχει αναφερθεί, χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος (gas chromatography, GC). Πρόκειται για μία από τις πλέον διαδομένες αναλυτικές τεχνικές με μεγάλο εύρος εφαρμογών τα τελευταία σαράντα χρόνια κατά τα οποία έχει αναπτυχθεί. Έτσι, αν και σχετικά απλή, χρησιμοποιείται για την ανάλυση πτητικών ουσιών σε τρόφιμα, φάρμακα, προϊόντα πετρελαίου κ.λπ. Μία

απλοποιημένη διάταξη ενός αέριου χρωματογράφου μπορούμε να δούμε στο Σχήμα. 5 που ακολουθεί.



Εικόνα 5: Διάταξη αεριοχρωματογράφου

Στη φιάλη φέροντος αερίου, συνήθως υπάρχει N_2 , He, H_2 ή Ar και μεταφέρεται από τη φιάλη υψηλής πίεσης στη στήλη μέσα από ρυθμιστές παροχής. Για να εισάγουμε το δείγμα μας χρησιμοποιούμε κάποια μικροσύριγγα με την οποία κάνουμε ένεση στη βαλβίδα εισαγωγής δείγματος η οποία βρίσκεται στην κορυφή της στήλης. Το φέρον αέριο συμπαρασύρει τα συστατικά του δείγματός και περνώντας κατά μήκος της στήλης διαχωρίζονται. Τα εκάστοτε κλάσματα ανιχνεύονται στον ανιχνευτή και τα σήματά τους καταγράφονται από καταγραφικό.

Είναι σημαντικό το φέρον αέριο να βρίσκεται σε υπερκάθαρη μορφή, να είναι αδρανές και απαλλαγμένο από προσμίξεις. Επίσης δεν πρέπει να περιέχει οξυγόνο, ειδάλλως θα οξειδωθεί η στατική φάση και θα καταστραφεί η στήλη και αυτό σημαίνει καταστροφή της στήλης, ιδιαίτερα όταν αυτή είναι τριχοειδής και η ποσότητα της στατικής φάσης είναι ελάχιστη. Ίχνη νερού επίσης απενεργοποιούν τη στατική φάση, οπότε είναι σημαντικό το φέρον αέριο να είναι απαλλαγμένο από οποιαδήποτε υγρασία

Η στήλη όπως είναι κατανοητό, είναι το σημαντικότερο κομμάτι του οργάνου μας. Συναντάμε δύο είδη στηλών οι πληρωμένες στήλες και οι τριχοειδείς. Μια στήλη αποτελείται από έναν επιμήκη σωλήνα, συνήθως με τη μορφή σπειράματος ή U, ώστε να καταλαμβάνει κατά το δυνατόν μικρότερο χώρο, από ανοξειδωτο χάλυβα, χαλκό, αργίλιο, ύαλο ή πλαστικό, μήκους 1-2 m για τις πληρωμένες στήλες, μέχρις αρκετών εκατοντάδων μέτρων για τις τριχοειδείς, εσωτερικής διαμέτρου της τάξεως των mm στις αναλυτικές στήλες, πολλών δεκάδων cm στις παρασκευαστικές στήλες.

Το δείγμα, συνήθως όγκου 1μL εισάγεται στο ρεύμα του φέροντος αερίου στην αρχή της στήλης με μια μικροσύριγγα, διαμέσου μιας ελαστικής πλακέτας ή διαφράγματος (septum). Η ταχύτητα και η ικανότητα του διαχωρισμού εξαρτώνται από τη θερμοκρασία. Για αυτό το λόγο η στήλη βρίσκεται σε φούρνο, του οποίου η θερμοκρασία ελέγχεται αυστηρά.

Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται εξαιτίας των διαφόρων δυνάμεων συγκράτησης και έκλουσης ανάμεσα στα συστατικά του μίγματος, το υλικό της στατικής φάσης της στήλης και της ροής του φέροντος αερίου.

Το δεύτερο μέρος του χρωματογράφου περιλαμβάνει τον ανιχνευτή, ο οποίος τοποθετείται στο τέλος της στήλης. Τα σήματα ενισχύονται και καταγράφονται στο καταγραφικό σύστημα.

Αρκετοί κατασκευαστές οργάνων προσφέρουν αεριοχρωματογράφους, που μπορούν να συζευχθούν άμεσα με φασματομέτρα μαζών (MS) ταχείας σάρωσης. Η αρχή λειτουργίας της φασματομετρίας μαζών στηρίζεται στη δημιουργία ιόντων (κυρίως θετικών) μιας ένωσης, το διαχωρισμό τους με βάση το λόγο της μάζας προς φορτίο (m/z) και την καταγραφή τους. Με αυτόν τον τρόπο είναι δυνατό να προσδιοριστεί το μοριακό βάρος (MB) της ένωσης και ο τρόπος σύνδεσης των διαφόρων ομάδων μεταξύ τους.

Τα φασματομέτρα μαζών αποτελούνται από:

1. Το θάλαμο ιοντισμού, όπου μετατρέπεται η ένωση σε ιόντα, συνήθως κατιόντα με απόσπαση ενός ηλεκτρονίου,
2. Τον αναλυτή μαζών, όπου γίνεται διαχωρισμός των ιόντων με βάση το λόγο m/z ,

3. Τον ανιχνευτή.

Ο χώρος όπου δημιουργούνται και επιταχύνονται τα ιόντα διατηρείται σε κατάσταση υψηλού κενού. Με το υψηλό κενό δημιουργούνται σε χαμηλές θερμοκρασίες θέρμανσης ατμοί της προς προσδιορισμό ουσίας χωρίς τη διάσπασή της, που οδηγούνται στο θάλαμο ιοντισμού. Επίσης απομακρύνονται τα μόριά της και τα ουδέτερα προϊόντα της διάσπασης από το χώρο της ανάλυσης μετά από κάθε μέτρηση.

Ο αναλυτής αποτελείται από ένα σωλήνα σε σχήμα τόξου, που βρίσκεται μέσα σε ομογενές μαγνητικό πεδίο μεγάλης έντασης (3000-4000 gauss) και σε διεύθυνση κάθετη προς τις δυναμικές γραμμές του μαγνητικού πεδίου. Με δύο κυκλικές οπές – διαφράγματα μεταβλητής ακτίνας στην αρχή και στο τέλος του σωλήνα ένα μέρος από τα ιόντα που δεν εστιάζονται στο κέντρο των διαφραγμάτων απορρίπτεται.

Ο συνηθέστερος τρόπος ιοντισμού είναι με βομβαρδισμό των αερίων μορίων της ένωσης με δέσμη ηλεκτρονίων (EI). Κατά τον ιοντισμό της ένωσης με ηλεκτρόνια, ο οποίος επιτυγχάνεται με βομβαρδισμό μορίων αυτής με δέσμη ηλεκτρονίων μεγάλης ενέργειας (συνήθως 70 eV), δημιουργείται με απώλεια ενός ηλεκτρονίου από μέρους της ένωσης μια κατιοντική ρίζα, που αντιστοιχεί στο μοριακό ιόν. Οι κατιοντικές αυτές ρίζες επιταχύνονται αρχικά με ηλεκτρικό πεδίο και στη συνέχεια κινούνται μέσα στο μαγνητικό πεδίο, οπότε εκτρέπονται και διαχωρίζονται με βάση το m/z . Άλλοι τρόποι σχηματισμού ιόντων είναι : ο χημικός ιοντισμός (CI), η εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου (FI), ο βομβαρδισμό με γρήγορα ουδέτερα άτομα Xe ή Ar ή ιόντα Cs (FIB).

Οι συνηθέστεροι αναλυτές είναι: αναλυτής τομέα, τετραπολικός αναλυτής, παγίδα ιόντων, αναλυτής χρόνου πτήσης.

3.4.1 Ανάλυση μεθυλεστέρων

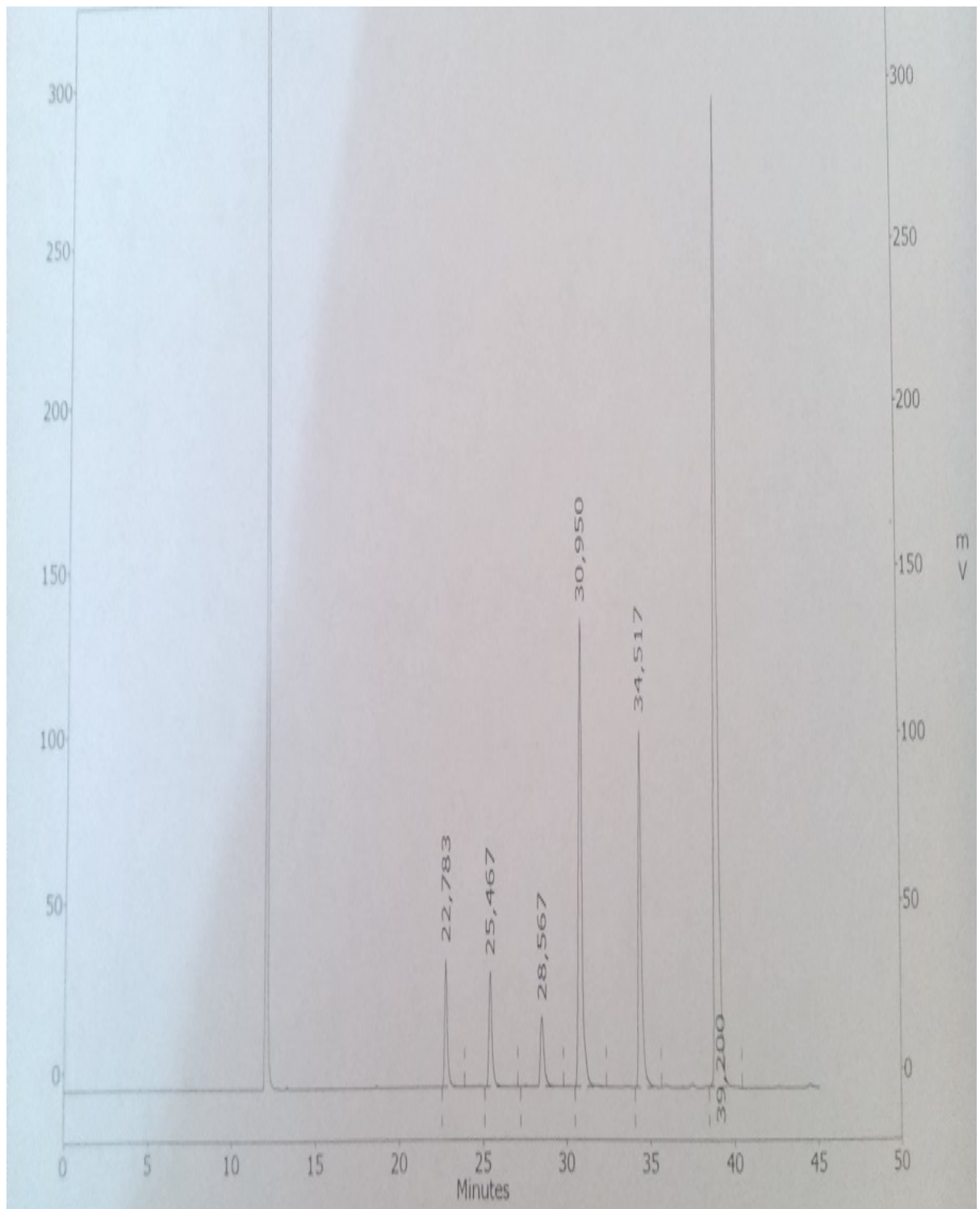
Για την ανάλυση των δειγμάτων μας χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος Shimadzu GC-14B, με τριχοειδή στήλη SP 2560 της Supelco, μήκους εκατό μέτρων. Φέρον αέριο ήταν το άζωτο (N_2) και στον ανιχνευτή ιοντισμού φλόγας (FID) είχαμε υδρογόνο – αέρα. Το άζωτο επιλέχθηκε επειδή

είναι χημικώς αδρανές και η επιλογή του συμβατή με τον τύπο του χρησιμοποιούμενου ανιχνευτή.

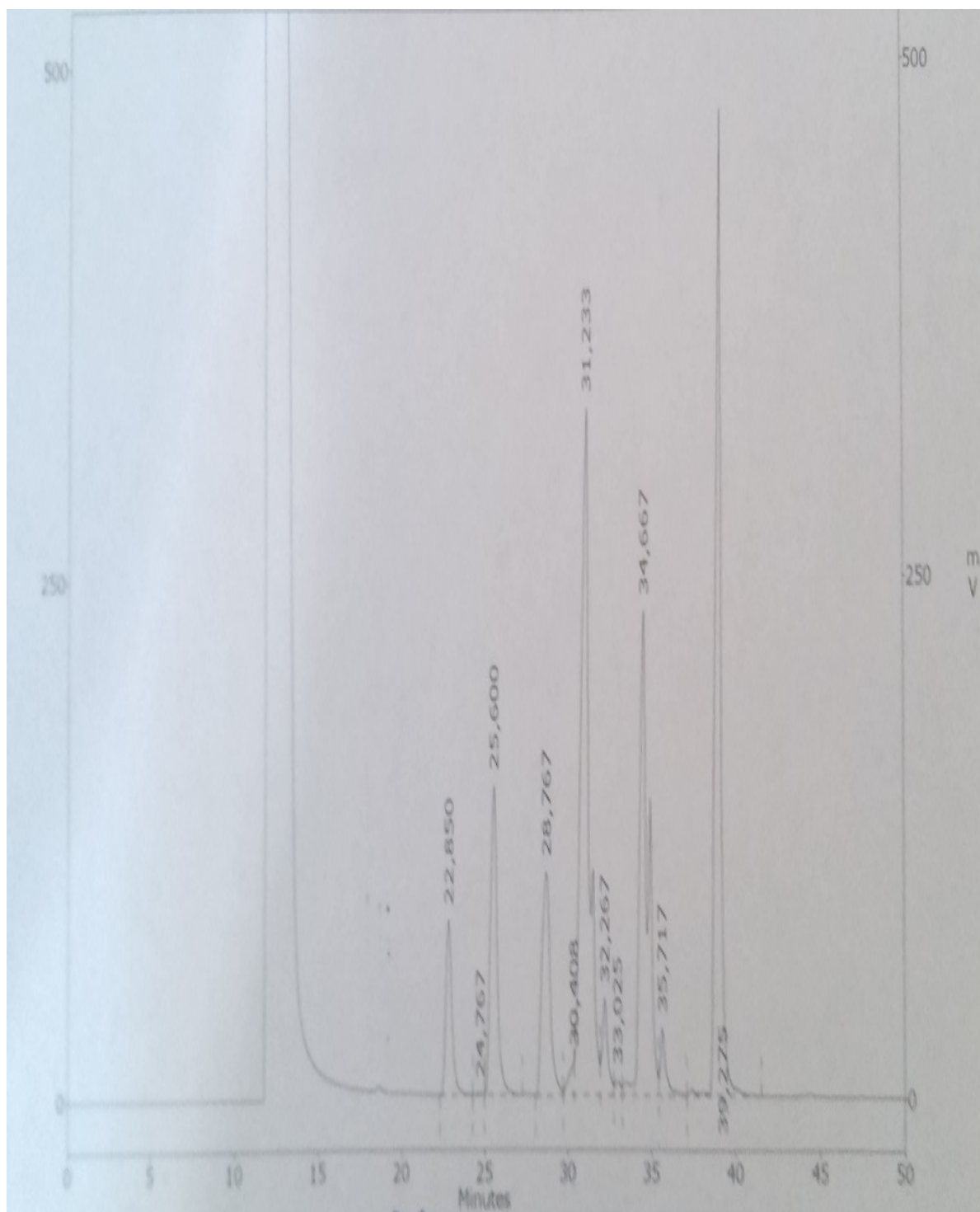
Οι συνθήκες λειτουργίας του αέριου χρωματογράφου στο εργαστήριο είναι:

Αρχική θερμοκρασία (Init.temp)	:	170°C
Τελική θερμοκρασία (Final.temp)	:	220 °C
Θερμοκρασία σημείου εισαγωγής (Inj)	:	220 °C
Θερμοκρασία ανιχνευτή (Det)	:	230 °C
Ρυθμός προγράμματος (Prog.rate)	:	1 °C /min
Αρχικός χρόνος (Init.time)	:	0min
Τελικός χρόνος (Final.time)	:	10min
Πίεση φέροντος αερίου (Pcarrier)	:	230KPa
Pmake up	:	80KPa
Split	:	x10

Η πρώτη ανάλυση που έγινε αφορούσε το υπόστρωμα της αντίδρασης MELO, , και το εσωτερικό πρότυπο ήταν ο δεκαεπτανοϊκός μεθυλεστέρας. Το χρωματογράφημα που προέκυψε είναι το αυτό της Εικόνας 6 ενώ στην Εικόνα 7 βλέπουμε το χρωματογράφημα του υποστρώματος μετά από αντίδραση.



Εικόνα 6: Αέριο χρωματογράφημα του MELO 1



Εικόνα 7. Ανάλυση προϊόντος μίγματος αντίδρασης με αέριο χρωματογράφο

3.4.2 Επεξήγηση χρωματογραφήματος

Η ανάλυση ενός χρωματογραφήματος είναι μία σχετικά απλή διαδικασία. Ο χρήστης του οργάνου μπορεί να βγάλει πολύτιμα συμπεράσματα αν έχει εξοικειωθεί με το όργανο και τις ουσίες με τις οποίες εργάζεται.

Έτσι για το χρωματογράφημα της Εικόνα 6, στα 11,7 λεπτά παρατηρούμε μία μεγάλη κορυφή η οποία αντιστοιχεί στον δαιθυλαιθέρα, ο οποίος είναι ο διαλύτης του δείγματος που εισάγουμε στο όργανο. Στα 22,78 min αντιστοιχεί το παλμιτικό (C16:0) το οποίο δε λαμβάνουμε υπόψη μας στους υπολογισμούς μας. Η επόμενη κορυφή, 25,46 αντιστοιχεί στο εσωτερικό μας πρότυπο, τον δεκαεπτανοϊκό μεθυλεστέρα. Οι επόμενες κορυφές αντιστοιχούν στον στεατικό μεθυλεστέρα 28.56 (MS) στον ελαϊκό μεθυλεστέρα 30,95 (MO), στον λινελαϊκό μεθυλεστέρα 34,51 (ML) και στον λινολενικό μεθυλεστέρα 39,20 (MLN).

Στην Εικόνα 7 από την άλλη βλέπουμε τις αλλαγές που έχει υποστεί υπόστρωμά μας. Συγκεκριμένα είναι εμφανής μία αύξηση τόσο του στεατικού (28,70) όσο και cis-C18:1 μεθυλεστέρων (31,23-33,0), ενώ στο 30,40 είναι διακριτή μία όχι τόσο καλά διαχωρισμένη κορυφή. Πρόκειται για την κορυφή των C18:1 trans-ισομερών την οποία και επιθυμούμε μέσω των πειραμάτων μας να μειώσουμε όσο το δυνατό περισσότερο. Οι κορυφές του λινελαϊκού και του λινολενικού αυξομειώνονται.

Η κορυφή του προτύπου μας του δεκαεπτανοϊκού μεθυλεστέρα, αλλάζει ανάλογα την ποσότητα που βάζουμε

3.5 Πειραματική διαδικασία της υδρογόνωσης

Σκοπός των πειραμάτων ήταν να βρεθεί η επίδραση που θα είχαν στην ποσόστωση των trans-ισομερών αλλαγές στο χρόνο αντίδρασης, στη θερμοκρασία, στο μοριακό λόγο υποκαταστάτη trpts προς λευκοχρύσο, στο μοριακό λόγος υποστρώματος προς λευκόχρυσο και στην πίεση. Παράλληλα προχωρήσαμε σε πειράματα συγκρίσεως του λευκοχρύσου με άλλα μέταλλα μεταπτώσεως ενώ μελετήσαμε τη δυνατότητα ανακτήσεως του καταλύτη μας. Τέλος σε όλα τα πειράματά μας υπολογίσαμε τη δραστικότητα σε TOF.

Τα πειράματά μας έγιναν υπό μαγνητική ανάδευση και όχι υπό μηχανική, λόγω μίας βλάβης στο μηχανικό αναδευτήρα του αντιδραστήρα μας. Μετά από μία σειρά αρκετών προπαρασκευαστικών πειραμάτων διαπιστώσαμε ότι η βέλτιστη ανάδευση επιτυγχανόταν όταν ο δείκτης ανάδευσης ήταν ρυθμισμένος στα 7/10. Σε αυτή την ταχύτητα ο μαγνήτης μας δεν αναπηδούσε μέσα στον glass liner ενώ παράλληλα η ταχύτητα στροβιλισμού του παρέμενε ικανοποιητική. Επίσης όπως έχει ήδη αναφερθεί, για να αποφύγουμε memory effects από την μεταλλική επιφάνεια του αντιδραστήρα, χρησιμοποιήσαμε glass liner .

Η τυπική διαδικασία που ακολουθήθηκε δίδεται στο παρακάτω παράδειγμα. Ζυγίστηκαν 2,66mg (0,01mmol) $PtCl_2$, 36,22mg (0,06mmol) TPPTS (μοριακός λόγος TPPTS/Pt=6) και τοποθετήθηκαν σε ποτήρι ζέσεως μαζί με 10 ml απαερωμένου και απιονισμένου νερού. Το μίγμα αναμείχθηκε για 10 λεπτά υπό ελαφρά θέρμανση μέχρι να γίνει διαυγές και μετά μεταφέρθηκε στον glass liner, μαζί με 0,3233g MELO (2mmol C=C) και τοποθετήθηκαν στον αυτόκλειστο αντιδραστήρα των 100ml. Στο μίγμα της αντίδρασης ο λόγος C=C/ Pt είναι 200. Ακολούθησαν 4 εκπλύσεις με υδρογόνο για την απομάκρυνση του οξυγόνου. Έπειτα προστέθηκε υδρογόνο και ξεκίνησε η θέρμανση μέσω του θερμαντικού μανδύα ενώ η ανάδευση όπως αναφέρεται παραπάνω ρυθμίστηκε στο 7/10. Στη θερμοκρασία της αντίδρασης 80°C, η πίεση υδρογόνου ήταν 50 bar και ο χρόνος αντίδρασης ήταν 30 λεπτά.

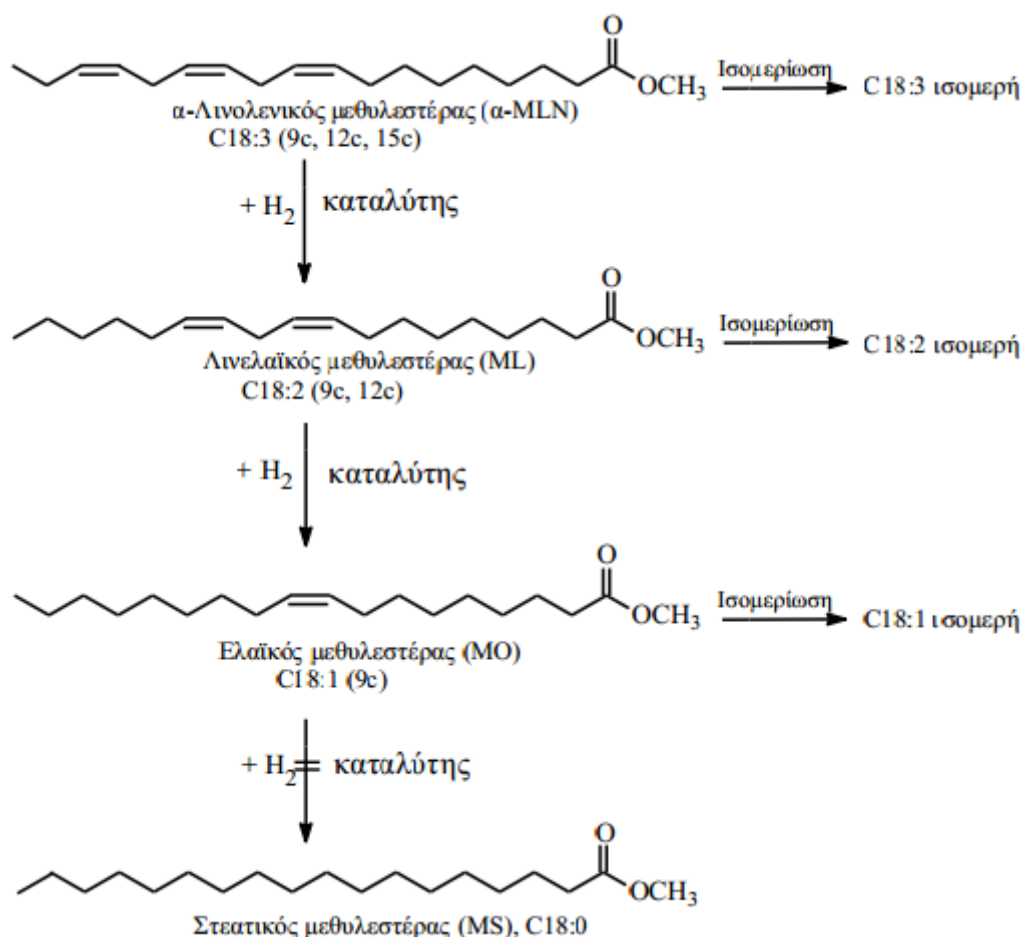
Μετά το πέρας της αντίδρασης ο αντιδραστήρας ψύχθηκε με δοχείο νερού σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και εκτονώθηκε το υδρογόνο. Το μίγμα μεταφέρθηκε σε διαχωριστική χοάνη με τη βοήθεια διαιθυλαιθέρα. Η ανώτερη οργανική φάση διαχωρίστηκε από την κατώτερη υδατική και ξηράνθηκε υπεράνωθεικού νατρίου. Η ανάλυση των προϊόντων έγινε στον αέριο χρωματογράφο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1 Επίδραση του χρόνου αντίδρασης.

Το πρώτο φαινόμενο που μελετήθηκε είναι η επίδραση του χρόνου αντίδρασης στην πορεία αυτής. Τα αρχικά πειράματα έγιναν σε χρόνο 120 λεπτών και σε χαμηλούς μοριακούς λόγους $\tau r p t s / P t$, οπότε και διαπιστώθηκε ότι η υδρογόνωση όλων των ακόρεστων μεθυλεστέρων του λινελαίου, ήτοι των C18:3, C18:2 και C18:1 ήταν πλήρης και την αντίδραση να έχει προχωρήσει σχεδόν πλήρως προς τον κορεσμένο στεατικό μεθυλεστέρα MS (Σχήμα 9). Η επόμενη κίνησή μας ήταν να μειώσουμε το χρόνο αντίδραση κατά το ήμισυ, δηλαδή στα 60 λεπτά και για υψηλούς μοριακού λόγους υποκαταστάτη προς μεταλλικό κέντρο και συγκεκριμένα $P/Pt=12$. Αυτό που παρατηρήσαμε ήταν μία τελείως διαφορετική εικόνα. Το MLN (Σχήμα 9) ναι μεν είχε μειωθεί από το 59,3% στο 0%, αλλά η υδρογόνωσή του είχε κατανεμηθεί σε όλους τους υπόλοιπους μεθυλεστέρες και κατά κύριο λόγο στον στεατικό που είχε μία αύξηση από 3,3% σε 54,6% και δευτερευόντως στους C18:1 εστέρες που αυξήθηκε από το 20,5% στο 42,9% (Πίνακας 5). Ένα ποσοστό των C18:1 εστέρων του 4,7% (επί το σύνολο των προϊόντων) ήταν οι trans-C18:1 εστέρες. Σχετικά υψηλό αν αναλογιστούμε το συνολικό ποσοστό των C18:1 εστέρων, όπως και η μεγάλη ποσότητα στεατικού.



Σχήμα 9: Η πορεία της αντίδρασης της εκλεκτικής υδρογόνωσης του MELO καταλυόμενη από Pt/tprts σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα.

Μετά από συνεχόμενα πειράματα βασισμένα πάνω στην ίδια λογική, τα δεδομένα των οποίων λαμβάναμε ως προαποτελέσματα και προσεκτική παρατήρηση της ένδειξης της πίεσης του υδρογόνου μέσα στον αντιδραστήρα, έγινε η εκτίμηση ότι η αντίδραση είναι ταχύτερη απ' ό,τι αρχικά υποθέταμε. Συγκεκριμένα, ήταν εμφανής μία πτώση του δείκτη της πίεσης κατά τα πρώτα 5-7 λεπτά της αντίδρασης, της τάξεως των 3-4 bar, ενώ δουλεύαμε στα 30 bar. Για τα υπόλοιπα 50 σχεδόν λεπτά, ο δείκτης παρέμενε αμετακίνητος. Με γνώμονα το παραπάνω και αφού σιγουρευτήκαμε ότι αυτή η ξαφνική πτώση πίεσης δεν οφειλόταν σε κάποια διαρροή στον αντιδραστήρα μας, αλλά στην κατανάλωση υδρογόνου λόγω της αντίδρασης, μειώσαμε σταδιακά το χρόνο πάνω στον οποίο εργαζόμασταν, ξεκινώντας από τα 60 λεπτά και φτάνοντας μέχρι τα 5 λεπτά. Ο λόγος tprts/Pt ήταν σταθερός και ίσος με 12 αφού και σε αυτόν παρατηρήσαμε κατά τη διάρκεια των προπαρασκευαστικών πειραμάτων μία μεγαλύτερη σταθερότητα του καταλύτη μας με σχηματισμό

λιγότερης ποσότητας μαύρου υπολείμματος του λευκοχρύσου στον glass liner του αντιδραστήρα μετά το πέρας της αντίδρασης, σε σχέση με τους μικρούς μοριακούς λόγους trpts/Pt όπου ο σχηματισμός μαύρου λευκοχρύσου ήταν μεγαλύτερος

Σε ήπιες συνθήκες αντίδρασης, 60°C και 30 bar αυτό που ήταν εμφανές είναι πως με αύξηση του χρόνου αντίδρασης από τα 5 προς τα 60 λεπτά, αυτή οδηγείται σταδιακά προς στεατικό με το μέγιστο να είναι το προαναφερθέν 54,6% και μεθυλεστέρες με έναν διπλό δεσμό στο 42,9%, με ένα μέγιστο στα 20 λεπτά αντίδρασης, της τάξης του 54,1%. Ο σχηματισμός των *trans*-C18:1 εστέρων ήταν 0,7% εντός 5 λεπτών αντίδρασης (Πίνακας 5, Πείραμα 1/6) και αυξάνεται συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης που οδηγεί σε ένα ποσοστό 4,7% εντός 60 λεπτών (Πίνακας 5, Πείραμα 1/12). Η ύπαρξη των *trans*-εστέρων δικαιολογείται από το γεγονός ότι μιας και η αντίδραση της υδρογόνωσης είναι ταχύτερη, έχει ολοκληρωθεί αρκετά νωρίτερα, οπότε ο καταλύτης έχει μπροστά του αρκετό χρόνο έτσι ώστε να ισομεριώσει τα *cis*-C18:1 προς *trans*-C18:1 συστήματα τα οποία δύσκολα υδρογονώνονται.

Θα πρέπει να τονιστεί το γεγονός ότι παρά τη μεγάλη διάρκεια αντίδρασης των 60 λεπτών (Πίνακας 5, Πείραμα 1/12) ο καταλύτης Pt/trpts, όπως και οι ετερογενείς καταλύτες Pt/ZSM-5 [38-41], πιθανόν δεν έχει μεγάλη ικανότητα ισομερείωσης και για αυτό μετά το πέρας της αντίδρασης στο τελικό προϊόν οι *cis*-C18:1 εστέρες είναι σε μεγάλη ποσότητα (38,2%) ενώ οι *trans*-C18:1 εστέρες ευρίσκονται σε σχετικά μικρό ποσοστό (4,7%). Ο χρόνος των 5 λεπτών έδειχνε ιδανικός για περεταίρω μελέτη καθώς η αντίδραση είχε προχωρήσει σε ικανοποιητικό βαθμό προς C18:1-εστέρες (34,3%) με το ποσοστό των *trans*-C18:1 εστέρων να μειώνεται στο 0,7% .

4.2 Επίδραση μοριακού λόγου trpts/Pt

Η επόμενη παράμετρος που επιλέξαμε να βελτιστοποιήσουμε, είναι ο μοριακός λόγος P/Pt. Έχοντας ως σημείο αναφοράς τα 5 λεπτά χρόνο αντίδρασης, η μελέτη της ποσότητας του TPPTS κρίθηκε απαραίτητη. Είναι γνωστό ότι πρέπει να υπάρχει μία ισορροπία στην ποσότητα του υποκαταστάτη που υπάρχει γύρω από το μεταλλικό κέντρο. Για μέταλλα

όπως το Rh, έχει αποδειχθεί ότι μία αύξηση του λόγου P/Rh από 3 σε 4, μειώνει σημαντικά την καταλυτική δραστηριότητα. [27]

Μικρή ποσότητα του υποκαταστάτη δεν σταθεροποιεί επαρκώς το μεταλλικό κέντρο έτσι ώστε να το φέρει στην υδατική φάση με αποτέλεσμα να έχουμε κατά κάποιο βαθμό ετερογενή κατάλυση. Από την άλλη, μεγάλη ποσότητα υποκαταστάτη, ανταγωνίζεται στη σφαίρα σύνταξης του μετάλλου στις θέσεις εκείνες όπου συμπλέκεται το υπόστρωμα και πραγματοποιείται η κατάλυση, με αποτέλεσμα να μειώνεται η δραστηριότητα.

Σκοπός μας είναι η ρύθμιση του λόγου κατά τέτοιο τρόπο ώστε να πετύχουμε την εκλεκτικότητα που θέλουμε, μειώνοντας ελάχιστα τη δραστηριότητα του καταλυτικού μας συστήματος.

Οι μοριακοί λόγοι που δοκιμάσαμε κυμάνθηκαν από $P/Pt=3$ έως $P/Pt=20$ (Πίνακας 5, Πείραμα 1/1-1/8) και με αύξηση του μοριακού λόγου $trpts/Pt$ μειώνεται ο σχηματισμός των trans-ισομερών όπου το ποσοστό των trans-C18:1 εστέρων ήταν 1,4% σε έναν μοριακό λόγο $trpts/Pt=3$ (Πείραμα 1/1) ενώ σε ένα λόγο $trpts/Pt=20$ το ποσοστό σε trans-C18:1 μειώθηκε στο 0,1% (Πείραμα 1/8). Παράλληλα, σε τιμές $trpts/Pt$, 14 και 20 διαπιστώσαμε μείωση του μεταλλικού λευκοχρύσου (μαύρο υπόλειμμα στα τοιχώματα του glass liner και στη μεσεπιφάνεια του διαλύματός μας). Συγκεκριμένα για $trpts/Pt=20$ η διάσπαση ήταν σχεδόν ανύπαρκτη κάτι που όμως θα μπορούσε να δικαιολογηθεί από το γεγονός ότι η αντίδραση παρουσίασε εξαιρετικά ελαττωμένη δραστηριότητα ($TOF=800\text{ h}^{-1}$) από περίπου 4000 άλλων μοριακών λόγων) αφού το $trpts$ ανταγωνίζεται με το υπόστρωμα για την κατάληψη μιας κενής θέσης στη σφαίρα σύνταξης του λευκοχρύσου.

Τελικά, σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα του τμήματος 4.1, επιλέχθηκε ως βέλτιστος χρόνος αντίδρασης τα πέντε λεπτά και $trpts/Pt=12$, με το τελικό trans-C18:1 να είναι ίσο μόλις με 0,7%, ο στεατικός μεθυλεστέρας 8,1% ενώ η αντίδρασή μας έχει $TOF=3000\text{ h}^{-1}$ (Πείραμα 1/6 σε μια θερμοκρασία αντίδρασης 60°C πίεση 30bar H_2 , έναν μοριακό λόγο $C=C/Pt=1000$, μια συγκέντρωση 200ppm λευκοχρύσου στο νερό και έναν λόγο 10/1,3 της υδατικής οργανικής φάσης. Η αυξημένη σταθερότητα του καταλύτη του οποία προσδίδει ο λόγος $trpts/Pt=12/1$ όπως επίσης και ο μικρός χρόνος

αντίδρασης, δεν επιτρέπουν στο σύστημά μας να έχει μεγάλη ικανότητα ισομερίωσης του μίγματος των μεθυλεστέρων με ένα διπλό δεσμό οι οποίοι βρίσκονται στο τελικό μας προϊόν. Κάτι το οποίο συμβαίνει σε μικρότερους μοριακούς λόγους, όπου το ποσοστό των trans-C18:1 εστέρων φτάνει μέχρι και τον διπλασιασμό 1,4% για τιμή trpts/Pt=3 (Πίνακας 5, Πείραμα 1/1). Είναι γεγονός όμως ότι ακόμα και τότε το ποσοστό των trans-C18:1 κυμαίνεται σε σχετικά χαμηλά. επίπεδα χάριν στον ιδιαίτερα μικρό χρόνο αντίδρασης στον οποίο εργαζόμαστε.

Πίνακας 5. Επίδραση του λόγου P/Pt και χρόνου αντίδρασης στη διφασική εκλεκτική υδρογόνωση MELO, καταλυόμενη από υδατοδιαλυτά συστήματα Pt/trpts^a

Πείραμα	Υπόστρωμα	Καταλύτης	t (min)	trpts/Pt (Μοριακός Λόγος)	C18:3 (mol %)	C18:2 (mol %)	C18:1 (σύνολο) (mol %)	cis-C18:1 (mol %)	trans-C18:1 (mol %)	MS (mol%)	TOF ^b (h ⁻¹)
-	MELO ^c	-	-	-	59.3 ^d	16.9 ^e	20.5 ^f	20.5 ^f	-	3.3	-
1/1 ^g	MELO	PtCl ₂ /TPPTS	5	3	22.7	25.7	41.4	40.0	1.4	10.2	4400
1/2 ^g	MELO	PtCl ₂ /TPPTS	5	4	26.0	24.5	39.7	38.7	1.0	9.8	4000
1/3 ^g	MELO	PtCl ₂ /TPPTS	5	6	26.9	24.8	38.1	37.0	1.1	10.2	3900
1/4 ^g	MELO	PtCl ₂ /TPPTS	5	8	28.6	24.4	37.0	35.9	1.1	9.9	3700
1/5 ^g	MELO	PtCl ₂ /TPPTS	5	10	30.1	25.2	34.2	33.2	1.0	10.5	3500
1/6 ^h	MELO	PtCl ₂ /TPPTS	5	12	34.3	23.3	34.3	33.6	0.7	8.1	3000
1/7 ^h	MELO	PtCl ₂ /TPPTS	5	14	33.6	23.9	33.6	32.9	0.7	8.9	3000
1/8 ⁱ	MELO	PtCl ₂ /TPPTS	5	20	52.7	18.9	23.8	23.7	0.1	4.6	800
1/9 ^g	MELO	PtCl ₂ /TPPTS	10	12	13.9	35.0	39.2	37.7	1.5	11.9	2700
1/10 ^g	MELO	PtCl ₂ /TPPTS	20	12	2.6	18.5	54.1	51.7	2.4	24.8	1700
1/11 ^g	MELO	PtCl ₂ /TPPTS	30	12	0	6.8	50.7	46.6	4.1	42.5	1400
1/12 ^g	MELO	PtCl ₂ /TPPTS	60	12	0	2.5	42.9	38.2	4.7	54.6	730

^a Συνθήκες αντίδρασης: T = 60 °C; P_{H2} = 30 bar; 2,66 mg (0,01 mmol) PtCl₂, 1,6165g (10,0 mmol C=C) από MELO (C=C/Pt μοριακός λόγος =1000); 10 ml απαερωμένο, απιονισμένο νερό, [Pt] = 200 ppm, pH = 3,32-4,29. Με την προσθήκη του MELO στην υδατικό διάλυμα του καταλύτη, προκύπτει ένα διφασικό σύστημα με λόγο υδατικής/οργανικής φάσης = 10/1,3, μαγνητική ανάδευση = 700 rpm.

^b Ορισμένο ως τα mol των υδρογονωμένων C=C δεσμών των C18:3, C18:2, και C18:1 στο μίγμα του MELO ανά mol λευκοχρύσου ανά ώρα.

^c Το αρχικό υπόστρωμα του μίγματος MELO εκτός από α-MLN, ML, MO και MS υπάρχει και ποσότητα 5.1% παλμιτικού μεθυλεστέρα (MP, C16:0) ο οποίος δε λαμβάνεται υπόψη στα πειράματά μας.

^d α-Λινολενικός μεθυλεστέρας (α-MLN), C18:3 (9c, 12c, 15c).

^e Λινελαϊκός μεθυλεστέρας (ML), C18:2 (9c, 12c).

^f Ελαιϊκός Μεθυλεστέρας (MO), C18:1 (9c).

^g Μαύρο υπόλειμμα, πιθανότατα μεταλλικός λευκόχρυσος. Στους μικρούς μοριακούς λόγους trpts/Pt ο σχηματισμός μαύρου λευκοχρύσου ήταν μεγαλύτερος

^h Σχηματισμός μικρής ποσότητας μαύρου υπολείμματος μεταλλικού λευκοχρύσου

ⁱ Δεν υπήρχε σχηματισμός μεταλλικού λευκοχρύσου.

4.3 Επίδραση της θερμοκρασίας

Είναι γνωστό ότι η θερμοκρασία παίζει ρόλο στη πλειονότητα των χημικών αντιδράσεων είτε αυτές είναι καταλυόμενες είτε όχι. Οπότε ήταν επόμενο να αναζητήσουμε εκείνη η οποία θα μας δώσει υψηλό ποσοστό μεθυλεστέρων C18:1 με χαμηλή όμως εκλεκτικότητα σε trans-C18:1 ισομερή.

Δοκιμάσαμε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών, από 30-120°C για να έχουμε μία όσο το δυνατόν πιο ολοκληρωμένη εικόνα του φάσματος αυτής της παραμέτρου (Πίνακας 6). Έγινε εμφανές ότι το σύστημά μας αδυνατεί να υδρογονώσει ικανοποιητικά σε θερμοκρασίες κάτω των 50 °C, με τις δραστηριότητες να κυμαίνονται σε χαμηλά επίπεδα. Συγκεκριμένα για T = 30 °C η δραστηριότητα έπεσε σε TOF = 370 h⁻¹, σχεδόν στο ένα δέκατο από αυτή που έχουμε στους 60 °C την οποία και θεωρήσαμε ως βέλτιστη τιμή. Η βασική υπόθεση που μπορούμε να κάνουμε για να δικαιολογήσουμε το αποτέλεσμα αυτό βασίζεται σε απλές αρχές της χημείας. Έτσι είναι πιθανό σε χαμηλές θερμοκρασίες να μειώνεται η δυνατότητα ανάμειξης των δύο φάσεων και τα προβλήματα μεταφοράς μάζας να γίνονται εντονότερα.

Από εκεί και πέρα, όσο ανεβαίνει η θερμοκρασία ανεβαίνει και η δραστηριότητα, φτάνοντας μέχρι TOF = 6820 h⁻¹ για T = 120 °C. Αξίζει εδώ να σημειωθεί πώς η ταχύτητα της αντίδρασης για θερμοκρασίες από 100°C αρχίζει να μειώνεται και η υδρογόνωση να προχωράει με πιο αργό ρυθμό, έχοντας ως αποτέλεσμα ακόμα και στους 120°C να μην έχουμε πλήρους υδρογόνωση. Γεγονός που μπορεί να οφείλεται στο ότι ο καταλύτης μας έχει φτάσει το μέγιστο της απόδοσής του.

Σε ό,τι αφορά τα προϊόντα μας, αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί και σε αύξηση τόσο των C18:1 μεθυλεστέρων (και trans αλλά και cis) αλλά και του στεατικού. Επειδή όμως αυτό που μας ενδιαφέρει είναι να υπάρχει μία ισορροπία μεταξύ του ποσοστού του C18:1 με το trans-ισομερές του αλλά και το ποσοστό του στεατικού, επιλέγουμε ως κατάλληλη θερμοκρασία αντίδρασης του 60 °C, όπου το ποσοστό του επιθυμητού μας προϊόντος είναι στο 33,6% με μόλις 0,7% επί του συνόλου των προϊόντων trans. Παράλληλα, η εν λόγω θερμοκρασία κρίνεται αρκετά ήπια, γεγονός πολύ σημαντικό για μία

υποψήφια βιομηχανική διεργασία, καθώς αύξηση θερμοκρασίας σημαίνει και ταυτόχρονη αύξηση του κόστους.

Πίνακας 6. Επίδραση της θερμοκρασίας διφασική εκλεκτική υδρογόνωση MELO, καταλυόμενη από υδατοδιαλυτά συστήματα Pt/tppts^a

Πείραμα	Υπόστρωμα	Καταλύτης	T (°C)	C18:3 (mol %)	C18:2 (mol %)	C18:1 (σύνολο) (mol %)	cis-C18:1 (mol %)	trans-C18:1 (mol %)	MS (mol%)	TOF ^b (h ⁻¹)
-	MELO ^c	-	-	59.3 ^d	16.9 ^e	20.5 ^f	20.5 ^f	-	3.3	-
1/1	MELO	PtCl ₂ /TPPTS	30	56.2	17.5	22.5	22.4	0.1	3.8	370
1/2	MELO	PtCl ₂ /TPPTS	40	49.4	16.6	25.5	25.3	0.2	5.5	1190
1/3 ^g	MELO	PtCl ₂ /TPPTS	50	41.3	21.9	29.5	29.1	0.4	7.3	2160
1/4 ^g	MELO	PtCl ₂ /TPPTS	60	34.3	23.3	34.3	33.6	0.7	8.1	3000
1/5 ^g	MELO	PtCl ₂ /TPPTS	70	28.7	24.7	37.1	36.0	1.1	9.5	3670
1/6 ^g	MELO	PtCl ₂ /TPPTS	80	18.0	24.8	45.3	43.3	2.0	11.9	5000
1/7 ^g	MELO	PtCl ₂ /TPPTS	90	15.1	24.4	48.0	45.8	2.2	12.5	5300
1/8 ^g	MELO	PtCl ₂ /TPPTS	100	3.7	18.7	59.1	54.8	4.3	18.5	6670
1/9 ^g	MELO	PtCl ₂ /TPPTS	110	3.5	18.8	59.4	54.4	5.0	18.3	6700
1/10 ^g	MELO	PtCl ₂ /TPPTS	120	2.5	17.4	61.1	55.4	5.7	19.0	6820

^a Συνθήκες αντίδρασης: P_{H2} = 30 bar; t = 5 min; Μοριακός λόγος P/Pt = 12, 2,66 mg (0,01 mmol) PtCl₂, 1,6165g (10,0 mmol C=C) από MELO (C=C/Pt μοριακός λόγος =1000); 10 ml απαερωμένο, απιονισμένο νερό, [Pt] = 200 ppm, pH = 3,16-3,99. Με την προσθήκη του MELO στην υδατικό διάλυμα του καταλύτη, προκύπτει ένα διφασικό σύστημα με λόγο υδατικής/οργανικής φάσης = 10/1,3; μαγνητική ανάδευση= 700 rpm.

^b Ορισμένο ως τα mol των υδρογονωμένων C=C δεσμών των C18:3, C18:2, και C18:1 στο μίγμα του MELO ανά mol λευκοχρύσου ανά ώρα.

^c Το αρχικό υπόστρωμα του μίγματος MELO εκτός από α-MLN, ML, MO και MS υπάρχει και ποσότητα 5.1% παλμιτικού μεθυλεστέρα (MP, C16:0) ο οποίος δε λαμβάνεται υπόψη στα πειράματά μας.

^d α-Λινολενικός μεθυλεστέρας (α-MLN), C18:3 (9c, 12c, 15c).

^e Λινελαϊκός μεθυλεστέρας (ML), C18:2 (9c, 12c).

^f Ελαϊκός Μεθυλεστέρας (MO), C18:1 (9c).

^g Μαύρο υπόλειμμα, πιθανότατα μεταλλικός λευκόχρυσος.

4.4 Επίδραση της πίεσης

Εκτός από τη θερμοκρασία, σημαντικό ρόλο σε μία αντίδραση παίζει και η πίεση, για αυτό μελετήσαμε και αυτή την παράμετρο. Έχοντας επιλέξει ως βέλτιστες συνθήκες για $t=5\text{min}$, $T=60^{\circ}\text{C}$ και λόγο $P/P_t=12$, δοκιμάσαμε πιέσεις από 20-50 bar (Πίνακας 7).

Αυτό που διαπιστώσαμε είναι μία αύξηση της καταλυτικής δραστηριότητας των ποσοστών των trans-C18:1 εστέρων αλλά και των C18:1 στο σύνολο τους όπως και ο σχηματισμός του στεατικού εστέρα συναρτηθεί της αύξησης της πίεσης (Πίνακας 7, Πείραμα. 1/1-1/4) χωρίς όμως δραστικές αλλαγές. Έτσι για παράδειγμα το trans-ισομερές αυξήθηκε μόλις κατά 0,7% από τα 20 bar στα 50 bar. Εξίσου μικρή ήταν και η αύξηση του συνόλου του συνόλου του C18:1 κατά μόλις 7,9%.

Όλα αυτά συνηγορούν στο ότι στη διεργασία που προσπαθούμε να αναπτύξουμε, το μέγεθος της πίεσης δε φαίνεται να παίζει κάποιο σπουδαίο ρόλο, σε σύγκριση με τη θερμοκρασία ή τον μοριακό λόγο υποκαταστάτη προς μεταλλικό κέντρο. Η αύξησή της, πιθανότατα βοηθάει τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας μεταξύ των δύο φάσεων αλλά όχι σε τέτοιο βαθμό που να βλέπουμε μεγάλες αλλαγές. Πιθανόν οι δύο φάσεις μας να έρχονται ήδη σε αρκετά καλή επαφή λόγω της παρουσίας της λεκιθίνης στο MELO.

Αξίζει εδώ να σημειώσουμε ότι δεν πραγματοποιήθηκαν αντιδράσεις υδρογόνωσης σε μεγαλύτερες πιέσεις επειδή μία διεργασία που συντελείται σε υψηλότερες πιέσεις ενέχει υψηλό κόστος.

Πίνακας 7. Επίδραση της πίεσης στη διφασική εκλεκτική υδρογόνωση MELO, καταλυόμενη από υδατοδιαλυτά συστήματα Pt/tppts^a

Πείραμα	Υπόστρωμα	Καταλύτης	P (bar)	C18:3 (mol %)	C18:2 (mol %)	C18:1 (σύνολο) (mol %)	cis-C18:1 (mol %)	trans-C18:1 (mol %)	MS (mol %)	TOF ^b (h ⁻¹)
-	MELO ^c	-		59.3 ^d	16.9 ^e	20.5 ^f	20.5 ^f	-	3.3	-
1/1	MELO	PtCl ₂ /TPPTS	20	39.7	22.1	31.4	30.9	0.5	6.8	2350
1/2 ^g	MELO	PtCl ₂ /TPPTS	30	34.3	23.3	34.3	33.6	0.7	8.1	3000
1/3 ^g	MELO	PtCl ₂ /TPPTS	40	28.7	24.3	36.9	35.9	1.0	10.1	3670
1/4 ^g	MELO	PtCl ₂ /TPPTS	50	23.9	24.8	39.3	38.1	1.2	12.0	4250

^a Συνθήκες αντίδρασης: T=60°C, t = 5 min, Μοριακός λόγος P/Pt = 12, 2,66 mg (0,01 mmol) PtCl₂, 1,6165g (10,0 mmol C=C δεσμών) MELO (λόγος C=C/Pt =1000), 10 ml απαερωμένο, απιονισμένο νερό, [Pt] = 200 ppm, pH = 3,25-4,02. Με την προσθήκη του MELO στην υδατικό διάλυμα του καταλύτη, προκύπτει ένα διφασικό σύστημα με λόγο υδατικής/οργανικής φάσης = 10/1,3; μαγνητική ανάδευση= 700 rpm.

^b Ορισμένο ως τα mol των υδρογονωμένων C=C δεσμών των C18:3, C18:2, και C18:1 στο μίγμα του MELO ανά mol λευκοχρύσου ανά ώρα.

^c Το αρχικό υπόστρωμα του μίγματος MELO εκτός από α-MLN, ML, MO και MS υπάρχει και ποσότητα 5.1% παλμιτικού μεθυλεστέρα (MP, C16:0) ο οποίος δε λαμβάνεται υπόψη στα πειράματά μας.

^d α-Λινολενικός μεθυλεστέρας (α-MLN), C18:3 (9c, 12c, 15c).

^e Λινελαϊκός μεθυλεστέρας (ML), C18:2 (9c, 12c).

^f Ελαϊκός Μεθυλεστέρας (MO), C18:1 (9c).

^g Μαύρο υπόλειμμα, πιθανότατα μεταλλικός λευκόχρυσος.

4.5 Επίδραση μοριακού λόγου C=C/Pt

Σημαντικότερη επίσης παράμετρο για μία αντίδραση είναι η ποσότητα του υποστρώματος. Σε γενικές γραμμές θα μπορούσαμε να πούμε ότι όσο μεγαλύτερη ποσότητα υποστρώματος μπορεί να αντιδράσει και να μετατραπεί σε επιθυμητά προϊόντα, τόσο πιο επιτυχημένη είναι η διεργασία μας. Παρόλα αυτά, η κατακόρυφη αύξηση του υποστρώματος μπορεί να έχει τα αντίθετα αποτελέσματα από αυτά που επιδιώκουμε.

Έτσι καλούμαστε να εξετάσουμε αυτή τη παράμετρο για να λάβουμε όσες περισσότερες πληροφορίες μπορούμε όσον αφορά την επίδραση των παραμέτρων στην εκλεκτική υδρογόνωση του MELO σε διφασικό περιβάλλον. Αυτά τα πειράματα θα μας δείξουν εάν ο καταλύτης μας μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε υψηλούς μοριακούς C=C/Pt που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία.

Η διφασική υδρογόνωση του MELO πραγματοποιήθηκε σε τέσσερις διαφορετικούς μοριακούς λόγους υποστρώματος προς καταλύτη από 1000/1 έως 4000/1 (Πίνακας 8). Αυτό που παρατηρούμε είναι ότι με αύξηση του μοριακού λόγου διπλών δεσμών προς καταλύτη, έχουμε σημαντική μείωση του σχηματισμού των trans-C18:1 εστέρων καθώς και του στεατικού μεθυλεστέρα ενώ παράλληλα οι συνολικοί C18:1 εστέρες παραμένουν σε ποσοστά από 56,9% έως 41,1% (Πίνακας 8, Πείραμα 1/1-1/4)

Συγκεκριμένα για αύξηση του μοριακού λόγου από 1000/1 σε 2000/1 το trans μειώνεται από 6,7% σε 2,9% ενώ το ποσοστό των cis-C18:1 εστέρων μόλις κατά 0,5%, από 50,2 σε 49,7. Παράλληλα το στεατικό μειώνεται σχεδόν κατά το ένα τρίτο, από 35,4% σε 12,7% ενώ η δραστηριότητα αυξάνεται από 2060 σε 2930 TOF ανά ώρα. Μεγαλύτερες αυξήσεις του μοριακού λόγου σε 3000/1 και 4000/1 έχουν ανάλογα αποτελέσματα αλλά με πολύ μικρότερες αυξομειώσεις των τελικών μεγεθών.

Αυτό που βλέπουμε δηλαδή είναι ότι με αύξηση από το 1000 στο 2000 μοριακό λόγο, αυξάνεται η δραστηριότητα του καταλυτικού συστήματος, το οποίο δείχνει ότι έχει την ικανότητα να υδρογονώσει ακόμα και αυτή τη μεγαλύτερη ποσότητα. Ο επιπλέον συνωστισμός των διπλών δεσμών C=C στη σφαίρα σύνταξης του καταλύτη δρα ευεργετικά και προς την επιθυμητή

κατεύθυνση και μειώνεται η ικανότητα ισομερείωσης του καταλύτη και συνεπώς μειώνεται και ο σχηματισμός των ανεπιθύμητων trans-C18:1 εστέρων.

Πρέπει εδώ να σημειωθεί, ότι για τη συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων, η θερμοκρασία ήταν 80°C, ενώ παράλληλα ο χρόνος αντίδρασης 20 λεπτά. Προχωρήσαμε σε αυτές τις αλλαγές γιατί προπαρασκευαστικά πειράματα που έγιναν στη συνήθη θερμοκρασία που δουλεύαμε μέχρι εκείνο το σημείο, δηλαδή στους 60°C και για μόλις 5 λεπτά, έδωσαν εξαιρετικά μειωμένες δραστηριότητες λόγω των εξαιρετικά ήπιων συνθηκών της αντίδρασης.

Πίνακας 8. Επίδραση του λόγου C=C/Pt στη διφασική εκλεκτική υδρογόνωση MELO, καταλυόμενη από υδατοδιαλυτά συστήματα Pt/trpts^a

Πείραμα	Υπόστρωμα	Καταλύτης	C=C/Pt Μοριακός Λόγος	C18:3 (mol %)	C18:2 (mol %)	C18:1 (σύνολο) (mol %)	cis-C18:1 (mol %)	trans-C18:1 (mol %)	MS (mol %)	TOF ^b (h-1)
-	MELO ^c	-	-	59.3 ^d	16.9 ^e	20.5 ^f	20.5 ^f	-	3.3	-
1/1 ^g	MELO	PtCl ₂ /TPPTS	1000	0.2	7.5	56.9	50.2	6.7	35.4	2060
1/2 ^g	MELO	PtCl ₂ /TPPTS	2000	10.5	24.2	52.6	49.7	2.9	12.7	2930
1/3 ^g	MELO	PtCl ₂ /TPPTS	3000	23.5	23.9	44.1	42.3	1.8	8.5	3220
1/4 ^g	MELO	PtCl ₂ /TPPTS	4000	28.2	24.0	41.1	39.6	1.5	6.7	3730

^a Συνθήκες αντίδρασης: T = 80 °C, t = 20 min, P_{H₂} = 30 bar, 2.66 mg (0.01 mmol) PtCl₂, 10 ml απαερωμένο, απιονισμένο νερό, λόγος P/Pt = 12; [Pt] = 200 ppm, pH = 3,72-4,09, 10 ml απαερωμένο, απιονισμένο νερό. Με την προσθήκη του MELO στην υδατικό διάλυμα του καταλύτη, προκύπτει ένα διφασικό σύστημα με λόγο υδατικής/οργανικής φάσης = 10/1,3; μαγνητική ανάδευση=700 rpm.

^b Ορισμένο ως τα mol των υδρογονωμένων C=C δεσμών των C18:3, C18:2, και C18:1 στο μίγμα του MELO ανά mol λευκοχρύσου ανά ώρα.

^c Το αρχικό υπόστρωμα του μίγματος MELO εκτός από α-MLN, ML, MO και MS υπάρχει και ποσότητα 5.1% παλμιτικού μεθυλεστέρα (MP, C16:0) ο οποίος δε λαμβάνεται υπόψη στα πειράματά μας.

^d α-Λινολενικός μεθυλεστέρας (α-MLN), C18:3 (9c, 12c, 15c).

^e Λινελαϊκός μεθυλεστέρας (ML), C18:2 (9c, 12c).

^f Ελαιϊκός Μεθυλεστέρας (MO), C18:1 (9c).

^g Μαύρο υπόλειμμα, πιθανότατα μεταλλικός λευκόχρυσος.

4.6 Σύγκριση του λευκόχρυσου με άλλα μέταλλα μεταπτώσεως

Είναι απαραίτητο να συγκρίνουμε το μεταλλικό μας κέντρο, με άλλα μέταλλα μεταπτώσεως προκειμένου να δούμε αν όντως υπερτερεί ο λευκόχρυσος όσον αφορά το σχηματισμό μίας μικρής ποσότητας trans-C18:1 λιπαρών εστέρων σε σχέση με τα άλλα μέταλλα μεταπτώσεως.

Τα μέταλλα που επιλέχθηκαν είναι το ρόδιο (Rh), το ρουθίνιο (Ru) και το παλλάδιο (Pd). Όλα τους είναι μέταλλα για τα οποία έχουμε ισχυρές ενδείξεις για τις δυνατότητές τους στην υδρογόνωση μιας και έχουν χρησιμοποιηθεί σε πλήθος αντιδράσεων από την ομάδα του εργαστηρίου μας.

Οι συνθήκες που επιλέξαμε ήταν ελαφρά πιο δραστικές από αυτές που δοκιμάσαμε στα υπόλοιπα πειράματά μας. Έτσι η θερμοκρασία ρυθμίστηκε στους 110°C, ο λόγος διπλών δεσμών υποστρώματος προς καταλυτικό κέντρο στο 1000/1 και χρόνος αντίδρασης αυξήθηκε στη μία ώρα. Προχωρήσαμε σε αυτές τις αλλαγές γιατί θέλαμε να δούμε σε ευρύτερο φάσμα τις δυνατότητες των καταλυτικών συστημάτων μας, επειδή κάποια από αυτά δεν παρουσιάζουν δραστικότητα στις ήπιες συνθήκες στις οποίες πραγματοποιήθηκαν οι αντιδράσεις υδρογόνωσης με Pt/trpts. Επίσης στη συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων έγινε με εξ ολοκλήρου νέο υπόστρωμα το οποίο και ονομάσαμε MELO 1 (Πίνακας 9).

Ο λευκόχρυσος τροποποιημένος με trpts υπερτερεί έναντι των άλλων μετάλλων στις συγκεκριμένες συνθήκες, όσον αφορά την εκλεκτικότητά του ως προς το σχηματισμό των trans-C18:1 εστέρων.

Σε σχέση με το ρόδιο, ο λευκόχρυσος ενώ παρουσίαζε ένα παρεμφερές ποσοστό συνολικών C18:1 εστέρων, 59,6% για το λευκόχρυσο έναντι 57,4% για το ρόδιο, είχε σχεδόν το 1/3 του ποσοστού των trans-ισομερών που είναι 10,3% για τον λευκόχρυσο έναντι 28,2% για το ρόδιο. Παρόμοιο ήταν το αποτέλεσμα και στη σύγκριση με το παλλάδιο με τη διαφορά ότι έχουμε μεγαλύτερη ποσότητα συνολικών C18:1 εστέρων. Για το συγκεκριμένο μέταλλο, γνωρίζαμε ήδη ότι παρουσιάζει εκλεκτικότητα ως προς την παραγωγή συνολικού C18:1. Πράγματι, ο ελαϊκός μεθυλεστέρες, μετά την υδρογόνωση με το σύστημα του παλλαδίου τροποποιημένο με trpts αυξήθηκε από 24,3% που ήταν στο υπόστρωμά μας, σε 70,6%. Δηλαδή σχεδόν

τριπλασιάστηκε. Μαζί όμως εκτοξεύτηκε και η τιμή των trans-C18:1 ισομερών φτάνοντας στο 33,5% σε σχέση με το 0% που έχει αρχικά το μίγμα μας. Τέλος για το ρουθίνιο, δεν μπορούμε να εξαγάγουμε ασφαλή συμπεράσματα επειδή υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες παρουσίαζε χαμηλή δραστηριότητα, γεγονός που αποτελεί μειονέκτημα αφού επιθυμούμε ο καταλύτης μας να παρουσιάζει δραστηριότητα και εκλεκτικότητα σε ακόμα πιο ήπιες συνθήκες αντίδρασης.

Τα συνολικά αποτελέσματα δείχνουν λοιπόν ότι όντως το καταλυτικό σύστημα Pt/tppts υπερτερεί έναντι των άλλων μετάλλων τροποποιημένα με tppts σε ό,τι αφορά την εκλεκτικότητα στην αντίδραση υδρογόνωσης του MELO όπου παρουσιάζει μικρή ικανότητα ισομερείωσης και πιθανόν ισχυρή ικανότητα υδρογόνωσης των trans-C18:1 εστέρων προς MS. Γι' αυτό στο τελικό μείγμα της αντίδρασης υπάρχει σε ένα χαμηλό ποσοστό μόνο η παρουσία των ανεπιθύμητων trans-C18:1 εστέρων.

Πίνακας 9. Σύγκριση υδατοδιαλυτών καταλυτών λευκοχρύσου με άλλα μέταλλα μετάπτωσης τροποποιημένων με tppts^a στη διφασική εκλεκτική υδρογόνωση του MELO.

Πείραμα	Υπόστρωμα	Καταλύτης	P/M (Μοριακός Λόγος)	C18:3 (mol %)	C18:2 (mol %)	C18:1 (σύνολο) (mol %)	cis-C18:1 (mol %)	trans-C18:1 (mol %)	MS (mol%)	TOF ^b (h ⁻¹)
-	MELO1 ^c	-	-	54.9 ^d	16.9 ^e	24.3 ^f	24.3 ^f	-	3.9	-
1/1	MELO1	PdCl ₂ /TPPTS	5	-	4.1	70.6	37.1	33.5	25.3	740
1/2	MELO1	RhCl ₃ /TPPTS	5	-	3.3	57.4	29.2	28.2	39.3	750
1/3	MELO1	RuCl ₃ /TPPTS	5	48.1	17.7	29.0	28.9	0.1	5.24	110
1/4	MELO1	PtCl ₂ /TPPTS	5	-	11.1	59.6	49.3	10.3	2.93	670

^a Συνθήκες αντίδρασης: T = 110 °C, t = 60 min, P_{H₂} = 30 bar, 2.66 mg (0.01 mmol) PtCl₂, 1,7133g (10,0 mmol C=C δεσμών) MELO 1 (λόγος C=C/Pt =1000), 10 ml απαερωμένο, απιονισμένο νερό, λόγος P/M = 5 όπου M το εκάστοτε μέταλλο; pH = 3.07-3,20.; 10 ml απαερωμένο, απιονισμένο νερό. Με την προσθήκη του MELO στην υδατικό διάλυμα του καταλύτη, προκύπτει ένα διφασικό σύστημα με λόγο υδατικής/οργανικής φάσης = 10/1,3; μαγνητική ανάδευση=700 rpm

^b Ορισμένο ως τα mol των υδρογονωμένων C=C δεσμών των C18:3, C18:2, και C18:1 στο μίγμα του MELO ανά mol λευκοχρύσου ανά ώρα.

^c Το αρχικό υπόστρωμα του μίγματος MELO εκτός από α-MLN, ML, MO και MS υπάρχει και ποσότητα 5.1% παλμιτικού μεθυλεστέρα (MP, C16:0) ο οποίος δε λαμβάνεται υπόψη στα πειράματά μας.

^d α-Λινολενικός μεθυλεστέρας (α-MLN), C18:3 (9c, 12c, 15c).

^e Λινελαϊκός μεθυλεστέρας (ML), C18:2 (9c, 12c).

^f Ελαϊκός Μεθυλεστέρας (MO), C18:1 (9c).

4.7 Προσπάθεια ανάκτησης του καταλύτη

Είναι πολύ σημαντικό για οικονομικούς πρωτίστως λόγους, να υπάρχει δυνατότητα ανάκτησης του καταλυτικού μας συστήματος, κάτι το οποίο αποτελεί το βασικό πλεονέκτημα της ετερογενούς κατάλυσης.

Έτσι, επιλέξαμε ένα από τα πειράματά μας ως βέλτιστο και συγκεκριμένα αυτό με $T=60^{\circ}\text{C}$, $P=30\text{bar}$, $P/P_t=12$, μοριακό λόγο διπλών δεσμών υποστρώματος προς μεταλλικό κέντρο 1000/1 και για χρόνο αντίδρασης 5 min. Στο εν λόγω πείραμα είχαμε μόλις 0,7% trans-C18:1 εστέρες ενώ οι συνολικοί C18:1 εστέρες συνολικός ελαϊκός μεθυλεστέρας κυμαινόταν στο 34,3% με τη δραστηριότητα να βρίσκεται στο 3000h^{-1} (Πιν.1, Πειρ.1/6). Αποτέλεσμα αρκετά ικανοποιητικό μιας και συνδυάζει μία καλή δραστηριότητα με εξίσου καλή εκλεκτικότητα.

Επαναλάβαμε λοιπόν το πείραμα και μετά το πέρας του διαχωρίσαμε κρατήσαμε την υδατική φάση αναλύοντας παράλληλα την οργανική στον αέριο χρωματογράφο. Με την υδατική φάση επαναλάβαμε το πείραμα υπό τις ίδιες ακριβώς συνθήκες και αναλύσαμε εκ νέου την νέα οργανική φάση. Συγκρίνοντας τα δυο χρωματογραφήματα, είδαμε ότι δεν υπήρχε ποσοτική ανάκτηση του καταλύτη επειδή στο δεύτερο πείραμα η δραστηριότητα ήταν αρκετά χαμηλότερη σε σχέση με το πρώτο πείραμα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η υδρογόνωση των φυτικών ελαίων σε διφασικά υδατικά/οργανικά συστήματα είναι μία διεργασία που χρήζει ιδιαίτερης προσοχής και μελέτης λόγω της μεγάλης της σημασίας στη βιομηχανία και των πολλαπλών χρήσεων που μπορεί να έχει. Ιδιαίτερα η αναζήτηση μίας διεργασίας υδρογόνωσης φυτικών ελαίων που να μας δίνει τελικό προϊόν με χαμηλά ποσοστά σε trans-λίπη.

Η υδρογόνωση του μοντέλου υποστρώματος MELO καταλυόμενη από Pt/trpts σε διφασικό περιβάλλον παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον επειδή με αυτόν τον δραστικό καταλύτη υπό ήπιες συνθήκες σχηματίζονται σε πολύ χαμηλά ποσοστά τα ανεπιθύμητα trans-ισομερή.

Η αντίδρασή μας είναι αρκετά γρήγορη με αποτέλεσμα να επηρεάζεται από το χρόνο αντίδρασης. Συγκεκριμένα αύξηση αυτού μας δίνει αυξημένα ποσοστά σε trans-C18:1 εστέρες καθώς και στεατικού μεθυλεστέρα, κάτι το οποίο δεν επιδιώκουμε. Κρίνεται ορθό να περιοριστούμε σε χρόνο κοντά στα 5 min όπου η σχέση μετατροπής και χαμηλής παραγωγής trans-ισομερών να είναι ικανοποιητική.

Η επίδραση που έχει ο μοριακός λόγος υποκαταστάτη προς μεταλλικό κέντρο είναι αρκετά μεγάλη. Γνωρίζουμε ήδη από άλλα μέταλλα όπως το ρόδιο, ότι μικρές ποσότητες υποκαταστάτη δεν σταθεροποιούν αρκετά τον καταλύτη μας ενώ μεγάλες ποσότητες περιορίζουν εξαιρετικά την καταλυτική του δράση. Αυτό αποδείχτηκε και στην περίπτωση του λευκοχρύσου με τη διαφορά σε σχέση με το ρόδιο ότι στο 5d μέταλλο λευκόχρυσο χρειάζονται μεγαλύτερες ποσότητες trpts για τη σταθεροποίηση του καταλυτικού συστήματος και είναι της τάξης του μοριακού λόγου trpts/Pt=12.

Η θερμοκρασία επίσης επηρεάζει σημαντικά την πορεία της αντίδρασης. Αύξησή της μας δίνει μεγάλο ποσοστό στεατικού και τριπλασιάζει την τιμή του trans-ισομερούς, μη επιθυμητά δηλαδή αποτελέσματα ενώ παράλληλα, εάν μιλούσαμε για μία βιομηχανική πορεία, θα είχαμε και ταυτόχρονη αύξηση του κόστους λόγω της περισσότερης ενέργειας που χρειάζεται για να αυξηθεί η θερμοκρασία. Η τιμή $T=60^{\circ}\text{C}$ δείχνει να συνδυάζει μία καλή μετατροπή του

υποστρώματός με χαμηλό ποσοστό σε trans-ισομερή και του πλεονεκτήματος ότι πρόκειται για χαμηλή θερμοκρασία..

Η πίεση δείχνει να επηρεάζει λιγότερο την υδρογόνωση καθώς η αύξηση σε όλα τα μεγέθη ήταν πολύ μικρή. Στη σχετικά χαμηλή πίεση των 30 bar υπάρχει όμως αρκετή δραστικότητα του καταλύτη Pt/trpts.

Ένα αρκετό ενδιαφέρον αποτέλεσμα προέκυψε από την μελέτη του μοριακού λόγου υποστρώματος/καταλύτη με τη θερμοκρασία στους 80°C, μία τιμή που επίσης μπορεί να χαρακτηριστεί σχετικά ήπια. Ο καταλύτης μας έδειξε ότι σε αυτή τη θερμοκρασία, με αύξηση του μοριακού λόγου, μπορεί να παρουσιάσει αυξημένη δραστικότητα και καλή εκλεκτικότητα προς το επιθυμητό προϊόν cis-C18:1 εστέρες. Μπορεί δηλαδή να υδρογονώσει το μίγμα μας σε ακόμα μεγαλύτερους μοριακού λόγους C=C/Pt δίνοντας ταυτόχρονα σε χαμηλότερο ποσοστό τους μη-επιθυμητούς trans-C18:1 εστέρες

Ο καταλύτης Pt/trpts, σε σύγκριση με άλλα μέταλλα μεταπτώσεως τροποποιημένα με trpts που χρησιμοποιούνται για την υδρογόνωση, παρουσιάζεται να υπερτερεί σε ό,τι έχει να κάνει με την εκλεκτικότητα ως προς τη δημιουργία trans-C18:1 εστέρες αλλά να έχει σοβαρό πρόβλημα ως προς την ανακτησιμότητα. Το τελευταίο σίγουρα αποτελεί αρνητικό στοιχείο για τον λευκόχρυσο και την πιθανή βιομηχανική εφαρμογή του, αλλά τα καλά αποτελέσματα σε ό,τι αφορούν την εκλεκτικότητα, συνηγορούν ότι η μέθοδος μας αξίζει περαιτέρω μελέτης ως προς την κατεύθυνση της σταθερότητας και της ανακτησιμότητας του καταλύτη, προκειμένου να γίνει πιο προσιτός οικονομικά.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

Πίνακας 10. Πίνακας ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ελληνικών και ξενόγλωσσων όρων.

Ξενόγλωσσος όρος	Ελληνικός όρος
Bulk Chemicals	Χημικά προϊόντα μεγάλης κλίμακας παραγωγής
Critical Micellar Concentration	Κρίσιμη Μικυλλιακή Συγκέντρωση
Gas Chromatography	Αέριος Χρωματογραφία
Glass Liner	Υάλινη επένδυση αντιδραστήρα
Green Chemistry	Πράσινη Χημεία
Hydrocracking	Υδρογονοδιάσπαση
Katal	Μονάδα καταλυτικής ισχύος ενζύμων
Le Système international d'unités	Διεθνές σύστημα μονάδων
Linseed Oil	Λινέλαιο
Mini Reactor	Μικρός Αντιδραστήρας
Nylon-6	Πολυκραπολακτάμη
Reactor Controller	Ρυθμιστής συνθηκών αντιδράσης
Septum	Διάφραγμα
Shell Higher Olefin Proces	Διεργασία Παραγωγής Ανώτερων Ολεφινών της Shell
Triphenylphosphine trisulfonate (sodium salt)	Μετά Νατρίου Άλας της Τρισουλφονικής Τριφαινυλοφωσφίνης

Turnover Frequency	Συχνότητα επανάληψης του καταλυτικού κύκλου
Turnover Number	Αριθμός επανάληψης του καταλυτικού κύκλου

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

Πίνακας 11. Πίνακας αντιστοίχισης συντμήσεων, αρκτικόλεξων και ακρωνυμίων με τους αντίστοιχους όρους

CMC	Critical Micella Concentration
DIPAMP	Ethane-1,2-diylbis[(2-methoxyphenyl)phenylphosphane]
FA	Fatty Alcohol
FAME	Fatty Acid Methyl Ester
FBS	Διφασικά Φθοριωμένα Συστήματα
MEK	Methyl Ethyl Ketone
MELO	Methyl Esters of Linseed Oil
SHOP	Shell higher olefin process
TOF	Turnover Frequency
TON	Turnover Number
TPPTS	Triphenylphosphine trisulfonate (sodium salt)

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. Γ.Κ. Παπαδογιαννάκης., “Σημειώσεις Χημικών Βιομηχανικών Διεργασιών (Unit Processes)”, Πανεπιστήμιο Αθηνών Τμήμα Χημείας Εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας, 2012.
2. J. Cole – Hamilton, Homogenous Catalysis-New Approaches to Catalyst Separation, Recovery, and Recycling, *Science*, vol. 299, 2003, pp. 1702-1706.
3. G. Papadogiannakis, R.A. Sheldon, Catalytic Conversion in Water. An Environmentally Benign Concept for Heterogenization of Homogeneous Catalysis, *Catalysis*, Vol. 13, 1997, pp 114-193.
4. W. Keim, Oligomerization of Ethylene to α -Olefins: Discovery and Development of the Shell Higher Olefin Process (SHOP). *Angew. Chem. Int.*, Vol. 52, 2013, pp 12492–12496.
5. Y. Chauvin, L. Mussmann, H. Olivier, A Novel Class of Versatile Solvents for Two-Phase Catalysis: Hydrogenation, Isomerization, and Hydroformylation of Alkenes Catalyzed by Rhodium Complexes in Liquid 1,3-Dialkylimidazolium Salts, *Angew. Chem. Int.*, Vol. 36, 1996, pp 2698-2700.
6. R. P. J. Bronger, S. M. Silva, P.C. J. Kamerling, P. W. N. M. van Leeuwen, A novel dicationic phenoxaphosphino-modified Xantphos-type ligand—a unique ligand specifically designed for a high activity, selectivity and recyclability, *Chem. Commun.*, 2002, pp. 3044-3045.
7. K. De Smet, A. Pleysier, I. F.J . Vankelecom, P. A. Jacobs, Recycling of Homogeneous Hydrogenation Catalysts by Dialysis Coupled Catalysis, *Chem. Eur. J.*, Vol. 9, 2003, No. 1, pp. 334-338
8. B. Cornil and W. A. Herrman, 2nd ed., Aqueous-Phase Organometallic Catalysis, *Wiley-VCH Weinheim*, 2004, pp. 10-11.
9. J. Manassen, F. Basolo and R. L. Burwell, ed., *Catalysis Progress in Research*, Plenum Press London, 1973, p. 177.

10. O. Wachsen, K. Himmler, B. Cornils, Aqueous biphasic catalysis: Where the reaction takes place, *Catal. Today Vol 42*, 1998, pp 373–379
11. G. Papadogianakis, Ph.D. Thesis, Beiträge zur Rhodium-katalysierten Hydroformylierung mittel- und höhermolekularer α -olefine im Ein- und Zweiphasen-System, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Germany, 1990, p 35
12. B. Fell, G. Papadogianakis, Rhodium-catalyzed micellar two-phase hydroformylation of 1-tetradecene with surface active sulfobetaine derivatives of tris(2-pyridyl)phosphine as watersoluble complex ligands”, *J. Mol. Catal.*, Vol. 66, 1991, pp 143-154.
13. A.D. McNaught, A. Wilkinson, IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"), *Blackwell Scientific Publications*, Oxford, 1997
14. G. Papadogianakis Αναφορά 11., pp. 65-107
15. N.T. McManus, G. L. Rempel, Chemical Modification of Polymers: Catalytic Hydrogenation and Related Reactions, *J Macromol Sci Polymer Rev*, Vol. 35, 1995, pp. 239-285
16. D.S. Helfer, J.D Atwood, Platinum-Catalyzed Wacker Oxidation of Alkenes Utilizing $\text{cis-Pt}(\text{Cl})_2(\text{TPPTS})_2$ (TPPTS = $\text{P}(\text{m-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_3$), *Organometallics*, Vol. 23, 2004, pp 2412-2420
17. D.S. Helfer, J.D Atwood, Interconversion between Platinum (II) and Platinum (0) with Change of pH: Aqueous Reactions of $\text{Pt}(\text{H})(\text{TPPTS})_3+(\text{TPPTS} = \text{P}(\text{m-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_3)$, *Organometallics*, Vol. 21, 2002, pp 250-252
18. D.W. Lucey, D.S. Helfer, J.D Atwood, Stability of Methyl Platinum Complexes in Water: The Role of pH and Geometry, *Organometallics*, Vol. 22, 2003, pp 826-833
19. J. Dudziak, J.D. Atwood, Effect of Solvent on the Exchange of Ethylene for Propylene on $\text{cis-PtCl}_2(\text{C}_3\text{H}_6)(\text{TPPTS})$, TPPTS = $\text{P}(\text{m-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_3$, *J. Coord. Chem.*, Vol. 64, 2011, pp 3575-3584.

20. P. Sabatier, Nobel Lecture: The Method of Direct Hydrogenation by Catalysis, *Nobelprize.org. Nobel Media AB, 2013*, Web. 25 Jun 2014. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1912/sabatier-lecture.html
21. H. Topsøe, B.S Clausen, F.E Massoth, Hydrotreating Catalysis, Science and Technology, *Springer-Verlag*, Berlin, 1996, pp. 310.
22. 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, *J. Chem. Soc. A*, 1966, pp 1711-1732.
23. S. Bhaduri., Homogeneous Catalysis: Mechanisms and Industrial Applications, *John Wilen & Sons Publication*, 2000, pp 1-12
24. G.C Cotzias, P.S Papavasiliou, PS, R. Gellene, "L-dopa in Parkinson's Syndrome". *The New Engl. J. Med.* Vol. 281, 1969, p 272.
25. W. S. Knowles, Asymmetric Hydrogenation, *Acc. Chem. Res.*, Vol. 16, 1983, pp 106–112.
26. F. Joo, Aqueous Biphasic Hydrogenations *Acc. Chem. Res.*, Vol. 35, 2002, pp 738-745.
27. A. Bouriazos, S. Sotiriou, C. Vangelis, G. Papadogianakis, Catalytic Conversions in Green Aqueous Media: Part 4. Selective Hydrogenation of Polyunsaturated Methyl Esters of Vegetable Oils for Upgrading Biodiesel" *J. Organomet. Chem.*, Vol. 695, 2010, pp 327-337.
28. R. C. Hastert in *Bailey's Industrial Oil & Fat Products.*, 5 ed. (Ed.: Y. H. Hui), Wiley, New York, 1996, pp. 213 – 300.
29. P.J Wan in *Introduction to Fats and Oils Technology* (ED.: P.J Wan, AOCS, Illinois, 1991, pp 16-49.
30. A. Robles-Medina, PA. González-Moreno, L. Esteban-Cerdán, E. Molina-Grima, Biocatalysis: towards ever greener biodiesel production, *Biotechnol Adv.*, Vol. 27, 2009, pp 398-408.

31. D. Mozaffarian, M. B. Katan, A. Ascherio, M. J. Stampfer, W. C. Willett, Trans Fatty Acids and Cardiovascular Disease, *N. Engl. J. Med.*, Vol. 354, 2006, pp1601-1613.
32. D. Mozaffarian, P.W Wilson, W.B. Kannel, Beyond established and novel risk factors: lifestyle risk factors for cardiovascular disease. *Circulation.*, Vol. 117, 2008, pp 3031-3038.
33. M.C. Morris, D.A. Evans, J.L. Bienias, C.C.Tangney, D.A. Bennett, N. Aggarwal, J. Schneider, R.S Wilson, (2003). Dietary fats and the risk of incident Alzheimer disease, *Arch. Neurol.*, Vol. 60, 2003, pp 194–200.
34. J.E Chavarro, J.W Rich-Edwards, B.A. Rosner, W.C. Walter, Dietary fatty acid intakes and the risk of ovulatory infertility, *Amer. J. Clin. Nut* Vol. 85, 2007, pp 231–237.
35. R. Chowdhury, S. Warnakula, S. Kunutsor, F. Crowe, H.A. Ward, L. Johnson, O.H. Franco, A.S. Butterworth, N. G. Forouhi, S.G. Thompson, K. Khaw, D. Mozaffarian, J. Danesh, E. Di Angelantonio, Association of Dietary, Circulating, and Supplement Fatty Acids With Coronary Risk, *Ann. Intern. Med.*, Vol. 160, 2014, pp 398-406.
36. Trans Fatty Acids and Health: A Review of Health Hazards and Existing Legislation, Policy Department Economic and Scientific Policy, European Parliament, November 2008, (Ref. to contract: IP/A/ENVI/FWC/2007-057/C1/SC3)

[http://www.europarl.europa.eu/RegData/etudes/etudes/join/2008/408584/IPOL-JOIN_ET\(2008\)408584_EN.pdf](http://www.europarl.europa.eu/RegData/etudes/etudes/join/2008/408584/IPOL-JOIN_ET(2008)408584_EN.pdf)
37. A.J. Dijkstra, E.R Tóke, P. Kolonits, K. Recseg, K. Kővári, L. Poppe, The base-catalyzed, low temperature interesterification mechanism revisited. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, Vol. 107, 2005, pp 912-921.
38. A. Philippaerts, S. Paulussen, S.Turner, O.I. Lebedev, G.Van Tendeloo, H.Poelman, M. Bulut, F. De Clippel, P.Smeets, B. Sels, P. Jacobs, Selectivity in Sorption and Hydrogenation of Methyl Oleate and Elaidate on MFI Zeolites, *J. Catal.*, Vol. 270, 2010, pp 172-184.

39. A. Philippaerts, A. Breesch, G. De Cremer, P. Kayaert, J. Hofkens, G.V. den Mooter, P. Jacobs, B. Sels, Physical Properties of Nutritive Shortenings Produced from Regioselective Hardening of Soybean Oil with Pt Containing Zeolite, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Vol. 88, 2011, pp 2023-2034.
40. A. Philippaerts, S. Paulussen, A. Breesch, S. Turner, O.I. Lebedev, G. Van Tendeloo, F. B. Sels, P. Jacobs, Unprecedented Shape Selectivity in Hydrogenation of Triacylglycerol Molecules with Pt/ZSM-5 Zeolite, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 50, 2011, pp 3947-3949.
41. A. Philippaerts, P.A. Jacobs, B.F. Sels, Is There still a Future for Hydrogenated Vegetable Oils?, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 52, 2013, pp 5220-5226.
42. F. Zaccheria, R. Psaro, N. Ravasio, Selective Hydrogenation of Alternative Oils: A Useful Tool for the Production of Biofuels, *Green Chem.*, Vol. 11, 2009, pp 462-465
43. A. De Jonge, J. W. E. Coenen, C. Okkerse, Selective Hydrogenation of Linolenate Groups in Soya-Bean Oil, *Nature*, Vol. 206, 1965, pp 573 – 574
44. A. Bouriazos, K. Mouratidis, N. Psaroudakis, G. Papadogianakis, Catalytic Conversions in Aqueous Media. Part 2. A Novel and Highly Efficient Biphasic Hydrogenation of Renewable Methyl Esters of Linseed and Sunflower Oils to High Quality Biodiesel Employing Rh/TPPTS Complexes, *Catal. Lett.*, Vol. 121, 2008, Issue 1-2: pp 158-164
45. A. Bouriazos, E. Ikonoumakou, G. Papadogianakis, Aqueous-phase catalytic hydrogenation of methyl esters of *Cynara cardunculus* alternative low-cost non-edible oil: A useful concept to resolve the food, fuel and environment issue of sustainable biodiesel, *Ind. Crop. Prod.*, Vol. 52, 2014, pp 205-210
46. A. Bouriazos, S. Sotiriou, P. Stathis, G. Papadogianakis, Superior aqueous-phase catalytic hydrogenation activity of palladium modified with nitrogen-containing ligands compared with the TPPTS benchmark

modifier in micellar nanoreactors, *Appl. Catal. B: Environ.*, Vol. 150-151, 2014, pp 345-353