



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Σχολή Χημικών Μηχανικών

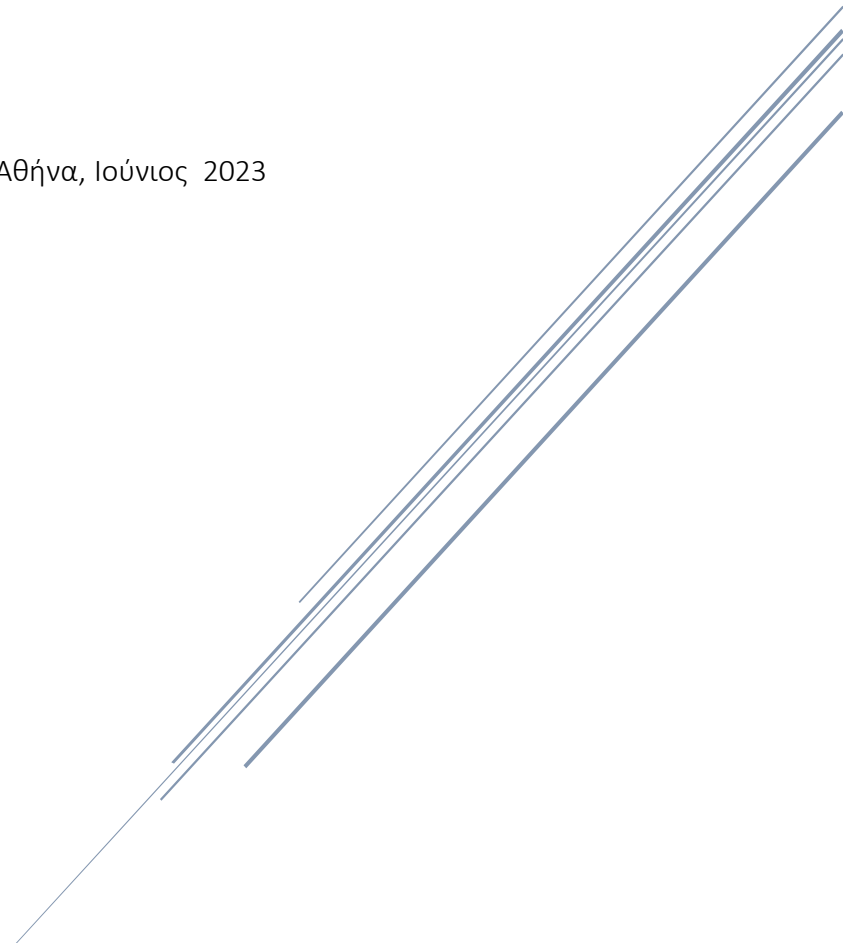
Τομέας II - Ανάλυσης, Σχεδιασμού και Ανάπτυξης
Διεργασιών και Συστημάτων

Σύνθεση Πολυουρεθανών Χωρίς Χρήση Ισοκυανίων (NIPUs) με Βάση το Διοξείδιο του Άνθρακα - Μελέτη Πρώτου Σταδίου Σύνθεσης BCC

Διπλωματική Εργασία
Μπονιάκου Ένερι

Επιβλέπων καθηγητής
Στεφανίδης Γεώργιος
Αναπληρωτής Καθηγητής

Αθήνα, Ιούνιος 2023



Πρόλογος - ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε κατά την περίοδο Οκτωβρίου 2022-Ιουνίου 2023 στα πλαίσια του ευρωπαϊκού προγράμματος SIMPLI-DEMO, στο εργαστήριο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών της Σχολής Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή Γ. Στεφανίδη που μου έδωσε την ευκαιρία να συνεργαστώ μαζί του και με το εργαστήριο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών. Δεύτερον, τον υποψήφιο διδάκτορα Ιωάννη Παπαϊωάννου, για την άριστη συνεργασία, τις συμβουλές και την καθοδήγηση που μου πρόσφερε καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας αλλά και για τον συντονισμό των πειραμάτων που συνέβαλλε στον μέγιστο βαθμό.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τους υποψηφίους διδάκτορες Αθανάσιο Αραμπατζή και Παναγιώτη Βέττα, οι οποίοι με κατατόπισαν και μου προσέφεραν πολύ βοηθητικές συμβουλές επί του θέματος κατά το χρονικό διάστημα παραμονής μου στο εργαστήριο.

Περίληψη

Ο μετασχηματισμός του CO₂ σε πολύτιμες οργανικές ενώσεις έχει λάβει ιδιαίτερο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια καθώς θεωρείται ένα ανανεώσιμο δομικό C1 στοιχείο το οποίο είναι οικονομικό και μη τοξικό. Ένας τρόπος αξιοποίησης του άφθονου CO₂ είναι η χρήση του ως πρώτη ύλη για σύνθεση ενώσεων Bis-Cyclic Carbonates (BCCs) μέσω αντίδρασης κυκλοπροσθήκης του σε εποξειδία (Cycloaddition) με σκοπό τον πολυμερισμό με αμίνη ώστε να παραχθεί πολυουρεθάνη. Στην παρούσα μελέτη, χρησιμοποιούνται δύο εποξειδία, PEGDGE 500 (Poly(ethylene glycol) diglycidyl ether) και BADGE (Bisphenol A diglycidyl ether) για την αντίδραση με το CO₂ σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα Parr χωρητικότητας 300 mL. Το πρώτο είναι λεπτόρευστο, διαλυτό στο νερό ενώ το δεύτερο έχει πιο περίπλοκη δομή, δεν διαλύεται σε νερό και είναι αρκετά ιξώδες υγρό.

Σε ότι αφορά το PEGDGE, διαπιστώθηκε πως τα πειράματα πρέπει να γίνονται σε εύρος στροφών 200-400 rpm, αναλόγως και την αρχική χρησιμοποιούμενη ποσότητα. Η βέλτιστη πίεση φάνηκε να είναι τα 15 bar, για ποσότητες έως 33g PEGDGE, ενώ για μεγαλύτερες (πχ $\geq 50g$) τα 25bar. Στις θερμοκρασίες των 100°C, 80 °C η αύξηση της πίεσης δεν είχε επίδραση. Ανάμεσα στις θερμοκρασίες που εξετάστηκαν 130 °C, 100 °C και 80 °C, η πρώτη, έδωσε τα βέλτιστα αποτελέσματα. Εξετάστηκε η προσαρμογή κινητικών πρώτης, δεύτερης τάξης, μορφής Michaelis Menten, αλλά και βιβλιογραφικών μοντέλων. Η βέλτιστη προσαρμογή ($R^2 \geq 0.98$) επιτεύχθηκε με εμπειρική τροποποίηση της Εξίσωσης Michaelis Menten και μέσω αυτής η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης μεταξύ PEGDGE και CO₂ βρέθηκε 58.8 kJ/mol. Όλοι οι υπολογισμοί και οι προσαρμογές υλοποιήθηκαν σε περιβάλλον MATLAB (2022b).

Για την αντίδραση του BADGE με CO₂ η βέλτιστη συνθήκη ανάδευσης βρέθηκε να είναι οι 500 rpm. Η επίδραση της πίεσης φάνηκε να επηρεάζεται άμεσα από το ιξώδες του διαλύματος. Συγκεκριμένα στην υψηλή θερμοκρασία των 130°C, σημειώνεται πλατό πάνω από τα 25 bar ενώ στις θερμοκρασίες 100°C και 80°C η επίδραση της πίεσης άνω των 15 bar είναι αμελητέα. Η θερμοκρασία των 130°C έδωσε τις υψηλότερες μετατροπές συγκριτικά με τους 100°C και 80°C. Βέβαια, για μετατροπές έως 50%, η αντίδραση μπορεί να διεξαχθεί και στους 100°C χωρίς σημαντική διαφορά στους χρόνους. Από την προσαρμογή του τροποποιημένου μοντέλου Michaelis-Menten η ενέργεια ενεργοποίησης εκτιμάται ίση με 55.3 kJ/mol. Μεταβολή ποσότητας BADGE από 33g σε 52g δεν είχε κάποια επίδραση στις μετατροπές, σε αντίθεση με το PEGDGE όπου η μεταβολή αυτή έδωσε μικρότερες μετατροπές.

Και για τα δύο εποξειδία μελετήθηκε η επίδραση συγκέντρωσης καταλύτη σε 3 επίπεδα, 0.95%, 1.90% και 2.85% TBAB επί το βάρος του εποξειδίου. Για το BADGE, εάν απαιτείται προϊόν μετατροπής έως 50%, μπορεί να χρησιμοποιηθεί συγκέντρωση 0.95%, ενώ για μεγαλύτερες μετατροπές υπάρχει η δυνατότητα αύξησης της συγκέντρωσης ώστε να μειωθεί ο χρόνος της αντίδρασης. Πιο έντονη επίδραση φάνηκε να είχε η αύξηση της συγκέντρωσης καταλύτη στο PEGDGE στο εύρος 0.95%-2.85% wt TBAB. Η χρήση όμως μεγάλης ποσότητας καταλύτη, χρήζει διερεύνηση καθώς υπάρχει η πιθανότητα αφαίρεσης του καταλύτη στην αντίδραση πολυμερισμού.

Τέλος, τα βέλτιστα πειραματικά σημεία συλλέγονται σε πίνακες και παριστάνονται σε τρισδιάστατο διάγραμμα. Στη συνέχεια, προσαρμόζονται επιφάνειες (δηλ. πολυώνυμα 2^{ου} βαθμού) στα πειραματικά σημεία οι οποίες δίνουν τη μέγιστη δυνατή μετατροπή για κάθε

ζεύγος T, P σε συγκεκριμένους χρόνους. Έτσι, δίνεται ένας εύκολος τρόπος πρόβλεψης, χωρίς την ανάγκη χρήσης υπολογιστικών εργαλείων και διεξαγωγής περαιτέρω πειραμάτων.

Λέξεις κλειδιά

Μη ισοκυανιούχες πολυουρεθάνες (NIPUs), CO₂, PEGDGE, BADGE, TBAB, κινητική μελέτη, εποξειδίο, δι-κυκλική ανθρακική ένωση (bis-cyclic carbonate)

Abstract

The conversion of CO₂ into valuable organic compounds has attracted much attention in recent years as carbon dioxide is considered to be a potential renewable C1 building block, which is cheap and nontoxic. One method to utilize the abundant CO₂ is by using it as a raw material for synthesizing BCC compounds through cycloaddition reactions with epoxides as reactants, aiming at polymerization with an amine in order to produce PolyUrethane. In this study, two epoxides were used; PEGDGE (Poly(ethylene glycol) diglycidyl ether) and BADGE (Bisphenol A diglycidyl ether), as reactants for the reaction with CO₂ in an autoclave Parr reactor with 300mL cavity. The first epoxide is a low-viscosity liquid, soluble in water, whereas the second one has a more complex structure, thus It is insoluble in water and has a higher viscosity.

Regarding PEGDGE, it was found that the experiments should be conducted with stirring speed in the range of 200-400 rpm, depending on the initial liquid quantity used. During pressure case study, the optimum pressure was found to be 15 bar for quantities up to 33g PEGDGE, while 25 bar was the optimum pressure for larger quantities (e.g. ≥ 50 g). Pressure increase did not have any effect at the temperatures of 80°C and 100°C. Among the temperatures examined (130°C, 100 °C, 80 °C), the first one yielded the highest conversion at the same time intervals than the other two. Fittings of first order, second order, Michaelis Menten type and literature kinetic models was examined. The best fit ($R^2 \geq 0.98$) was achieved through empirical modification of the Michalis – Menten type kinetic model, and the activation energy of the reaction between PEGDGE and CO₂ was estimated to be 58.8 kJ/mol. All calculations and model fittings were performed using MATLAB 2022b version.

For the reaction of BADGE with CO₂, the optimal stirring speed condition is 500 rpm. The effect of pressure appeared to be directly influenced by the viscosity of the liquid. Specifically, at the high temperature of 130°C, a plateau was observed above 25 bar, while at low temperatures (100°C, 80°C) above 15 bar, effect of pressure was negligible. The temperature of 130°C yielded the highest conversions compared to 100°C and 80°C. However, for conversions up to 50%, the reaction could also be carried out at 100°C, without significant difference in reaction times. Same with PEGDGE epoxy, kinetic models were examined and the modified Michaelis-Menten model showed the best fitting overall and the activation energy was estimated to be 55.3 kJ/mol. Varying the initial amount of BADGE from 33g to 52g, it was not observed an effect on conversion. Unlike PEGDGE, where the same variation led to lower conversion.

For both epoxides, the effect of catalyst concentration was studied at three levels; 0.95%, 1.90% and 2.95% weight of the epoxide. For BADGE epoxy it was observed that if a product with conversion up to 50% is required, a concentration of 0.95% wt TBAB can be used. For higher conversion products, there is the possibility to increase the concentration of TBAB to reduce reaction time. The increase in catalyst concentration, in the range of 0.95%-2.85% wt showed a more pronounced effect on PEGDGE epoxy. However, the use of large amounts of catalyst requires further investigation as there is a possibility of removal of the catalyst from the mixture.

Finally, the optimal experimental points are collected in tables and represented in a three-dimensional graph. Subsequently, surfaces (i.e., second degree polynomials) are fitted to

the experimental points, which illustrate the maximum possible conversion for each pair of T,P at specific time intervals. Thus, an easy prediction method is provided without the need for reusing computational tools and conducting further experiments.

Key Words

Non-Isocyanate PolyUrethanes (NIPUs), CO₂, PEGDGE, BADGE, TBAB, kinetic study, epoxide, bis-cyclic carbonate (BCC)

Περιεχόμενα

Πρόλογος - ευχαριστίες	1
Περίληψη	2
Abstract.....	4
Ευρετήριο	8
I. Ευρετήριο πινάκων	8
II. Ευρετήριο διαγραμμάτων	9
III. Ευρετήριο εικόνων	11
IV. Κατάλογος Συντομογραφιών	13
1. Βιβλιογραφική Ανασκόπηση	14
Σύντομη Ιστορική Αναδρομή - Πολυουρεθάνες.....	14
Πολυουρεθάνες και Συνθετικές Οδοί.....	15
Μη ισοκυανιούχες συνθετικές οδοί.....	18
Στάδιο σύνθεσης CC5.....	21
Στοιχεία Εισαγωγής – Συνθετικές οδοί.....	21
Ανασκόπηση υπάρχουσας βιβλιογραφίας	24
Σύνθεση CC από μονο-εποξειδία	24
Σύνθεση BCC από δι-εποξειδία	31
Αντίδραση με φυτικά έλαια	32
Αντίδραση υποβοηθούμενη από μικροκύματα	35
Αποσύνθεση καταλύτη.....	36
Κινητική Μελέτη Αντίδρασης Μεταξύ Εποξειδίου και Διοξειδίου του Άνθρακα	37
Βιβλιογραφική ανασκόπηση	38
2. Πειραματικό Μέρος	43
Χημικά.....	43
Όργανα	43
Πειραματική Διαδικασία	44
Α) Προετοιμασία πρότυπων διαλυμάτων	44
Β) Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας	44
3. Αποτελέσματα και Συζήτηση.....	52
Εποξείδιο BADGE	52
Επίδραση Ταχύτητας Ανάδευσης	52
Επίδραση Πίεσης	54
Επίδραση Θερμοκρασίας.....	56

Επίδραση Καταλύτη.....	59
Επίδραση Αρχικής Αναλογίας Εποξειδίου – CO ₂	60
Επεξεργασία Μετρήσεων.....	62
Εποξείδιο PEGDGE	77
Επίδραση Ταχύτητας Ανάδευσης	77
Επίδραση Πίεσης	78
Επίδραση Θερμοκρασίας	82
Επίδραση Καταλύτη.....	82
Επίδραση Αρχικής Αναλογίας Εποξειδίου – CO ₂	83
Επεξεργασία Μετρήσεων.....	84
4. Συμπεράσματα – Σύνοψη Αποτελεσμάτων	95
Εποξείδιο BADGE	95
Εποξείδιο PEGDGE	96
Μελλοντικά Σχέδια.....	98
Παράρτημα	99
Π1. Ολοκλήρωση κινητικής πρώτης και δεύτερης τάξης	99
Π2. Αποτελέσματα πειραμάτων που δεν αναφέρονται σε πίνακες του κειμένου	99
Π3. Διαγράμματα προσαρμογών κινητικών μοντέλων στις υψηλές πιέσεις.....	100
Βιβλιογραφία	102

Ευρετήριο

I. Ευρετήριο πινάκων

Πίνακας 1: Εποξειδία που χρησιμοποιήθηκαν, μετατροπή και εκλεκτικότητα των πειραμάτων Z. Zhang et al. ³	26
Πίνακας 2: Αποτελέσματα και διάρκεια πειραμάτων με διαφορετικά εποξειδία. ⁵	27
Πίνακας 3: Πειράματα επίδρασης εποξειδίου στην εκλεκτικότητα και στην απόδοση. ¹⁹	28
Πίνακας 4: Επίδραση θερμοκρασίας, πίεσης και χρόνου στα πειράματα ¹⁹	28
Πίνακας 5: Πειράματα με διαφορετικά εποξειδία και μετατροπή που επιτυγχάνεται.....	29
Πίνακας 6: Σύνοψη πειραμάτων με τα διαφορετικά εποξειδία και οι συνθήκες διεξαγωγής τους.	30
Πίνακας 7: Επίδραση συνθηκών στην μετατροπή και την καταλυτική ενεργότητα. ¹⁷	31
Πίνακας 8: Επίδραση είδους εποξειδίου (Εικόνα 14) στην μετατροπή και την καταλυτική ενεργότητα. ¹⁷	32
Πίνακας 9: Βιβλιογραφία που αφορά σύνθεση BCC από φυτικά έλαια. ²⁴	33
Πίνακας 10: Αποτελέσματα υπολογισμών KE PR και μολαρική αναλογία.....	61
Πίνακας 11: Πειράματα επίδρασης συγκντρωσης καταλύτη και αποτελέσματα υπολογισμών αρχικού ρυθμού.....	63
Πίνακας 12: Πειράματα πίεσης και αποτελέσματα υπολογισμών αρχικού ρυθμού.....	65
Πίνακας 13: Αποτελέσματα προσαρμογής τροποποιημένου κινητικού μοντέλου MM (Εξίσωση 20).....	71
Πίνακας 14: Απαραίτητα δεδομένα για την κατασκευή του τρισδιάστατου Διαγράμματος 31	73
Πίνακας 15: Συντελεστές πολυωνύμου στις 3 χρονικές στιγμές.....	74
Πίνακας 16: Αποτελέσματα υπολογισμών καταστατικής εξίσωσης PR και μολαρική αναλογία.....	84
Πίνακας 17: Πειράματα επίδρασης συγκέντρωσης καταλύτη και αποτελέσματα υπολογισμών αρχικού ρυθμού.....	85
Πίνακας 18: Πειράματα πίεσης και αποτελέσματα υπολογισμών αρχικού ρυθμού. Τα πορτοκαλί κελιά δηλώνουν τιμές που έχουν προκύψει από μη γραμμική παρεμβολή καθώς δεν πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία εκείνες τις χρονικές στιγμές.....	86
Πίνακας 19: Αποτελέσματα προσαρμογής Εξίσωσης 20.1	90
Πίνακας 20: Συνολικά πειραματικά δεδομένα για την τρισδιάστατη επιφάνεια του εποξειδίου PEGDGE. Βέλτιστα πειράματα ανεξαρτήτου στροφών με ποσότητα 32-34g PEGDGE	91
Πίνακας 21: Αποτελέσματα προσαρμογής επιφάνειας στις 4 διαφορετικές χρονικές στιγμές.	92
Πίνακας 22: Πειραματικά δεδομένα για δημιουργία διαγραμμάτων που παραλήφθηκαν στο κυρίως κείμενο.....	100

Π. Ευρετήριο διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1: Αριστερά επίδραση πίεσης στην απόδοση ως προς το επιθυμητό προϊόν, δεξιά επίδραση θερμοκρασίας στην απόδοση ¹⁰	29
Διάγραμμα 2: α) Επίδραση πίεσης (3.5% TBAB) και β) συγκέντρωσης καταλύτη (120 °C, 120 PSI, 86h).	33
Διάγραμμα 3: (α) επίδραση πίεσης, (β) επίδραση αρχικής συγκέντρωσης φυτικού ελαίου, (c) επίδραση θερμοκρασίας και (d) επίδραση συγκέντρωσης καταλύτη. ³⁷	34
Διαγράμμα 4: (α) επίδραση του είδους του μίγματος στη διαλυτότητα του CO ₂ , (β) επίδραση θερμοκρασίας στη διαλυτότητα του CO ₂ . ³⁷	35
Διαγράμμα 5: (α) σταθερότητα καταλύτη υπό ισόθερμες συνθήκες για μεγάλους χρόνους (β) Δυναμική ανάλυση σε θερμοζυγό με βαθμίδα θερμοκρασίας 2°C/min.	37
Διάγραμμα 6: Διάγραμμα αρχικού ρυθμού σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση SO. ⁴²	39
Διάγραμμα 7 (a) Arrhenius (b) Eyring. ⁴²	39
Διάγραμμα 8: (α) κινητική πρώτης τάξης με τα πειραματικά σημεία (b) Arrhenius διάγραμμα ⁴¹	41
Διάγραμμα 9: Συγκέντρωση SO ως προς χρόνο και προσαρμογή ευθείας γραμμής. Πειραματικές συνθήκες: 1.5 M SO, 100 °C, 10 bar CO ₂ ⁴³	41
Διάγραμμα 10: Λογάριθμος αρχικού ρυθμού αντίδρασης ως προς τον λογάριθμο συγκέντρωσης καταλύτη. ³⁷	42
Διάγραμμα 11: α) Απορρόφηση IR που δείχνει χαρακτηριστικές κορυφές προϊόντων (PC, SC) και εποξειδίου (SO) ⁴² , β) FT-IR φασματοσκοπική παρακολούθηση του σχηματισμού του SC. ⁴²	51
Διάγραμμα 12: Φάσμα IR διεποξειδίου και προϊόντος του. ¹⁷	51
Διάγραμμα 13: Φάσμα IR διεποξειδίου PEGDGE και προϊόντος BCC.	52
Διάγραμμα 14: Επίδραση στροφών. Πειραματικές συνθήκες 33g BADGE, 15 bar, 0.95% TBAB, (α) 130°C, (b)100°C ,(c) 80 °C.	53
Διάγραμμα 15: Επίδραση στροφών. Πειραματικές συνθήκες 33g BADGE, 130°C, 10 bar, 0.95% wt TBAB.....	53
Διάγραμμα 16: Πίεσης χρόνου συγκεκριμένων μετατροπών. Πειραματικές συνθήκες (α) 130°C (b) 100°C, (c) 80°C, 0.95% wt TBAB, 34 g BADGE 500rpm.	55
Διάγραμμα 17: Πίεσης χρόνου συγκεκριμένων μετατροπών. Πειραματικές συνθήκες 0.95%wt TBAB, 34 g BADGE, 200rpm (a) 100°C, (b) 80°C, (c) 130°C.....	56
Διάγραμμα 18: μετατροπής-χρόνου στις 3 διαφορετικές θερμοκρασίες. Πειραματικές συνθήκες 0.95%wt TBAB, 34 g BADGE, 500 rpm, (a) 25 bar, (b) 15 bar.	57
Διάγραμμα 19: Μετατροπής χρόνου στις 3 διαφορετικές θερμοκρασίες. Πειραματικές συνθήκες 0.95%wt TBAB, 34 g BADGE, 200 rpm, (a) 20 bar, (b) 15 bar, (c) 10 bar.	58
Διάγραμμα 20: Χρόνοι συγκεκριμένων μετατροπών στα 3 επίπεδα θερμοκρασίας	59
Διάγραμμα 21: Μετατροπής-χρόνου. Πειραματικές συνθήκες 35 bar, 0.95% wt TBAB, 500 rpm, 34g BADGE	59
Διάγραμμα 22: Συγκέντρωσης καταλύτη χρόνου. Πειραματικές συνθήκες 130°C, 15 bar, 500 rpm, 33g BADGE.	60

Διάγραμμα 23: μετατροπής χρόνου. Πειραματικές συνθήκες 130°C, 15 bar, 0.95% wt TBAB, 500 rpm	62
Διάγραμμα 24: Διπλού λογαρίθμου Αρχικού Ρυθμού – Συγκέντρωσης καταλύτη. Πειραματικές συνθήκες 130 °C, 500 rpm, 15 bar.	64
Διάγραμμα 25: διπλού λογαρίθμου Αρχικού Ρυθμού – Πίεσης διοξειδίου. Πειραματικές συνθήκες 130°C, 500 rpm, 0.95%wt TBAB	65
Διάγραμμα 26: Προσαρμογή κινητικών (a), (b) 1ης τάξης (c), (d) 2ης τάξης για πειραματικές συνθήκες 0.95%wt TBAB, 500 rpm, 25 και 15 bar αντίστοιχα.	68
Διάγραμμα 27: Πειράματα θερμοκρασίας και προσαρμογή κινητικού μοντέλου S. Leveneur et al. ³⁷ Rate = k _{obs} ([Ep]+γ[Carb]). Πειραματικές συνθήκες 500 rpm, 0.95%wt TBAB, 15 bar CO ₂	69
Διάγραμμα 28: προσαρμογή κινητικής MM με συντελεστές προσαρμογής για κάθε επίπεδο θερμοκρασίας. Παρουσιάζονται και οι οριακές συνθήκες α), b) που αφορούν σε υψηλές και χαμηλές μετατροπές αντίστοιχα. Πειραματικές συνθήκες 500 rpm, 0.95%wt TBAB, 15 bar CO ₂	70
Διάγραμμα 29: Προσαρμογή τροποποιημένου κινητικού μοντέλου MM (Εξίσωση 20). Στο Διάγραμμα φαίνονται επίσης τα σφάλματα στα πειραματικά σημεία από επαναλήψεις των συγκεκριμένων πειραμάτων.....	71
Διάγραμμα 30: Arrhenius από την κλίση του οποίου υπολογίζεται η ενέργεια ενεργοποίησης.	72
Διάγραμμα 31: Τρισδιάστατη αναπαράσταση πειράματος σε συγκεκριμένες χρονικές στιγμές: 0.25h, 0.5h, 1h. Συνθήκες 500 rpm, 0.95% wt TBAB. Adj-R ² ≥0.99.	74
Διάγραμμα 32: Διάγραμμα σφαλμάτων, για την προσαρμογή στις 0.25h. Άξονας x: P, y: T, z: Conversion	75
Διάγραμμα 33: Επίδραση στροφών στο εποξείδιο PEGDGE. Πειραματικές συνθήκες 130°C, 15 bar, 0.95%wt TBAB, 32g PEGDGE.....	77
Διάγραμμα 34: Πειράματα στροφών 400 και 500 rpm με 52g PEGDGE στους 130°C, 0.95% wt TBAB.....	78
Διάγραμμα 35: Πειράματα πίεσης (α) με χρήση 33g PEGDGE (b) με χρήση 50g PEGDGE. Υπό 130°C, 0.95%wt TBAB.....	79
Διάγραμμα 36: Επίδραση πίεσης στην αντίδραση κυκλοπροσθήκης. Πειραματικές συνθήκες 110°C 3.5h ⁴⁶	80
Διάγραμμα 37: Πειράματα πίεσης στις 200 rpm, 130°C, 34g PEGDGE, 0.95%wt TBAB.....	80
Διάγραμμα 38: Επίδραση πίεσης στις χαμηλές θερμοκρασίες των 80°C και 100°C. a) 200 rpm b) 400 rpm.....	82
Διάγραμμα 39: Διαγράμματα χρόνου για τα πειράματα θερμοκρασίας (a) στις 400 rpm, 15 bar (b) στις 100 rpm 10 bar, (c) στις 200 rpm 15 bar. 0.95% wt TBAB.	82
Διάγραμμα 40: Συγκέντρωσης καταλύτη - χρόνου. Πειραματικές συνθήκες 130°C, 15 bar, 400 rpm, 34 g PEGDGE.	83
Διάγραμμα 41: Πειράματα μεταβολής αναλογίας εποξειδίου – CO ₂ (α) στις 400 rpm, (b) στις 500 rpm. Πειραματικές συνθήκες 130°C, 15 bar, 0.95% wt TBAB.....	84

Διάγραμμα 42: Διπλού λογαρίθμου Αρχικού Ρυθμού – Συγκέντρωσης καταλύτη. Πειραματικές συνθήκες 130 οC, 400 rpm, 15 bar	86
Διάγραμμα 43: Διπλού λογαρίθμου Αρχικού Ρυθμού – Πίεσης διοξειδίου. Πειραματικές συνθήκες 130°C, 400 rpm, 0.95% wt TBAB	87
Διάγραμμα 44: Αποτελέσματα προσαρμογών (α) κινητικής πρώτης τάξης (b) κινητικής δεύτερης τάξης (c) κινητικής S. Leveneur et al. Πειραματικές συνθήκες 34g PEGDGE, 15 bar, 400 rpm, 0.95% wt TBAB.	89
Διάγραμμα 45: Προσαρμογή Εξίσωσης 20.1 στα πειραματικά σημεία	89
Διάγραμμα 46: Arrhenius από την κλίση του οποίου υπολογίζεται η ενέργεια ενεργοποίησης	90
Διάγραμμα 47: Τρισδιάστατη αναπαράσταση βέλτιστων πειραμάτων με το εποξείδιο PEGDGE. Πειραματικές συνθήκες 32-34g PEGDGE, 0.95% wt TBAB. Adj-R ² ≥0.93 (για τις 1,2,4h)	92
Διάγραμμα 48: Αποκλίσεις πειραματικών σημείων από την θεωρητική επιφάνεια	93
Διάγραμμα 49: Τρισδιάστατο Διάγραμμα 42 από διαφορετικές οπτικές γωνίες.....	94
Διάγραμμα 50: (a) Προσαρμογή μοντέλων τροποποιημένου MM (εξ. 20) και 2ης τάξης στο εποξείδιο PEGDGE (33g), (b) προσαρμογή μοντέλου MM σε πείραμα με ποσότητα 52g PEGDGE, (c) Προσαρμογή εξ. 20 σε πείραμα πίεσης 25 bar και ποσότητας PEGDGE 33g, (d) Προσαρμογή εξ. 20 σε πειράματα πίεσης με το εποξείδιο BADGE.....	101

III. Ευρετήριο εικόνων

Εικόνα 1: Σύνθεση πολουρεθάνης από πολυόλη και ισοκυάνιο.	15
Εικόνα 2: Δεσμός ουρεθάνης.....	15
Εικόνα 3: Παραδείγματα ισοκυανίων που χρησιμοποιούνται στον πολυμερισμό.	16
Εικόνα 4: Τα βασικά προϊόντα PU και ποιοτική σύγκριση όσον αφορά την πυκνότητα και την ακαμψία τους.....	16
Εικόνα 5: Κύριες οδοί σύνθεσης πολουρεθανών. ¹⁰	17
Εικόνα 6: Αντίδραση transurethanization. ¹⁰	17
Εικόνα 7: αντίδραση με κυκλική ανθρακική ένωση. ¹⁰	18
Εικόνα 8: Παράπλευρες αντιδράσεις που οδηγούν σε παραπροϊόντα 1,2,3: Οξαζολιδίνες, 4: αλκοόλη, 5: ουρία ¹⁴	19
Εικόνα 9: Δραστικότητα διαφόρων αμινών σε απέναντι σε κυκλική ανθρακική ένωση. ¹⁵	20
Εικόνα 10: Οδοί σύνθεσης CC-5. ¹⁰	21
Εικόνα 11: Σύνθεση CC από CO ₂ και εποξείδιο και κάποιες εφαρμογές. ¹⁰	22
Εικόνα 12: Συνθετικές οδοί για BCC ¹⁰	23
Εικόνα 13:Ενεργειακό προφίλ για την αντίδραση κυκλοπροσθήκης χωρίς παρουσία καταλύτη. Το μεταβατικό στάδιο απαιτεί ενέργεια 63 kcal mol ⁻¹	24
Εικόνα 14: Είδη διεποξειδίων που χρησιμοποιήθηκαν και τα αντίστοιχα BCC προϊόντα τους. ¹⁷	31
Εικόνα 15: Αντίδραση cycloaddition με φυτικό έλαιο.	32
Εικόνα 16: Διάταξη διεξαγωγής αντίδρασης cycloaddition των S. Leveneur et al. ^{35,40}	36

Εικόνα 17: Η διάσπαση του TBAB (Hoffman Elimination) ²⁴	37
Εικόνα 18: Γενικός μηχανισμός αντίδρασης κυκλοπροσθήκης παρουσία καταλύτη οξείας-βάσης ⁴³	40
Εικόνα 19: Απλοποιημένος μηχανισμός κυκλοπροσθήκης εποξειδικού δακτυλίου από TBAB. ³⁷	42
Εικόνα 20: Μοριακή δομή (a) BADGE (b) PEGDGE.....	43
Εικόνα 21: βάνες κεφαλής αντιδραστήρα.....	45
Εικόνα 22: Μειωτήρας στην κεφαλή της φιάλης του CO ₂	45
Εικόνα 23: Αντιδραστήρας Parr στον οποίο διεξάγεται η αντίδραση.	48
Εικόνα 24: Ελεγκτής (controller) του Parr αντιδραστήρα.	48
Εικόνα 25 a) Αριστερός δειγματολήπτης πριν την τιτλοδότηση δεξιός δειγματολήπτης στο τελικό σημείο της τιτλοδότησης, b) τιτλοδότης TITRONIC BASIC.....	49
Εικόνα 26: Όργανο φασματοσκοπίας FT-IR JASCO.....	50
Εικόνα 27: Πτερωτή που χρησιμοποιήθηκε στη παρούσα μελέτη.	54
Εικόνα 28: Γενικό σχήμα της μελετώμενης αντίδρασης και στοιχειομετρική αναλογία. Το R αντικαθίσταται με τον κορμό του PEGDGE ή του BADGE.....	62

IV. Κατάλογος Συντομογραφιών

Ακρωνύμια	
<i>5-BCC</i>	5-membered bis-Cyclic Carbonate
<i>BADGE</i>	Bisphenol A diglycidyl ether
<i>BCC</i>	bis-Cyclic Carbonate
<i>CI</i>	Carbon Compound with 1 C
<i>CC</i>	Cyclic Carbonate
<i>CC5</i>	5-membered Cyclic Carbonate
<i>Conv</i>	Conversion
<i>ECO</i>	Epoxidized Castor Oil
<i>ECSO</i>	Epoxidized Cottonseed Oil
<i>EEW</i>	Epoxy Equivalent Weight
<i>ELO</i>	Epoxidized Linseed Oil
<i>ESO</i>	Epoxidized Soybean Oil
<i>EVNO</i>	Epoxidized Vernonia Oil
<i>LO</i>	Linseed Oil
<i>MM</i>	Michaelis – Menten type model
<i>NIPUs</i>	Non Isocyanate PolyUrethanes
<i>PC</i>	Propylene Carbonate
<i>PEGDGE</i>	Poly(ethylene glycol) diglycidyl ether
<i>PO</i>	Propylene Oxide
<i>SC</i>	Styrene Carbonate
<i>SO</i>	Styrene Oxide
<i>TBAB</i>	Tetra-n-butylammonium bromide
<i>TOF</i>	Turnover Frequency
<i>TON</i>	Turnover Number

1. Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

Η αξιοποίηση του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) με σκοπό την παραγωγή χημικών προστιθέμενης αξίας λαμβάνει ολοένα και περισσότερο ερευνητικό ενδιαφέρον λόγω της αφθονίας του, της μη τοξικότητας του και συνεπώς της δυνατότητας οικονομικής εκμετάλλευσης¹. Το CO₂ μπορεί να αποτελέσει πρώτη ύλη στην παραγωγή χημικών προϊόντων, καυσίμων και υλικών. Βέβαια, η αξιοποίησή του δεν μπορεί να καταναλώσει σημαντικές ποσότητες ώστε να συμβάλει τόσο σημαντικά στην μείωσή του αλλά μέσω του CO₂, δίνεται η δυνατότητα ανάπτυξης βιώσιμων και μη τοξικών διεργασιών. Το μεγαλύτερο εμπόδιο όμως των διεργασιών αυτών είναι το χαμηλό ενεργειακό επίπεδο του CO₂². Παρά την θερμοδυναμική του σταθερότητα και την κινητική «αδράνεια» υπάρχουν αρκετές μελέτες στις οποίες έχουν αναπτυχθεί αρκετά αποδοτικοί καταλύτες όπως ιονικά υγρά, μεταλλικά συμπλέγματα και μεταλλικά άλατα για την υπό εξέταση αντίδραση³⁻⁵.

Παρά τα πλεονεκτήματα του CO₂, γενικά παρατηρείται μια διστακτικότητα ως προς τη χρήση του σε συμβατικά συστήματα διαλείποντος έργου ακόμα και σε ερευνητικά εργαστήρια λόγω πιθανών προβλημάτων από τη χρήση αερίου υπό πίεση και την ασφάλεια αυτού⁶. Συνεπώς είναι απαραίτητη η ιδιαίτερη προσοχή των ερευνητών κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων. Απώτερος σκοπός είναι η μετάβαση σε συστήματα συνεχούς ροής όπου οι παραπάνω κίνδυνοι είναι μειωμένοι⁷, αφού μελετηθεί πρώτα η διεργασία σε σύστημα διαλείποντος έργου και εξαχθούν κάποια χρήσιμα συμπεράσματα. Τα συστήματα συνεχούς ροής είναι μια αρκετά καινοτόμος στρατηγική παραγωγής των εξεταζόμενων ουσιών καθώς επιφέρει κάποια σημαντικά πλεονεκτήματα, ειδικά σε συνδυασμό με τα μικροκύματα^{7,8} όπως την αποφυγή πίεσης και μειωμένη επίδραση φαινομένων μεταφοράς μάζας ενώ τα μικροκύματα ενισχύουν την απόδοση και την εκλεκτικότητα. Κάποια πλεονεκτήματα της συνεχούς ροής είναι ο ευκολότερος αυτοματισμός, η εξοικονόμηση χώρου και ενέργειας αλλά και η ευκολότερη κλιμάκωση (upscaling) εφόσον έχει προηγηθεί βελτιστοποίηση σε εργαστηριακές διατάξεις συνεχούς ροής⁷.

Μια από τις μεθόδους αξιοποίησης του CO₂ που έχουν αναπτυχθεί έως σήμερα και είναι ακόμη υπό έρευνα, η οποία εξετάζεται και στην παρούσα εργασία, είναι η προσθήκη του CO₂ σε εποξειδία για σχηματισμό 5-μελών κυκλικών ανθρακικών ενώσεων (5 membered cyclic carbonates - CC) και μέσω αυτών παραγωγή μη-ισοκυανιούχων πολυουρεθανών³ και όχι μόνο.

Σύντομη Ιστορική Αναδρομή - Πολυουρεθάνες

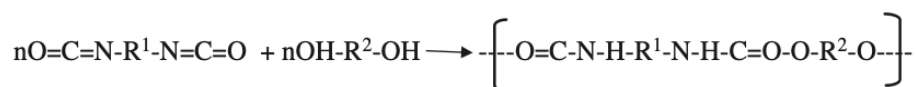
Τον 20^ο αιώνα η ζήτηση πολυουρεθανών (Polyurethanes, PUs) έγινε αρκετά αισθητή, αφού λόγω των ιδιοτήτων τους, προσφέρουν προϊόντα μικρού βάρους και μεγάλης ανθεκτικότητας. Ο χρόνος ζωής των πολυουρεθανών κυμαίνεται σε ένα εύρος από 3 έως και 50 χρόνια αναλόγως της χρήσης τους⁹.

Το 1937 για πρώτη φορά παρασκευάστηκε πολυουρεθάνη από τον Otto Bayer και τους συνεργάτες του στην IG Farben της Γερμανίας. Ο τελευταίος βασίστηκε στο έργο του Wurtz ο οποίος το 1849 ανακάλυψε την αντίδραση μεταξύ αλκοόλης και ισοκυανίου. Στο επίκεντρο της παραγωγής ήταν οι ίνες και οι εύκαμπτοι αφροί, ενώ σε περιορισμένη κλίμακα εφαρμόστηκε PU ως επικάλυψη αεροσκαφών κατά τη διάρκεια του Β' Παγκοσμίου Πολέμου. Το 1952, τα πολύ-ισοκυάνια έγιναν εμπορικά διαθέσιμα και το 1954 ξεκίνησε η μαζική παραγωγή αφρού PU ελαστικής μορφής⁹. Μετά το 1956 όπου η DuPont έφερε στο παρασκήνιο πολυαιθερικές πολυόλες, το 1960 παρασκευάστηκαν περίπου 45000 (μετρικοί) τόνοι PU ελαστικού αφρού. Την ίδια χρονική περίοδο ημιάκαμπτοι αφροί PU βρίσκουν εφαρμογές στη αυτοκινητοβιομηχανία σε εξαρτήματα εσωτερικής ασφάλειας όπως στα πάνελ οργάνων και στις πόρτες. Το 1969, η Bayer χρησιμοποίησε την έγχυση με αντίδραση (Reaction Injection Molding – RIM) για να κατασκευάσουν ένα ολοκληρωτικά πλαστικό αυτοκίνητο. Οι αφροί πολυουρεθάνης χρησιμοποιήθηκαν σε σημεία όπου αναπτύσσονται υψηλές θερμοκρασίες όπως και σήμερα⁹.

Σύμφωνα με τα σημερινά δεδομένα, στο πλαίσιο της βιώσιμης ανάπτυξης και υπό τον περιορισμό της νομοθεσίας, το ενδιαφέρον των ερευνητών έχει στραφεί στην προσπάθεια να εγκαταλειφθούν επικίνδυνα χημικά και πρώτες ύλες αλλά και οι διεργασίες να πραγματοποιούνται υπό ηπιότερες συνθήκες χρησιμοποιώντας «πράσινα» ενδιάμεσα προϊόντα προτού φτάσουν στο τελικό προϊόν¹⁰. Με βάση το *Plastics – the Facts 2022*¹¹ η παγκόσμια παραγωγή πλαστικών υπερβαίνει τους 390 εκατομμύρια τόνους, παρά τις δυσκολίες της τωρινής περιόδου. Το ίδιο περιοδικό το 2012 αναφέρει ότι η παγκόσμια παραγωγή άγγιξε τους 21 εκατομμύρια τόνους⁹. Φαίνεται λοιπόν πως η ζήτηση και το ενδιαφέρον για αυτά του είδους υλικά είναι ολοένα και αυξανόμενα το οποίο συνεπάγεται την ανάγκη για πιο «πράσινες» διεργασίες.

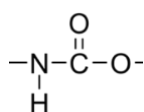
Πολυουρεθάνες και Συνθετικές Οδοί

Οι πολυουρεθάνες είναι ένα είδος πολυμερούς οι οποίες αποτελούνται κυρίως από άνθρακες με ενδιάμεσους καρβαμιδικούς δεσμούς. Παραδοσιακά συντίθενται από την αντίδραση πολυολών ή διόλης, μοριακού βάρους 200-20,000 g/mol και 2-8 λειτουργικές ομάδες, με ισοκυάνια που έχουν την λειτουργική ομάδα NCO παρουσία κατάλληλου καταλύτη ώστε να σχηματιστούν οι δεσμοί ουρεθάνης (urethane linkages) (Εικόνα 1)



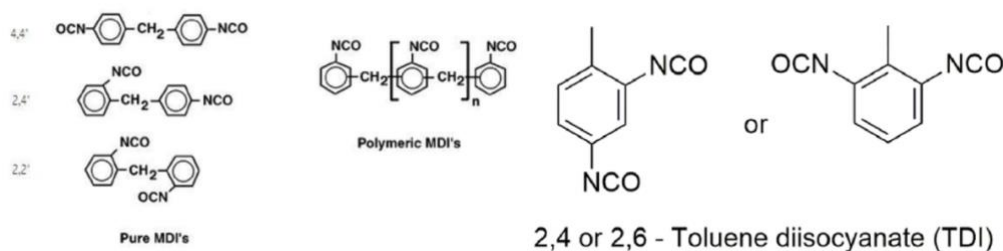
Εικόνα 1: Σύνθεση πολυουρεθάνης από πολυόλη και ισοκυάνιο.

Ο δεσμός ουρεθάνης φαίνεται καλύτερα στην Εικόνα 2 και είναι χαρακτηριστικός στις πολυουρεθάνες:



Εικόνα 2: Δεσμός ουρεθάνης.

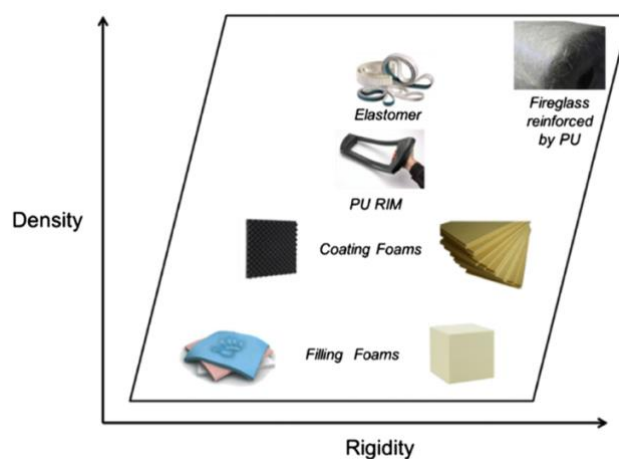
Τα ισοκυάνια που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι αρωματικά δισοκυάνια όπως το TDI (toluene diisocyanate) και το MDI (Methylene diphenyl diisocyanate) (Εικόνα 3).



Εικόνα 3: Παραδείγματα ισοκυανίων που χρησιμοποιούνται στον πολυμερισμό.

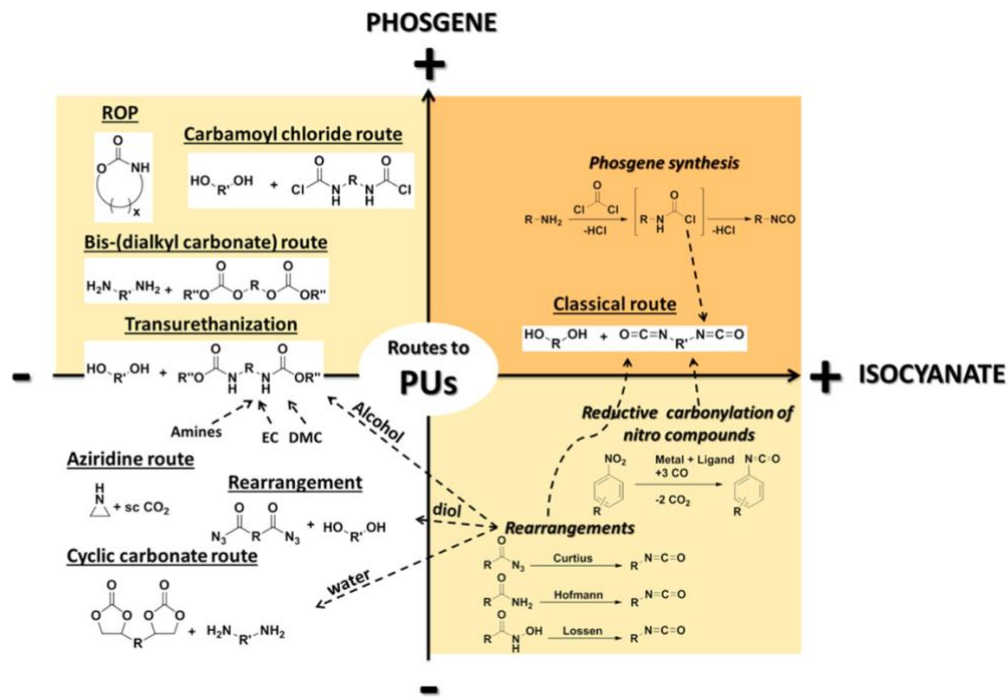
Οι πολυόλες που χρησιμοποιούνται μπορεί να είναι είτε πολύ-αιθερικές είτε πολύ-εστερικές. Οι πολυόλες μοριακού βάρους από 2000 έως 10000 χρησιμοποιούνται για εύκαμπτες πολυουρεθάνες ενώ οι μικρότερου μοριακού βάρους χρησιμοποιούνται για πιο άκαμπτα τελικά προϊόντα. Οι πολυόλες για εύκαμπτα προϊόντα έχουν μικρότερο αριθμό υδροξυλίων στην αλυσίδα τους. Οι πολυουρεθάνες συντίθενται επίσης μέσω ισοκυανίων και φωσγενίου¹⁰. Το φωσγένιο είναι ιδιαίτερα τοξικό, θανατηφόρο και άχρωμο αέριο (COCl₂)¹² σε συνδυασμό με τα επικίνδυνα ισοκυάνια απαιτούν ιδιαίτερη προσοχή και στρέφουν τους ερευνητές σε συνθετικές οδούς που αποφεύγουν τη χρήση αυτών.

Λόγω των διαφορετικών ισοκυανίων και πολυολών, μπορούν να συντεθούν διαφορετικά είδη PUs με ποικίλες μακρομοριακές δομές, εάν αναλογιστεί κάποιος τους πιθανούς συνδυασμούς ισοκυανίων και πολυολών. Τα κύρια προϊόντα που παράγονται από PU είναι τα μη πορώδη προϊόντα και οι αφροί (ελαστικοί και άκαμπτοι) (Εικόνα 4). Τα μη πορώδη βρρίσκουν εφαρμογή σε επιστρώσεις, κόλλες, μονωτικά και συνδετικά προϊόντα. Οι άκαμπτοι αφροί βρρίσκουν εφαρμογή σε μονωτικά panels κτιρίων και σε καταψύκτες, ενώ οι εύκαμπτοι αφροί σε στρώματα, καθίσματα, καναπέδες αλλά και στην αυτοκινητοβιομηχανία¹³.



Εικόνα 4: Τα βασικά προϊόντα PU και ποιοτική σύγκριση όσον αφορά την πυκνότητα και την ακαμψία τους

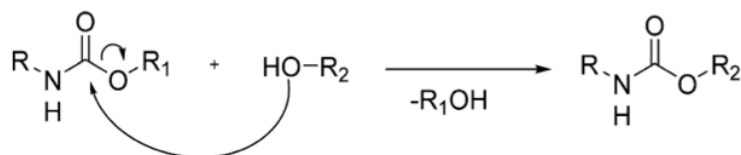
Στην Εικόνα 5 παρουσιάζονται ομαδοποιημένες οι κύριες οδοί σύνθεσης πολυουρεθανών, με διαφορετική ένταση χρώματος αναλόγως με το πόσο εξαρτάται η κάθε οδός από τη χρήση φωσγενίου και ισοκυανίων¹⁰:



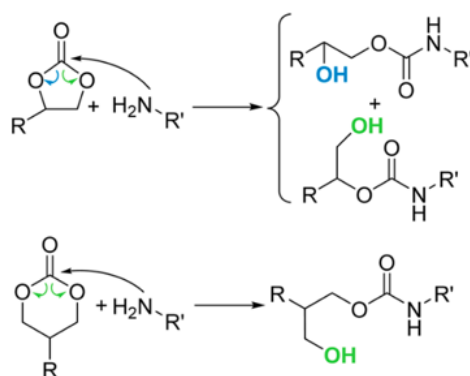
Εικόνα 5: Κύριες οδοί σύνθεσης πολυουρεθανών.¹⁰

Στην λευκή ομάδα, παρατηρείται ο συμπολυμερισμός αζιριδίνης με διοξείδιο του άνθρακα ως μια από τις ελάχιστες εξαρτώμενες διεργασίες από το φωσγένιο και τα ισοκυάνια αλλά το πρόβλημα έγκειται στο γεγονός ότι είναι αρκετά δύσκολο να παραχθούν αζιριδίνες λόγω της μεγάλης αστάθειας τους (είναι μόρια πολυδραστικά με αποτέλεσμα να είναι ασταθή) αλλά και της τοξικότητάς τους¹⁰. Ακόμα, η εκ νέου διευθέτηση (rearrangement) των ομάδων -C(O)R ακολουθούμενη από πολυσυμπύκνωση με αλκοόλες είναι μια άλλη μέθοδος σύνθεσης πολυουρεθανών που δημιουργεί *in situ* παραγωγή ισοκυανίου κατά τον πολυμερισμό. Αυτές οι συνθετικές οδοί, δεν μπορούν να αντικαταστήσουν την παραγωγή με ισοκυάνια αφού και οι ίδιες χρησιμοποιούν πρώτες ύλες ή πρόδρομες ουσίες που δεν είναι ασφαλείς.

Από τα παραπάνω λοιπόν, οι πιο μελετημένες και υποσχόμενες διεργασίες είναι αυτή της πολυσυμπύκνωσης (transurethanization) μεταξύ δι-καρβαμικής ένωσης (R₂NC(O)OR) και διόλης και εκείνη που χρησιμοποιεί πολυπροσθήκη με CCs και αμίνες¹⁰. Οι τελευταίες διεργασίες είναι ελεύθερες από ισοκυάνια και φωσγένιο οπότε η παρούσα μελέτη εστιάζει στην σύνθεση των κυκλικών ανθρακικών ενώσεων που θα χρησιμοποιηθούν στο επόμενο στάδιο του πολυμερισμού.



Εικόνα 6: Αντίδραση transurethanization.¹⁰

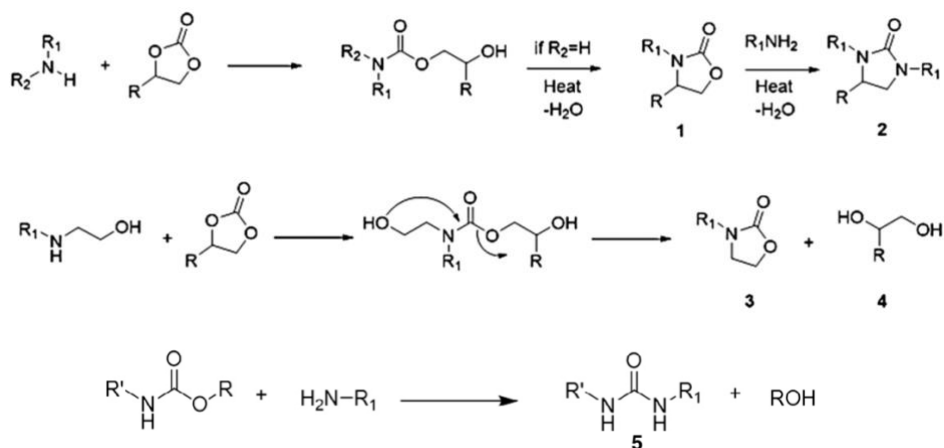


Εικόνα 7: αντίδραση με κυκλική ανθρακική ένωση.¹⁰

Μη ισοκυανιούχες συνθετικές οδοί

Η πολυπροσθήκη μεταξύ κυκλικών ανθρακικών ενώσεων και αμινών φαίνεται να είναι η καλύτερη διεργασία σύνθεσης μη ισοκυανιούχων πολυουρεθανών αφού απουσιάζουν τοξικές πρώτες ύλες. Η αντίδραση αυτή επίσης δεν εκλύει κάποια πτητική οργανική ένωση επομένως η συνθετική αυτή οδός καθίσταται κατάλληλη για χρήση των προϊόντων της σε εφαρμογές επίστρωσης. Να αναφερθεί εδώ ότι το πολυμερές που προκύπτει δεν είναι απλή πολυουρεθάνη αλλά PHU – poly(hydroxyurethane) λόγω των -OH που κρέμονται από την κύρια αλυσίδα. Οι δραστικές αυτές ομάδες λόγω των δεσμών H που σχηματίζουν προσδίδουν στο πολυμερές χημική αντίσταση απέναντι σε μη πολικούς διαλύτες. Τα υδροξύλια μπορούν, εκ των υστέρων, να τροποποιηθούν για να λάβει το πολυμερές κάποια περαιτέρω χημική ή βιολογική ιδιότητα¹³.

Η πολυπροσθήκη με CCs εμφανίζει έντονη εξάρτηση από τη θερμοκρασία και η αύξησή της επιταχύνει την αντίδραση. Υπερβολική αύξηση της θερμοκρασίας όμως οδηγεί σε παραπροϊόντα τα οποία είναι πολύ πιθανό να ευθύνονται για το μειωμένο μοριακό βάρος του πολυμερούς¹⁴. Τα παραπροϊόντα αφορούν ενώσεις ουρίας, οξαζολιδιόνες (oxazolidinone) αλκοόλες. Αυτά έχουν παρατηρηθεί σε θερμοκρασίες άνω των 150°C οπότε για αυτόν τον λόγο οι πολυμερισμοί πραγματοποιούνται κάτω από τη θερμοκρασία των 100°C.

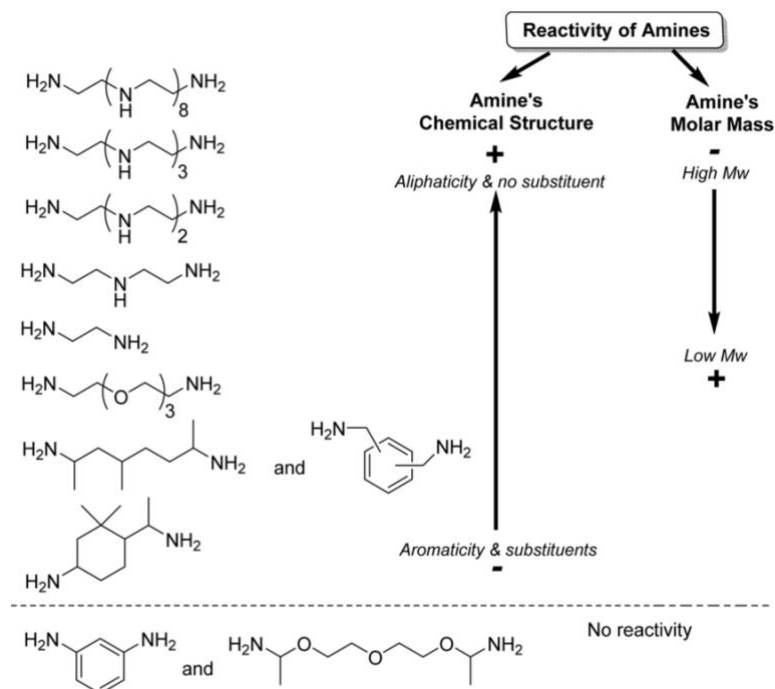


Εικόνα 8: Παράπλευρες αντιδράσεις που οδηγούν σε παραπροϊόντα 1,2,3: Οξαζολιδινόνες, 4: αλκοόλη, 5: ουρία¹⁴

Η αντίδραση επίσης εξαρτάται από τη διαλυτότητα στον εκάστοτε διαλύτη (σε περίπτωση που χρησιμοποιηθεί κάποιος) και στην αρχική συγκέντρωση των αντιδρώντων¹⁰. Στον ρυθμό πολυμερισμού επίσης σημαντικό ρόλο διαδραματίζουν η δομή της αμίνης και της κυκλικής ανθρακικής ένωσης. Γενικά, κυκλικές ενώσεις με 5-μελής δακτυλίους δίνουν κατά προτίμηση δευτεροταγές υδροξύλιο το οποίο, από θεωρητικούς υπολογισμούς είναι πιο σταθερό (Εικόνα 7)¹⁰.

Οι Maisonneuve et al.¹⁰, αναφέρουν πως σημαντική επίδραση στον ρυθμό της αντίδρασης έχουν οι υποκαταστάτες αλλά και το μέγεθος της CC ένωσης. Σε αντίθεση με πρώτες δημοσιεύσεις (Mikheev et al., Couvret et al.)¹⁰ όπου αναφέρουν πως ομάδες δέκτες ηλεκτρονίων, στην κυκλική ανθρακική ένωση, επιβραδύνουν τον ρυθμό και πως οι υποκαταστάτες έχουν μηδαμινή επίδραση σε αυτόν. Παρόλα αυτά, πιο πρόσφατες μελέτες αποδεικνύουν πως σε 5-μελής κυκλικές ανθρακικές ενώσεις η δραστηριότητα αυξανόταν με την αύξηση του ηλεκτρονιόφιλου χαρακτήρα του υποκαταστάτη αφού έτσι προσδίδουν στον άνθρακα του καρβονυλίου έναν πιο ηλεκτροφιλικό χαρακτήρα που σημαίνει μεγαλύτερη δραστηριότητα.

Στην πολυπροσθήκη υπάρχει ένας ακόμη παράγοντας που δεν έχει αναφερθεί: η επιλογή της κατάλληλης αμίνης. Η ύπαρξη ομάδων δεκτών ηλεκτρονίων σε σχέση με την θέση της χαρακτηριστικής ομάδας (-NH) στην αλυσίδα αλλά και το μοριακό βάρος της αμίνης καθορίζουν την δραστηριότητά της και συνεπώς την εφικτότητα της αντίδρασης. Έχει αποδειχθεί πως αμίνες με δέκτες ηλεκτρονίων σε α ή β θέση από την θέση της αμινομάδας είναι πιο δραστικές. Η δεύτερη παρατήρηση που αφορά το μοριακό βάρος είναι η εξής: αμίνες μικρότερου μοριακού βάρους είναι πιο δραστικές από εκείνες μεγαλύτερης αλυσίδας¹⁵. Σημαντικό ρόλο ακόμη διαδραματίζει και η δομή της αμίνης αλλά και η στερεοχημική παρεμπόδιση στον χώρο¹⁰. Επίσης, λιγότερο διαλυτές αμίνες οδηγούν σε μικρότερα μοριακά βάρη λόγω ακαμψίας των μορίων.



Εικόνα 9: Δραστικότητα διαφόρων αμινών απέναντι σε κυκλική ανθρακική ένωση.¹⁵

Προφανώς, η θερμοκρασία έχει σημαντική επίδραση στον πολυμερισμό. Η ερευνητική ομάδα των Endo et al.¹⁰ μελέτησε την επίδραση της θερμοκρασίας στον πολυμερισμό, υπολόγισε την ενέργεια ενεργοποίησης και διαπίστωσε πως με αύξηση της θερμοκρασίας αυξανόταν και η απόδοση. Βέβαια, η αύξηση της θερμοκρασίας ελαττώνει το ιξώδες του μίγματος αλλά μπορεί να οδηγήσει σε παράπλευρες αντιδράσεις. Απαιτείται μια βελτιστοποίηση που επέρχεται μέσω της ρεολογίας (Benyahya et al.¹⁶). Η επίδραση του ιξώδους θα φανεί και στο στάδιο σύνθεσης CC5 όπως θα μελετηθεί και στην παρούσα εργασία. Έχουν χρησιμοποιηθεί ακόμα και διαλύτες για να μειώσουν το ιξώδες, να αυξήσουν την διαλυτότητα και να ληφθούν προϊόντα μεγαλύτερου μοριακού βάρους. Η χρήση διαλύτη δεν είναι αναγκαία, καθώς ο πολυμερισμός μπορεί να πραγματοποιηθεί και χωρίς διαλύτη (bulk polymerization) λαμβάνοντας εξίσου μεγάλα μοριακά βάρη (Sheng et al.¹⁷).

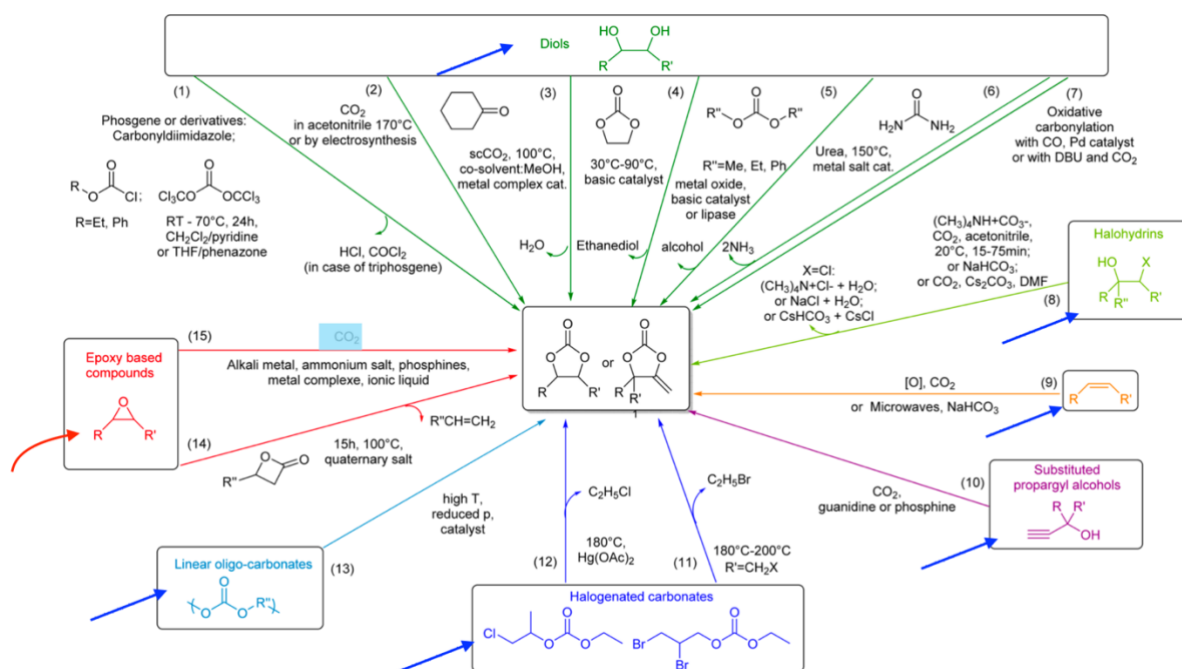
Συνεπώς, ο πολυμερισμός εξαρτάται από το είδος της αμίνης, την κυκλική ανθρακική ένωση και τις συνθήκες διεξαγωγής. Το ενδιαφέρον επικεντρώνεται στις κυκλικές ανθρακικές ενώσεις με 5-μελής δακτυλίους παρόλο που έχουν συντεθεί και αντίστοιχες ενώσεις με 6-μελής (CC-6) και 7-μελής δακτυλίους (CC-7) οι οποίες εμφανίζουν μεγαλύτερη δραστικότητα και οδηγούν σε υψηλότερους ρυθμούς αντίδρασης, αλλά ο χρόνος ζωής τους είναι αρκετά μικρός και η σύνθεση αυτών αρκετά επίπονη για να μπορούν να βρίσκουν εφαρμογές στη βιομηχανία¹⁰. Οι κυκλικές ανθρακικές ενώσεις με 5-μελής δακτυλίους (CC-5) βρίσκουν εφαρμογή στην φαρμακευτική χημεία και στην οργανική σύνθεση¹. Ως αποτέλεσμα η μελέτη επικεντρώνεται στη σύνθεση ένωσης με 5-μελής δακτυλίους η οποία σε επόμενο στάδιο θα χρησιμοποιηθεί στην μελέτη του πολυμερισμού.

Στάδιο σύνθεσης CC5

Στοιχεία Εισαγωγής – Συνθετικές οδοί

Οι CCs αποτελούν μια ιδιαίτερα ευέλικτη κατηγορία ενώσεων διότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως διαλύτες φιλικόι προς το περιβάλλον και ως δομικοί λίθοι για περαιτέρω αξιοποίηση και οργανική σύνθεση. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν ακόμα ως προσθετικά καυσίμων, ηλεκτρολύτες σε μπαταρίες ιόντων λιθίου και αποτελούν σημαντικά ενδιάμεσα στην παραγωγή φαρμακευτικών ουσιών. Οι ενώσεις αυτές μέσω διεργασίας πολυπροσθήκης μπορούν να δώσουν μη ισοκυανικές-πολυουρεθάνες (non isocyanate poly-(hydroxy)-urethanes NIPUs) χωρίς την χρήση τοξικών πρώτων υλών όπως φωσγένιο και ισοκυάνια. Οι ενώσεις αυτές δίνουν μια εναλλακτική λύση στα τοξικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται σήμερα στη βιομηχανία ¹⁸. Επιπροσθέτως πρόκειται για ουσίες που δεν είναι ευαίσθητες στη υγρασία επομένως δεν απαιτούν ιδιαίτερες συνθήκες αποθήκευσης ¹³. Ωστόσο, υπάρχουν ακόμη σημαντικές προκλήσεις που χρήζουν αντιμετώπιση. Αυτές αφορούν κυρίως την καταλυτική σύνθεση και την ικανότητα ανακύκλωσης.

Γενικά, οι CC-5 μπορούν να ληφθούν μέσω γραμμικών ολιγοανθρακικών ενώσεων, διολών, αλογόνο-υδρινών, υποκατεστημένων προπαργυλικών αλκοολών, αλογονο-ανθρακικών και σε μεγαλύτερο ποσοστό μέσω εποξειδίων και CO₂ ¹⁰:

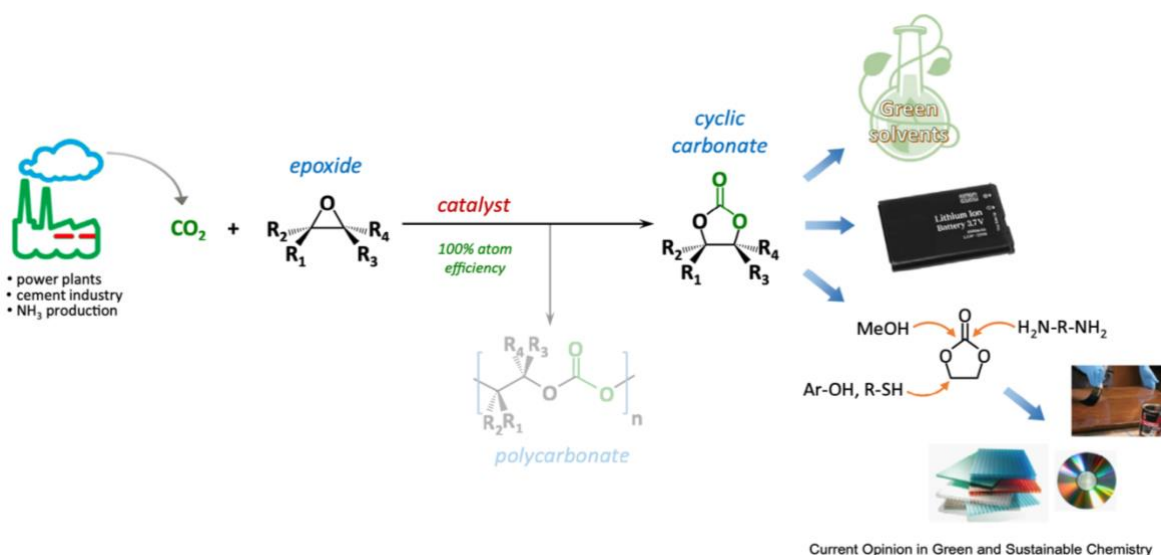


Εικόνα 10: Οδοί σύνθεσης CC-5. ¹⁰

Αρχές του 1930, η ομάδα του Carothers, συνέθεσε κυκλικές ανθρακικές ενώσεις μέσω αποπολυμερισμού ολιγοανθρακικών με υψηλή θερμοκρασία παρουσία μετάλλων ως καταλύτες (Mn(II), Fe(II), Mg(II)) όπως φαίνεται στην οδό 13. Μέσω της οδού 1, το 1833 ο Nemirovsky συνέθεσε ανθρακικό αιθυλένιο χρησιμοποιώντας φωσγένιο και αιθυλενογλυκόλη. Όπως προαναφέρθηκε όμως η μεγάλη τοξικότητα, παρά τις αυξημένες αποδόσεις, καθιστούν την διεργασία αυτή ακατάλληλη.

Οι διόλες, και συγκεκριμένα 1,2 -διόλες μπορούν να αντιδράσουν με CO₂ χρησιμοποιώντας οξικά μεταλλικά άλατα σε ακετονιτρίλιο (διεργασία 2). Η διεργασία 7 είναι μια οξειδωτική καρβονυλίωση με CO₂ ή CO. Η διεργασία 3 χρησιμοποιεί υπερκρίσιμο CO₂ για παραγωγή του επιθυμητού προϊόντος. Οι διεργασίες 4, 5 περιλαμβάνουν αντιδράσεις ανταλλαγής ανθρακικών μεταξύ 1,2 διολών και ανθρακικού αιθυλενίου ή ανθρακικούς διαλκυλεστέρες αντίστοιχα με αποδόσεις 40-80 %. Μια ακόμα πιθανή μέθοδος σύνθεσης των CC5 είναι η 5 μέσω ουρίας όπου έχει δοκιμαστεί και πειραματικά από τους Bhanage et al.¹⁹ Η διεργασία 10 χρησιμοποιεί CO₂ παρουσία καταλύτη γουανιδίνης και έχει αποδόσεις έως 82%. Μια πολύ ενδιαφέρουσα μέθοδος σύνθεσης είναι η 9 η οποία χρησιμοποιεί μικροκύματα, τα οποία θα μελετηθούν σε μετέπειτα στάδιο. Οι Yang et al.⁶ ξεκίνησαν από τμήματα ολεφίνης και έδειξαν μια εφικτή σύνθεση CC5 μέσα σε δοχείο με θέρμανση υπόβοηθούμενη από μικροκύματα παρουσία NaHCO₃ ως αντιδραστήριου – πηγής C1 για αποφυγή χρήσης αυτόκλειστου υπό πίεση με CO₂.

Μια από τις μεθόδους σύνθεσης των παραπάνω ενώσεων, εκ των οποίων και φιλική προς το περιβάλλον είναι η προσθήκη διοξειδίου του άνθρακα σε εποξειδία μέσω της οδού 15 (Εικόνα 10). Η αντίδραση αυτή έχει το πλεονέκτημα χρήσης ενός ανανεώσιμου, μη τοξικού, μη εύφλεκτου και ευρέως διαθέσιμου αντιδραστήριου (C1-πηγή άνθρακα) το οποίο επιπλέον ενσωματώνεται «ποσοτικά» στα προϊόντα χωρίς την απαίτηση διαλύτη ή κάποιου ιονικού υγρού. Το CO₂ αποτελεί ασφαλή εναλλακτική στη χρήση τοξικών πρώτων υλών όπως φωσγένιο και των παραγώγων του. Υπάρχουν αρκετές μελέτες όπου έχει δοκιμαστεί ο συγκεκριμένος τρόπος σύνθεσης, όπως και στην παρούσα. Η στρατηγική αυτή μαζί με τα παραπάνω πλεονεκτήματα, αναφέρεται πως έχει «ατομική» απόδοση 100%, δηλαδή συμβαίνει πλήρης ενσωμάτωση του CO₂ στα προϊόντα.¹⁰



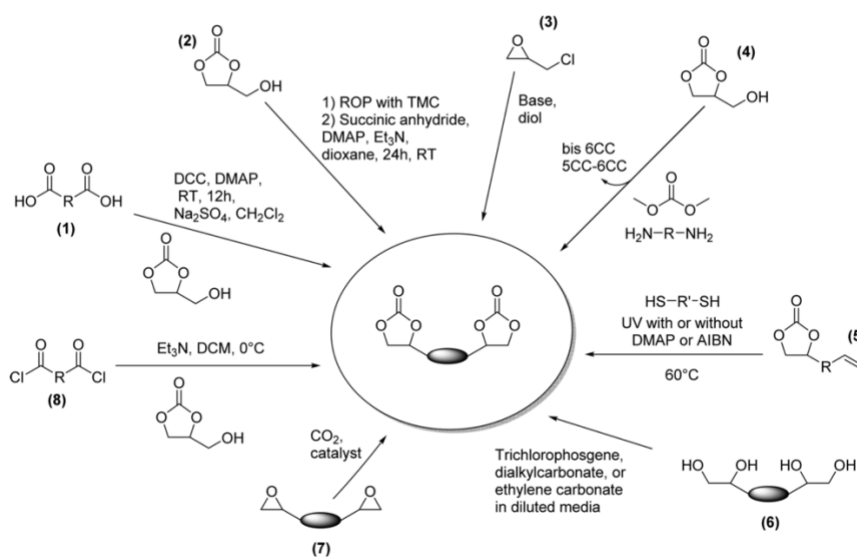
Εικόνα 11: Σύνθεση CC από CO₂ και εποξείδιο και κάποιες εφαρμογές.¹⁰

Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 11, η βασική αντίδραση υπάρχει περίπτωση να δίνει και πολυμερές αντί των μονομερών κυκλικών αιθέρων. Ο σχηματισμός του παραπροϊόντος εξαρτάται από τον καταλύτη και τις συνθήκες διεξαγωγής της αντίδρασης²⁰.

Βέβαια, αυτή η μέθοδος περιέχει μια σημαντική πτυχή που πρέπει να ληφθεί υπόψη στην αξιολόγηση του πράσινου χαρακτήρα της σύνθεσης των κυκλικών ανθρακικών ενώσεων:

η χρήση εποξειδίων. Συνήθως η σύνθεση των CC πραγματοποιείται με οξείδιο προπυλενίου και αιθυλενίου τα οποία έχουν ως βάση το πετρέλαιο. Συνεπώς πρόκειται για αντιδρών που δεν προέρχεται από ανανεώσιμη πηγή. Αυτό όμως δεν σημαίνει πως δεν έχουν διεξαχθεί μελέτες με πιο πράσινα εποξειδία: υπάρχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για εποξειδία που προκύπτουν από ουσίες που μπορούν να βρεθούν άφθονες στο περιβάλλον για παράδειγμα το R-(+) limonene το οποίο μπορεί να εκχυλιστεί από φλοιούς εσπεριδοειδών ή να παραληφθεί από την βιομηχανία παραγωγής χυμού. Πρώτες ύλες όπως ακόρεστα λιπαρά οξέα και εστέρες που περιέχουν διπλούς δεσμούς έχουν αναφερθεί για την καταλυτική παραγωγή εποξειδίων. Βέβαια η προσθήκη εδώ του CO₂ εμφανίζει δυσκολίες λόγω παρεμπόδισης από την στερεοδιάταξη της πρώτης ύλης. Εδώ να αναφερθεί πως είναι δυνατό να ληφθούν δι-κυκλικές ανθρακικές ενώσεις (δηλ. με δυο χαρακτηριστικούς δακτυλίους) εφόσον χρησιμοποιηθεί το κατάλληλο εποξειδίο. Η αντίδραση αυτή είναι σαφώς δυσκολότερη, αλλά όχι αδύνατη ¹⁸.

Από τις πρώτες μεθόδους σύνθεσης BCC είναι η χρήση έτοιμων 5-μελών CC που διαθέτουν δραστικές ομάδες όπως (OH) ή διπλό δεσμό. Η παραγωγή bCC μπορεί να ξεκινήσει από ανθρακική γλυκερίνη με αντίδραση μετεστεροποίησης (συνθετική οδός 1 – Εικόνα 12). Ανθρακική γλυκερίνη χρησιμοποιούν ακόμα και οι διεργασίες 8, 2, 4. Ακολουθώντας άλλη στρατηγική, αντίστοιχα όπως αναφέρεται για τις CC, μπορούν να χρησιμοποιηθούν δι-εποξειδία ή πολυ-εποξειδία με CO₂ όπως φαίνεται στην οδό 7 ¹⁰. Να σημειωθεί εδώ ότι οι CC-5 έχουν μικρότερη δραστικότητα από τις CC-6, CC-7 και CC-8 αλλά οι ενώσεις αυτές παράγονται με χρήση φωσγενίου ή των παραγώγων του.



Εικόνα 12: Συνθετικές οδοί για BCC ¹⁰

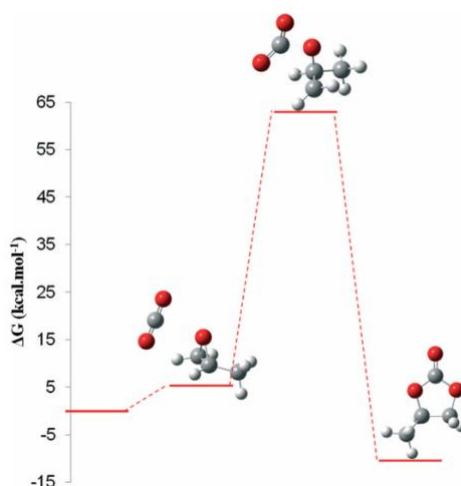
Γενικά η σύνθεση κυκλικών ανθρακικών από εποξειδία και διοξείδιο του άνθρακα απαιτεί διαλύτες. Παρόλα αυτά, η επικινδυνότητα των διαλυτών και οι πιθανότητες μόλυνσης του περιβάλλοντος από αυτούς, οδηγούν τους ερευνητές σε διεργασίες ελεύθερες διαλυτών. Οι διεργασίες αυτές απαιτούν υψηλές πιέσεις CO₂ – άνω των 10 bar (ή ακόμα και υπερκρίσιμες συνθήκες άνω των 73 bar) για να μπορούν να πραγματοποιηθούν σε εύλογα χρονικά διαστήματα. Η χρήση ατμοσφαιρικής πίεσης έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον αλλά δυσκολεύει την πρόοδο της αντίδρασης¹. Ενδεικτικά αναφέρεται πως έχει δοκιμαστεί η κυκλοπροσθήκη

(cycloaddition) με έλαιο σόγιας στους 110°C σε 1 atm με καταλύτη TBAB και επιτεύχθηκε μετατροπή 78% σε 89 ώρες. Η χρήση του κατάλληλου καταλύτη μειώνει την ανάγκη για χρήση υπερβολικά υψηλών πιέσεων και βελτιώνει σημαντικά την απόδοση.

Ανασκόπηση υπάρχουσας βιβλιογραφίας

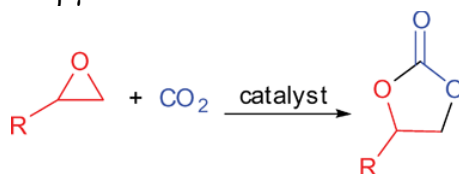
Σύνθεση CC από μονο-εποξειδία

Η σύνθεση των ενώσεων CC από εποξειδία και CO₂ αναμφίβολα απαιτεί τη χρήση καταλύτη για να μπορεί η αντίδραση να προοδεύει με αποδεκτό ρυθμό. Μέσω υπολογισμών²¹, η αντίδραση κυκλοπροσθήκης εμφανίζει ενεργειακό φράγμα το οποίο πρέπει να ξεπεραστεί για να μπορεί να παραχθεί το προϊόν, δηλαδή ο κυκλικός αιθέρας. Έτσι απαιτείται η διεξαγωγή της σε υψηλότερες θερμοκρασίες και η παρουσία καταλύτη. Ενδεικτικά για την αντίδραση του PO το φράγμα φαίνεται στην Εικόνα 13.



Εικόνα 13: Ενεργειακό προφίλ για την αντίδραση κυκλοπροσθήκης χωρίς παρουσία καταλύτη. Το μεταβατικό στάδιο απαιτεί ενέργεια 63 kcal mol⁻¹

Η επιλογή καταλύτη, εποξειδίου και συνθηκών είναι ιδιαίτερα σημαντική στο να καθοριστεί η εκλεκτικότητα μεταξύ των 2 πιθανών προϊόντων που φαίνονται στην Εικόνα 11. Να αναφερθεί εδώ πως η παρούσα μελέτη δεν εστιάζει στην καταλυτική διερεύνηση και την εύρεση των βέλτιστων καταλυτών αλλά στις συνθήκες και την εφικτότητα του σταδίου. Στις μελέτες που έχουν δημοσιευτεί, η κάθε ερευνητική ομάδα αναπτύσσει και χρησιμοποιεί τον δικό της καταλύτη. Υπάρχουν όμως και ευρέως διαδεδομένοι καταλύτες που έχουν χρησιμοποιηθεί από αρκετές ερευνητικές ομάδες ένας εκ των οποίων ο TBAB που χρησιμοποιείται και στην παρούσα εργασία.



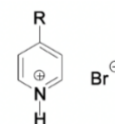
Συνήθως τα πιο ενεργά καταλυτικά συστήματα που χρησιμοποιούνται περιέχουν ενεργά κέντρα που συμπεριφέρονται ως οξέα κατά Lewis και έχουν τη δυνατότητα να προσανατολίζουν κατάλληλα το άτομο οξυγόνου του εποξειδίου ενεργοποιώντας έτσι το

μόριο για να δεχτεί πυρηνόφιλη «προσβολή» από μία βάση κατά Lewis για να επέλθει η διάνοιξη του δακτυλίου του εποξειδίου. Στη συνέχεια εισέρχεται το CO₂ και δημιουργείται ένα ανθρακικό ενδιάμεσο το οποίο υφίσταται κλείσιμο του δακτυλίου ώστε να ληφθεί το τελικό προϊόν. Τα ενεργά κέντρα που έχουν τον ρόλο του οξεός κατά Lewis μπορεί να είναι μέταλλο ή κάποιο οργανικό μόριο με υδροξύλια (-OH). Στη βιβλιογραφία έχουν αναπτυχθεί τόσο ετερογενή όσο και ομογενή καταλυτικά συστήματα. Τα πρώτα προσφέρουν εύκολο διαχωρισμό και επαναχρησιμοποίηση ενώ τα δεύτερα μεγαλύτερη ενεργότητα.

Στην έρευνα των Rintjema et al.²² αναφέρονται πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στους **90 °C**, σε πίεση **10 bar**, χωρίς τη χρήση διαλύτη και οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν στις **2h**: οι αποδόσεις ως προς το αντίστοιχο CC δεν ξεπερνούν το 35%. Όταν χρησιμοποιήθηκε ο TBAB ως συγκαταλύτης (co-catalyst) (σε αναλογία 0,05%mol) με μεταλλικά συμπλέγματα η καλύτερη απόδοση που σημειώθηκε ήταν 19%. Το υπόστρωμα σε αυτές τις συνθήκες ήταν το 1,2-εποξυ-εξάνιο. Παρουσία TBAB παρατηρήθηκαν επίσης οι μεγαλύτεροι αριθμοί TON (total turnover number). Οι ερευνητές μελέτησαν επίσης άλλα 2 εποξείδια: **το οξείδιο του προπυλενίου και το οξείδιο του στυρενίου**. Το δεύτερο συγκριτικά με το πρώτο εμφάνισε μειωμένες αποδόσεις έως και υποδιπλάσιες σε ταυτόσημες συνθήκες. Για το οξείδιο του προπυλενίου (PO) η μεγαλύτερη απόδοση που σημειώθηκε στις 2h με συγκαταλύτη TBAB ήταν 40% ενώ για το οξείδιο του στυρενίου 15%. Οι ερευνητές επίσης μετέβαλλαν τη θερμοκρασία των πειραμάτων και πραγματοποίησαν πειράματα στους 25, 50 και 105°C. Ο TBAB ως συγκαταλύτης συμπλεγμάτων αλουμινίου εμφάνισε μεγαλύτερες αποδόσεις στους 105 °C σε σχέση με τους 90°C και ενδιάμεσες στους 50°C. Το πείραμα των 25 °C έγινε για 8h και είχε σαφώς μειωμένες αποδόσεις. Συνολικά φάνηκε πως σε αυξημένες θερμοκρασίες απαιτείται μικρότερος χρόνος²².





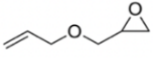
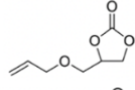
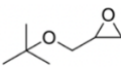
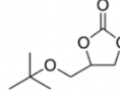

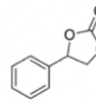
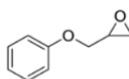
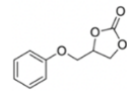

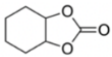
Στη μελέτη του P. Pescarmona¹⁸ αναφέρονται κι άλλα αποτελέσματα συγκριτικά με των Rintjema και Kleij²² που αφορούν ομογενή κατάλυση με υποστρώματα τα ίδια εποξείδια (PO & SO). Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι όσο πιο **ήπιες ήταν οι συνθήκες** τόσοσ περισσότερος χρόνος απαιτούταν για την ολοκλήρωση: ενδεικτικά έως και **48 ώρες** για την ολοκλήρωση της αντίδρασης. Έχει παρατηρηθεί επίσης η χρήση πιέσεων στο **εύρος (2-20) bar δίνει καλύτερες αποδόσεις συγκριτικά με τη χρήση υπερκρίσιμων συνθηκών (80 bar)**²³. Οι συγγραφείς αναφέρουν επίσης πως στους 25°C και σε 10 bar απαιτήθηκαν 48h για επίτευξη 85% απόδοσης με υπόστρωμα το PO. Για παράδειγμα έχει δοκιμαστεί και η σύνθεση με υπερκρίσιμο CO₂ με υπόστρωμα την διβουτυλοξοτίνη (dibutyltin oxide) παρουσία διαλύτη DMF χωρίς ικανοποιητική μετατροπή σε 12h σε 180°C και πίεση 100 atm⁴. Οι υπερκρίσιμες συνθήκες ακόμη έχουν το μειονέκτημα του υψηλού κόστους λόγω αυξημένης ενεργειακής κατανάλωσης και απαίτησης σε ειδικό εξοπλισμό²⁴.

Οι Z. Zhang et al.³ συνέθεσαν διάφορες κυκλικές ανθρακικές ενώσεις για να μελετήσουν την αποδοτικότητα του ιονικού υγρού [DMAPH]Br, R=N(CH₃)₂ :



Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε ατμοσφαιρική πίεση και στη θερμοκρασία των 120 °C. Η μετατροπή του εποξειδίου που αναφέρθηκε ήταν 96% στις 4 ώρες. Δοκιμάστηκαν ακόμη άλλα 7 εποξείδια με τον ίδιο καταλύτη και τις ίδιες συνθήκες.



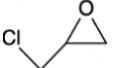
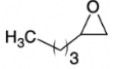
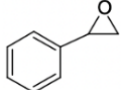

Πίνακας 1: Εποξειδία που χρησιμοποιήθηκαν, μετατροπή και εκλεκτικότητα των πειραμάτων Z. Zhang et al.³

Entry	Substrate	Product	Conversion %	Selectivity %
1			96	99
2			96	99
3			95	99
4			95	99
5			96	99
6			99	99
7			39	85

Η σειρά των πειραμάτων αυτών δείχνει πως η αντίδραση δυσχεραίνει όταν χρησιμοποιούνται εποξειδία όπως το 7^ο όπου λόγω της δομής και του δακτυλίου είναι ιδιαίτερα δύσκολη η διάνοιξη του εποξειδικού δεσμού αφού το πείραμα είχε διάρκεια 12 ωρών σε αντίθεση με τα υπόλοιπα (1-6) με διάρκεια 4 ωρών. Στην συγκεκριμένη δημοσίευση ακόμα αναφέρεται πως η αντίδραση σύνθεσης CC είναι εξώθερμη. Κάτι που συμφωνεί και με τις μελέτες του Foltran et al.²¹ όπου αναφέρουν πως η αντίδραση κυκλοπροσθήκης του CO₂ στο οξείδιο του προπυλενίου είναι εξώθερμη κατά 10.4 kcal/mol και το μεταβατικό στάδιο έχει μια ενεργειακή διαφορά 63 kcal/mol η οποία πρέπει να ξεπεραστεί για να ληφθεί το επιθυμητό προϊόν.

Οι J. Sun et al.⁵ χρησιμοποίησαν ιονικά υγρά με υδροξυλομάδες διότι εμφάνισαν μεγαλύτερη δραστηριότητα σε σύγκριση με άλλα ιονικά υγρά χωρίς λειτουργικές ομάδες και σε σύγκριση με στερεούς ιονικούς καταλύτες όπως το TBAB. Η αντίδραση διεξήχθη με υποστρώμα το PO και ποσοστό καταλύτη (ή ιονικού υγρού) 1,6% mol επί του PO, πίεση 20 bar & θερμοκρασία 125 °C. Με το ιονικό υγρό HEMIMB επιτεύχθηκε μετατροπή του υποστρώματος 99.1 %. Οι συγγραφείς ακόμη χρησιμοποίησαν και άλλα υποστρώματα όπου φαίνονται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2: Αποτελέσματα και διάρκεια πειραμάτων με διαφορετικά εποξειδία. ⁵





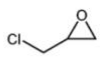

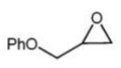
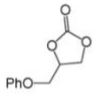


Entry	Substrate	Time (h)	Yield (GLC) %	Selectivity %
1		0.7 (110 °C)	99	87
2		1	99	83
3		0.33	99	88
4		1	99	84
5		1	99	83
6		5	99	80

Συγκριτικά με τα προηγούμενα, στη συγκεκριμένη δημοσίευση χρησιμοποιήθηκε ιδιαίτερα μεγάλη πίεση συνεπώς είναι λογικό η αντίδραση να ολοκληρώνεται σε πολύ μικρότερο διάστημα. Παρατηρείται ότι εποξειδία με πιο ογκώδεις, σταθερές ή περίπλοκες δομές εμφανίζουν άριστες αποδόσεις υπό αυτές τις συνθήκες.

Μεγάλο ενδιαφέρον επικεντρώνεται και στη σύνθεση χωρίς χρήση διαλυτών και ιονικών υγρών, όπως και στη παρούσα εργασία. Η χρήση διαλυτών καθώς και ιονικών υγρών, εισαγάγει στην διεργασία επιπλέον στάδιο διαχωρισμού που βιομηχανικά συνεπάγεται επιπλέον κόστος, αυξημένες ενεργειακές απαιτήσεις και μεγαλύτερους αντιδραστήρες¹. Βέβαια, εργαστηριακά, οι ποσότητες διαλύτη και ιονικών υγρών που απαιτούνται είναι μικρές σε σχέση με τις αντίστοιχες βιομηχανικές. Η χρήση διαλύτη επίσης σε υψηλές θερμοκρασίες απαιτεί την ύπαρξη κατάλληλου διαλύτη με μεγαλύτερο σημείο ζέσεως της μέγιστης θερμοκρασίας διεξαγωγής της αντίδρασης, κάτι που δεν είναι πάντα εφικτό². Κατά τη χρήση διαλυτών πρέπει επίσης οι ερευνητές να λάβουν υπόψιν την διαλυτότητα του CO₂ σε αυτούς καθώς δεν είναι πάντα ικανοποιητική και δυσχεραίνονται ακόμη περισσότερο τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας⁴. Τα ιονικά υγρά, αλλά όπως και κάποιοι διαλύτες, έχουν υψηλό κόστος και επίπονη διεργασία παραγωγής παρόλο που υπάρχουν αναφορές πως τα ιονικά υγρά είναι από τους πιο αποδοτικούς καταλύτες για την αντίδραση κυκλοπροσθήκης².

Έχουν αναπτυχθεί ετερογενείς καταλύτες χωρίς αλογονίδια με δυνατότητα σχηματισμού δεσμών υδρογόνου με το οξυγόνο του εποξειδικού δακτυλίου διευκολύνοντας τη διάνοιξη του¹⁹. Οι συγκεκριμένοι ερευνητές χρησιμοποίησαν PS-DHPIMBr (polymer supported 3-bromopropane -1,2 diol) παρουσία KBr υπό 130 °C και 20 bar. Στις 3 ώρες επιτεύχθηκε μετατροπή 99% του οξειδίου του προπυλενίου. Ο συγκεκριμένος καταλύτης έχει γειτονικά υδροξύλια τα οποία υπάρχουν ισχυρές ενδείξεις πως αυξάνουν σημαντικά τον ρυθμό της «κυκλο»-προθήκης. Οι ερευνητές πραγματοποίησαν πειράματα με διαφορετικά εποξειδία αλλά μελέτησαν και την επίδραση της θερμοκρασίας και της πίεσης (Πίνακες 3 & 4).

Πίνακας 3: Πειράματα επίδρασης εποξειδίου στην εκλεκτικότητα και στην απόδοση.¹⁹

Entry	Epoxide	Products	t/h	Selectivity (%)	Yield ^b (%)
1			3	99	97
2			1	99	98
3			1	99	97
4			2	99	98
5			15	99	85

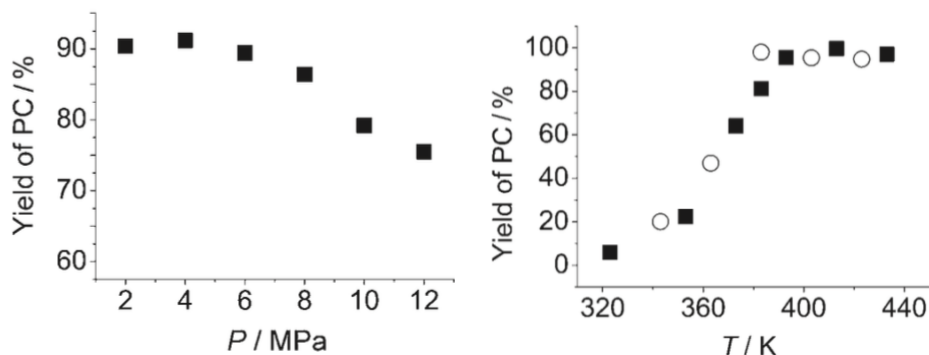
^a Reaction conditions: epoxide (25 mmol), catalyst (0.2 g), CO₂ pressure (2 MPa), temperature (130 °C). ^b Isolated yields.

Πίνακας 4: Επίδραση θερμοκρασίας, πίεσης και χρόνου στα πειράματα¹⁹

Entry	Temperature/°C	t/h	Pressure/MPa	Selectivity (%)	Yield ^b (%)
<i>Effect of temperature</i>					
1	110	3	2	99	61
2	120	3	2	99	71
3	130	3	2	99	97
4	140	3	2	95	91
<i>Effect of time</i>					
5	130	1	2	99	67
6	130	2	2	99	89
7	130	3	2	99	97
8	130	4	2	93	90
<i>Effect of pressure</i>					
9	130	3	1	99	57
10	130	3	1.5	99	87
11	130	3	2.0	99	97
12	130	3	2.5	99	97

^a Reaction conditions: PO (25 mmol), CO₂ (2 MPa), catalyst (0.2 g).
^b Conversion based on GC analysis.

Παρόμοια αποτελέσματα δημοσίευσαν και οι Z. Zhang et al.¹⁰ όπου μετά από συμπολυμερισμό του χλωριούχου 3-βουτυλο-1-βινυλιμιδαζολίου ([VBIM]Cl) με το διβινυλοβενζόλιο συνέθεσαν μία πολυμερική μήτρα που «φιλοξενεί» ιονικό υγρό. Ο βασικός σκοπός των ερευνητών ήταν να καταφέρουν να συνδυάσουν τα θετικά της ομογενούς και ετερογενούς κατάλυσης: μεγάλη καταλυτική ενεργότητα και εύκολος διαχωρισμός αντίστοιχα. Οι ερευνητές χρησιμοποίησαν ως υπόστρωμα το οξείδιο του προπυλενίου. Τα πειράματα διεξήχθησαν στους **110 °C, στα 60 bar και για διάρκεια 7 ωρών με 14,8mmol υποστρώματος, 0.1g καταλύτη**. Η απόδοση ήταν ~99%. Σε αυτές τις συνθήκες επίσης τα παραπροϊόντα ήταν μη ανιχνεύσιμα. Οι συγγραφείς αναφέρουν και κάποιες χρήσιμες παρατηρήσεις: σε πιέσεις άνω των 40 bar εμφανίζεται πτώση της απόδοσης και παρουσίασαν την παρακάτω γραφική παράσταση:



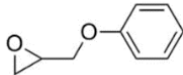
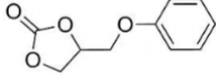
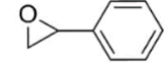
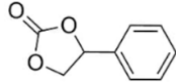

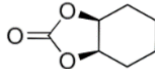
Διάγραμμα 1: Αριστερά επίδραση πίεσης στην απόδοση ως προς το επιθυμητό προϊόν, δεξιά επίδραση θερμοκρασίας στην απόδοση¹⁰.

Ύστερα από μελέτη του συστήματος PO-CO₂ η αύξηση της πίεσης οδηγεί σε αύξηση της συγκέντρωσης του CO₂ αλλά η υπερβολική πίεση οδηγεί εν τέλει σε μείωση της συγκέντρωσης του PO που με τη σειρά της οδηγεί σε ελάττωση ρυθμού. Επίσης, αύξηση της θερμοκρασίας άνω των 125-130 °C οδηγεί σε μείωση απόδοσης λόγω σχηματισμού παραπροϊόντων, τα οποία ενδεχομένως να είναι προϊόντα υδρόλυσης της κυκλικής ένωσης⁴. Παρακάτω γίνεται αναφορά και σε σύνθεση με μεγάλες πιέσεις CO₂.

Λόγω της ανάγκης για εφαρμογή ηπιότερων συνθηκών, έχουν χρησιμοποιηθεί συμπλέγματα μετάλλων όπως στις μελέτες των D. Monica, C. Caracchione et al.²⁵ όπου χρησιμοποιήθηκε σύμπλεγμα Fe(III) λόγω του ότι είναι διαθέσιμο, φθηνότερο από άλλα και σχετικά μη τοξικό. Το σύμπλεγμα αυτό χρησιμοποιείται μαζί με το TBAB (co-catalyst) και το βασικό υπόστρωμα των ερευνητών ήταν το οξείδιο του προπυλενίου (PO). Αναφέρεται πως σε συνθήκες πίεσης 20bar, θερμοκρασίας 60°C, επιτυγχάνεται σχεδόν πλήρης μετατροπή στις 6h χρησιμοποιώντας το σύμπλεγμα σιδήρου και το TBAB σε ποσοστά 0.25%mol και 0.5%mol αντίστοιχα. Χρησιμοποιήθηκε και το TBAB μόνο του στις ίδιες συνθήκες (60°C, 20bar) σε ποσοστό όμως 0.05%mol και σε 24 ώρες έδωσε μετατροπή που άγγιζε το 14%. Συνεπώς το TBAB μπορεί να λειτουργήσει και μόνο του υπό συγκεκριμένες συνθήκες ενώ το σύμπλεγμα μόνο του δεν μπορεί να δράσει. Τέλος οι συγγραφείς έκαναν μια σειρά πειραμάτων χρησιμοποιώντας εποξειδία με διαφορετικό υποκαταστάτη όπως φαίνεται στον Πίνακα 5. Οι συνθήκες ήταν ελαφρώς διαφορετικές (δηλαδή 0.025%mol συμπλέγματος σιδήρου, 0.1% TBAB, 20 bar και 100°C, 6h).


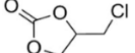
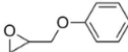
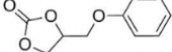
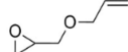
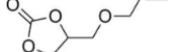
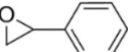
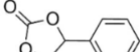

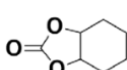






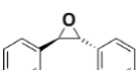
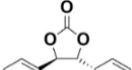
Πίνακας 5: Πειράματα με διαφορετικά εποξειδία και μετατροπή που επιτυγχάνεται.

Entry	Substrate	Product	Conversion %	TON
1			78	3120
2			95	9800
3			55	2200

4			43	1720
5			39	1560
6			13	520

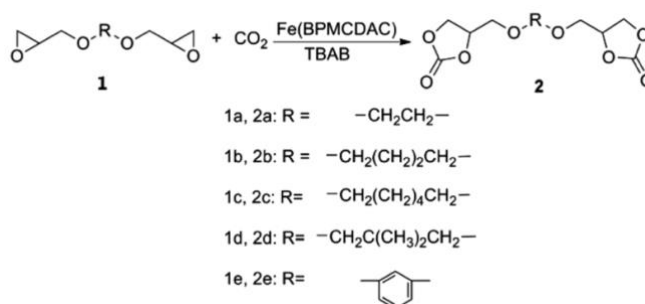
Τα αποτελέσματα συμφωνούν με τις υπόλοιπες μελέτες. Η παρουσία λειτουργικής ομάδας (πρώτο υπόστρωμα και κυρίως δεύτερο) δεν φαίνεται να έχει σημαντική επίδραση σε αντίθεση με την αύξηση μεγέθους και την ελάττωση της δυνατότητας παραχώρησης ηλεκτρονίου τα οποία σημειώνουν πτώση της μετατροπής στο διάστημα των 6h. Οι C. Carrachione et al.²⁵ αναφέρουν επίσης πως η καταλυτική ενεργότητα επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τη στερεοδιάταξη και τον χώρο που καταλαμβάνουν οι υποκαταστάτες στο εποξείδιο. Οι ερευνητές χρησιμοποιώντας το **1,2-εποξυεξάνιο, σε συνθήκες 40bar, 120 °C παρατήρησαν μετατροπή περίπου 69% σε διάστημα μίας ώρας**. Η μετατροπή αυτή μπορεί να δείχνει ικανοποιητική αλλά οι συνθήκες που απαιτούνται για την επίτευξη της είναι αρκετά έντονες. Αυτό δηλώνει πως η στερεοταξική παρεμπόδιση²⁶ (εδώ η μεγάλη αλκυλική αλυσίδα) έχει επίδραση στην ενεργότητα του καταλυτικού συστήματος. Στον Πίνακα 6 συνοψίζονται τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με τα διαφορετικά εποξείδια σε θερμοκρασία 120°C και διάρκειας 1 ώρας.

Πίνακας 6: Σύνοψη πειραμάτων με τα διαφορετικά εποξείδια και οι συνθήκες διεξαγωγής τους.

Entry	Substrate	Product	Conversion %	TON (h ⁻¹)	Epoxy/TBAB/iron complex (mol ratio)	P _{CO2} (bar)
1			70	7000	10000/10/1	20
2			44.5	4450	10000/10/1	20
3			21	2100	10000/10/1	20
4			13	1300	10000/10/1	20
5			55	550	1000/10/1	20
6			65.8	660	1000/10/1	40
7			67.1	670	1000/10/1	40
8			12.6	125	1000/2/1	40
9 with solvent			7.3	70	1000/10/1	40

Σύνθεση BCC από δι-εποξειδία

Στη βιβλιογραφία δεν υπάρχουν αρκετές μελέτες σχετικά με τη χρήση δι-εποξειδίων (πχ diglycidyl-ethers) τα οποία έχουν πλεονεκτήματα που φαίνονται κυρίως στο δεύτερο στάδιο (του πολυμερισμού). Ο X. Sheng et al. παρουσίασαν τα πειράματα σύνθεσης δι-ανθρακικής ένωσης (Bis(cyclic carbonate)s) με διαφορετικά υποστρώματα (εικόνα 14) παρουσία μεταλλικού συμπλέγματος και TBAB χωρίς τη χρήση διαλύτη. Τα αποτελέσματα ήταν αρκετά υποσχόμενα: **σχεδόν πλήρης μετατροπή στις 2h υπό 100°C και 30bar**¹⁷. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε αυτόκλειστο υπό πίεση με μαγνητική ανάδευση.



Εικόνα 14: Είδη διεποξειδίων που χρησιμοποιήθηκαν και τα αντίστοιχα BCC προϊόντα τους.¹⁷

Αξιοσημείωτο εδώ είναι ότι σε ίδια πίεση, η αύξηση θερμοκρασίας από τους 80°C στους 120°C οδηγεί σε 92% αύξηση της καταλυτικής ενεργότητας (πειράματα 5,6).

Πίνακας 7: Επίδραση συνθηκών στην μετατροπή και την καταλυτική ενεργότητα.¹⁷

Entry	Temperature (°C)	Pressure (MPa)	Time (h)	Conversion ^b (%)	TON ^c	TOF ^d (h ⁻¹)
1	100	3	1	73	730	730
2	100	3	2	91	910	455
3	100	3	3	96	960	320
4	100	3	4	100	1000	250
5	80	3	2	52	520	260
6	120	3	2	100	1000	500
7	100	1	2	91	910	455
8	100	2	2	90	900	450

^a Reaction conditions: 0.1 mol% Fe(BPMCDAC), 0.1 mol% TBAB (relative to epoxy group). ^b Conversion was determined by ¹H NMR spectroscopy. ^c Moles of epoxy group per mole of catalyst. ^d Moles of epoxy group produced per mole of catalyst per hour.

Τα πειράματα ακόμη έδειξαν αποτελεσματικές μετατροπές δι-εποξειδίων που είχαν στη δομή τους αρωματικούς δακτυλίους και πλευρικές αλυσίδες αλλά σε αντίστοιχους χρόνους, καθώς ο χρόνος φαίνεται να είναι καθοριστικός παράγοντας όπως δείχνουν όλα τα πειράματα των δημοσιεύσεων.

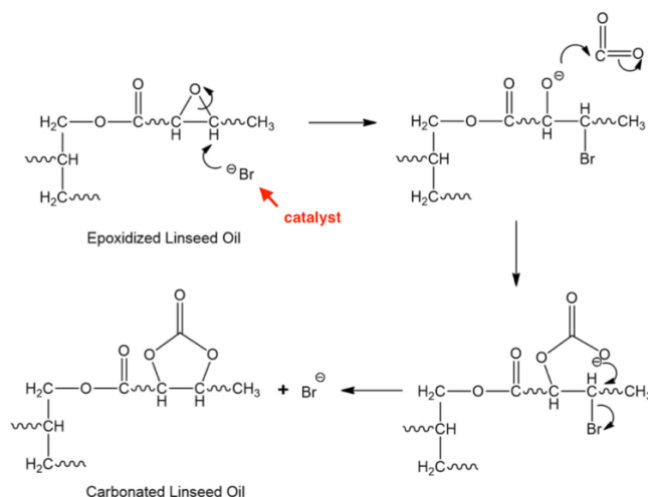
Πίνακας 8: Επίδραση είδους εποξειδίου (Εικόνα 14) στην μετατροπή και την καταλυτική ενεργότητα. ¹⁷

Entry	Epoxide	Product	Time (h)	Conversion (%)	TON	TOF (h ⁻¹)
1 ^b	1a	2a	2	91	910	455
2 ^b	1a	2a	4	100	1000	250
3	1b	2b	2	81	810	405
4	1b	2b	4	97	970	243
5	1c	2c	2	46	460	230
6	1c	2c	4	68	680	170
7	1d	2d	2	75	750	188
8	1d	2d	4	85	850	213
9	1e	2e	2	93	930	465
10	1e	2e	4	100	1000	250

Να σημειωθεί πως η αυξημένη πίεση οδηγεί σε μικρότερους χρόνους όπως είναι αναμενόμενο. Η χρήση επίσης αυτού του καταλυτικού συστήματος στα **10 bar και σε 100°C** δίνει μετατροπή 91%. Μια αξιοσημείωτη παρατήρηση είναι η εξής: η χρήση διαλύτη στα πειράματα 11, 12 οδήγησε σε μειωμένες μετατροπές. Αυτό ενδεχομένως οφείλεται στην ελάττωση της συγκέντρωσης του υποστρώματος με αποτέλεσμα την μείωση του ρυθμού της αντίδρασης.

Αντίδραση με φυτικά έλαια

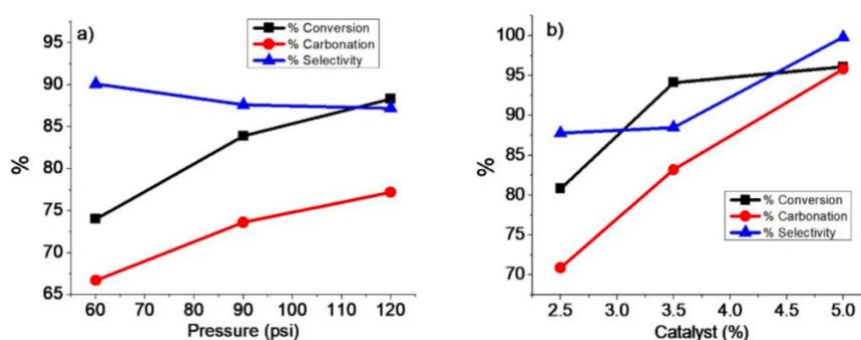
Η αντίδραση κυκλοπροσθήκης μπορεί να χρησιμοποιήσει και ως υπόστρωμα φυτικά έλαια (vegetable oils) (Εικόνα 15). Οι Martinez et al. ²⁴ χρησιμοποίησαν ως υπόστρωμα έλαιο λιναρόσπορου (Linseed Oil) για να μελετήσουν την επίδραση ορισμένων μεταβλητών στην αντίδραση.



Εικόνα 15: Αντίδραση cycloaddition με φυτικό έλαιο.

Να αναφερθεί εδώ ότι ορισμένα έλαια δεν έχουν εξ αρχής τον εποξειδικό δακτύλιο (πχ CSO) συνεπώς θα πρέπει να προηγηθεί η αντιστοιχεί αντίδραση ώστε να ληφθεί η πρώτη ύλη που θα αντιδράσει με το CO₂ όπως στη συγκεκριμένη δημοσίευση που λαμβάνεται το LO και στη συνέχεια μετατρέπεται σε Epoxidized-VO. Οι ερευνητές τονίζουν πως τα υποστρώματα

αυτά, έχουν τους εποξειδικούς δακτυλίους στο μέσο της αλυσίδας οπότε εμφανίζεται στερεοχημική παρεμπόδιση. Συνεπώς, πρέπει να χρησιμοποιηθεί υψηλή θερμοκρασία αλλά όχι πάνω από τη θερμοκρασία αποσύνθεσης του καταλύτη. Αναφέρεται ακόμη πως η διεξαγωγή της αντίδρασης σε υψηλές θερμοκρασίες σχηματίζονται ολιγομερή παραπροϊόντα που οδηγούν σε μείωση της εκλεκτικότητας. Όσον αφορά την πίεση, αναφέρεται πως μεγαλύτερες πιέσεις αυξάνουν τη διαλυτότητα του CO₂ στο έλαιο, οδηγούν σε ελάττωση όγκου με αποτέλεσμα την ενισχυμένη αλληλεπίδραση καταλύτη και ελαίου. Επόμενο βήμα ήταν η μελέτη της επίδρασης του καταλύτη. Οι ερευνητές χρησιμοποίησαν 3 διαφορετικές αναλογίες TBAB ως προς το έλαιο (2.5%, 3.5%, 5%). Μεγάλη αύξηση στην μετατροπή παρατηρείται στο διάστημα 2.5% → 3.5% παρά στο 3.5% → 5% λόγω αυξημένου ιξώδους του διαλύματος που οδηγεί σε μειωμένη απορρόφηση CO₂ από το υγρό²⁴.



Διάγραμμα 2: a) Επίδραση πίεσης (3.5% TBAB) και b) συγκέντρωσης καταλύτη (120 °C, 120 PSI, 86h).

Τελικά, οι βέλτιστες συνθήκες που επέλεξαν οι ερευνητές ήταν οι 90°C, 120psi (8.3 bar), 5% w/w TBAB λόγω των αποτελεσμάτων του Διαγράμματος 2. Η θερμοκρασία των 90°C δίνει πολύ μεγάλο ποσοστό εκλεκτικότητας και μετατροπής κάτι που είναι άκρως απαραίτητο για το μετέπειτα στάδιο του πολυμερισμού²⁴. Βέβαια, ο απαιτούμενος χρόνος των 86h είναι αρκετά μεγάλος και ενδεχομένως να οφείλεται στο γεγονός ότι δεν υπήρχε ανάδευση αφού οι ερευνητές αναφέρουν πως το μίγμα αναδεύεται μόνο στην αρχή χειροκίνητα.

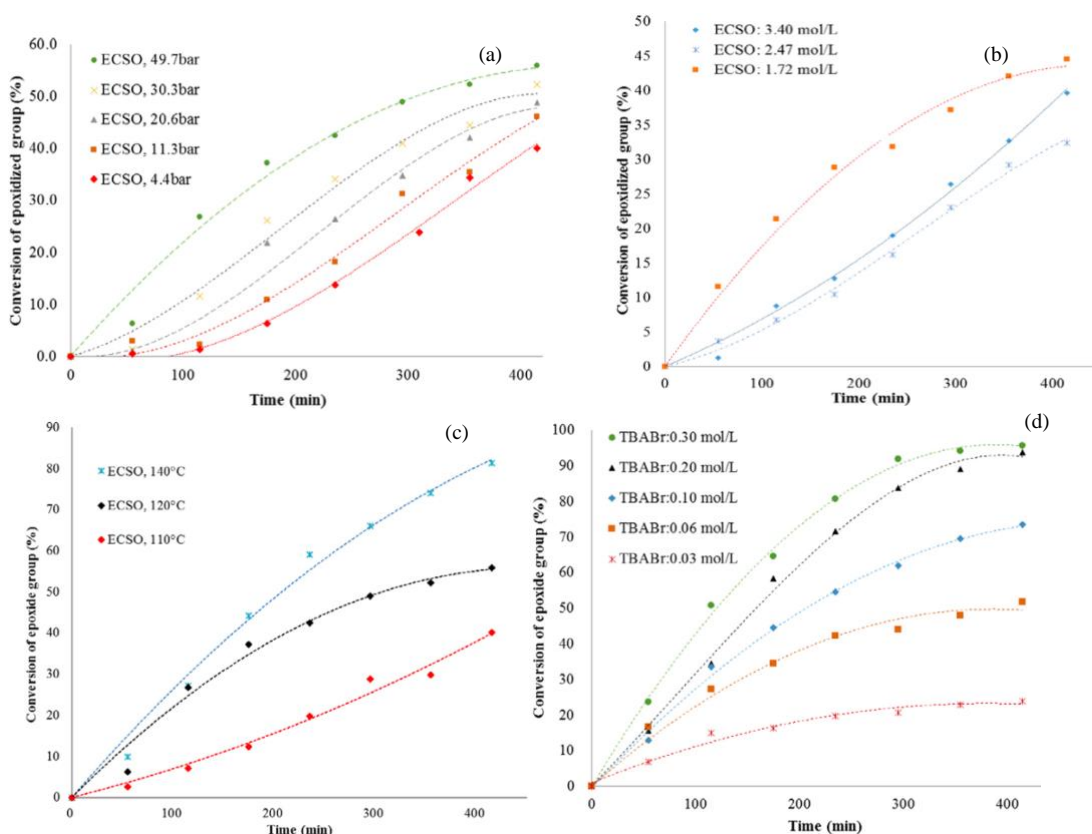
Οι ερευνητές παραθέτουν τον Πίνακα 9 που αφορά αντίστοιχες μελέτες με φυτικά έλαια, στον οποίο για λόγους ευκολίας έχουν προστεθεί οι αναφορές ώστε να μπορεί ο αναγνώστης να ανατρέξει στις αντίστοιχες δημοσιεύσεις.

Πίνακας 9: Βιβλιογραφία που αφορά σύνθεση BCC από φυτικά έλαια.²⁴

Oil type	Catalyst (w/w)	Pressure (bar)	Temperature (°C)	Time (h)	Conversion (%)	Reference
ESO	TBAB (5%)	1.013	120	70	87	27
ELO	TBAB	10	140	96	91	28
ESO	TBAB (5%)	1.013	110	70	94	29
ESO	TBAB (2.5%) (2.5%)	1.013	110	89	63	30
		57	140	20	100	
ESO	TBAB (3%)	10	120	20	71.3	31
ECSO	TBAB (3.75%)	30	140	24	99.9	32
ESO	TBAB (5%)	103	100	40	100	33

ECO	TBAB (5%)	5	130	8	93.4	34
ECSO	TBAB (8%)	6	120	7	73	35
EVNO	TBAB	59	100	46	95.3	
ESO	TBAB (5%)	1.013	120	40	86.7	36

Στο πεδίο των φυτικών ελαίων, αξιοσημείωτα είναι και τα πειράματα των S. Leveueur et al.³⁷ οι οποίοι συνέθεσαν ECSO για να παράξουν την αντίστοιχη κυκλική ανθρακική ένωση. Οι ερευνητές χρησιμοποίησαν αρκετά παρόμοια διάταξη με αυτήν της παρούσας εργασίας με κάποιες παραπάνω προσθήκες. Μελετήθηκε η επίδραση της πίεσης, της θερμοκρασίας, της συγκέντρωσης καταλύτη (TBAB) αλλά και της αρχικής συγκέντρωσης ECSO. Αναφέρεται ακόμη πως η βέλτιστη ταχύτητα ανάδευσης είναι οι 500 rpm. Βέβαια, η βέλτιστη ταχύτητα ανάδευσης όμως είναι σχετική και αφορά την εκάστοτε προπέλα. Οι επιδράσεις των παραμέτρων φαίνονται στα διαγράμματα 3(a)-(d).

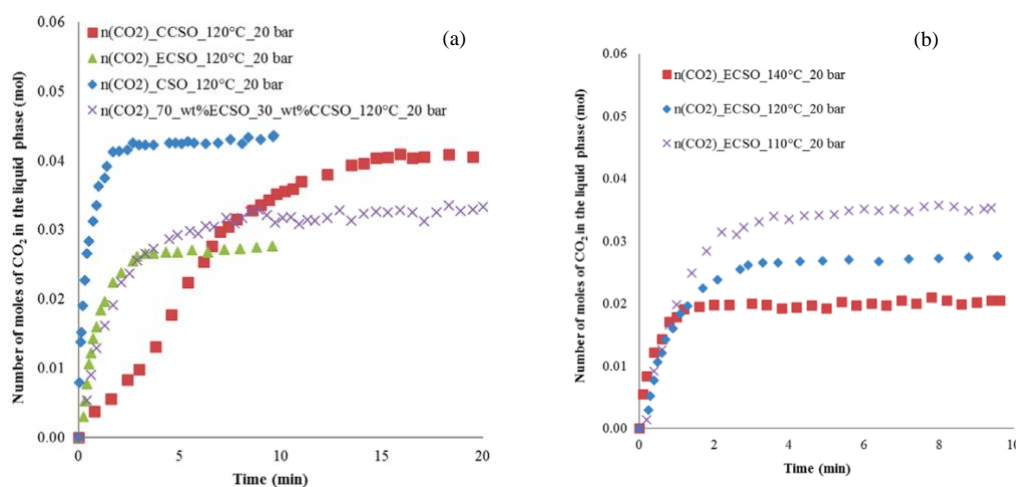


Διάγραμμα 3: (α) επίδραση πίεσης, (β) επίδραση αρχικής συγκέντρωσης φυτικού ελαίου, (γ) επίδραση θερμοκρασίας και (δ) επίδραση συγκέντρωσης καταλύτη.³⁷

Στις χαμηλές πιέσεις οι συγγραφείς αναφέρουν πως παρατηρείται μια περίοδος επαγωγής, δηλαδή ένα αργό στάδιο στην αντίδραση όπως φαίνεται από τα κοίλα των καμπυλών. Η συγκέντρωση του ECSO μεταβλήθηκε χρησιμοποιώντας καθαρό CSO με διαφορετικές αναλογίες. Στο εύρος 2.47-3.40 mol/L η συμπεριφορά είναι παρόμοια όπως δείχνει και το Διάγραμμα 3(d). Στην μικρή συγκέντρωση παρατηρείται γρηγορότερος ρυθμός αντίδρασης και αυτό ενδεχομένως να οφείλεται στο ιξώδες του ECSO. Επίσης όσο προχωράει

η αντίδραση το ιξώδες αυξάνεται με αποτέλεσμα να δυσχεραίνεται η μεταφορά μάζας του CO₂ στο διάλυμα.

Για τη διαλυτότητα και την μεταφορά μάζας, πραγματοποιήθηκαν πειράματα απορρόφησης CO₂ στο μίγμα χωρίς παρουσία καταλύτη ώστε να μην λαμβάνει χώρα αντίδραση. Συνοπτικά, οι ερευνητές μετρούσαν την πτώση πίεσης και την μετέτρεπαν σε mol CO₂ μέσω της καταστατικής εξίσωσης Peng Robinson ώστε να μπορούν να υπολογίσουν πόση ποσότητα αερίου υπήρχε στο υγρό. Επίσης, για να δουν και πειραματικά την επίδραση του ιξώδους στη διαλυτότητα καθώς προχωράει η αντίδραση, χρησιμοποίησαν μίγματα ECSO με CCSO (αντίστοιχη κυκλική ανθρ. ένωση) υπό ανάδευση.



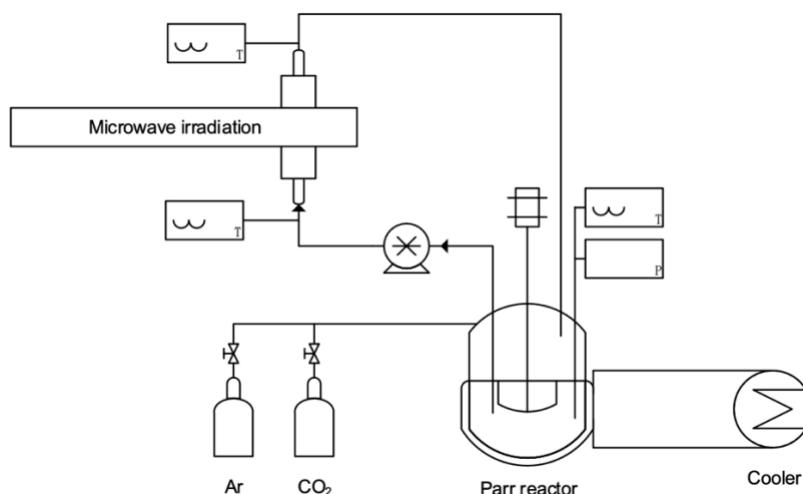
Διαγράμμα 4: (a) επίδραση του είδους του μίγματος στη διαλυτότητα του CO₂, (b) επίδραση θερμοκρασίας στη διαλυτότητα του CO₂.³⁷

Έχει δοκιμαστεί ακόμη η σύνθεση κυκλικής ανθρακικής ένωσης με υπερκρίσιμο CO₂ και ESO. Η αντίδραση διεξήχθη υπό 100 °C, 5%mol TBAB και πίεση 103 bar σε αντιδραστήρα τύπου Parr 4560 mini benchtop (αυτόκλειστο). Στους 35°C δεν πραγματοποιούνταν η αντίδραση. Η αύξηση του ρυθμού ενδεχομένως να οφείλεται σε 2 λόγους: πρώτον, ο σχηματισμός διογκωμένου υγρού CO₂ το οποίο θα ελάττωνε το ιξώδες του μίγματος και θα ενισχύει τη μεταφορά του CO₂. Το μίγμα βρίσκεται σε μια ψευδο – ομογενή υπερκρίσιμη κατάσταση από τη προηγούμενη διφασική (υγρού αερίου). Δεύτερον, η αύξηση του ρυθμού μπορεί να οφείλεται στην διαλυτότητα η οποία μεταβάλλεται σημαντικά με τη θερμοκρασία και την πίεση³⁸. Το έλαιο σόγιας (που χρησιμοποιείται στη συγκεκριμένη μελέτη) και το CO₂ είναι πλήρως αναμίξιμα στους 80°C και σε πίεση μεγαλύτερη της κρίσιμης όπως έδειξαν τα πειράματα των F. Temelli et al.³⁹

Αντίδραση υποβοηθούμενη από μικροκύματα

Η τεχνολογία μικροκυμάτων (microwave technology-MW) αποτελεί μια ενδιαφέρουσα προσέγγιση για την διεξαγωγή της μελετώμενης αντίδρασης αφού δεν χρησιμοποιεί υψηλές πιέσεις και ελαττώνει σημαντικά τους χρόνους θέρμανσης σε αντίθεση με τη συμβατική. Οι S. Leveneur et al.³⁵ σχεδίασαν διάταξη συνεχούς ροής (Εικόνα 16) με

μικροκύματα για διεξαγωγή της κυκλοπροσθήκης CO₂ σε εποξείδια. Το αντιδρών μίγμα περνάει μέσα από έναν σωλήνα Teflon στην γεννήτρια μικροκυμάτων. Το μίγμα αναδευόταν προς ομογενοποίηση σε αντιδραστήρα Parr πριν την είσοδο στα μικροκύματα.



Εικόνα 16: Διάταξη διεξαγωγής αντίδρασης cycloaddition των S. Leveneur et al.^{35,40}

Στις 7h υπό θερμοκρασία 120°C, πίεση 6bar, συγκέντρωση καταλύτη 8% wt TBAB, ισχύ μικροκυμάτων 230 W επιτεύχθηκε μετατροπή 73%.

Οι X. Yang et al.⁶ αναφέρουν πως τα μικροκύματα σε αντίθεση με την συμβατική θέρμανση αυξάνουν σημαντικά τον ρυθμό αντίδρασης, οδηγούν σε μεγάλες αποδόσεις και καλή εκλεκτικότητα σε ηπιότερες συνθήκες από τη συμβατική θέρμανση. Οι ερευνητές χρησιμοποίησαν φαινυλοξυράνιο (SO) και NaHCO₃ ως πηγή άνθρακα για να αποφύγουν το αυτόκλειστο υπό πίεση. Χρησιμοποιήθηκαν διάφοροι διαλύτες, συμβατική θέρμανση και μικροκύματα. Τα αποτελέσματα των συγκριτικών πειραμάτων έδειξαν πως στη συμβατική θέρμανση παράχθηκαν παραπροϊόντα και οι αποδόσεις ήταν μειωμένες. Στις βέλτιστες συνθήκες (60°C, διαλύτης ακετόνη-νερό και NaHCO₃ 1.1 equiv., 18h) αναφέρεται πως στα μικροκύματα επιτυγχάνεται πλήρης μετατροπή με απόδοση 86% σε αντίθεση με το 55% απόδοση και πλήρη μετατροπή της συμβατικής θέρμανσης. Η θερμοκρασία ήταν στους 60°C.

Αποσύνθεση καταλύτη

Το TBAB παρόλο που είναι ένας ευρέως χρησιμοποιούμενος καταλύτης και δεδομένου ότι χρησιμοποιείται και στην παρούσα μελέτη, απαιτεί προσοχή λόγω αποσύνθεσης σε υψηλή θερμοκρασία: άνω των 150°C διασπάται (εκλύεται HBr) και για να δράσει σε αποδεκτό χρονικό πλαίσιο απαιτεί πίεση μεγαλύτερη της ατμοσφαιρικής. Χαρακτηριστικά, διεξάγοντας την αντίδραση σε 1atm απαιτούνται 70h για μετατροπή της τάξης του 94%²⁴. Άλλοι ερευνητές αναφέρουν πως το TBAB δεν πρέπει να χρησιμοποιείται σε θερμοκρασίες άνω των 130°C⁴⁰. Η αντίδραση διάσπασης, φαίνεται στην εικόνα 17.

Βιβλιογραφική ανασκόπηση

Σύμφωνα με δημοσιευμένες μελέτες, οι συγγραφείς μελετούν κινητικά αντιδράσεις μονο-εποξειδίων σε θερμοκρασίες άνω των 100 °C^{41, 42} αλλά και φυτικών ελαίων όπως θα παρουσιαστεί στη συνέχεια. Στις συνθήκες αυτές προσαρμόζονται πρώτης τάξης κινητικές υπό συγκεκριμένες προϋποθέσεις. Η γενική Εξίσωση ρυθμού μπορεί να γραφτεί όπως φαίνεται στην Εξίσωση 1⁴³.

$$rate = k[CAT]^c[CO_2]^b[EP]^a \quad (\text{Εξίσωση 1})$$

Όπου k είναι η κινητική σταθερά και $[CAT]$, $[CO_2]$, $[EP]$ είναι οι συγκεντρώσεις του καταλύτη, του διοξειδίου του άνθρακα και του εποξειδίου αντίστοιχα και a, b, c είναι οι επιμέρους τάξεις. Κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων, το CO_2 μπαίνει σε μεγάλη περίσσεια και η πίεση διατηρείται σταθερή, επομένως η συγκέντρωσή του δεν μεταβάλλεται με τον χρόνο⁴³. Η συγκέντρωση του καταλύτη είναι καθορισμένη και ο καταλύτης δεν καταναλώνεται ούτε παράγεται. Συνεπώς η Εξίσωση 1 απλοποιείται από τους συγγραφείς στην Εξίσωση 2. Επίσης, με βάση τη βιβλιογραφία^{41, 42, 43} γίνεται η παραδοχή της πρώτης τάξης $a=1$.

$$rate = k_{obs}[EP] \quad (\text{Εξίσωση 2})$$

$$\text{Με } k_{obs} = k[CAT]^c[CO_2]^b \quad (\text{Εξίσωση 3})$$

$$\text{Έχουμε: } rate = k_{obs}[EP] \rightarrow -\frac{d[EP]}{dt} = k_{obs}[EP] \rightarrow \ln\left(\frac{[EP]_0}{[EP]}\right) = kt \quad (\text{Εξίσωση 4})$$

Η πιο συνηθισμένη μέθοδος προσδιορισμού της τάξης της αντίδρασης είναι η διεξαγωγή της αντίδρασης μεταβάλλοντας τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων²⁷. Αυτό είναι εφικτό εφόσον πρώτα χρησιμοποιηθεί διαλύτης και όχι το καθαρό αντιδρών. Ο προσδιορισμός της φαινόμενης κινητικής μπορεί επίσης να γίνει χωρίς τη χρήση διαλύτη⁴¹ όπως γίνεται και στη παρούσα μελέτη. Η χρήση διαλύτη προϋποθέτει τα εξής:

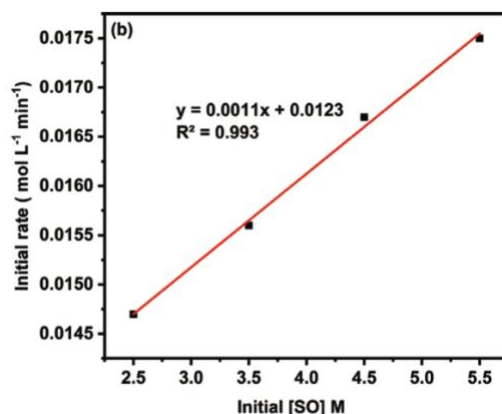
- Παρόμοια πυκνότητα με το εποξείδιο
- Αναμιξιμότητα
- Σημείο βρασμού μεγαλύτερο από τις θερμοκρασίες υπό τις οποίες διεξάγεται η αντίδραση
- Δυνατότητα διαχωρισμού

Ωστε να μην επηρεάζονται τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας σημαντικά καθώς προστίθεται ο διαλύτης σε διαφορετικές αναλογίες.

Μια δεύτερη εξίσου διαδεδομένη μέθοδος προσδιορισμού κινητικής, είναι αρχικά η υπόθεση πως ισχύει ένα γνωστό κινητικό μοντέλο (για παράδειγμα 1^{ης} ή 2^{ης} τάξης ή Michaelis – Menten κινητική) και στη συνέχεια η μη γραμμική προσαρμογή της διαφορικής Εξίσωσης της κινητικής στα πειραματικά δεδομένα μέσω υπολογιστικών πακέτων όπως Excel & MATLAB. Αυτή η μέθοδος προσδιορισμού ακολουθείται και στην παρούσα εργασία.

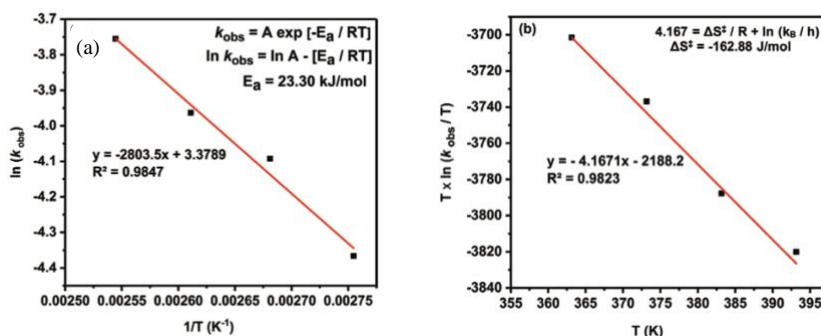
Οι A. Rehman et. al⁴³ στη δημοσίευσή τους αναφέρουν την χρήση ανθρακικού προπυλενίου ως διαλύτη με παρόμοιες ιδιότητες με το αντιδρών τους, το οξείδιο του στυρενίου

(SO). Τα αποτελέσματα που προέκυψαν δείχνουν γραμμική σχέση μεταξύ ρυθμού αντίδρασης και αρχικής συγκέντρωσης εποξειδίου. Με άλλα λόγια αυτό υποδηλώνει πως η αντίδραση ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης, υπό τις συνθήκες που διεξήχθη η αντίδραση.



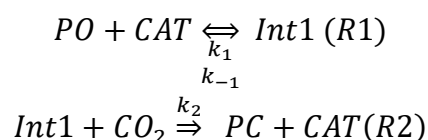
Διάγραμμα 6: Διάγραμμα αρχικού ρυθμού σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση SO. ⁴²

Οι συγγραφείς επίσης παρουσιάζουν και διαγράμματα Arrhenius για να προσδιορίσουν την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης στο εύρος (90-120)°C. Αρκετά ενδιαφέρουσα είναι και η προσαρμογή της Εξίσωσης Eyring για να προσδιοριστούν οι θερμοδυναμικές παράμετροι ενθαλπία ενεργοποίησης (ΔH^\ddagger) και η εντροπία ενεργοποίησης (ΔS^\ddagger).

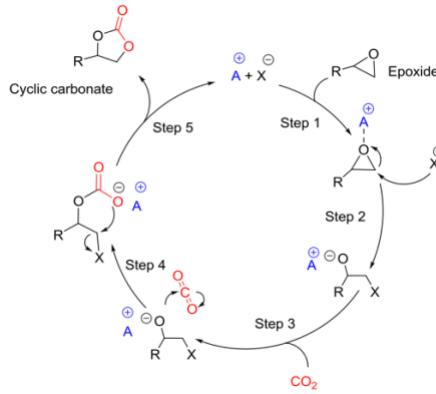


Διάγραμμα 7: (a) Arrhenius (b) Eyring. ⁴²

Κάποιοι συγγραφείς αναφέρονται και σε προτεινόμενους μηχανισμούς. Στην δημοσίευση των Liu et al. ⁴¹ αναφέρεται ο παρακάτω μηχανισμός για το μεθυλοξιδάνιο (PO):



Το πρώτο στάδιο (R1) περιγράφει τον σχηματισμό του ενδιάμεσου με ανοιγμένο δακτύλιο (διάνοιξη εποξειδικού δακτυλίου) και το δεύτερο στάδιο (R2) τον σχηματισμό της κυκλικής ένωσης και την αναγέννηση του καταλύτη.



Εικόνα 18: Γενικός μηχανισμός αντίδρασης κυκλοπροσθήκης παρουσία καταλύτη οξέος-βάσης⁴³

Από τις αντιδράσεις (R1),(R2):

$$\frac{d[Int1]}{dt} = k_1[CAT][PO] - k_{-1}[Int1] - k_2[CO_2][Int1] \quad (\text{Εξίσωση 4})$$

$$rate = \frac{d[PC]}{dt} = -\frac{d[PO]}{dt} = k_2[CO_2][Int1] \quad (\text{Εξίσωση 5})$$

Εάν υποτεθεί ψευδο-μόνιμη κατάσταση⁴¹ τότε $\frac{d[Int1]}{dt} = 0$ και για το ενδιάμεσο μέσω της Εξίσωσης 4 προκύπτει:

$$[Int1] = \frac{k_1[PO][CAT]}{k_{-1} + k_2[CO_2]} \quad (\text{Εξίσωση 6})$$

$$\Rightarrow \boxed{-\frac{d[PO]}{dt} = \frac{k_2 k_1 [CAT][CO_2]}{k_{-1} + k_2 [CO_2]} [PO]} \quad (\text{Εξίσωση 7})$$

Η οποία είναι της μορφής $-\frac{d[PO]}{dt} = k_1(T)g([CO_2])[CAT][PO]$ (Εξίσωση 7.1)

Πιο γενικευμένα μπορεί να γραφτεί ως:

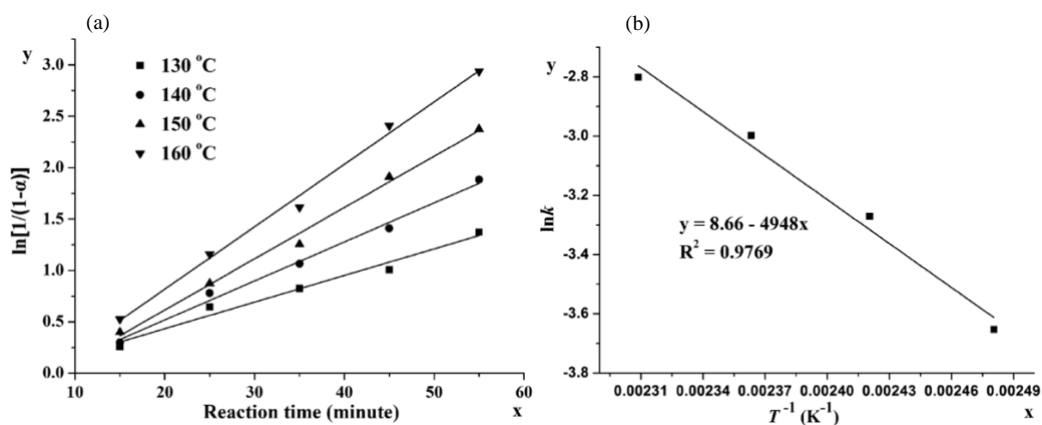
$$-\frac{d[PO]}{dt} = k_1(T)g([CO_2])h([CAT])f([PO]) \quad (\text{Εξίσωση 7.2})$$

Όπου g, h, f συναρτήσεις της πίεσης CO_2 , καταλύτη και εποξειδίου αντίστοιχα

Οι συγγραφείς διεξάγουν κινητική μελέτη αλλά χωρίς διαλύτη, μετρώντας την μετατροπή με τον χρόνο. Υποθέτουν κινητική πρώτης τάξης στην αντίδραση του οξειδίου του προπυλενίου με το CO_2 και απλοποιούν την Εξίσωση 7 στην 8 η οποία είναι ακριβώς αντίστοιχη της 2.

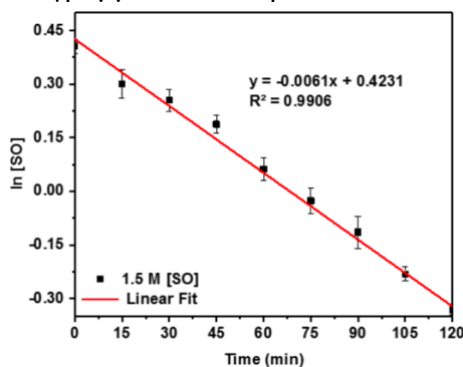
$$-\frac{d[PO]}{dt} = k_{obs}[PO] \quad (\text{Εξίσωση 8})$$

Παρουσιάζεται και σε αυτήν την μελέτη το Διάγραμμα Arrhenius, (Διάγραμμα 8(b)), για το θερμοκρασιακό διάστημα (130-160) °C.



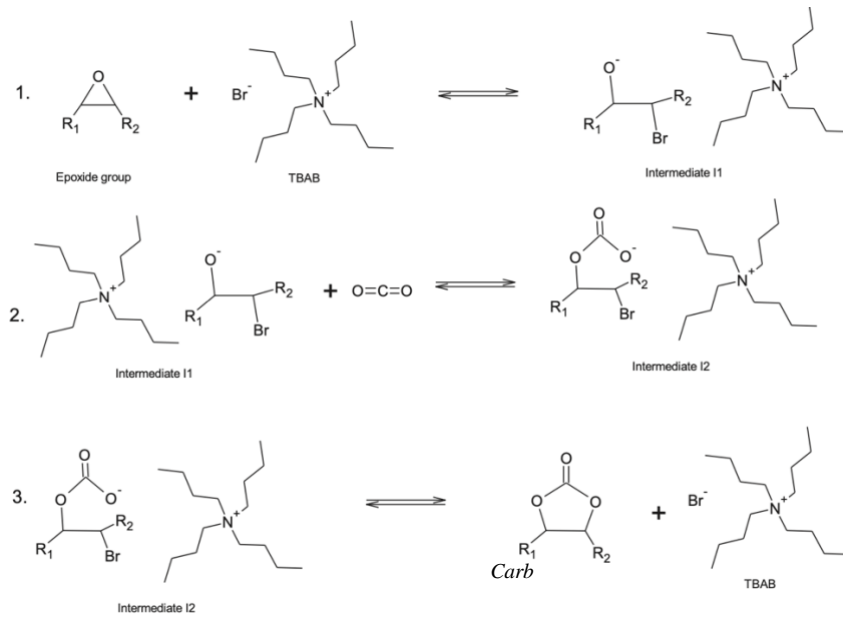
Διάγραμμα 8: (α) κινητική πρώτης τάξης με τα πειραματικά σημεία (β) Arrhenius διάγραμμα⁴¹.

Κινητική πρώτης τάξης ως προς το υπόστρωμα ακολουθούν και τα πειράματα των A. Rehman et. al⁴³ οι οποίοι χρησιμοποίησαν σαν υπόστρωμα το οξείδιο του στυρενίου χρησιμοποιώντας ως καταλύτη το σύστημα PPI – ZnI₂. Η πτώση της συγκέντρωσης του υποστρώματος φαίνεται στο Διάγραμμα 9 που παρουσίασαν οι ερευνητές:



Διάγραμμα 9: Συγκέντρωση SO ως προς χρόνο και προσαρμογή ευθείας γραμμής. Πειραματικές συνθήκες: 1.5 M SO, 100 °C, 10 bar CO₂⁴³.

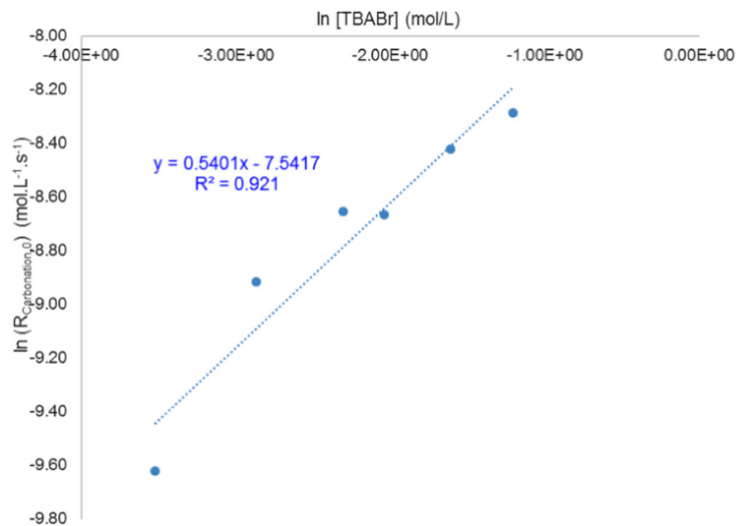
Αρκετά ενδιαφέροντα είναι και η κινητική μελέτη των S. Leveueur et al.³⁷ οι οποίοι χρησιμοποίησαν ως καταλύτη το TBAB σε εύρος θερμοκρασιών (110-140°C) και με υπόστρωμα το φυτικό έλαιο ECSO όπως προαναφέρθηκε. Οι ερευνητές παρουσιάζουν έναν πιο περίπλοκο μηχανισμό (Εικόνα 19) ο οποίος καταλήγει στην Εξίσωση ρυθμού 9. Οι ερευνητές αναφέρουν πως το ιξώδες έχει σημαντική επίδραση στην πρόοδο της αντίδρασης και αυξάνεται σημαντικά με την αύξηση της μετατροπής καθώς προοδεύει η αντίδραση.



Εικόνα 19: Απλοποιημένος μηχανισμός κυκλοπροσθήκης εποξειδικού δακτυλίου από TBAB. ³⁷

$$rate = R_{carbonation} = \frac{k_{carbonation}[CO_2]_{liq}}{a+b[CO_2]_{liq}} [TBAB]^n ([Ep] + \gamma[Carb]) \quad (\text{Εξίσωση 9})$$

Η Εξίσωση 9 για σταθερή πίεση και συγκέντρωση καταλύτη προσομοιάζει αρκετά ικανοποιητικά το σύστημα όπως φαίνεται από τα διαγράμματα 3(a)-(d). Η τάξη ως προς τον καταλύτη φαίνεται στο Διάγραμμα 10 που παρουσιάζουν οι συγγραφείς ³⁷.



Διάγραμμα 10: Λογάριθμος αρχικού ρυθμού αντίδρασης ως προς τον λογάριθμο συγκέντρωσης καταλύτη. ³⁷

Στην παρούσα εργασία, αρχικά γίνονται κάποιες λογικές παραδοχές λόγω των συνθηκών διεξαγωγής της αντίδρασης και στη συνέχεια γίνονται κάποιες υποθέσεις για το κινητικό μοντέλο που ακολουθεί η αντίδραση. Προφανώς, επιλέγονται - τροποποιούνται κατάλληλα κινητικά μοντέλα που αφορούν ομογενή κατάλυση και όχι κινητικές τύπου Eley-

Rideal και Langmuir-Hinshelwood που αφορούν ετερογενή κατάλυση με ισορροπία μεταξύ προσρόφησης – εκρόφησης²³.

2. Πειραματικό Μέρος

Χημικά

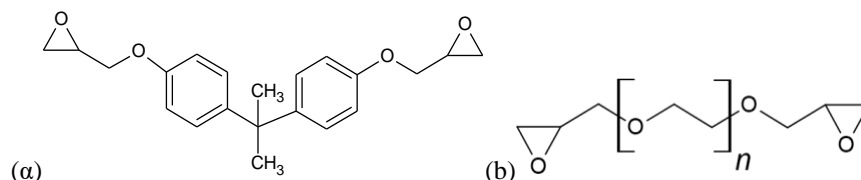
Τα χημικά που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα εξής:

- Bisphenol A diglycidyl ether (BADGE), $M = 340.41 \text{ g/mol}$, προμηθευτής *LIFE SCIENCE Chemilab A.E. (LSC)* (Εικόνα 26 (α))
- Poly(ethylene glycol) diglycidyl ether, Diepoxy PEG (PEGDGE), Average $M_n = 500 \text{ g/mol}$, προμηθευτής *LIFE SCIENCE Chemilab A.E. (LSC)* (Εικόνα 26 (b))
- Acetic Acid, $\geq 99.8\%$, προμηθευτής *LIFE SCIENCE Chemilab A.E. (LSC)*
- Tetraethylammonium Bromide (TEAB) 98%, Reagent Grade, 98%, προμηθευτής *LIFE SCIENCE Chemilab A.E. (LSC)*
- Perchloric Acid 60%, ACS reagent, προμηθευτής *LIFE SCIENCE Chemilab A.E. (LSC)*
- Potassium phthalate monobasic, $\geq 99.5\%$, προμηθευτής *LIFE SCIENCE Chemilab A.E. (LSC)*
- Crystal Violet Indicator, προμηθευτής *LIFE SCIENCE Chemilab A.E. (LSC)*
- Acetic Anhydride, $\geq 99\%$, προμηθευτής *LIFE SCIENCE Chemilab A.E. (LSC)* & *Tech-Line A.E.*
- Potassium bromide, for IR spectroscopy, προμηθευτής *Tech-Line A.E.E*
- Tetra-n-butylammonium bromide (TBAB) $\geq 98\%$, προμηθευτής *Tech-Line A.E.E*
- Dichloromethane, $\geq 99.9\%$, προμηθευτής *Tech-Line A.E.E*

Όργανα

Τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα παρακάτω:

- Αυτόκλειστος αντιδραστήρας χωρητικότητας 300mL, ελεγχόμενος από ρυθμιστή (μοντέλο 4848), της εταιρείας Parr
- Φασματοφωτόμετρο υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) (μοντέλο FT/IR-6700) της εταιρείας JASCO
- Τιτλοδότης (μοντέλο TITRONIC basic) της εταιρείας SCHOTT Instruments.



Εικόνα 20: Μοριακή δομή (a) BADGE (b) PEGDGE

Πειραματική Διαδικασία

A) Προετοιμασία πρότυπων διαλυμάτων

Διάλυμα Perchloric Acid 0.1N

Σε ογκομετρική φιάλη του 1L τοποθετούνται περίπου 250mL οξικού οξέος και 13mL ακριβώς οξικού οξέος 60% υπό ανάδευση. Προστίθενται 50mL οξικού ανυδρίτη με αργό ρυθμό (*Προσοχή: Το διάλυμα θερμαίνεται έντονα. Συνεπώς απαιτείται όσο το δυνατόν πιο αργός ρυθμός προσθήκης και ταυτόχρονη ανάδευση*). Τέλος, προστίθεται οξικό οξύ μέχρι την χαραγή και το διάλυμα αφήνεται να αναδευτεί τουλάχιστον για 8 ώρες μέσα σε απαγωγό. Το διάλυμα αυτό αποτελεί τον τιτλοδότη.

Διάλυμα Tetraethylammonium Bromide σε οξικό οξύ

Σε θερμοκρασία δωματίου διαλύονται 100g στερεού tetraethylammonium bromide σε 400 mL σε οξικό οξύ, υπό συνεχή ανάδευση.

Δείκτης Crystal Violet

Σε κωνική φιάλη, ζυγίζονται 0.1g στερεού δείκτη και προστίθενται 100mL οξικού οξέος. Το διάλυμα τοποθετείται σε μαγνητική πλάκα ανάδευσης.

Βαθμονόμηση - Έλεγχος του διαλύματος του τιτλοδότη

Για τη βαθμονόμηση του διαλύματος του τιτλοδότη ζυγίζονται 0.4g potassium acid phthalate και προστίθενται 50 mL οξικού οξέος και 6-8 σταγόνες δείκτη. Αφού ομογενοποιηθεί το διάλυμα ακολουθεί τιτλοδότηση. Σημειώνεται ο όγκος V που καταναλώθηκε έως την αλλαγή του χρώματος από μπλε σε πράσινο. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται τουλάχιστον δύο φορές και η κανονικότητα του τιτλοδότη υπολογίζεται από την Εξίσωση 10.

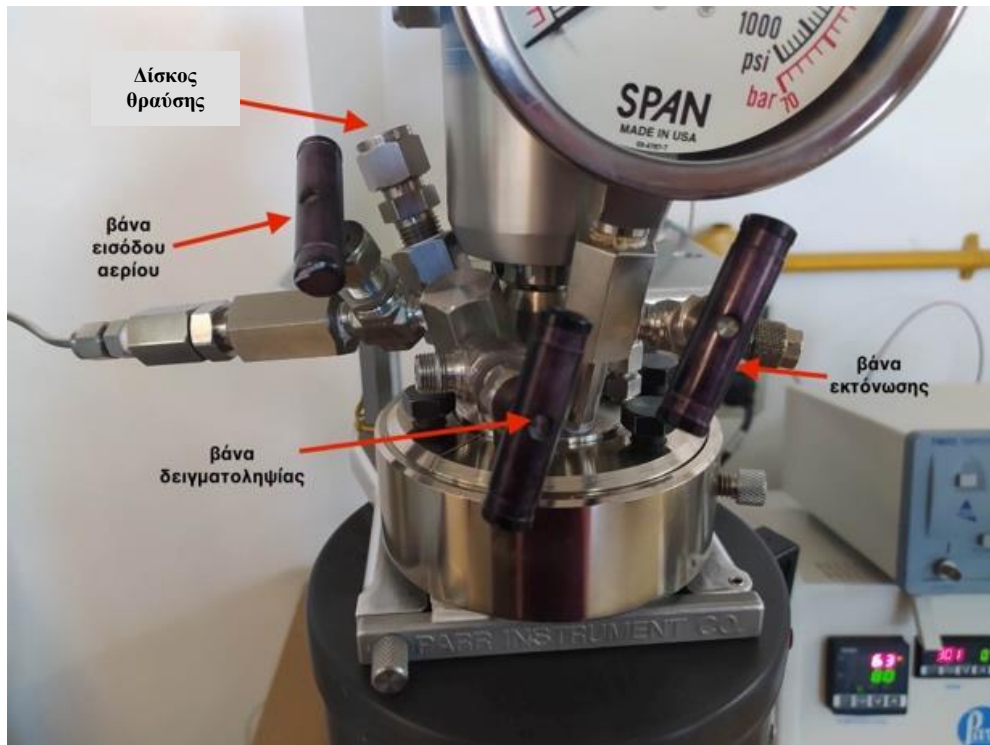
$$N = \frac{W \cdot 1000}{204.2 \cdot V} \quad (\text{Εξίσωση 10})$$

B) Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει τη συναρμολόγηση του αυτόκλειστου αντιδραστήρα, τη ρύθμιση των παραμέτρων (Ταχύτητα ανάδευσης, Πίεσης, Θερμοκρασίας) στην επιθυμητή τιμή, την δειγματοληψία, την τιτλοδότηση των δειγμάτων, στο πέρας του πειράματος την αποσυναρμολόγηση του αντιδραστήρα και το καθάρισμα του αυτόκλειστου αντιδραστήρα και των σκευών που χρησιμοποιήθηκαν. Ακολουθεί συνοπτική περιγραφή της διαδικασίας του πειράματος και των βημάτων που ακολουθούνται για την φασματοσκοπία υπέρυθρου.

Ελέγχεται αρχικά η φιάλη υπό πίεση του CO₂ ως προς την σύνδεση με την κεφαλή και ως προς την ομαλότητα λειτουργίας του μειωτήρα (Εικόνα 22). Επίσης, πριν την εφαρμογή

πίεσης στην έξοδο του μειωτήρα, ελέγχεται η βάννα εισόδου του αερίου και η ανακουφιστική βαλβίδα (για παράδειγμα να μην έχει φράξει από στερεά) στην κεφαλή του αντιδραστήρα (Εικόνα 21).



Εικόνα 21: βάνες κεφαλής αντιδραστήρα



Εικόνα 22: Μειωτήρας στην κεφαλή της φιάλης του CO₂

Όσον αφορά τον αυτόκλειστο αντιδραστήρα, συναρμολογείται η κεφαλή του ως εξής: Βιδώνεται το σωληνάκι εισαγωγής αερίου με το κατάλληλο κλειδί. Η προπέλα βιδώνεται στο τάρακτρο σε κατάλληλο μήκος (Εικόνα 23b)), ώστε να είναι το ίδιο σε κάθε πείραμα και να διασφαλίζεται ότι οι προπέλες βρίσκονται στο υγρό αλλά όχι σε επαφή με τον πυθμένα του δοχείου. Στη συνέχεια προσαρμόζεται το τάρακτρο στην κεφαλή του αντιδραστήρα. Το δοχείο τοποθετείται πάνω σε ζυγό ώστε να εισαχθεί η κατάλληλη ποσότητα εποξειδίου και καταλύτη. Το εποξείδιο εισάγεται απευθείας στο δοχείο ώστε να μην υπάρχουν απώλειες από μετάγγιση.

Ο καταλύτης ζυγίζεται σε ζυγό ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών και η μάζα του προκύπτει ως ποσοστό επί του βάρους του εποξειδίου που βρίσκεται στο δοχείο. Προστίθεται ο καταλύτης και προσαρμόζεται το δοχείο στην κεφαλή. Ασφαλίζεται ο αντιδραστήρας και ρυθμίζεται η ανάδευση, σταδιακά, στις κατάλληλες στροφές. Η ανάδευση ξεκινάει σε χαμηλές στροφές και αφήνεται το σύστημα για ένα διάστημα 10 λεπτών (υπό ανάδευση) για λόγους ομογενοποίησης. Για να εκδιωχθεί ο αέρας (ο οποίος περιέχει και υγρασία) από την ατμόσφαιρα στο εσωτερικό του δοχείου, διοχετεύεται εις διπλούν CO₂ (έως 5-6 bar) και εκτονώνεται ώστε στο εσωτερικό του δοχείου να υπάρχει ατμόσφαιρα CO₂. Το βήμα αυτό αναφέρεται και στη βιβλιογραφία όπου πειραματιστές το επαναλαμβάνουν ακόμα και εις τριπλούν²⁴. Αφού έχουν προσαρμοστεί τα μάγουλα, ταυτόχρονα μπορεί να τοποθετηθεί και ο μανδύας ώστε να ξεκινήσει η θέρμανση. Για την θέρμανση ορίζεται στην αρχή μια θερμοκρασία στόχος και ο PID ρυθμιστής, της μονάδας χειρισμού, με ενεργοποίηση και απενεργοποίηση της θέρμανσης επιτυγχάνει τη ρύθμιση (Εικόνα 24). Για να μειωθούν οι πιθανότητες η θερμοκρασία να ξεπεράσει την θερμοκρασία στόχο, ο διακόπτης HEATER ορίζεται στην βαθμίδα I και όχι στην II η οποία προσφέρεται για πιο γρήγορη και έντονη θέρμανση. Αφού η θερμοκρασία σταθεροποιηθεί στην επιθυμητή τιμή, εισάγεται το CO₂ και ρυθμίζεται στην επιθυμητή πίεση. Η χρονική στιγμή αυτή ορίζεται ως έναρξη της αντίδρασης. Το CO₂ μέσω της πίεσης που δημιουργείται διαλύεται στο υγρό (εποξείδιο) στο οποίο υπάρχει διαλυμένος πλέον ο καταλύτης. Η εισχώρηση του CO₂ στο υγρό γίνεται μέσω της διεπιφάνειας υγρού-αερίου (Εικόνα 23c)) και συμβαίνει ομογενοποίηση μέσω της ανάδευσης.



α)



Εικόνα 23: a) Αντιδραστήρας Parr στον οποίο διεξάγεται η αντίδραση b) Τάρακτρο και προπέλα c) σχηματική αναπαράσταση αντιδραστήρα με τις φάσεις που υπάρχουν εσωτερικά. Ο καταλύτης είναι διαλυτοποιημένος στο εποξείδιο.



Εικόνα 24: Ελεγκτής (controller) του Parr αντιδραστήρα.

Για την δειγματοληψία, ο πειραματιστής απαιτείται να φοράει γάντια θερμοπροστασίας ώστε να μπορεί να αγγίξει τον θερμό αντιδραστήρα. Αρχικά κλείνει η βάνα εισόδου αερίου και εκτονώνεται το αυτόκλειστο από την βάνα εξόδου. Η έξοδος συνδέεται με σωληνάκι στον απαγωγό ώστε να μην εκτονώνεται το αέριο στον χώρο. Μετά την εκτόνωση της πίεσης, ξεβιδώνονται τα μάγουλα, αποσυνδέεται ο άξονας ανάδευσης (magnetic drive) και λαμβάνονται 2 δείγματα συγκεκριμένης μάζας (0.40-0.50g). Η προετοιμασία των δειγμάτων για τιτλοδότηση, αλλά και τα διαλύματα που απαιτούνται, γίνονται με βάση την πρότυπη

μέθοδο ASTM D1652-04⁴⁴ η οποία περιλαμβάνει τα εξής: Προσθήκη 10-15mL διγλωρομεθανίου στα παραλειφθέντα δείγματα, υπό ανάδευση (για τουλάχιστον 10min). Αφού διαλυθούν τα δείγματα προστίθενται 10mL βρωμιούχου τετρααιθυλαμμωνίου (tetraethylammonium bromide) και 6-8 σταγόνες διαλύματος δείκτη. Τα δείγματα αφήνονται υπό ανάδευση για 5min ακόμα. Τέλος ακολουθεί η τιτλοδότηση των δειγμάτων με υπερχλωρικό οξύ (perchloric acid 0.1N) υπό συνεχή ανάδευση. Μόλις το χρώμα από βαθύ μπλε γίνει πράσινο (Εικόνα 24α) , σταματάει η τιτλοδότηση και σημειώνεται ο καταναλισκόμενος όγκος. Η ίδια διαδικασία ακολουθείται για τιτλοδότηση του προς αντίδραση εποξειδίου. Το ποσοστό βάρους του εποξειδικού δακτυλίου (oxirane ring) υπολογίζεται από την Εξίσωση 11. Η Εξίσωση 12 δίνει το ισοδύναμο βάρος W_{EEW} του εποξειδίου και η μετατροπή (conversion) της αντίδρασης σε χρόνο t της δειγματοληψίας δίνεται από την Εξίσωση 13.

$$E = 4.3 \cdot V \cdot \frac{N}{W_e} \left[\frac{g_{oxirane\ ring}}{100\ g_{epoxy}} \right] \quad (\text{Εξίσωση 11})$$

Όπου W_e : η μάζα του δείγματος σε g, N : η κανονικότητα του τιτλοδότη από την Εξίσωση 10, V : ο καταναλισκόμενος όγκος από την τιτλοδότηση του δείγματος σε mL.

$$W_{EEW} = 43 \cdot \frac{100}{E} \left[\frac{g_{epoxy\ ring}}{mol} \right] \quad (\text{Εξίσωση 12})$$

$$X_E(t) = \frac{E(0) - E(t)}{E(0)} \quad (\text{Εξίσωση 13})$$

Όπου $E(0)$, $E(t)$ το ποσοστό βάρους εποξειδικού δακτυλίου τη χρονική στιγμή 0, δηλαδή του καθαρού εποξειδίου πριν την έναρξη της αντίδρασης, και το ποσοστό την χρονική στιγμή της δειγματοληψίας αντίστοιχα.

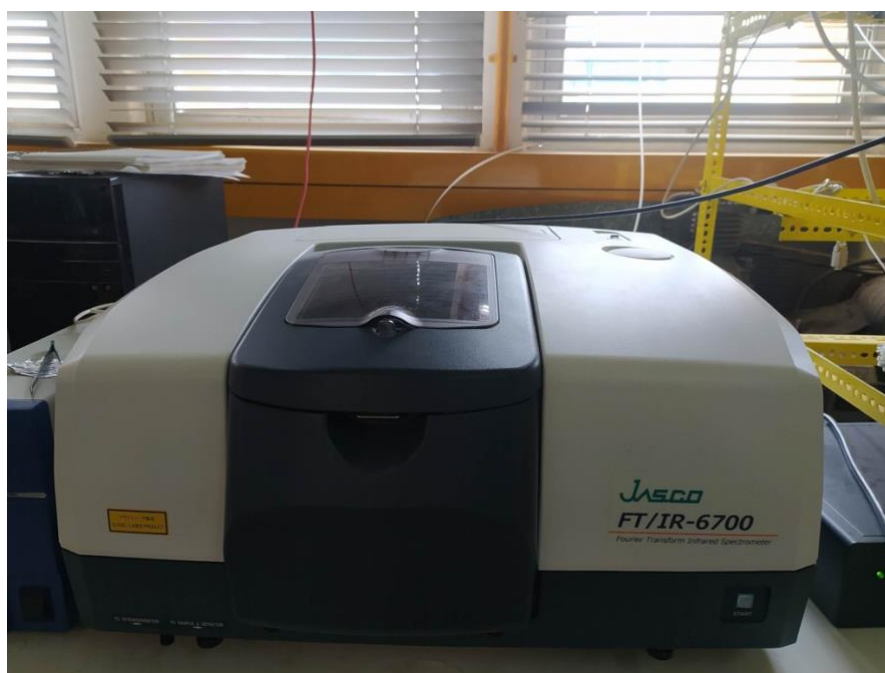
Στο τέλος του κάθε πειράματος, λαμβάνονται και τα τελευταία δείγματα σύμφωνα με την προηγούμενη διαδικασία και στη συνέχεια συλλέγεται το περιεχόμενο σε δειγματολήπτη στον οποίο σημειώνεται πάνω ο αριθμός πειράματος. Ακολουθεί αποσυναρμολόγηση του αντιδραστήρα, δηλαδή αφαιρούνται το σωληνάκι εισαγωγής αερίου και το τάρακτρο.



Εικόνα 25 a) Αριστερός δειγματολήπτης πριν την τιτλοδότηση δεξιός δειγματολήπτης στο τελικό σημείο της τιτλοδότησης, b) τιτλοδότης TITRONIC BASIC.

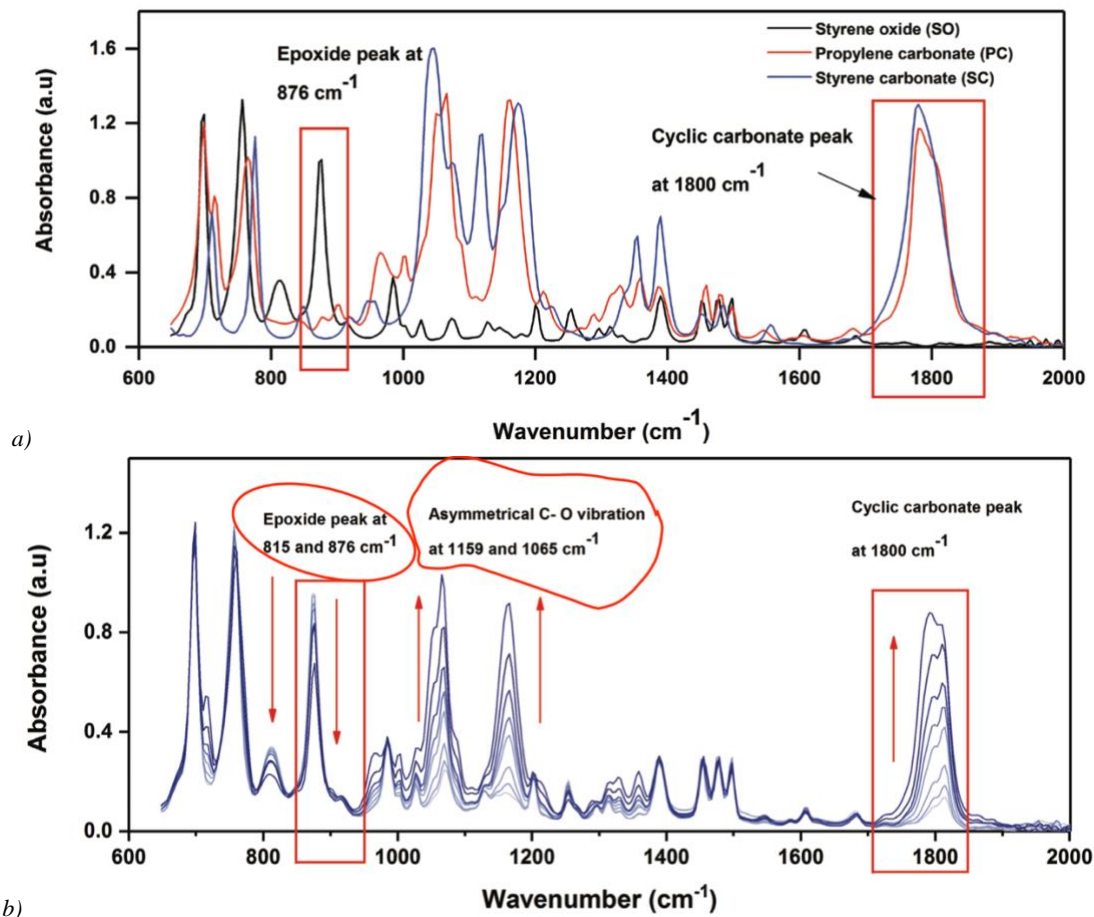
Όσον αφορά τη φασματοσκοπία υπερόθρου (FT-IR) διεξάγεται ώστε να ταυτοποιηθούν οι χαρακτηριστικές κορυφές εποξειδίου και BCC σύμφωνα τη βιβλιογραφία.

Η φασματοσκοπία πραγματοποιείται τόσο για τα αρχικά εποξειδία όσο και για τα προϊόντα των αντιδράσεων, τα οποία έχουν συλλεχθεί όπως αναφέρεται στην προηγούμενη παράγραφο. Αρχικά, σε μπουκαλάκι τοποθετείται ποσότητα εποξειδίου ή προϊόντος (το πολύ 33mg) και προστίθεται η κατάλληλη ποσότητα διχλωρομεθανίου (Reagent Grade) ώστε να προκύπτει τελικό διάλυμα 5 mg/mL. Το διάλυμα αφήνεται σε πλάκα ανάδευσης προς ομογενοποίηση. Παράλληλα ζυγίζονται 0.2g (με όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ακρίβεια) στερεού ξηρού KBr και λειοτριβούνται έως ότου το στερεό πάρει την μορφή πούδρας. Στο στερεό προστίθενται 3 σταγόνες από το προηγούμενο διάλυμα που παρασκευάστηκε. Ακολουθεί αναμονή έως ότου εξατμιστεί πλήρως ο διαλύτης (αυτό μπορεί να γίνει και τοποθετώντας το γουδί σε ζυγό ακριβείας ώστε να μπορεί να παρατηρηθεί το πέρας της εξάτμισης με τη σταθεροποίηση της ένδειξης του ζυγού). Η σκόνη με τη βοήθεια πρέσας παίρνει την μορφή pellet ώστε να μπορεί να τοποθετηθεί στην ειδική θέση του οργάνου.

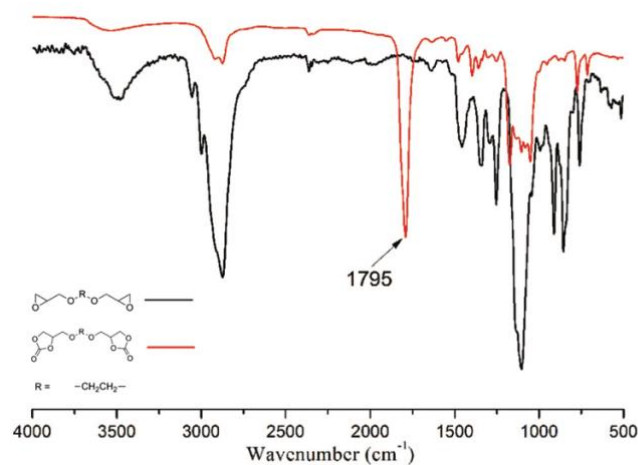


Εικόνα 26: Όργανο φασματοσκοπίας FT-IR JASCO.

Στη βιβλιογραφία έχουν βρεθεί τα παρακάτω διαγράμματα IR. Ο εποξειδικός δακτύλιος απορροφά σε κυματάρηθμους 815 και 876 cm^{-1} ενώ ο δακτύλιος στα 1800 cm^{-1} . Αν όχι ταυτόσημες, αλλά σχεδόν παρόμοιες χαρακτηριστικές κορυφές αναμένονται και στη παρούσα μελέτη.

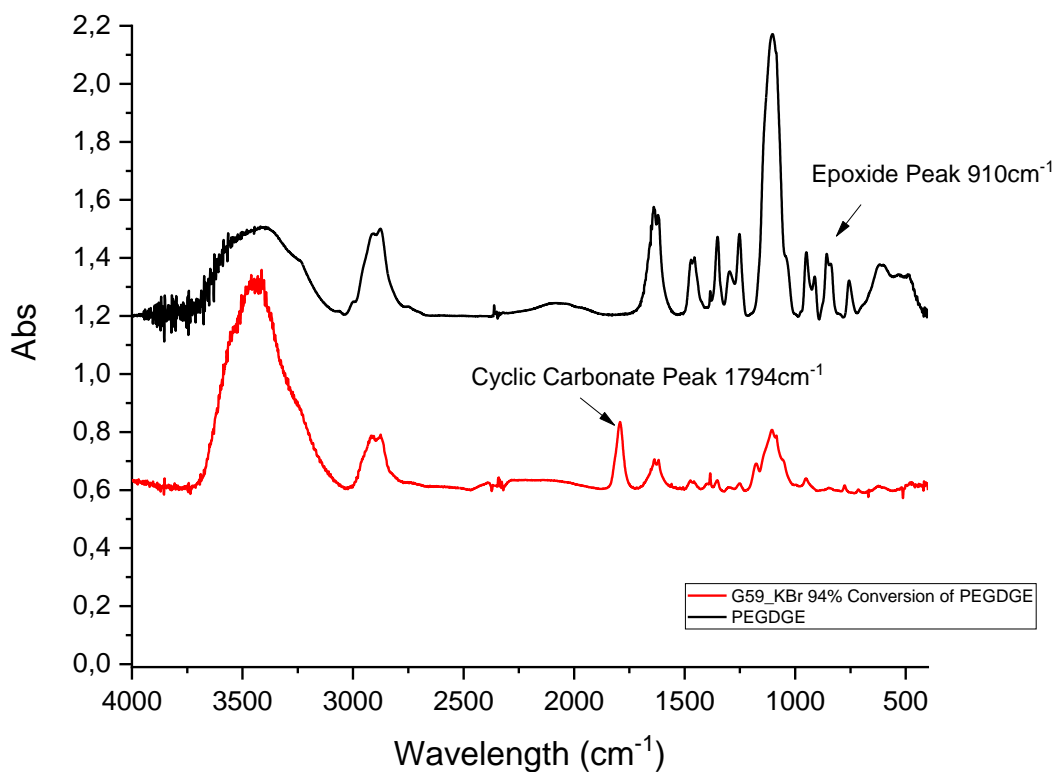


Διάγραμμα 11: a) Απορρόφηση IR που δείχνει χαρακτηριστικές κορυφές προϊόντων (PC, SC) και εποξειδίου (SO) ⁴², b) FT-IR φασματοσκοπική παρακολούθηση του σχηματισμού του SC. ⁴²



Διάγραμμα 12: Φάσμα IR διεποξειδίου και προϊόντος του. ¹⁷

Στο Διάγραμμα 13 παρουσιάζεται η απορρόφηση του διεποξειδίου PEGDGE και του προϊόντος στο τέλος αντίδρασης. Οι απορροφήσεις συμφωνούν με τα Διαγράμματα 11 και 12. Το Διάγραμμα IR, δείχνει πως παράγεται η ένωση BCC.



Διάγραμμα 13: Φάσμα IR διεποξειδίου PEGDGE και προϊόντος BCC.

3. Αποτελέσματα και Συζήτηση

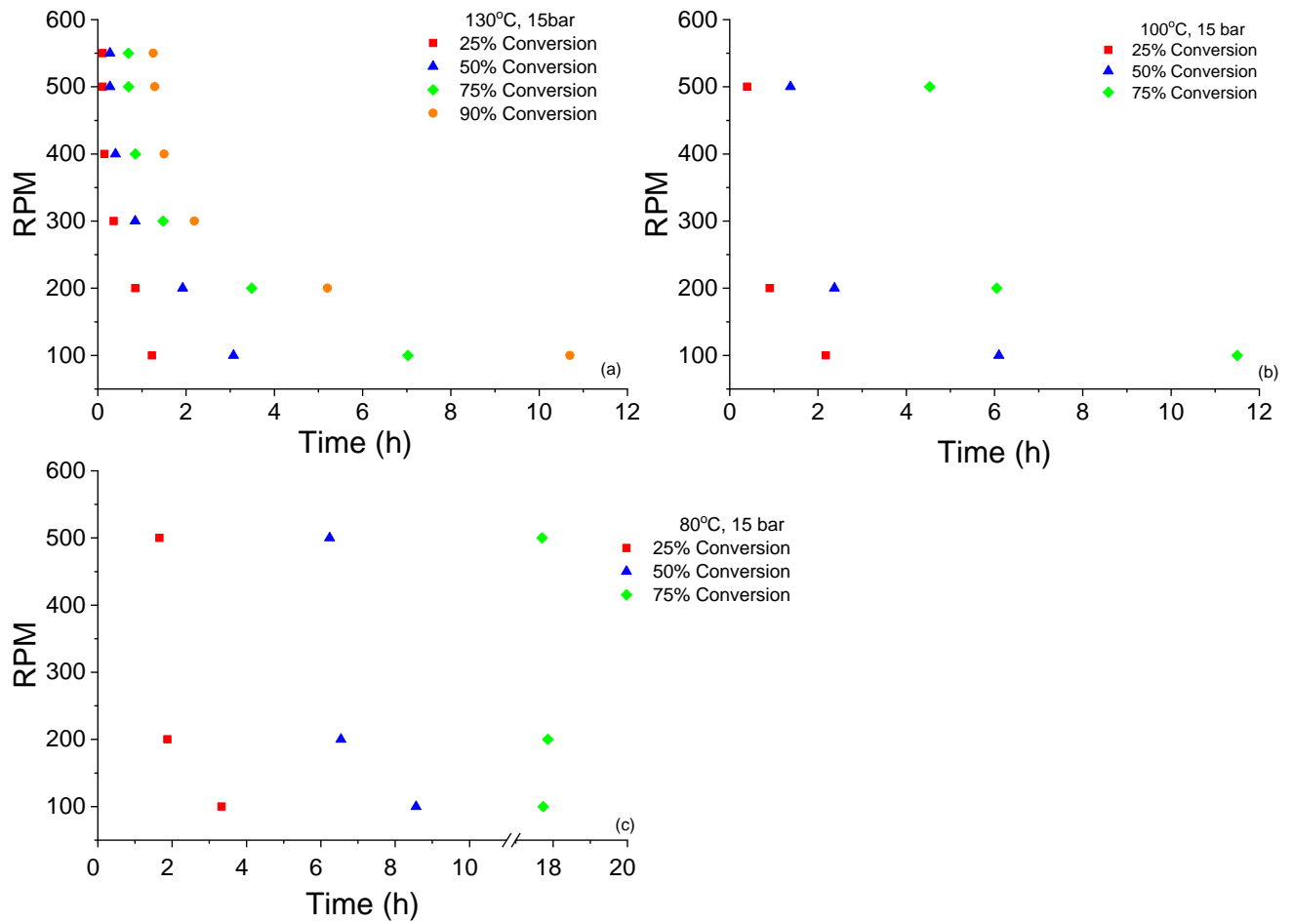
Εποξειδίο BADGE

Το συγκεκριμένο εποξειδίο, Bisphenol A diglycidyl ether, είναι αρκετά δύσκολο ως προς τη χρήση του λόγω του αυξημένου ιξώδους που παρουσιάζει 11-15 Pa·s σε θερμοκρασία 25°C ⁴⁵ και την μη διαλυτότητά του στο νερό.

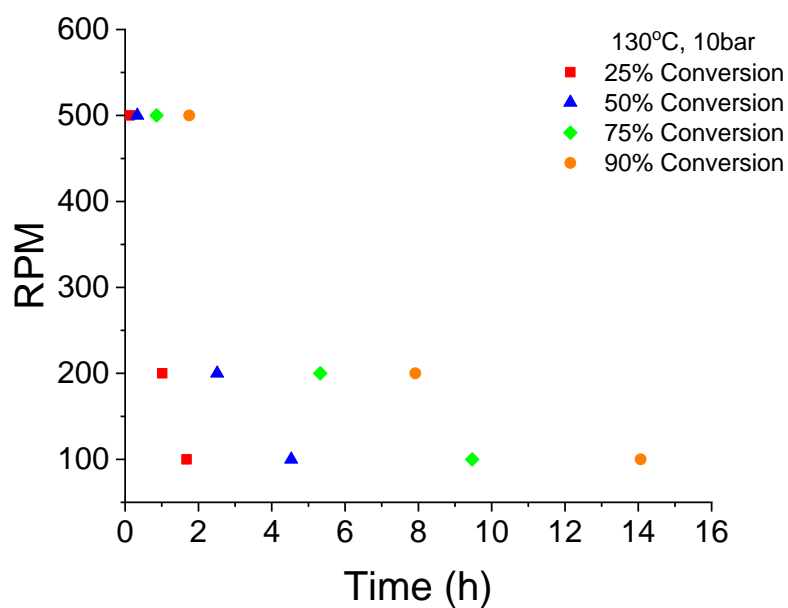
Επίδραση Ταχύτητας Ανάδευσης

Η επίδραση της ταχύτητας ανάδευσης πραγματοποιείται στη μέγιστη δυνατή θερμοκρασία λειτουργίας του καταλύτη δηλαδή στους 130°C και σε ποσοστό καταλύτη 0.95% επί του βάρους του εποξειδίου. Το εποξειδίο αυτό λόγω του μεγάλου του ιξώδους αναμένεται να εμφανίσει έντονη εξάρτηση από την ανάδευση. Επίσης, με την πάροδο της αντίδρασης το ιξώδες αυξάνεται ακόμα περισσότερο, όπως προαναφέρθηκε ²⁴. Τα πειράματα μελέτης της επίδρασης της ταχύτητας ανάδευσης πραγματοποιήθηκαν κυρίως σε δύο πιέσεις (10 & 15 bar) αλλά πραγματοποιήθηκαν και κάποια δοκιμαστικά πειράματα στα 25 & 35 bar αφού μελετήθηκε και η επίδραση της πίεσης.

Στα Διαγράμματα 14 (α)-(ε), παρουσιάζονται οι αντίστοιχοι χρόνοι συγκεκριμένων μετατροπών (25%, 50%, 75% και 90%). Οι χρόνοι έχουν προκύψει από τα αντίστοιχα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στα 100, 200, 300, 400, 500, 550 rpm (μόνο στους 130°C).



Διάγραμμα 14: Επίδραση στροφών. Πειραματικές συνθήκες 33g BADGE, 15 bar, 0.95% TBAB, (α) 130°C, (b) 100°C, (c) 80°C.



Διάγραμμα 15: Επίδραση στροφών. Πειραματικές συνθήκες 33g BADGE, 130°C, 10 bar, 0.95% wt TBAB.

Παρατηρείται ότι οι χαμηλές μετατροπές δεν εμφανίζουν τόσο έντονη εξάρτηση από τον αριθμό στροφών σε αντίθεση με τις μεγάλες μετατροπές (άνω του 50%) στις οποίες η αύξηση στροφών στο εύρος 100-400 rpm οδηγεί ακόμα και σε μείωση χρόνου κατά το ήμισυ. Αυτό οφείλεται στο ιξώδες, το οποίο στην αρχή του πειράματος (μετατροπές κάτω του 25%) δεν επηρεάζει έντονα τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας οπότε η αύξηση στροφών δεν δίνει τόσο αισθητό αποτέλεσμα, σε αντίθεση με τις μεγάλες μετατροπές στις οποίες αυξάνεται σημαντικά το ιξώδες. Στους 80°C, (Διάγραμμα 14(c)), η επίδραση της ταχύτητας ανάδευσης στο εύρος 200-500 rpm είναι αμελητέα. Ελαφρά πιο έντονη είναι η επίδραση στους 100°C.

Να σημειωθεί ότι οι στροφές αυτές αφορούν το συγκεκριμένο τάρακτρο με τον αναδευτήρα 4 κεκλιμένων πτερυγίων (pitched blade impeller) (Εικόνα 27). Με αλλαγή του αναδευτήρα θα αλλάξει και η βέλτιστη συνθήκη στροφών.

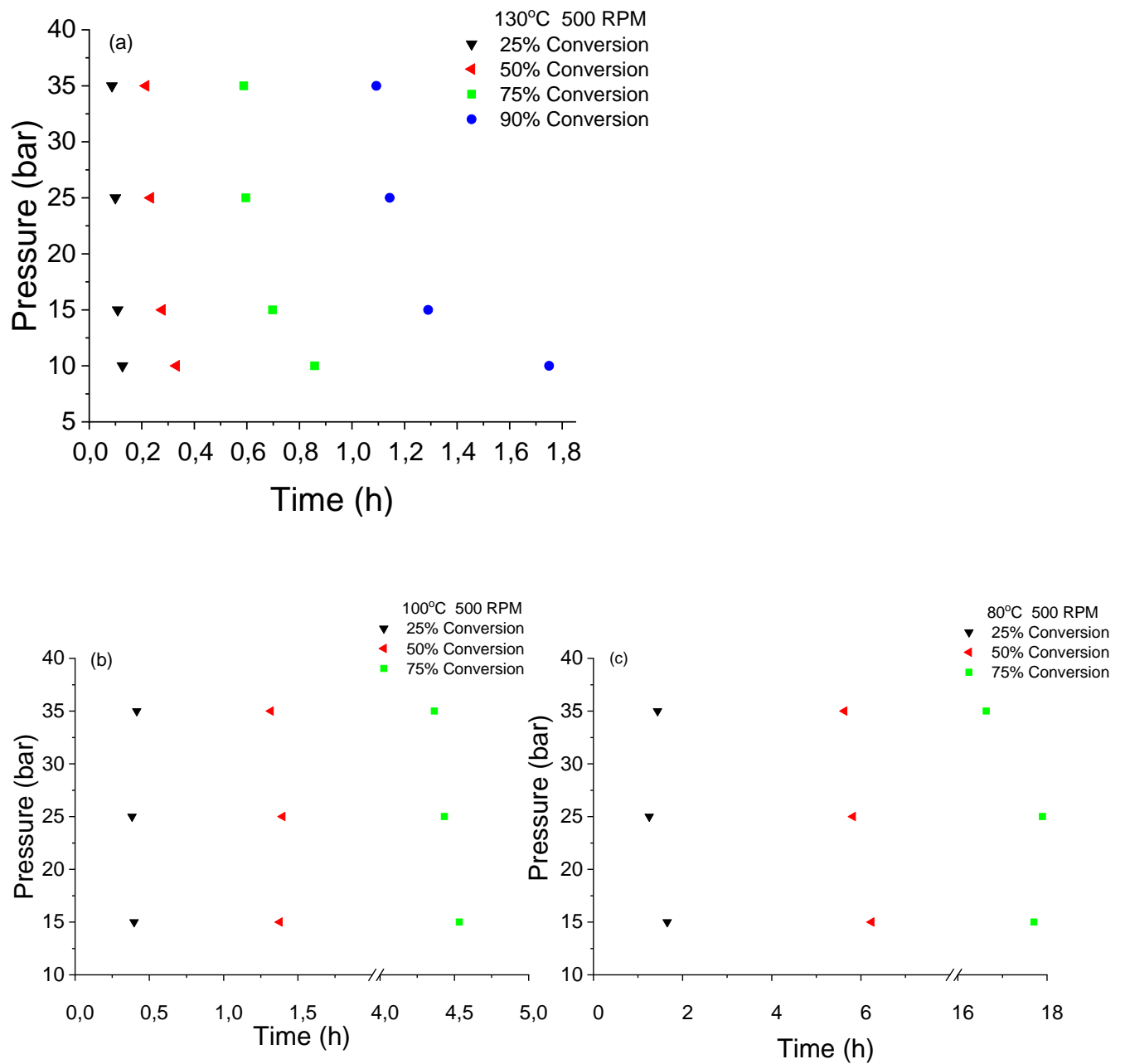


Εικόνα 27: Πτερωτή που χρησιμοποιήθηκε στη παρούσα μελέτη.

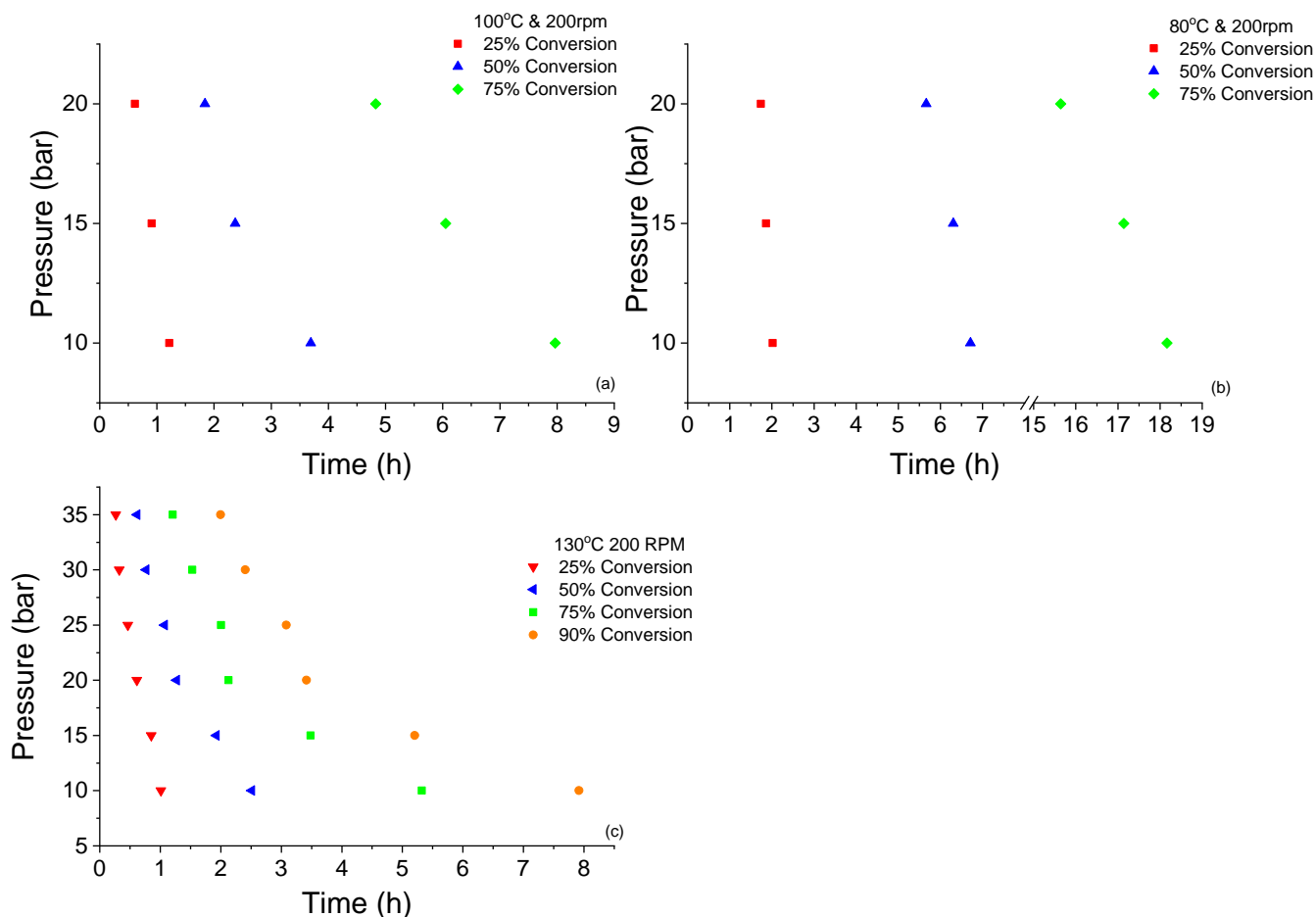
Επίδραση Πίεσης

Τα κύρια πειράματα πίεσης πραγματοποιήθηκαν στα 500 rpm και 130°C, δηλαδή στις συνθήκες ανάδευσης όπου οι μετατροπές είναι οι μέγιστες δυνατές. Ενδεικτικά πραγματοποιήθηκαν πειράματα πίεσης και στα 200 rpm για να ελεγχθεί εάν η τάση είναι η ίδια λόγω του αυξημένου ιξώδους του εποξειδίου αυτού. Οι πιέσεις που εξετάστηκαν ήταν στο εύρος (10-35bar). Ακολουθούν τα Διαγράμματα 16 & 17, παρόμοιας λογικής με τα προηγούμενα όπου φαίνονται οι πειραματικοί χρόνοι συγκεκριμένων μετατροπών για τις εκάστοτε πιέσεις. Μεγαλύτερες πιέσεις οδηγούν σε αύξηση της διαλυτότητας του CO₂ στο υγρό οπότε και ενισχυμένη μεταφορά του προς αυτό, βέβαια μέχρι ενός ορίου όπως δείχνουν και τα πειραματικά αποτελέσματα. Δοκιμές σε υπερκρίσιμες συνθήκες δεν ήταν δυνατό να πραγματοποιηθούν λόγω μη ύπαρξης φιάλης σε τόσο υψηλή πίεση.

Πειράματα πίεσης διεξήχθησαν και στις χαμηλές θερμοκρασίες, 80°C και 100°C για να ελεγχθεί η συμπεριφορά του συστήματος σε όλο το εύρος θερμοκρασιών. Σε αυτά τα πειράματα αναμένεται να επιδρά σε μεγάλο βαθμό το ιξώδες.



Διάγραμμα 16: Πίεσης χρόνου συγκεκριμένων μετατροπών. Πειραματικές συνθήκες (a) 130°C (b) 100°C, (c) 80°C, 0.95% wt TBAB, 34 g BADGE 500rpm.



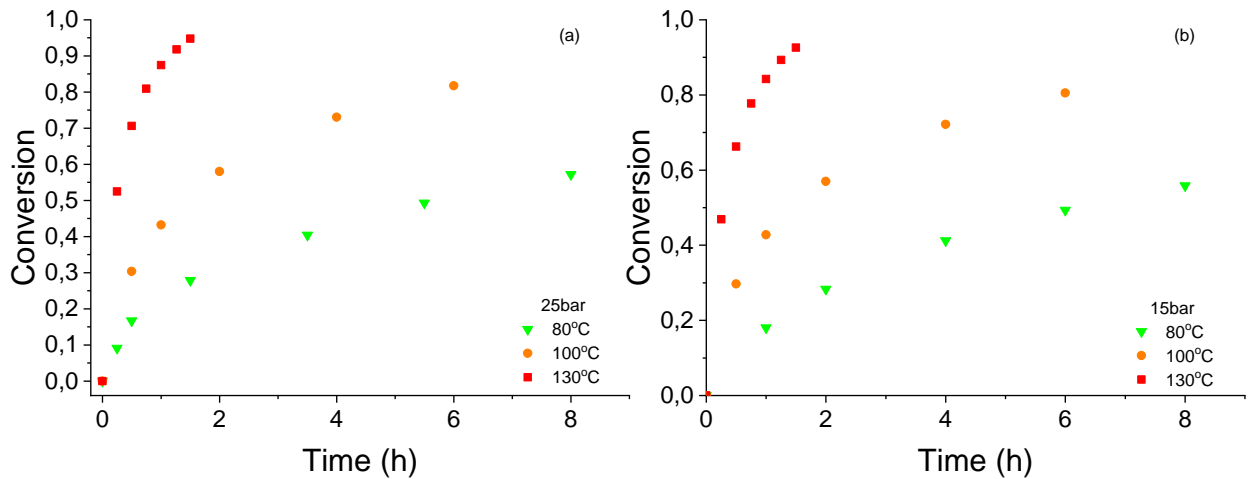
Διάγραμμα 17: Πίεσης χρόνου συγκεκριμένων μετατροπών. Πειραματικές συνθήκες 0.95%wt TBAB, 34 g BADGE, 200rpm (a) 100°C, (b) 80°C, (c) 130°C.

Η επίδραση της πίεσης έχει παρόμοια τάση στα 500 και 200 rpm στο υψηλό επίπεδο θερμοκρασίας. Στις χαμηλές στροφές (200 rpm) και μετατροπές (έως 50%), φαίνεται να υπάρχει μια γραμμική τάση πίεσης και ελάττωσης χρόνου. Αύξηση πίεσης οδηγεί σε μεγαλύτερες μετατροπές λόγω αύξησης διαλυτότητας, όπως φαίνεται γραμμικά (v. Henry), χωρίς σημαντική επίδραση φαινομένων μεταφοράς μάζας. Εξαλείφοντας σχεδόν τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας στα 500 rpm, η αύξηση της πίεσης έχει μικρότερη επίδραση στους χρόνους. Η αύξηση της πίεσης στο εύρος 25-35 bar δεν έχει σημαντική διαφορά στο ρυθμό της αντίδρασης. Στο εύρος θερμοκρασιών 80-100°C η πίεση δεν φαίνεται να είναι αποτελεσματική όπως φαίνεται από τα Διαγράμματα 16 c) και 17 a), b). Ενδεχομένως ο περιοριστικός παράγοντας να είναι το αυξημένο ιξώδες του υγρού σε αυτές τις θερμοκρασίες και να δυσχεραίνει την διάχυση του CO₂.

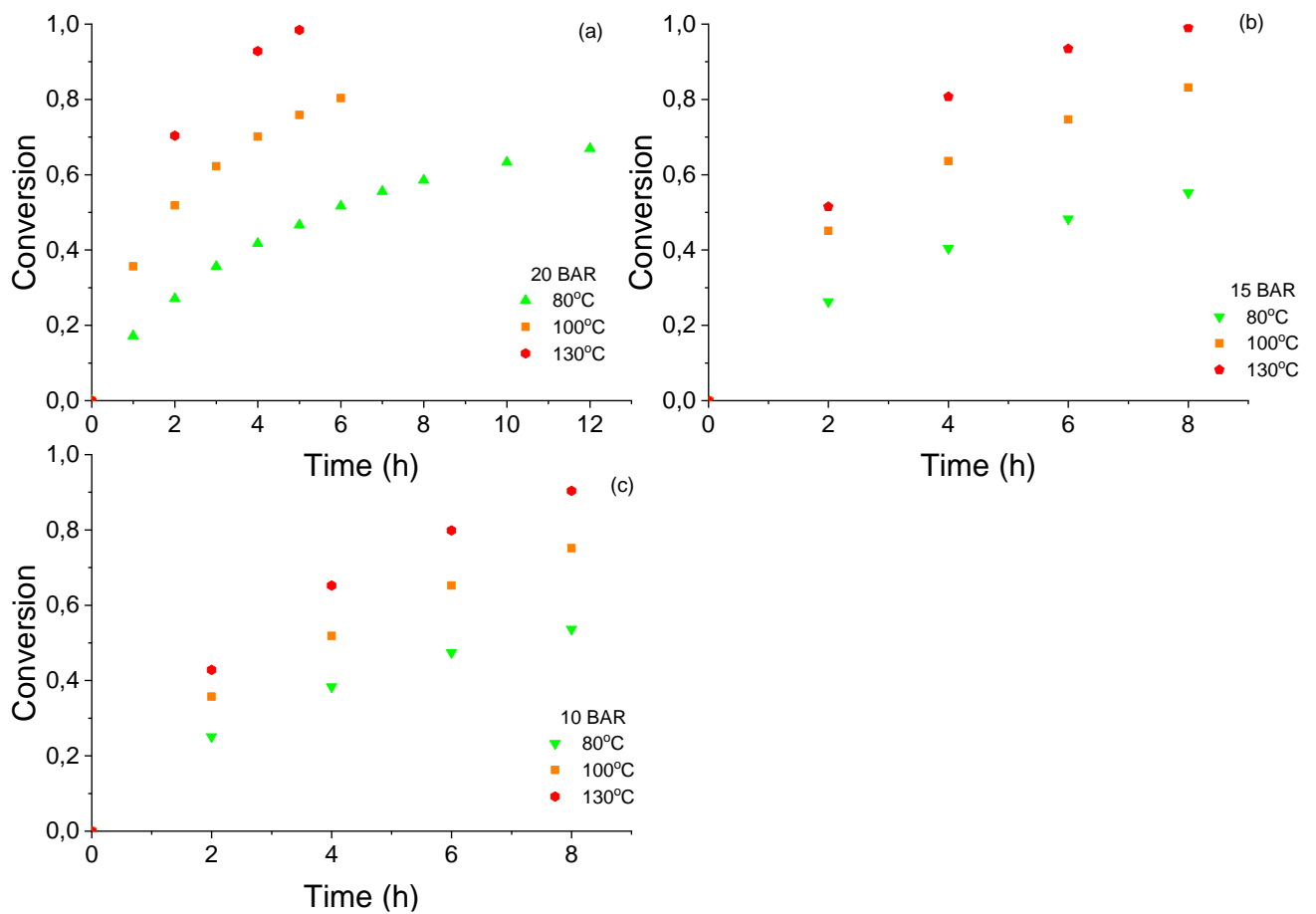
Επίδραση Θερμοκρασίας

Η επίδραση της θερμοκρασίας εξετάστηκε σε 3 επίπεδα: 80 °C, 100 °C και 130 °C. Τα κύρια πειράματα πραγματοποιήθηκαν στα 500 rpm. και σε πιέσεις 15 & 25 bar. Η ίδια τάση παρατηρήθηκε και στις συνθήκες 15 & 20 bar, 200 rpm. Βέβαια σε στροφές μικρότερες των 500 rpm συνεισφέρουν και τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας στην τάση. Τα πειράματα των 80°C

προοδεύουν πολύ πιο αργά σε σχέση με τα πειράματα των 100°C και 130°C. Εκτός από την θερμοκρασιακή ενεργοποίηση του καταλύτη, σημαντικό ρόλο διαδραματίζει και το ιξώδες όπου με αύξηση της θερμοκρασίας μειώνεται. Παρατίθενται τα παρακάτω διαγράμματα μετατροπής-χρόνου όπου φαίνονται συγκριτικά τα 3 επίπεδα με τις υπόλοιπες συνθήκες σταθερές.

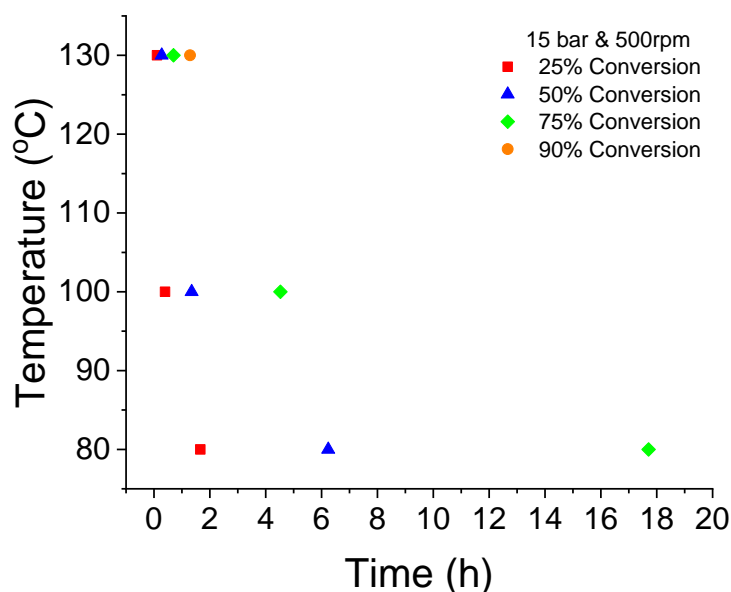


Διάγραμμα 18: μετατροπής-χρόνου στις 3 διαφορετικές θερμοκρασίες. Πειραματικές συνθήκες 0.95%wt TBAB, 34 g BADGE, 500 rpm, (a) 25 bar, (b) 15 bar.



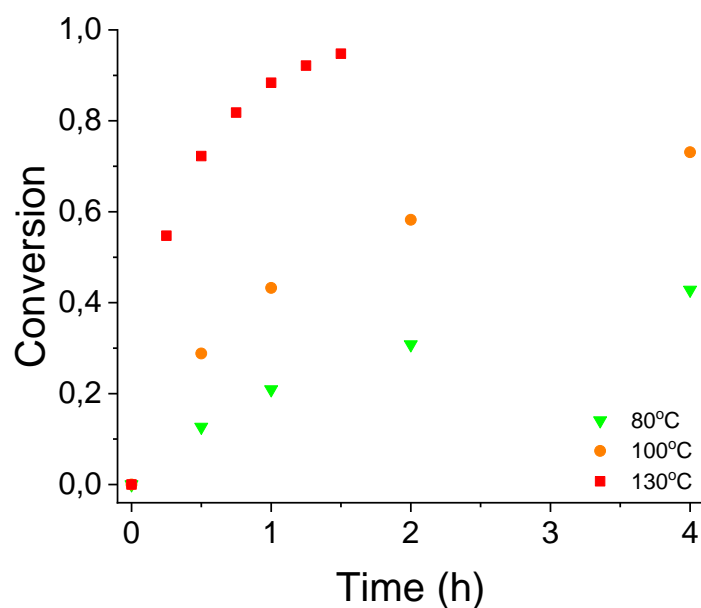
Διάγραμμα 19: Μετατροπής χρόνου στις 3 διαφορετικές θερμοκρασίες. Πειραματικές συνθήκες 0.95%wt TBAB, 34 g BADGE, 200 rpm, (a) 20 bar, (b) 15 bar, (c) 10 bar.

Στα 500 rpm και στην μεγάλη πίεση των 25 bar, το πείραμα των 130°C είναι αρκετά πιο γρήγορο από τα πειράματα των χαμηλότερων θερμοκρασιών. Στα 15 bar, δηλαδή σε χαμηλότερη πίεση, οι μικρές μετατροπές στο εύρος 100°C-130°C (έως 50%) δεν έχουν μεγάλη διαφορά στους χρόνους. Αυτή η παρατήρηση φαίνεται καλύτερα στο Διάγραμμα 20.



Διάγραμμα 20: Χρόνοι συγκεκριμένων μετατροπών στα 3 επίπεδα θερμοκρασίας

Επιπλέον, διεξήχθησαν πειράματα στους 100°C και 80 °C σε υψηλή πίεση (35 bar). Στο Διάγραμμα 21 φαίνονται τα πειραματικά αποτελέσματα. Το πείραμα των 130°C είναι αρκετά πιο γρήγορο από τα άλλα δύο. Ο άξονας χρόνου του Διαγράμματος 21 μπορεί να συγκριθεί με τους αντίστοιχους των διαγραμμάτων 19 & 18.

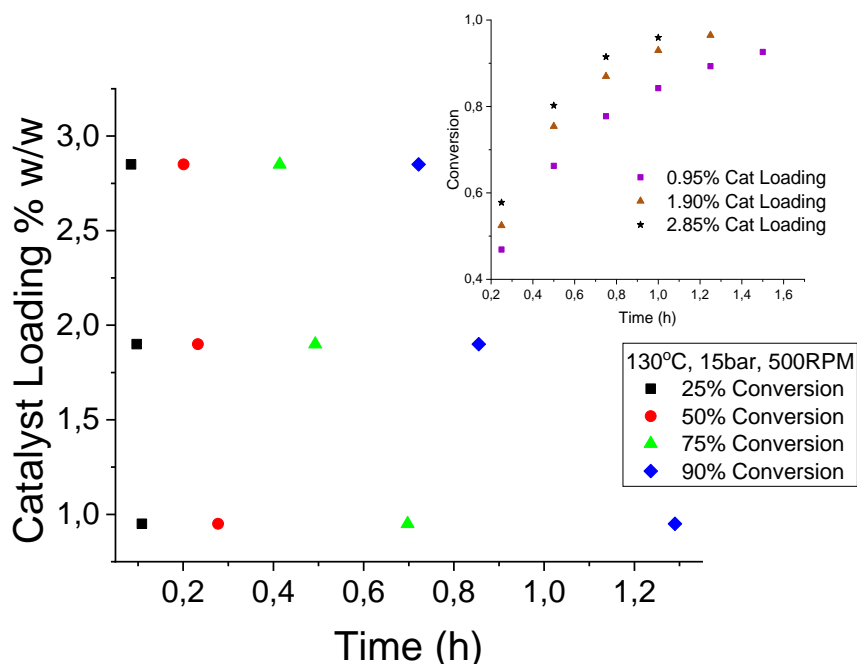


Διάγραμμα 21: Μετατροπής-χρόνου. Πειραματικές συνθήκες 35 bar, 0.95%wt TBAB, 500 rpm, 34g BADGE

Επίδραση Καταλύτη

Η συγκέντρωση του καταλύτη μελετάται σε 3 επίπεδα: 0.95%, 1.90% και 2.85% επί του βάρους του εποξειδίου. Τα αποτελέσματα συγκεντρώνονται στο Διάγραμμα 21

συγκέντρωσης καταλύτη – χρόνου όπου μπαίνουν οι πειραματικοί χρόνοι συγκεκριμένων μετατροπών.



Διάγραμμα 22: Συγκέντρωσης καταλύτη χρόνου. Πειραματικές συνθήκες 130°C, 15 bar, 500 rpm, 33g BADGE.

Σε μετατροπές μικρότερες από 50% η συγκέντρωση καταλύτη δεν φαίνεται να έχει σημαντική επίδραση στον χρόνο της αντίδρασης. Αντιθέτως σε μετατροπές άνω του 50%, η αύξηση συγκέντρωσης καταλύτη εις διπλούν μπορεί να μειώσει τον χρόνο το πολύ κατά 30%. Το Διάγραμμα 22 δείχνει να πιάνει πλατό στο εύρος 1.90-2.85% wt, οπότε περαιτέρω αύξηση συγκέντρωσης άνω του 1.90%wt χωρίς αύξηση της ποσότητας των αντιδρώντων ενδεχομένως να μην έχει πρακτική σημασία.

Επίδραση Αρχικής Αναλογίας Εποξειδίου – CO₂

Η πίεση του CO₂, δεν εξαρτάται μόνο από την ποσότητα του αερίου που τροφοδοτείται, αλλά και από τον διαθέσιμο χώρο στο δοχείο. Σε όλα τα προηγούμενα πειράματα, χρησιμοποιήθηκε ποσότητα εποξειδίου στο εύρος 32-35g. Η ποσότητα αυτή αφήνει μεγαλύτερο διαθέσιμο όγκο σε σύγκριση με κάποια μεγαλύτερη, για παράδειγμα 50g που χρησιμοποιήθηκαν σε ένα πείραμα ώστε να εξεταστεί εάν υπάρχει διαφορά στη συμπεριφορά ανάμεσα σε 2 πειράματα με όλες τις παραμέτρους σταθερές. Τα 2 πειράματα διεξήχθησαν στα 500 rpm, 15 bar και 130 °C.

Για να υπολογιστεί η αναλογία εποξειδίου – CO₂ και να υπάρχει σαφέστερη εικόνα της μοριακής αναλογίας, η μάζα του εποξειδίου θα μετατραπεί σε mol χρησιμοποιώντας το μοριακό βάρος του Badge, 340.41 g/mol από την Εξίσωση 14. Ο ελεύθερος όγκος υπολογίζεται από την Εξίσωση 15 αφού ο όγκος του αντιδραστήρα είναι γνωστός (300 mL) και η πυκνότητα του εποξειδίου αναγράφεται πάνω στο μπουκαλάκι του (1.16 g/mL). Θεωρείται ότι η φερωτή και το σωληνάκι εισαγωγής αερίου καταλαμβάνουν αμελητέο όγκο. Ο ελεύθερος όγκος, είναι ο όγκος του CO₂ που τροφοδοτείται στην αρχή του πειράματος στην

αντίστοιχη πίεση (εδώ 15 bar) στους 130°C. Για να βρεθούν τώρα τα moles CO₂ αρκεί να χρησιμοποιηθεί η καταστατική Εξίσωση Peng – Robinson (Εξίσωση 16) με τις παραμέτρους προσαρμοσμένες για το CO₂. Η ΚΕ PR επιλύεται με επαναληπτική μέθοδο ως προς V_m και μέσω της σχέσης 16 προκύπτει το ζητούμενο. Στον Πίνακα 10 φαίνονται τα αποτελέσματα των Εξισώσεων 14-17 αλλά και η αναλογία mol των 2 αντιδρώντων.

$$n_{BADGE} = \frac{mass_{BADGE}}{Mr_{BADGE}} \quad (\text{Εξίσωση 14})$$

$$V_{free} = V_{CO_2} = V_{reactor} - \frac{mass_{BADGE}}{\rho_{BADGE}} \quad (\text{Εξίσωση 15})$$

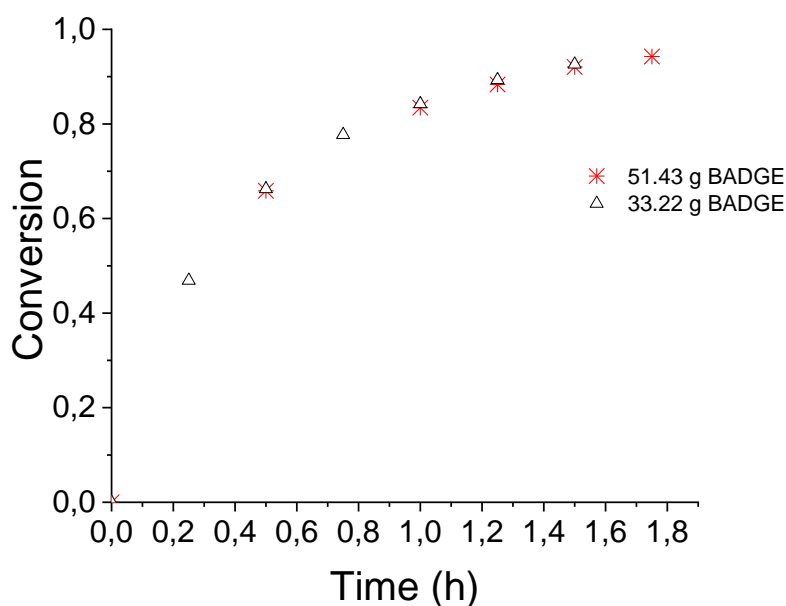
$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{aa'}{V_m^2 + 2bV_m - b^2} \quad (\text{Εξίσωση 16})$$

$$\text{Όπου } \alpha = \frac{0.45724(RT)^2}{P_c}, a' = [1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2)(1 - T_r^{0.5})]^2$$

$$n_{CO_2} = \frac{V_{CO_2}}{V_m} \quad (\text{Εξίσωση 17})$$

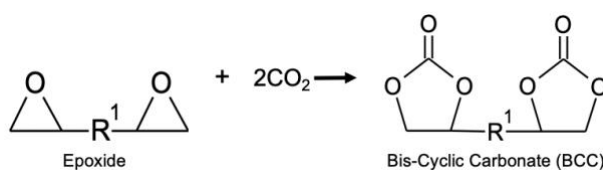
Πίνακας 10: Αποτελέσματα υπολογισμών ΚΕ PR και μολαρική αναλογία

	Run 47	Run 71
P	15 Bar	
T	130°C	
V _m (PR)	0.00217 m ³ /mol	
m _{BADGE}	33.22 g	51.43 g
n _{BADGE}	0.098 mol	0.151 mol
V _{free}	271.36 mL	255.66 mL
n _{CO2}	0.125 mol	0.118 mol
n _{BADGE} : n _{CO2}	1 : 1.28	1 : 0.781



Διάγραμμα 23: μετατροπής χρόνου. Πειραματικές συνθήκες 130°C, 15 bar, 0.95% wt TBAB, 500 rpm

Από το Διάγραμμα 23 παρατηρείται ότι η μεταβολή της αναλογίας στα παραπάνω όρια (η προσθήκη δηλ. μεγαλύτερης ποσότητας εποξειδίου στην αρχή) δεν έχει σημαντική επίδραση και τα 2 συγκριτικά πειράματα θεωρούνται ίδια. Να σημειωθεί ότι η **πίεση διατηρείται σταθερή** καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος που σημαίνει ότι με την πρόοδο της αντίδρασης **η αρχική αναλογία παύει να ισχύει**, καθώς προστίθεται συνεχώς CO₂ για να διατηρείται σταθερή η πίεση, όπως γίνεται γενικά και στη βιβλιογραφία. Στην αντίδραση 1 mol εποξειδίου αντιδρά με 2 mol CO₂ (Εικόνα 28). Για να ξεκινήσει εξ αρχής με περίσσεια, η αντίδραση πρέπει να διεξαχθεί σε πίεση άνω των 25 bar.



Εικόνα 28: Γενικό σχήμα της μελετώμενης αντίδρασης και στοιχειομετρική αναλογία. Το R αντικαθίσταται με τον κορμό του PEGDGE ή του BADGE

Επεξεργασία Μετρήσεων

Εξάρτηση ρυθμού από την συγκέντρωση καταλύτη

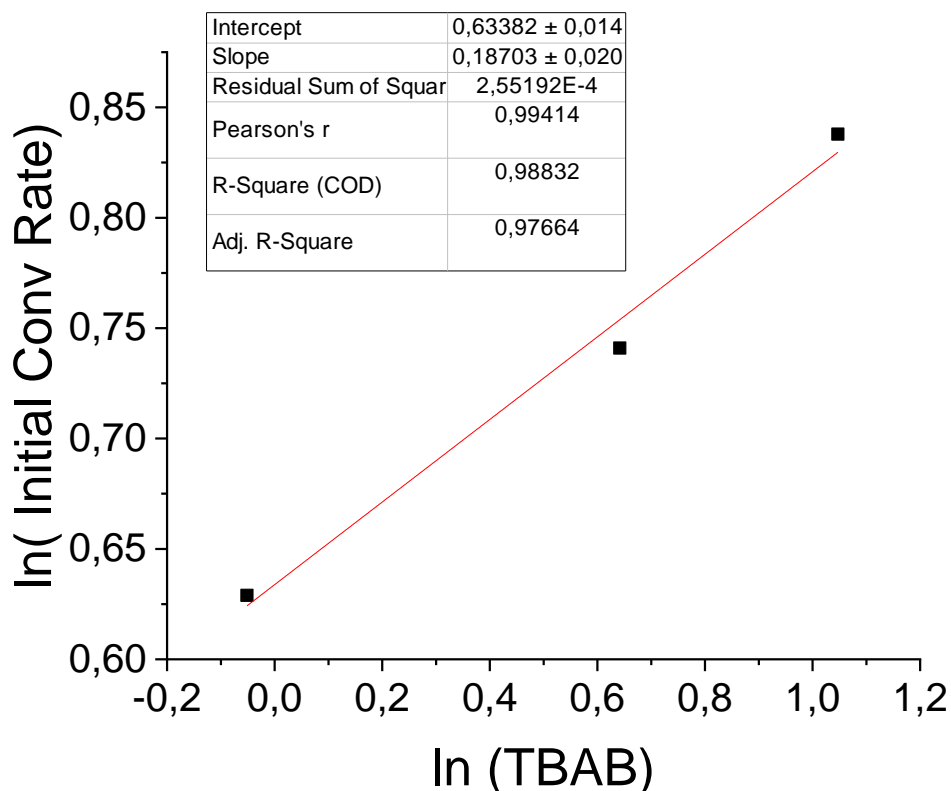
Τα πειράματα επίδρασης της συγκέντρωσης του καταλύτη (Run 47,64,65), εφόσον έχουν μικρό διάστημα πρώτης δειγματοληψίας, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να φανερώσουν την τάξη ως προς τον καταλύτη, δηλαδή την τιμή της παραμέτρου c της Εξίσωσης 1. Αυτό μπορεί να γίνει εάν βρεθεί ο αρχικός ρυθμός μετατροπής (Initial Conversion Rate) του

κάθε πειράματος και σχεδιαστεί σε Διάγραμμα διπλού λογαρίθμου ως συνάρτηση της συγκέντρωσης καταλύτη στο οποίο η κλίση θα ισούται με c όπως η μεθοδολογία που ακολουθούν οι S. Lenevenur et al. ³⁷. Ο αρχικός ρυθμός υπολογίζεται από την Εξίσωση 18 χρησιμοποιώντας τις πρώτες δειγματοληψίες των 0.25 h των τριών πειραμάτων. Στον Πίνακα 11 φαίνονται τα αποτελέσματα και στο Διάγραμμα 24 παρουσιάζεται η γραμμή τάσης που ακολουθείται.

$$\text{Initial Conversion Rate} = \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{x(0.25) - x(0)}{0.25 - 0} = \frac{x(0.25)}{0.25} \quad (\text{Εξίσωση 18})$$

Πίνακας 11: Πειράματα επίδρασης συγκντρωσης καταλύτη και αποτελέσματα υπολογισμών αρχικού ρυθμού

Run 47 (0.95%wt TBAB)		Run 64 (1.90%wt TBAB)		Run 65 (2.85%wt TBAB)	
<i>Time (h)</i>	<i>Conversion</i>	<i>Time (h)</i>	<i>Conversion</i>	<i>Time (h)</i>	<i>Conversion</i>
0	0	0	0	0	0
0.25	0.469	0.25	0.524	0.25	0.578
0.5	0.663	0.5	0.754	0.5	0.802
0.75	0.777	0.75	0.870	0.75	0.915
1	0.842	1	0.930	1	0.959
1.25	0.893	1.25	0.965		
1.5	0.926				
<i>Cat Loading (%wt)</i>	<i>Initial Rate (h⁻¹)</i>	<i>ln(Cat Loading)</i>	<i>ln(Initial Rate)</i>		
0.95	1.876	-0.051	0.629		
1.90	2.098	0.642	0.741		
2.85	2.311	1.047	0.838		



Διάγραμμα 24: Διπλού λογαρίθμου Αρχικού Ρυθμού – Συγκέντρωσης καταλύτη. Πειραματικές συνθήκες 130 °C, 500 rpm, 15 bar.

Από την κλίση του Διαγράμματος 24, slope = $c = 0.187$, δηλαδή, 0.2^{ης} τάξης εξάρτηση του ρυθμού από τη συγκέντρωση καταλύτη.

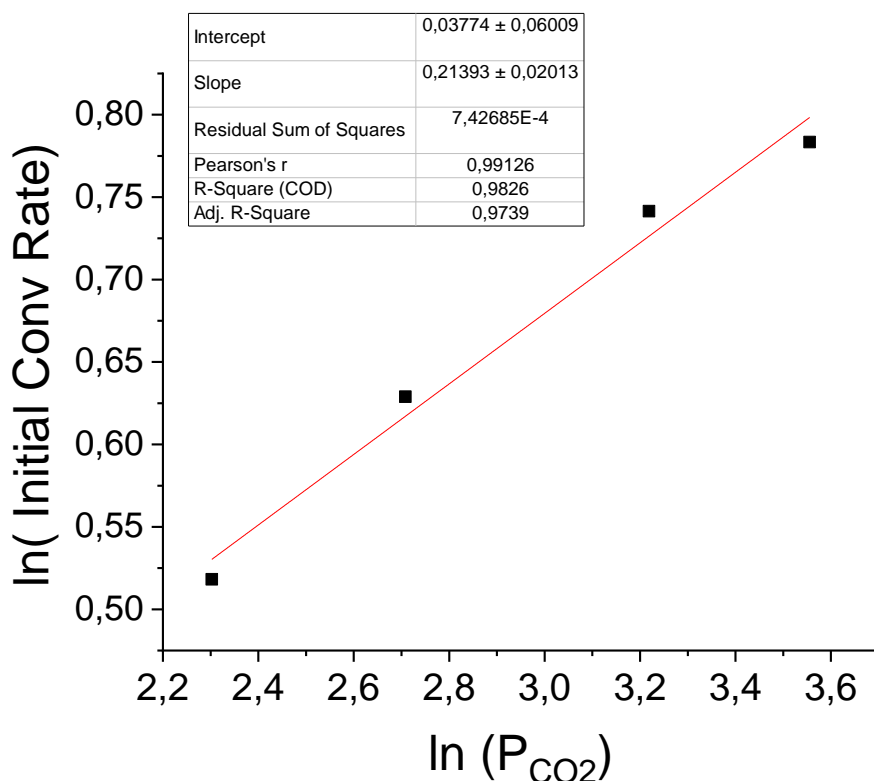
Εξάρτηση ρυθμού από την πίεση CO₂

Αντίστοιχα, μπορεί να ακολουθηθεί η ίδια διαδικασία για εύρεση της εξάρτησης του ρυθμού από την πίεση/mol του CO₂ που τροφοδοτείται ο αντιδραστήρας (παράγοντας b της Εξίσωσης 1). Να αναφερθεί εδώ ότι η τάξη b είναι φαινόμενη τάξη. Για αναλυτικότερους υπολογισμούς και λεπτομερέστερη περιγραφή της εξάρτησης από το CO₂ θα πρέπει να γίνουν πειράματα διαλυτότητας ώστε να βρεθεί ο συντελεστής Henry. Χρησιμοποιούνται τα πειράματα επίδρασης πίεσης συνθηκών 500 rpm, 130°C, 0.95% wt TBAB (Run 61, 47 & 62). Το Διάγραμμα αρχικού ρυθμού σε συνάρτηση με το CO₂ μπορεί να γίνει είτε ως προς τα moles είτε ως προς πίεση, εφόσον η ποσότητα του εποξειδίου διατηρήθηκε σταθερή το συμπέρασμα είναι το ίδιο. Για τον υπολογισμό των moles CO₂ χρησιμοποιήθηκαν οι σχέσεις 15-17 και για τον υπολογισμό του αρχικού ρυθμού τα πειραματικά δεδομένα των πειραμάτων πίεσης (Run 61, 47, 62, 63). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 12 και στο Διάγραμμα 25 παρουσιάζεται η γραμμική τάση που ακολουθείται.

Πίνακας 12: Πειράματα πίεσης και αποτελέσματα υπολογισμών αρχικού ρυθμού

Run 61 (10 bar)		Run 47 (15 bar)		Run 62 (25 bar)		Run 63 (35 bar)	
Time (h)	Conversion	Time (h)	Conversion	Time (h)	Conversion	Time (h)	Conversion
0	0	0	0	0	0	0	0
0.25	0.420	0.25	0.469	0.25	0.525	0.25	0.547
0.5	0.611	0.5	0.663	0.5	0.706	0.5	0.722
0.75	0.719	0.75	0.777	0.75	0.809	0.75	0.818
1.25	0.836	1	0.842	1	0.875	1	0.884
1.75	0.901	1.25	0.893	1.27	0.918	1.25	0.921
2.25	0.944	1.5	0.926	1.5	0.948	1.5	0.948

Pressure (bar)	mol CO ₂	Initial Conv Rate	ln(P _{CO2})	ln(molCO ₂)	ln(Initial Conv Rate)
10	0.083	1.679	2.303	-2.494	0.518
15	0.125	1.876	2.708	-2.078	0.629
25	0.213	2.099	3.219	-1.547	0.742
35	0.304	2.189	3.555	-1.190	0.783

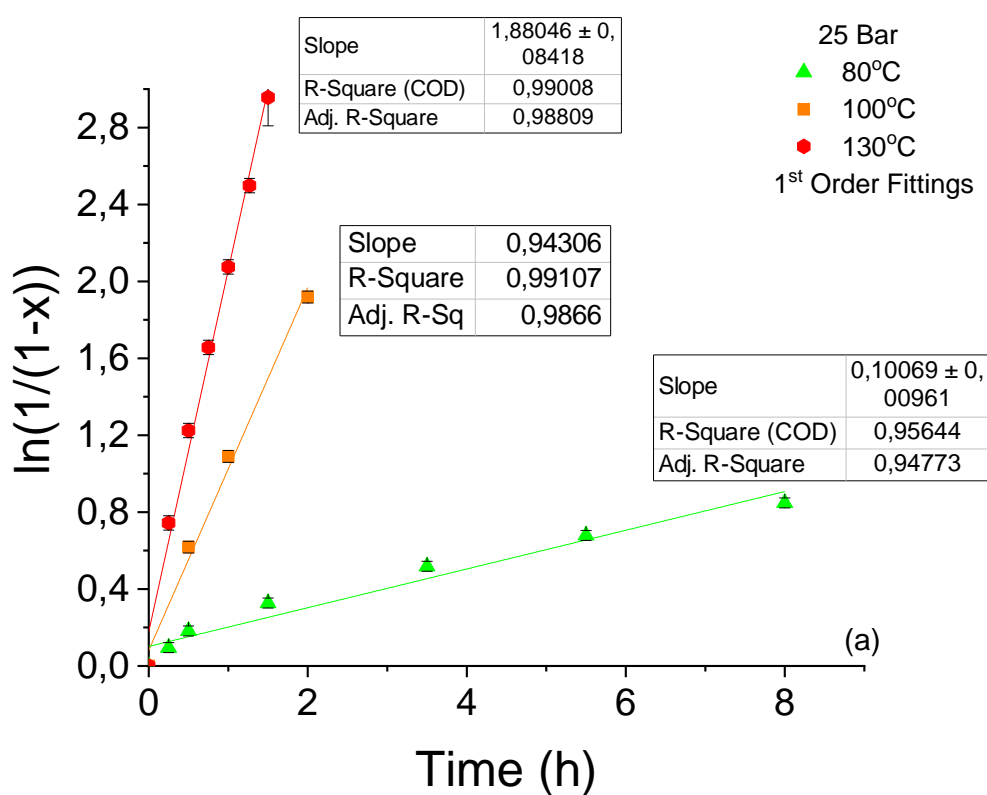


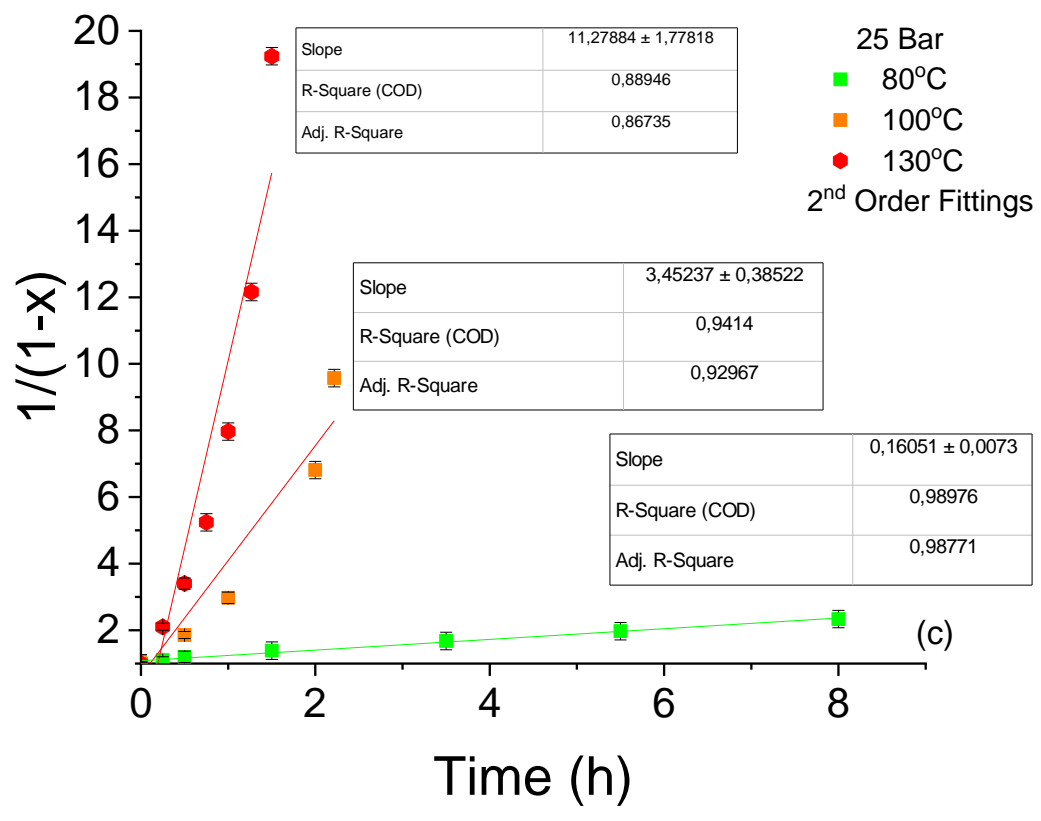
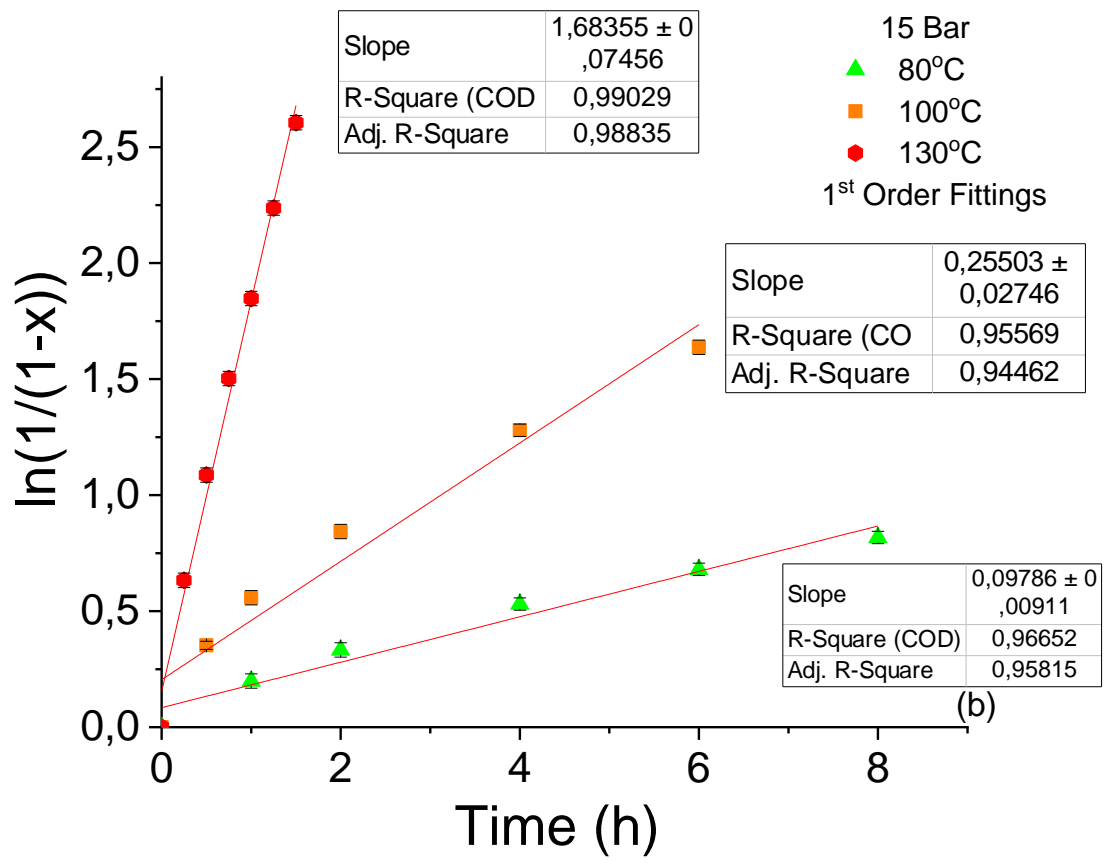
Διάγραμμα 25: διπλού λογαρίθμου Αρχικού Ρυθμού – Πίεσης διοξειδίου. Πειραματικές συνθήκες 130°C, 500 rpm, 0.95%wt TBAB

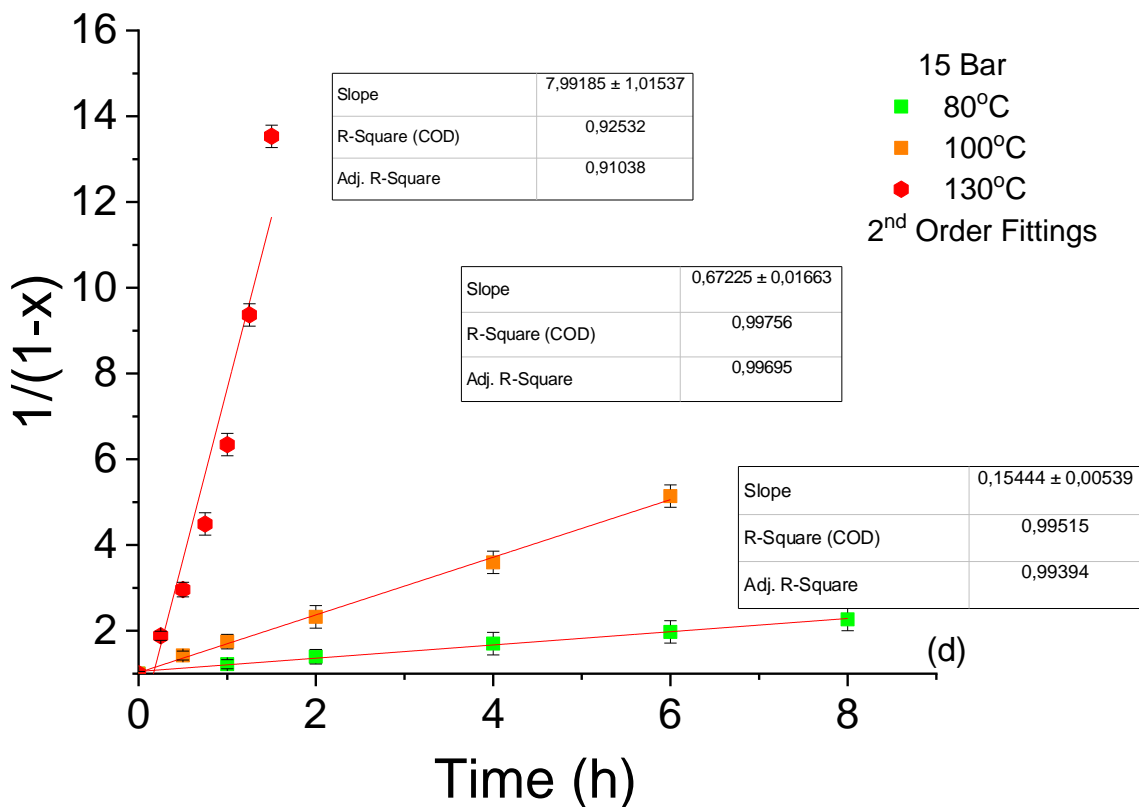
Από την κλίση του Διαγράμματος 25 slope = b = 0.214, δηλαδή 0.2^{ης} τάξης (φαινόμενη) εξάρτηση ρυθμού από την πίεση.

Εξάρτηση του ρυθμού από την συγκέντρωση του εποξειδίου

Η εξάρτηση του ρυθμού αντίδρασης κυκλοπροσθήκης (cycloaddition) από τη μεταβολή της συγκέντρωσης θα ελεγχθεί αρχικά εάν ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης όπως αναφέρεται στην βιβλιογραφία. Αυτό μπορεί να φανερωθεί εύκολα μέσω Διαγράμματος $\ln\left(\frac{1}{1-x}\right) - t$. Το Διάγραμμα αυτό εκφράζει την ολοκληρωμένη διαφορική Εξίσωση πρώτης τάξης ως προς το εποξείδιο. Ελέγχεται ακόμη και η προσαρμογή σε δεύτερης τάξης κινητική ως προς το εποξείδιο μέσω του Διαγράμματος $\frac{1}{1-x} - t$ όπου x η μετατροπή (Παράρτημα Π1). Τα αποτελέσματα των προσαρμογών φαίνονται στα Διαγράμματα 26 (a)-(d).

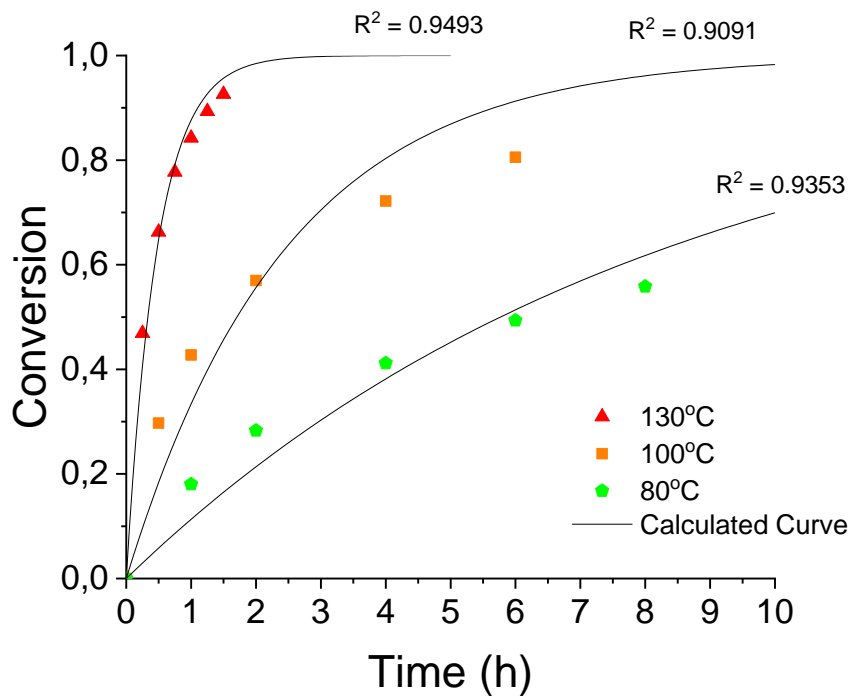






Διάγραμμα 26: Προσαρμογή κινητικών (a), (b) 1ης τάξης (c), (d) 2ης τάξης για πειραματικές συνθήκες 0.95%wt TBAB, 500 rpm, 25 και 15 bar αντίστοιχα.

Όπως φαίνεται από τις τιμές R^2 , του Διαγράμματος 26, η κινητική δεύτερης τάξης μπορεί σε ορισμένες συνθήκες να προβλέψει ικανοποιητικά την πρόοδο της αντίδρασης – στην χαμηλή πίεση πίεση (15 bar) η προσαρμογή είναι ικανοποιητική ενώ στην υψηλή πίεση το μοντέλο έχει μικρότερο R^2 . Φαίνεται ακόμη ότι στις χαμηλές θερμοκρασίες, (100°C, 80°C) το μοντέλο δεύτερης τάξης μπορεί να προβλέψει αρκετά καλά τη πρόοδο του συστήματος. Η κινητική πρώτης τάξης δίνει καλύτερα αποτελέσματα συγκριτικά με το μοντέλο δεύτερης τάξης και στις δυο πιέσεις (συνολικά $R^2 > 95\%$) που σημαίνει ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί για πρόβλεψη. Με βάση αυτά, θεωρούμε πως πρέπει να δοκιμαστεί η προσαρμογή κινητικού μοντέλου μικτής τάξης ή 2 παραμέτρων. Στη συνέχεια ακολουθεί η προσαρμογή του μοντέλου 2 παραμέτρων της βιβλιογραφίας που προαναφέρθηκε, δηλαδή της Εξίσωσης 9.³⁷



Διάγραμμα 27: Πειράματα θερμοκρασίας και προσαρμογή κινητικού μοντέλου *S. Leveneur et al.*³⁷ $Rate = k_{obs}([EP] + \gamma[Carb])$. Πειραματικές συνθήκες 500 rpm, 0.95%wt TBAB, 15 bar CO₂.

Η προσαρμογή είναι λιγότερο ικανοποιητική συνολικά και στα 3 επίπεδα θερμοκρασίας συγκριτικά με τις κινητική πρώτης τάξης. Η παράμετρος γ της Εξίσωσης 9, κατά την επαναληπτική διαδικασία του αλγορίθμου, τείνει προς τιμές πρακτικά μηδενικές, οπότε η Εξίσωση 9 γίνεται μια σχέση ψευδο-πρώτης τάξης.

Ένα ακόμη μοντέλο που θα μπορούσε ενδεχομένως να προσομοιάσει τα πειράματα, βλέποντας την τάση των πειραματικών σημείων του Διαγράμματος 18 είναι μια διαφορική Εξίσωση της μορφής Michaelis – Menten (MM) προσαρμοσμένη στην συγκέντρωση εποξειδίου, συγκέντρωση καταλύτη και πίεσης CO₂ (Εξίσωση 19).

Η συγκέντρωση καταλύτη και η πίεση CO₂ βρίσκονται ως σταθερές στην παράμετρο k_{obs} . Για να εμφανιστεί η μετατροπή τίθεται $[EP] = C_0(1 - x)$ όπου C_0 η αρχική συγκέντρωση του εποξειδικού δακτυλίου (Εξίσωση 19.1).

$$rate = -\frac{d[EP]}{dt} = \frac{k_{obs}[EP]}{K+[EP]} \quad (\text{Εξίσωση 19})$$

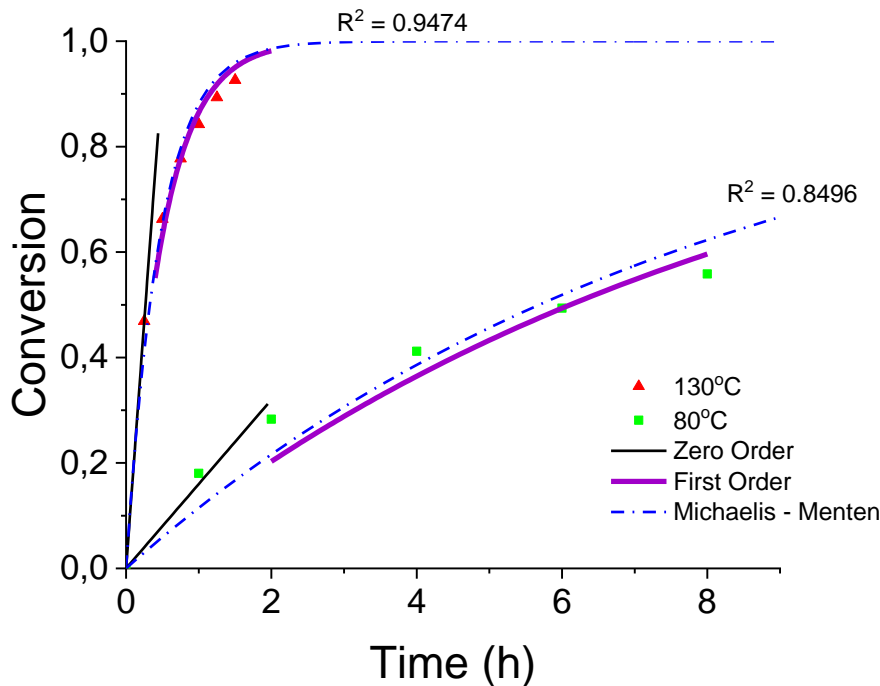
$$rate = \frac{k_{obs}C_0(1-x)}{K+C_0(1-x)} \quad (\text{Εξίσωση 19.1})$$

Να σημειωθεί επίσης ότι με μια προσεκτική ματιά στο Διάγραμμα 18 αλλά και των υπολοίπων διαγραμμάτων (πχ 19) φαίνεται πως η αντίδραση στις χαμηλές μετατροπές ακολουθεί ψευδο-γραμμική αύξηση μετατροπής (δηλ. $x = const \cdot t$, zero order rate) ενώ στις υψηλότερες τείνει προς το πλατό εκθετικής μεταβολής (first order rate). Από την Εξίσωση 19 μπορούν να προκύψουν αυτές οι 2 οριακές συνθήκες αναλόγως την τιμή της παραμέτρου K .

α) $K \gg [EP]$ τότε $-\frac{d[EP]}{dt} = const \cdot [EP] \rightarrow x = 1 - \exp(-const \cdot t)$ [first order]

$$b) K \rightarrow 0 \text{ τότε } -\frac{d[EP]}{dt} = \text{const} \rightarrow x = \text{const} \cdot t \quad [\text{zero order}]$$

Στο Διάγραμμα 28 φαίνεται η προσαρμογή της Εξίσωσης (19) στο υψηλό και στο χαμηλό επίπεδο θερμοκρασίας. Παρουσιάζονται επίσης και οι οριακές συνθήκες α), b) που επαληθεύουν την προηγούμενη παρατήρηση.



Διάγραμμα 28: προσαρμογή κινητικής MM με συντελεστές προσαρμογής για κάθε επίπεδο θερμοκρασίας. Παρουσιάζονται και οι οριακές συνθήκες α), b) που αφορούν σε υψηλές και χαμηλές μετατροπές αντίστοιχα. Πειραματικές συνθήκες 500 rpm, 0.95%wt TBAB, 15 bar CO₂

Η προσαρμογή στην υψηλή θερμοκρασία είναι καλή σε σχέση με την προσαρμογή στους 80°C. Στο Διάγραμμα 28 επίσης φαίνεται πιο ξεκάθαρα η παρατήρηση του γεγονότος ότι στις χαμηλές μετατροπές φαίνεται να ακολουθείται μηδενικής τάξης ενώ στις υψηλές πρώτης. Όπως και στο Διάγραμμα 26 η προσαρμογή της πρώτης τάξης φαίνεται να είναι υποσχόμενη στις υψηλές θερμοκρασίες (συμφωνία με την βιβλιογραφία) αλλά δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μοντέλο πρόβλεψης στο εξεταζόμενο εύρος θερμοκρασιών.

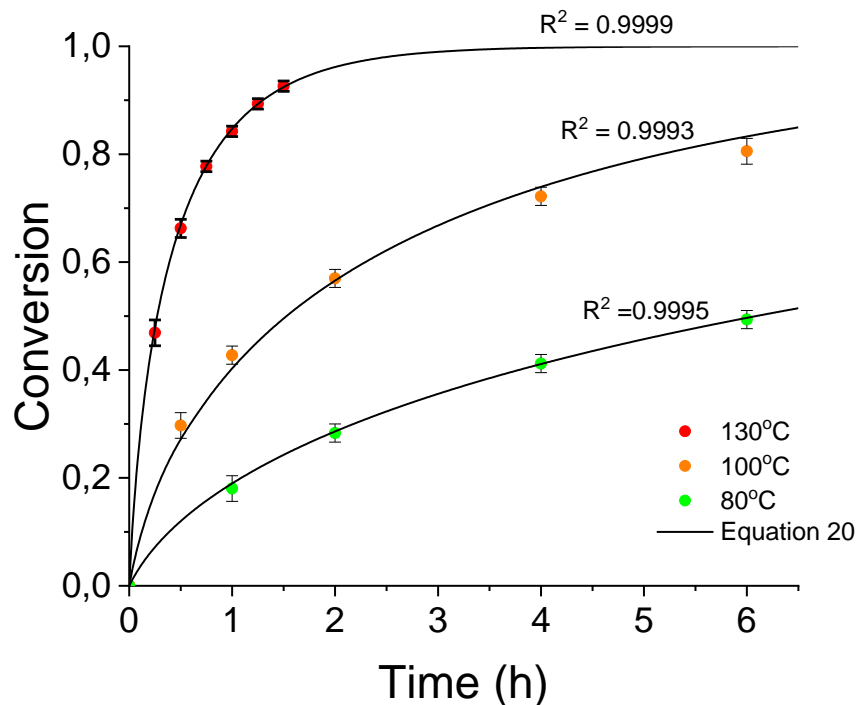
Πιστεύουμε ότι υπάρχει περιθώριο βελτίωσης της προσαρμογής των διαφορετικών εξισώσεων, και όλα τα προηγούμενα οδήγησαν στην σκέψη χρήσης ενός μοντέλου της μορφής MM στο οποίο ο παράγοντας K , κατά τη διάρκεια του πειράματος θα μπορεί να μεταβάλλεται και συγκεκριμένα στις χαμηλές μετατροπές να μπορεί να είναι μικρός και στη συνέχεια να αυξάνεται. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί πολλαπλασιάζοντας την παράμετρο K με την μετατροπή, οπότε δίνεται η δυνατότητα στον παράγοντα Kx να μπορεί να μεταβάλλεται με τον χρόνο (Εξίσωση 19.2). Λαμβάνοντας υπόψιν τις εξισώσεις 1, 7.2 και τις επιδράσεις καταλύτη και πίεσης CO₂, λαμβάνεται η τελική μορφή του μοντέλου που φαίνεται στην Εξίσωση 20.

$$rate = \frac{k_{obs}C_0(1-x)}{K \cdot x + C_0(1-x)} \quad (\text{Εξίσωση 19.2})$$

$$rate = \varepsilon \cdot k(T) \cdot [TBAB]^{0.18703} \cdot P_{CO_2}^{0.21393} \cdot \frac{C_0(1-x)}{K \cdot x + C_0(1-x)} \quad (\text{Εξίσωση 20})$$

Με $k(T) = A \cdot \exp(-E_a/R \cdot \frac{1}{T})$ και έστω $\varepsilon \approx 1$ λόγω διεξαγωγής των κινητικών πειραμάτων στη βέλτιστη συνθήκη στροφών (500 rpm).

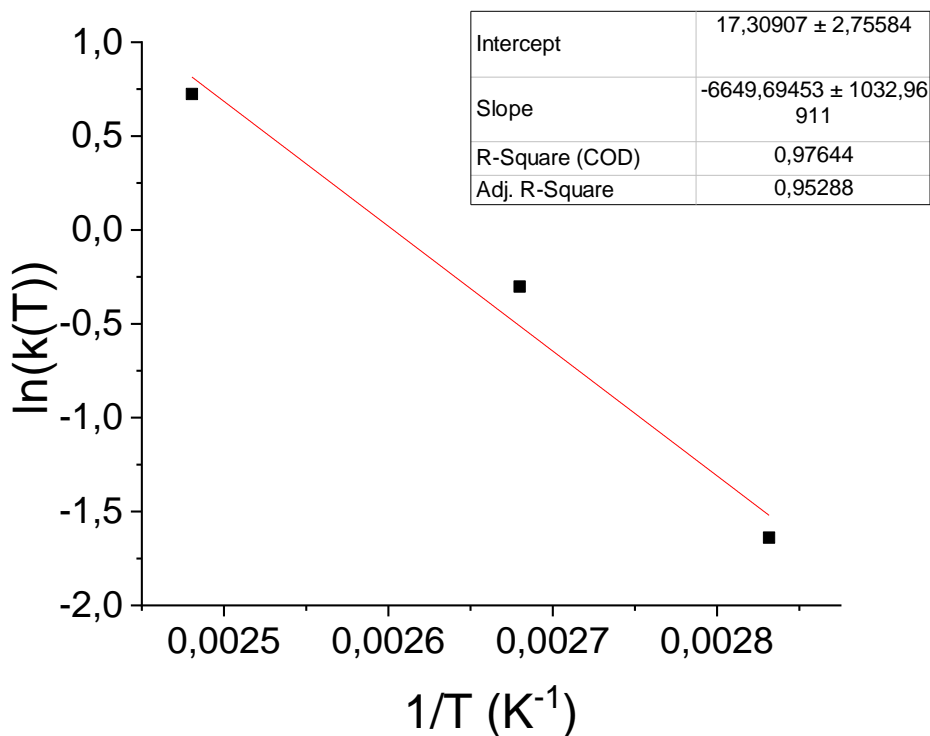
Η Εξίσωση 20 ελέγχεται με προσαρμογή της στα πειράματα θερμοκρασίας (Διάγραμμα 29), εύρεση της ενέργειας ενεργοποίησης με Διάγραμμα Arrhenius (Διάγραμμα 30). Στο παράρτημα Π3, έχει παρατεθεί το διάγραμμα 50 (d) το οποίο παρουσιάζει την προσαρμογή και σε διαφορετικές πιέσεις.



Διάγραμμα 29: Προσαρμογή τροποποιημένου κινητικού μοντέλου MM (Εξίσωση 20). Στο Διάγραμμα φαίνονται επίσης τα σφάλματα στα πειραματικά σημεία από επαναλήψεις των συγκεκριμένων πειραμάτων.

Πίνακας 13: Αποτελέσματα προσαρμογής τροποποιημένου κινητικού μοντέλου MM (Εξίσωση 20).

Temperature experiments	$k(T)$	K ($\frac{g_{oxirane\ ring}}{100\ g_{epoxy}}$)	$\ln(K)$	$1/T$ (K^{-1})
130°C	2.063	77.29	0.724	0.00248
100°C	0.739	192.82	-0.302	0.00268
80°C	0.194	211.73	-1.640	0.00283



Διάγραμμα 30: Arrhenius από την κλίση του οποίου υπολογίζεται η ενέργεια ενεργοποίησης.

Η προσαρμογή της Εξίσωσης 20 και στα 3 επίπεδα θερμοκρασίας θεωρείται άριστη σε σχέση με τις προσαρμογές των υπόλοιπων μοντέλων συνολικά λόγω των υψηλών R^2 . Επίσης το Διάγραμμα Arrhenius (Διάγραμμα 30) έχει πολύ υψηλό συντελεστή προσαρμογής, συγκρίσιμο με αντίστοιχους της βιβλιογραφίας. Συνεπώς, η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης είναι:

$$\frac{Ea}{R} = -slope = 6649.7 \text{ K} \xrightarrow{R=8.314 \text{ J/mol K}} Ea = 55.3 \text{ kJ/mol}$$

Και ο προεκθετικός όρος ισούται με:

$$A = \exp(intercept) = 3.29 \cdot 10^7$$

Σχολιασμός Κινητικού Μοντέλου

Η διαφορική Εξίσωση 20, σύμφωνα με το Διάγραμμα 29, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε όλο το εύρος θερμοκρασιών με πολύ ακριβή αποτελέσματα. Το κινητικό μοντέλο είναι σημαντικό διότι δείχνει την επίδραση των φυσικών παραμέτρων στον ρυθμό σχηματισμού του επιθυμητού προϊόντος. Οι φυσικές παράμετροι αφορούν θερμοκρασία, πίεση, συγκέντρωση αντιδρώντων και το ενεργειακό φράγμα που πρέπει να ξεπεράσουν τα αντιδρώντα για να δώσουν τη ζητούμενη ουσία. Η χρήση ενός έγκυρου κινητικού μοντέλου, μειώνει σημαντικά τον χρόνο των πειραμάτων ή δίνει την δυνατότητα να μην απαιτούνται πειράματα στις ενδιάμεσες συνθήκες. Ενδεικτικά, οι A. Rehman et al. υπολόγισαν την ενέργεια ενεργοποίησης ίση με 23.3 kJ/mol της αντίδρασης σύνθεσης SC από SO στο θερμοκρασιακό εύρος 90-120°C⁴². Η ενέργεια ενεργοποίησης της ίδιας αντίδρασης (SO → SC) έχει υπολογιστεί ίση με 73.2

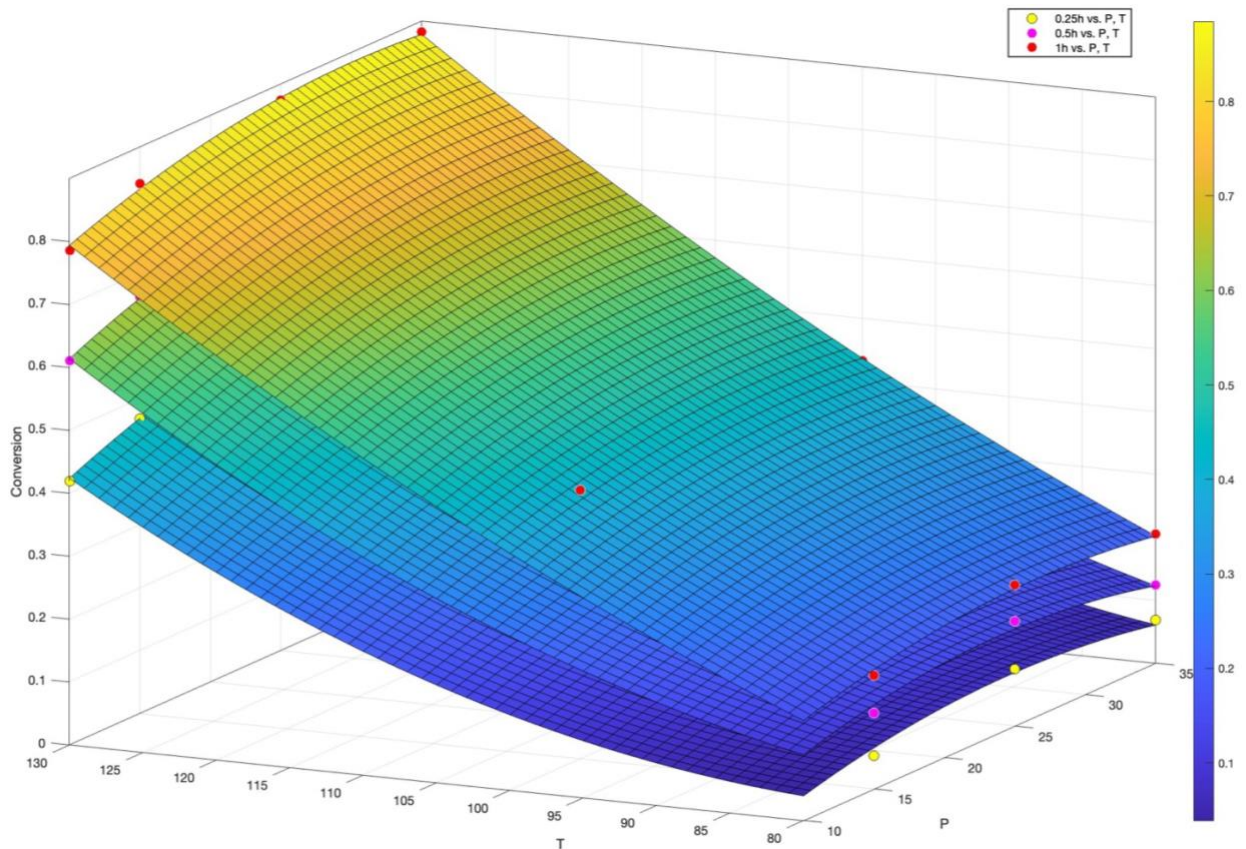
kJ/mol ⁴³ στο εύρος θερμοκρασιών 100-140°C λόγω χρήσης διαφορετικού καταλύτη στη συγκεκριμένη δημοσίευση. Η κινητική πρώτης τάξης μπορεί να χρησιμοποιηθεί με ικανοποιητική ικανότητα πρόβλεψης σε όλο το εξεταζόμενο εύρος θερμοκρασιών για πιο γρήγορους υπολογισμούς και αποφυγή χρήσης software επίλυσης διαφορικής Εξίσωσης (MATLAB, Mathcad κλπ).

3-D Επιφάνεια Πειραματικών Σημείων

Μια άλλη μέθοδο πρόβλεψης και εκτίμησης της προόδου της αντίδρασης αποτελεί η χρήση τρισδιάστατης επιφάνειας η οποία προκύπτει από προσαρμογή πολυωνύμου (2 μεταβλητών) στα πειραματικά σημεία. Συνοπτικά η διαδικασία περιλαμβάνει τη συλλογή των πειραμάτων των 500 rpm (βέλτιστες συνθήκες) και από αυτά την εξαγωγή για κάθε ζεύγος θερμοκρασίας και πίεσης τις αντίστοιχες μετατροπές τις χρονικές στιγμές 0.25h, 0.5h και 1h. Ο λόγος που δεν λαμβάνονται και σημεία περαιτέρω της 1h είναι η στερεοποίηση που προκαλείται σε μετατροπές άνω του 88%. Τα δεδομένα ταξινομούνται σε μορφή Πίνακα και εισάγονται σε περιβάλλον MATLAB. Η προσαρμογή γίνεται με τη βοήθεια του *Curve Fitter Toolbox* χρησιμοποιώντας πολυώνυμο δευτέρου βαθμού. Η χρήση πολυωνύμου μεγαλύτερου βαθμού αυξάνει την πολυπλοκότητα και προσδίδει αρκετούς όρους που πρακτικά δεν είναι σημαντικοί.

Πίνακας 14: Απαραίτητα δεδομένα για την κατασκευή του τρισδιάστατου Διαγράμματος 31

Run	Pressure (bar)	Temperature (°C)	Conversion at 0.25h	Conversion at 0.5h	Conversion at 1h
47	15	130	0.469	0.663	0.842
61	10	130	0.420	0.611	0.786
62	25	130	0.525	0.706	0.875
63	35	130	0.547	0.722	0.884
66	25	80	0.091	0.167	0.225
67	15	80	0.052	0.121	0.180
90	35	80	0.068	0.124	0.205
68	25	100	0.180	0.305	0.434
69	15	100	0.175	0.297	0.427
91	35	100	0.167	0.288	0.433



Διάγραμμα 31: Τρισδιάστατη αναπαράσταση πειράματος σε συγκεκριμένες χρονικές στιγμές: 0.25h, 0.5h, 1h. Συνθήκες 500 rpm, 0.95%wt TBAB. $Adj-R^2 \geq 0.99$.

Οι επιφάνειες του Διαγράμματος 31 αποτελούν πολυώνυμο δευτέρου βαθμού με όρους που μεταβάλλονται χρονικά. Εάν χρησιμοποιηθούν περισσότεροι χρόνοι (πχ 0.01h time intervals) οι επιφάνειες θα δημιουργήσουν έναν όγκο στον χώρο όπου θα παριστάνει μετατροπές για κάθε P, T, t. Οι συντελεστές του πολυωνύμου (Εξίσωση 21) που έχει προκύψει εξετάζονται ως προς την εξάρτησή τους από τον χρόνο. Τα αποτελέσματα προσαρμογής για τις 3 χρονικές στιγμές του Διαγράμματος 31 φαίνονται στον Πίνακα 15. Να σημειωθεί ότι δεν χρησιμοποιήθηκαν πειραματικά δεδομένα άνω της 1h λόγω στερεοποίησης.

$$Conversion = f(P, T) = p_{00} + p_{10}P + p_{01}T + p_{20}P^2 + p_{11}PT + p_{02}T^2 \quad (\text{Εξίσωση 21})$$

P σε bar και T σε °C

Πίνακας 15: Συντελεστές πολυωνύμου στις 3 χρονικές στιγμές

	0.25h	0.5h	1h
p_{00}	0.6653	0.3465	-0.2976
p_{10}	0.00476	0.00719	0.00917
p_{01}	-0.01865	-0.01275	-0.00034
p_{20}	-0.000221	-0.000260	-0.000225
p_{11}	0.000076	0.000066	0.000033
p_{02}	0.000122	0.000106	0.000061
$Adj-R^2$	0.9934	0.9964	0.9977

Στο παραπάνω εύρος χρόνων η εξάρτηση των συντελεστών από τον χρόνο, ύστερα από προσαρμογή με το Curve Fitter Toolbox περιγράφεται από τις σχέσεις 22.1-22.6. Το μέγιστο σφάλμα (απόκλιση από την επιφάνεια) που παρατηρείται είναι 0.02 (Διάγραμμα 32), δηλαδή 2% στην προβλεπόμενη μετατροπή και αυτό σε πειραματικό σημείο των 100°C. Το σφάλμα αυτό είναι αποδεκτό και βρίσκεται στο όριο του πειραματικού σφάλματος μεταξύ επαναλήψιμων πειραμάτων.

$$p_{00} = -1.284 \cdot t + 0.9873 \quad (\text{Εξίσωση 22.1})$$

$$p_{10} = -0.007709 \cdot t^2 + 0.01551 \cdot t + 0.00136 \quad (\text{Εξίσωση 22.2})$$

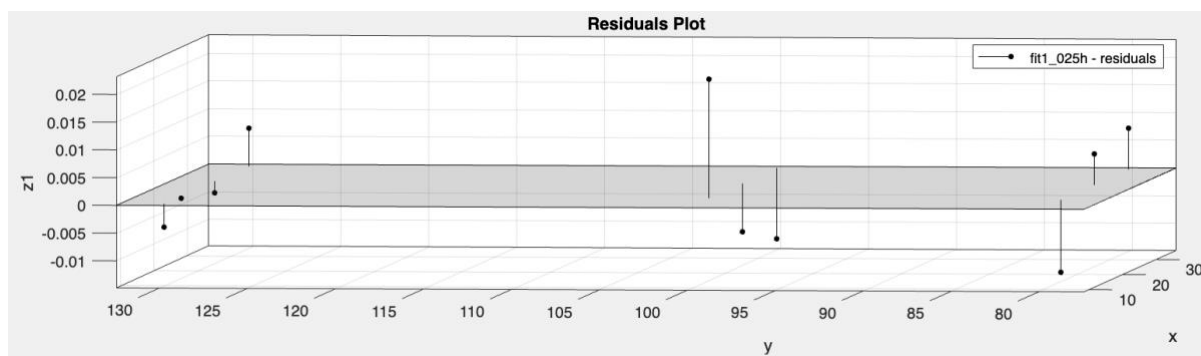
$$p_{01} = 0.02447 \cdot t - 0.02485 \quad (\text{Εξίσωση 22.3})$$

$$p_{20} = (3.056 \cdot t^2 - 3.868 \cdot t - 1.434) \cdot 10^{-4} \quad (\text{Εξίσωση 22.4})$$

$$p_{02} = (-3.715 \cdot t^2 - 3.534 \cdot t + 13.31) \cdot 10^{-5} \quad (\text{Εξίσωση 22.5})$$

$$p_{11} = (-3.357 \cdot t^2 - 1.438 \cdot t + 8.143) \cdot 10^{-5} \quad (\text{Εξίσωση 22.6})$$

t σε h



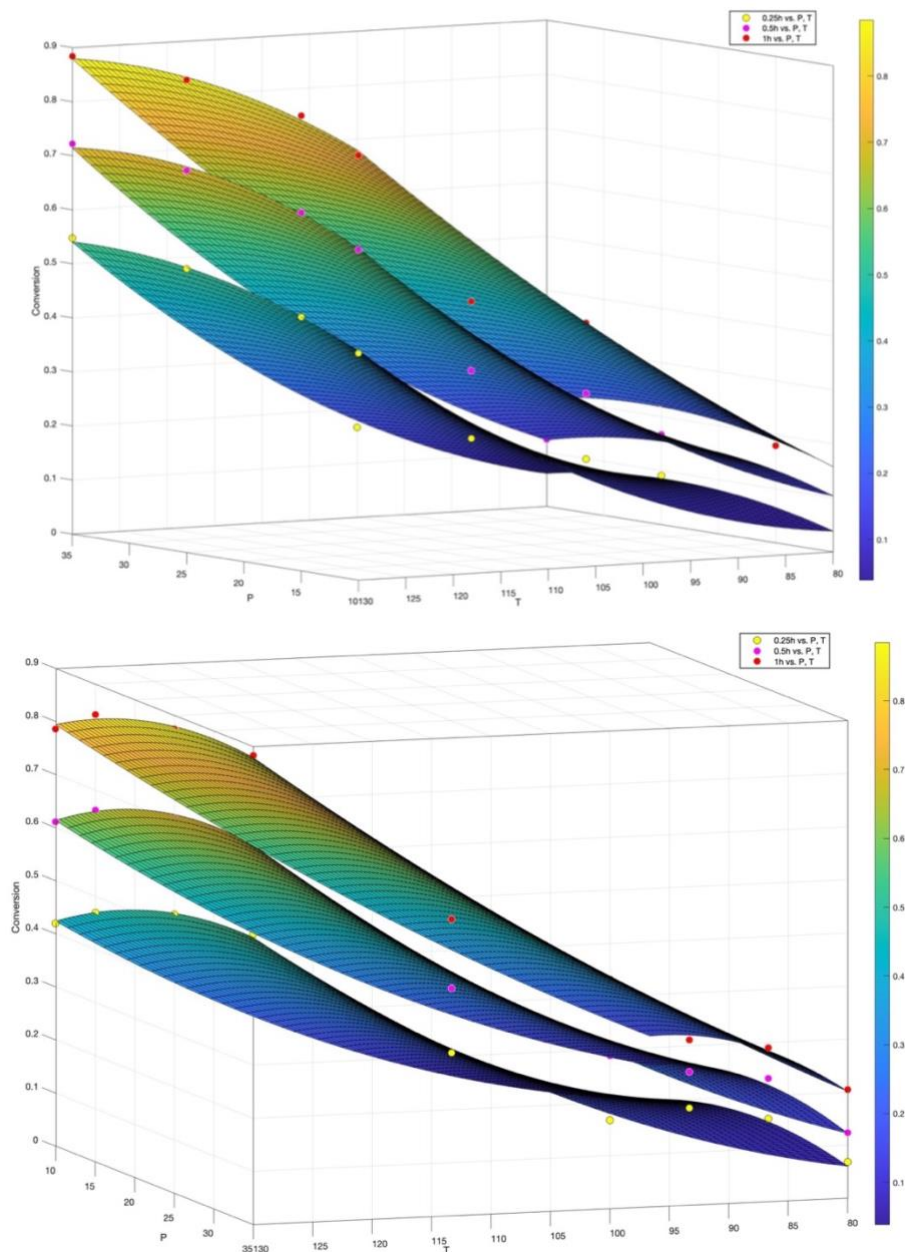
Διάγραμμα 32: Διάγραμμα σφαλμάτων, για την προσαρμογή στις 0.25h. Άξονας x: P, y: T, z: Conversion

Σχολιασμός 3-D Επιφάνειας

Η ικανότητα πρόβλεψης της επιφάνειας είναι άριστη όπως φαίνεται στον Πίνακα 15 μέσω των τιμών adjusted-R² κάτι που είναι σχεδόν αναμενόμενο διότι γίνεται μια προσαρμογή περίπλοκου πολυωνύμου στα πειραματικά δεδομένα. Αυξάνοντας την περιπλοκότητα, ο συντελεστής R² θα αυξηθεί, αλλά αυξάνεται το υπολογιστικό βάρος χωρίς κάποια πρακτική σημασία. Όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 32, η μέγιστη απόκλιση βρίσκεται στους 100°C κατά 0.02 στις μετατροπές, σφάλμα στο όριο του πειραματικού σφάλματος. Συνεπώς, στο εποξείδιο BADGE, η επιφάνεια μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε όλο το εύρος θερμοκρασιών (80-130°C) και πιέσεων (10-35 bar). Η χρήση της επιφάνειας (δηλ. πολυωνύμου) δεν προβάλλει την φυσική εξάρτηση από τις παραμέτρους (θερμοκρασία, πίεση, συγκεντρώσεις) αλλά είναι ένας πιο εύκολος μαθηματικός τρόπος παρουσίασης και παρατήρησης της συμπεριφοράς της αντίδρασης σε όλο το εύρος θερμοκρασιών και πίεσης (operating window), σε αντίθεση με την κινητική όπου είναι μια καμπύλη. Τα αποτελέσματα αυτής της εργασίας (Πίνακας 15 και

Εξισώσεις 22.1-22.6) δίνουν τη δυνατότητα αποφυγής χρήσης κώδικα και υπολογιστικού πακέτου για κατασκευή της επιφάνειας και πρόβλεψη της συμπεριφοράς του συστήματος.

Από τα 10-25 bar το Διάγραμμα 31 δείχνει αυξητική τάση στην μετατροπή, ενώ από εκεί και πέρα σημειώνεται πλατό οπότε η πίεση δεν χρειάζεται να αυξάνεται πέρα από τα 25 bar. Η επίδραση της θερμοκρασίας είναι πολύ έντονη σε όλο το εύρος για αυτό η επιφάνεια θυμίζει ράμπα εάν ο αναγνώστης την δει στην πλευρά Conversion – T. Η χρήση όμως θερμοκρασιών άνω των 130°C είναι απαγορευτική λόγω αποσύνθεσης του καταλύτη, ενώ η χαμηλή θερμοκρασία των 80°C οδηγεί την αντίδραση στο να προοδεύει πολύ αργά. Η επίδραση της πίεσης ακολουθεί παρόμοια τάση σε όλες τις θερμοκρασίες.



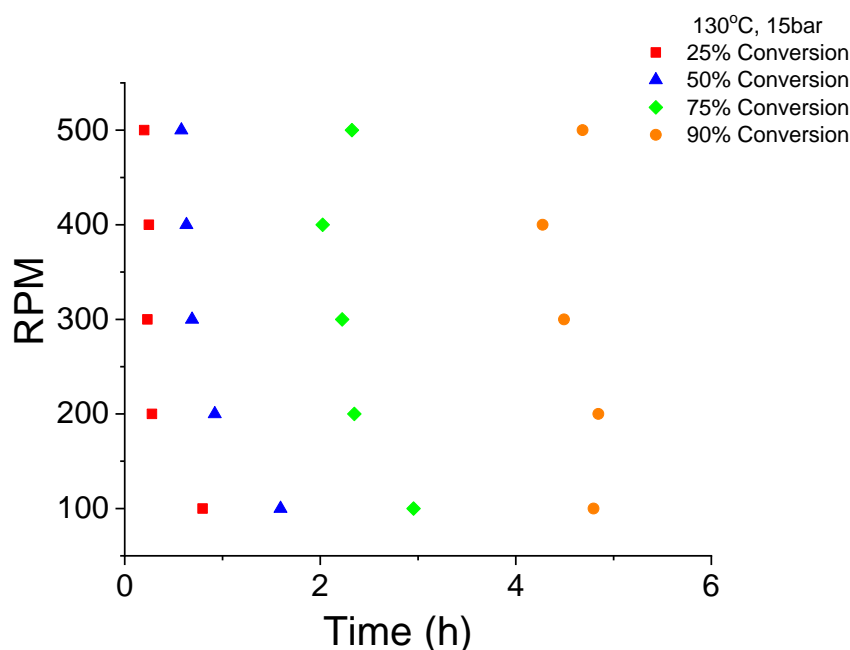
(Τρισδιάστατο Διάγραμμα 31 από διαφορετικές οπτικές γωνίες)

Εποξειδίο PEGDGE

Το δεύτερο σε σειρά εποξειδίο (Poly(ethylene glycol) diglycidyl ether 500, είναι ευκολότερο ως προς τον χειρισμό του, δεν στερεοποιείται σε υψηλές μετατροπές, έχει πολύ μικρότερο ιξώδες, από το BADGE, ίσο με 0.11 Pa·s ενώ είναι διαλυτό στο νερό.

Επίδραση Ταχύτητας Ανάδευσης

Η μελέτη επίδρασης της ταχύτητας ανάδευσης πραγματοποιείται στους 130°C στα 15 bar και σε ποσοστό TBAB 0.95% wt. Σε αντίθεση με το BADGE, το PEGDGE λόγω του χαμηλού ιξώδους αναμένεται να μην έχει έντονη επίδραση από τον αριθμό στροφών. Επίσης να σημειωθεί ότι ακριβώς επειδή είναι λεπτόρευστο, μπορεί να μην επιτυγχάνεται σωστή ανάδευση στο δοχείο σε πολύ υψηλές στροφές. Παρομοίως και εδώ, παρουσιάζονται οι πειραματικοί χρόνοι συγκεκριμένων μετατροπών (25%, 50%, 75%, 90%) που προέκυψαν από τα πειράματα των 100, 200, 300, 400 και 500 rpm (Runs 50-53).

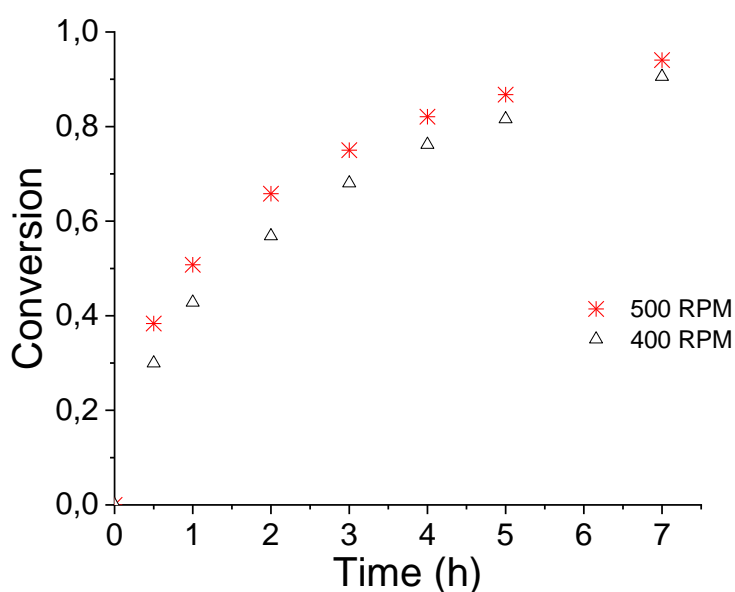


Διάγραμμα 33: Επίδραση στροφών στο εποξειδίο PEGDGE. Πειραματικές συνθήκες 130°C, 15 bar, 0.95%wt TBAB, 32g PEGDGE

Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 33 η μείωση του χρόνου στο διάστημα 300-500 rpm δεν είναι πολύ μεγάλη σε σχέση με αυτή στο διάστημα 100-200 rpm. Η συμπεριφορά αυτή είναι αναμενόμενη σε σχέση με το BADGE λόγω του ιξώδους του PEGDGE (100 φορές μικρότερο). Στα 500 rpm ακόμα παρατηρείται αύξηση του χρόνου αντί για μείωση. Αυτό ενδεχομένως οφείλεται στην ανάδευση όπου το υγρό εκτοξεύεται στο τοίχωμα του δοχείου και δεν αναδεύεται. Αυτή η υπόθεση αποκτά μεγαλύτερη βάση με την παρατήρηση των τοιχωμάτων του δοχείου όπου κατά τη δειγματοληψία στο συγκεκριμένο πείραμα 500 rpm φαίνεται να εκτοξεύεται υγρό προς αυτά.

Σε κάποια πειράματα στις υψηλές στροφές είδαμε ακόμη και ελαφριά πτώση της μετατροπής και αυτό ενδεχομένως να οφείλεται στο υγρό το οποίο είναι λεπτόρρευστο και η προπέλα το εκτινάσσει στα τοιχώματα αντί να το αναδεύει. Να σημειωθεί ότι στις δειγματοληψίες των πειραμάτων με το PEGDGE σχεδόν πάντα τα τοιχώματα του αντιδραστήρα είχαν σταγόνες υγρού έως την κεφαλή σε αντίθεση με το BADGE όπου δεν συνέβαινε αυτό.

Παρακάτω συγκρίνονται 2 πειράματα στα οποία χρησιμοποιήθηκε μεγαλύτερη ποσότητα εποξειδίου (~52g) και συνθήκες ανάδευσης 400 & 500 rpm (Run 59, 72) για να εξεταστεί η επίδραση της ποσότητας στην ανάδευση και να ελεγχθεί εάν χρησιμοποιώντας μεγαλύτερη ποσότητα επιτυγχάνεται καλύτερη ανάδευση.

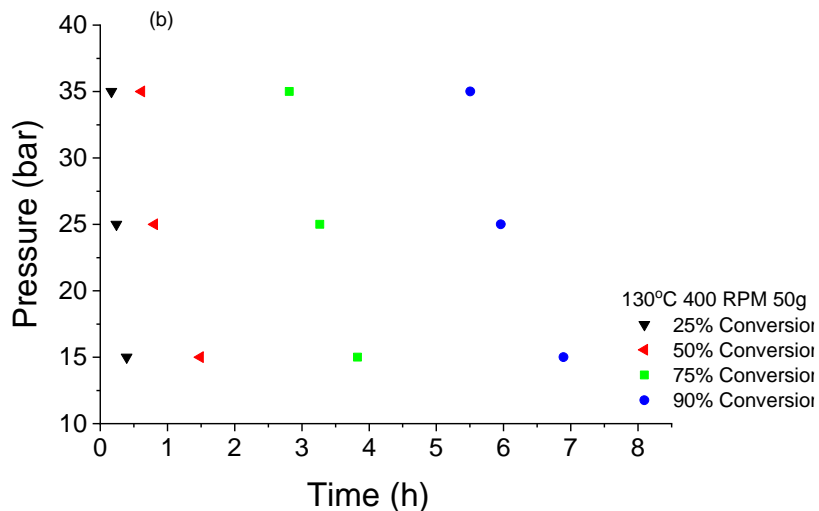
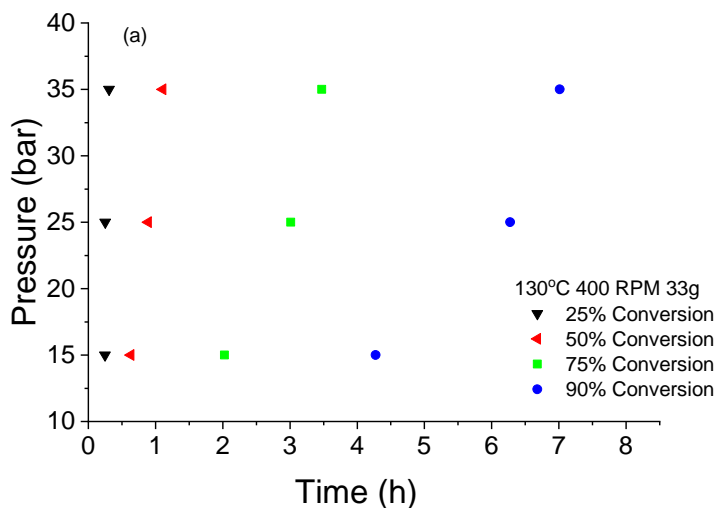


Διάγραμμα 34: Πειράματα στροφών 400 και 500 rpm με 52g PEGDGE στους 130°C, 0.95%wt TBAB

Η προηγούμενη υπόθεση επαληθεύεται και φαίνεται η ανάδευση να επηρεάζεται όταν υπάρχει μεγαλύτερη ποσότητα λεπτόρρευστου εποξειδίου.

Επίδραση Πίεσης

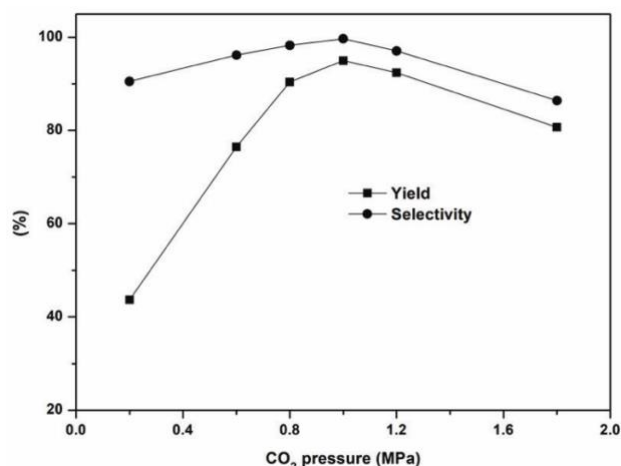
Τα πειράματα πίεσης πραγματοποιούνται στις 400 rpm και στους 130°C, στις συνθήκες δηλαδή με τις μεγαλύτερες παρατηρούμενες μετατροπές. Εξετάζονται 2 ποσότητες εποξειδίου (33g και 50g). Επίσης πειράματα πίεσης πραγματοποιήθηκαν και στις 200 rpm με 34g εποξειδίου. Τα αποτελέσματα συγκεντρώνονται στο Διάγραμμα 35.



Διάγραμμα 35: Πειράματα πίεσης (α) με χρήση 33g PEGDGE (b) με χρήση 50g PEGDGE. Υπό 130°C, 0.95%wt TBAB

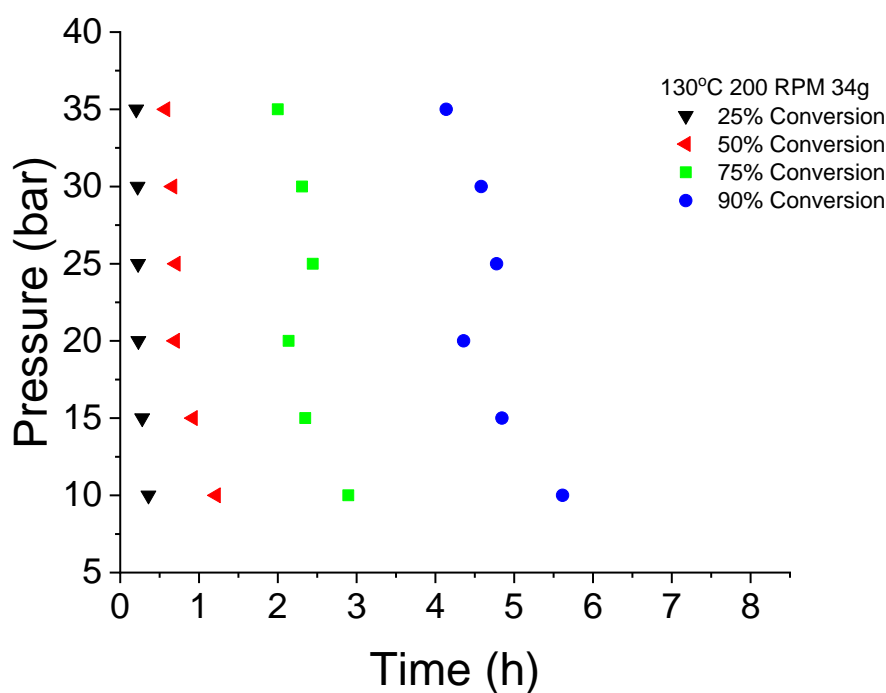
Στο Διάγραμμα 35 φαίνονται οι δύο αντίθετες τάσεις που ακολουθούνται από το σύστημα όταν χρησιμοποιούνται 33g και 50g PEGDGE. Χρησιμοποιώντας την μεγάλη ποσότητα (50g) επιτυγχάνεται καλύτερη ανάδευση, μεταβάλλεται η αρχική μοριακή αναλογία $mol_{PEGDGE} : mol_{CO_2}$ και δεν παρατηρείται η πτώση της μετατροπής (ή η αύξηση απαιτούμενου χρόνου για συγκεκριμένη μετατροπή). Αυτή η συμπεριφορά ίσως να οφείλεται στις κακές συνθήκες ανάδευσης που επικρατούν μέσα στο δοχείο με την μικρή ποσότητα εποξειδίου και την μεγάλη πίεση (>25 bar).

Η πτώση της μετατροπής με αύξηση της πίεσης έχει αναφερθεί και στη βιβλιογραφία. Οι Z. Zhang et al.¹⁰ αναφέρουν, ύστερα από παρατήρηση του συστήματος εποξειδίου – CO₂ σε ειδικό κελί, πως υπάρχουν δύο φάσεις, μια πλούσια σε αέριο και μια σε εποξείδιο. Η αύξηση της πίεσης λοιπόν, οδηγεί σε αύξηση του CO₂ στη φάση του εποξειδίου κάτι που επιταχύνει την αντίδραση. Βέβαια από ένα σημείο και ύστερα, η αύξηση του CO₂ στην φάση του εποξειδίου οδηγεί στην «αραίωσή» του, κάτι που έχει αντίστροφη επίδραση στον ρυθμό οπότε έτσι υπάρχει ένα μέγιστο στην πίεση (Διάγραμμα 1). Οι Rui Li et al.⁴⁶ αναφέρουν πως υψηλές πιέσεις δυσχεραίνουν την αλληλεπίδραση του CO₂, του εποξειδίου και του καταλύτη οπότε το σύστημα οδηγείται σε μειωμένες αποδόσεις. Οι ερευνητές χρησιμοποίησαν PO ως υπόστρωμα και παραθέτουν το Διάγραμμα 36. Συνεπώς, η πτώση της μετατροπής όπως παρατηρείται και στην παρούσα μελέτη έχει αναφερθεί και από άλλους ερευνητές με βάση τους παραπάνω πιθανούς λόγους.



Διάγραμμα 36: Επίδραση πίεσης στην αντίδραση κυκλοπροσθήκης. Πειραματικές συνθήκες 110°C 3.5h

46

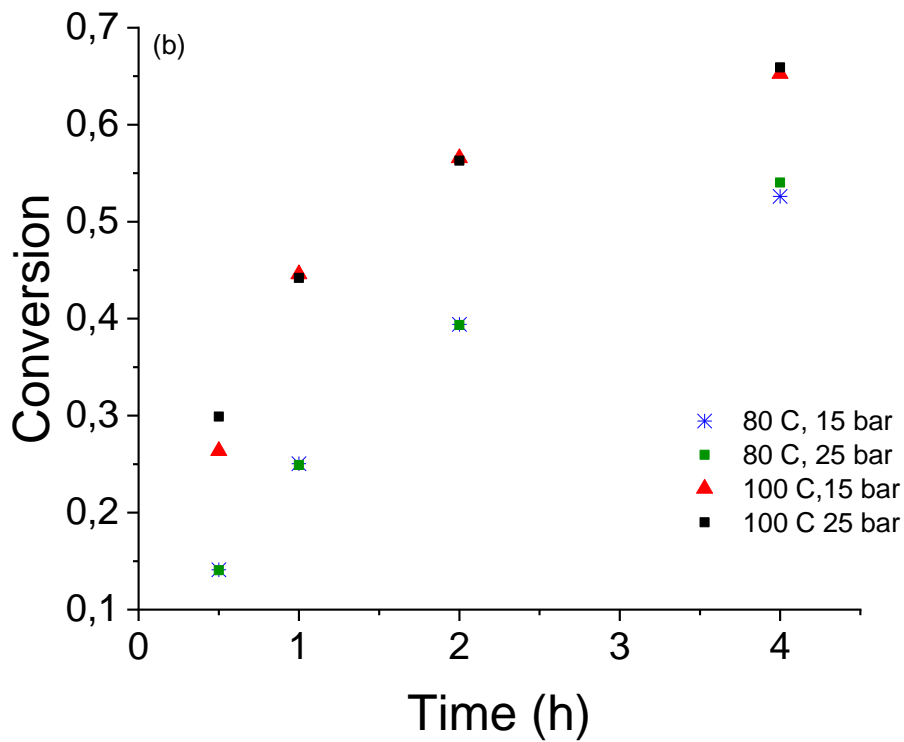
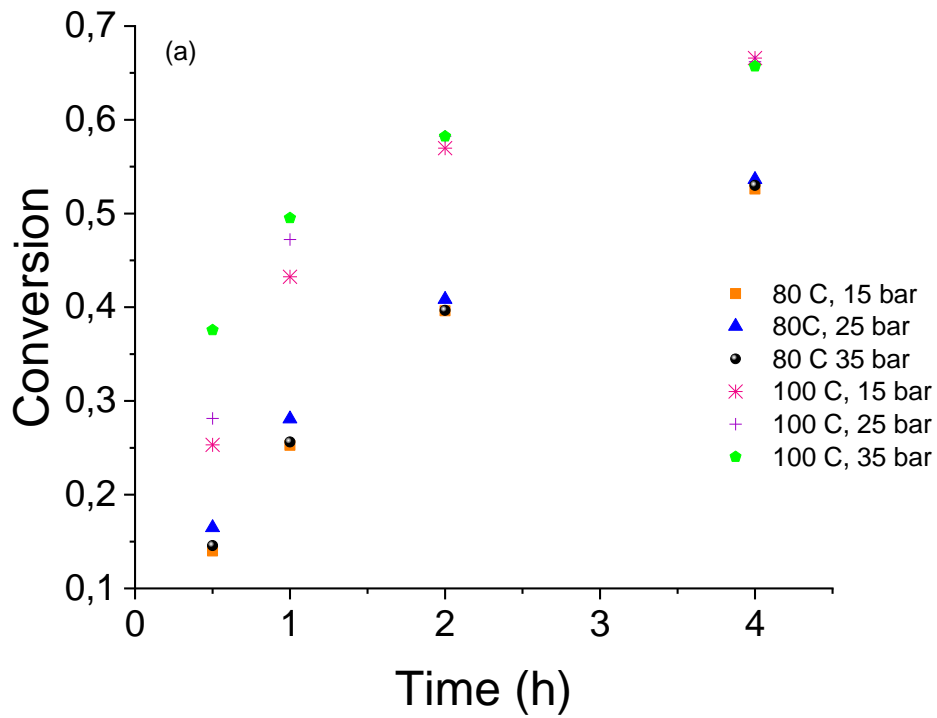


Διάγραμμα 37: Πειράματα πίεσης στις 200 rpm, 130°C, 34g PEGDGE, 0.95%wt TBAB

Τα πειράματα πίεσης στα 200 rpm ακολουθούν την αναμενόμενη τάση με πλατό πάνω από τα 20 bar. Τα σημεία υψηλών μετατροπών (75%, 90%) στις πιέσεις 25 και 30 bar δεν ακολουθούν ακριβώς την τάση των υπόλοιπων σημείων. Αυτό ενδεχομένως οφείλεται σε πειραματικά σφάλματα ή σε σφάλμα της μη γραμμικής παρεμβολής ανάμεσα στα πειραματικά σημεία.

Πραγματοποιήθηκαν επίσης πειράματα πίεσης στις θερμοκρασίες 100°C και 80°C και σε δύο διαφορετικές συνθήκες ανάδευσης (200 & 400 rpm). Τα αποτελέσματα έδειξαν πως με αύξηση της πίεσης, η μετατροπή επηρεαζόταν μόνο στην αρχή της αντίδρασης (τάση στις δειγματοληψίες των 0.5h) ενώ στη συνέχεια όλα τα πειράματα κατέληγαν στην ίδια μετατροπή

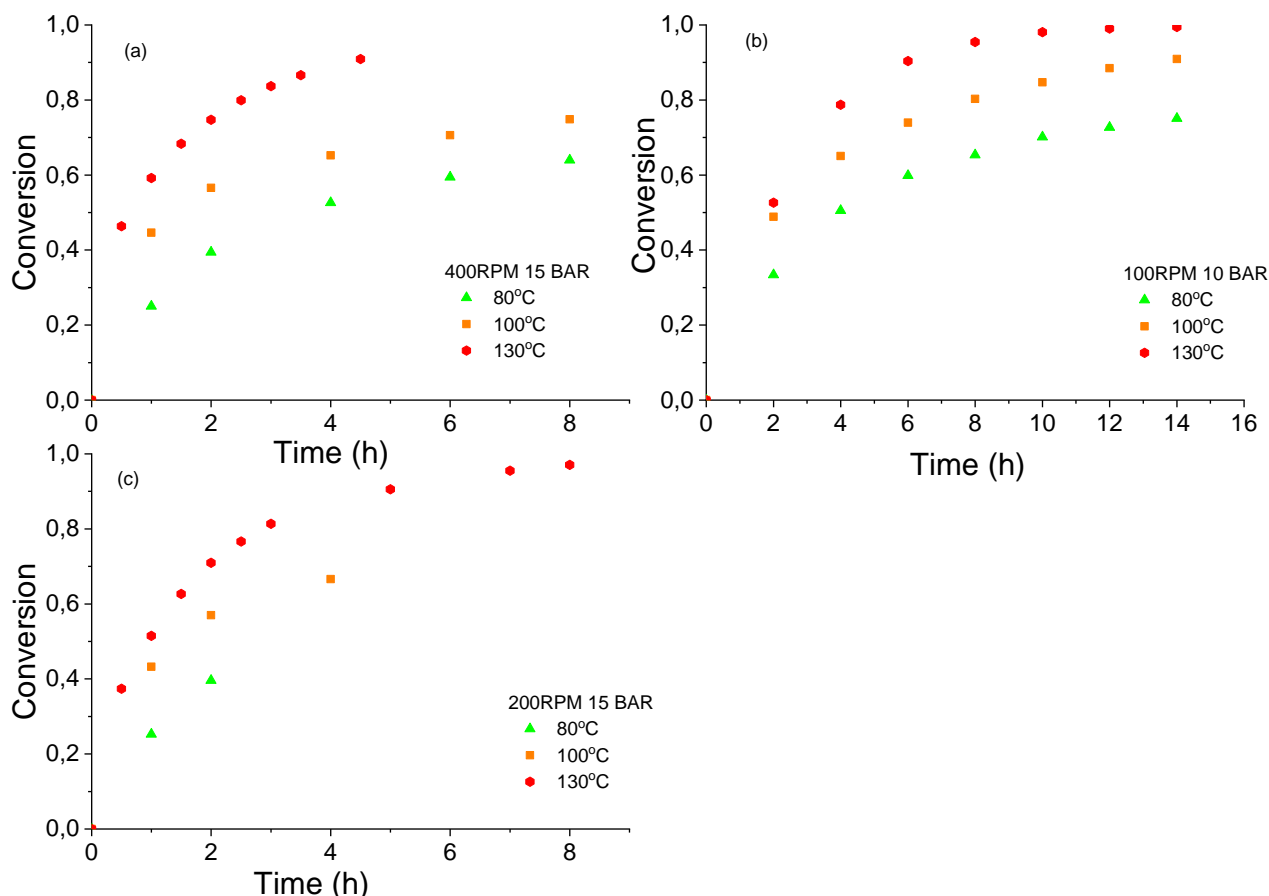
(εντός των αποδεκτών σφαλμάτων), όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 38. Αυτό δηλώνει πως η θερμοκρασία έχει πιο ισχυρή επίδραση στην αντίδραση, με άλλα λόγια αν δεν επέλθει η θερμοκρασιακή ενεργοποίηση της αντίδρασης, δεν παρατηρείται τάση ως προς την πίεση.



Διάγραμμα 38: Επίδραση πίεσης στις χαμηλές θερμοκρασίες των 80°C και 100°C. a) 200 rpm b) 400 rpm.

Επίδραση Θερμοκρασίας

Η επίδραση της θερμοκρασίας μελετάται στα ίδια επίπεδα με το προηγούμενο εποξειδίο, δηλαδή 80°C, 100°C και 130°C με 3 σετ πειραμάτων στις 100 (Runs 7-9), 200 rpm (Run 85, 86, 50) και 400 rpm (Run 81, 82, 52).

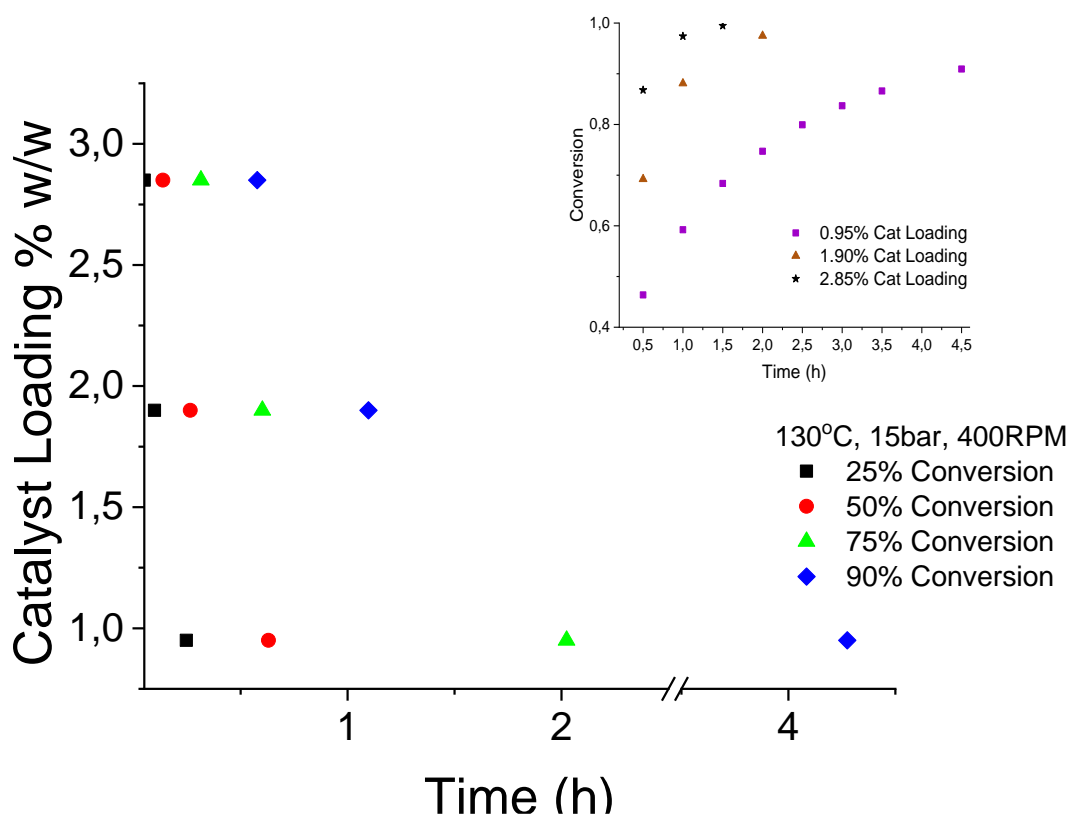


Διάγραμμα 39: Διαγράμματα χρόνου για τα πειράματα θερμοκρασίας (a) στις 400 rpm, 15 bar (b) στις 100 rpm 10 bar, (c) στις 200 rpm 15 bar. 0.95%wt TBAB.

Σε υψηλές στροφές (Διάγραμμα 39(a)) η υψηλή θερμοκρασία ωθεί την αντίδραση να ολοκληρωθεί σε χρόνο σημαντικά μικρότερο (σίγουρα πάνω από 50% ελάττωση ωρών) από τα πειράματα των 100°C και 80°C. Στην χαμηλή πίεση (Διάγραμμα 39(b)) τα πειράματα των 130°C και 100°C είναι αρκετά κοντά μεταξύ τους και εδώ ίσως επηρεάζει η αναλογία εποξειδίου/CO₂. Τα πειράματα των 200 rpm (Διάγραμμα 39(c)) ακολουθούν την ίδια τάση με εκείνα των 400 rpm.

Επίδραση Καταλύτη

Ελέγχονται 3 διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη: 0.95%, 1.90% και 2.85% TBAB επί του βάρους του εποξειδίου (Run 52, 79, 80). Τα αποτελέσματα συγκεντρώνονται στο Διάγραμμα 40.



Διάγραμμα 40: Συγκέντρωση καταλύτη - χρόνος. Πειραματικές συνθήκες 130°C, 15 bar, 400 rpm, 34 g PEGDGE.

Και σε αυτό το εποξείδιο, η επίδραση του καταλύτη φαίνεται στις υψηλές μετατροπές κυρίως, όπου μειώνει τον χρόνο περίπου κατά 75% ο διπλασιασμός του καταλύτη. Χρήση καταλύτη πάνω από το τριπλάσιο, φαίνεται να έχει πολύ μικρή επίδραση στους χρόνους. Ο χρόνος που απαιτείται για τις μικρές μετατροπές (25% και 50%) δεν φαίνεται να επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την αύξηση συγκέντρωσης του καταλύτη.

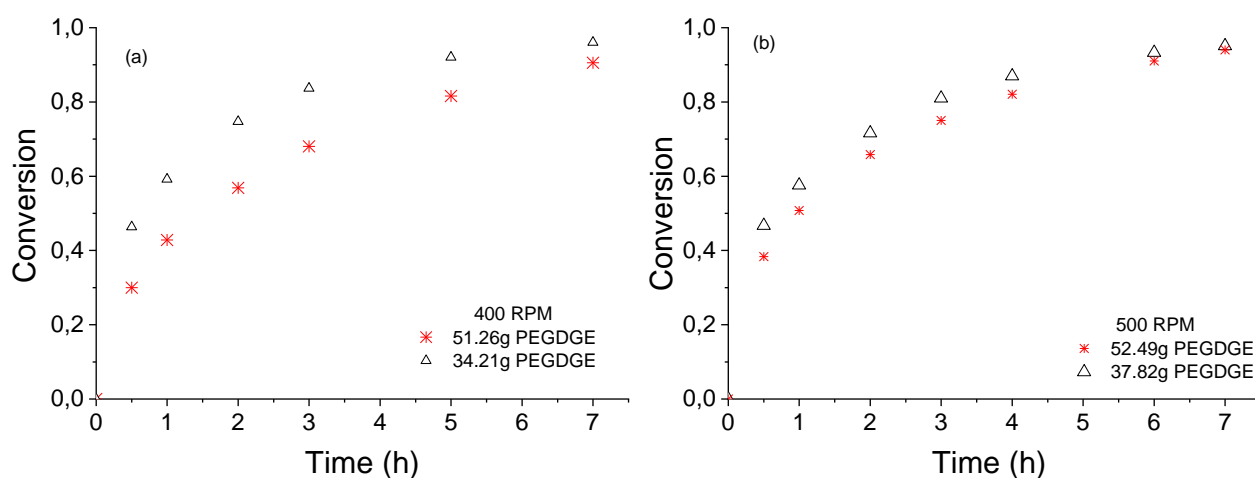
Επίδραση Αρχικής Αναλογίας Εποξειδίου – CO₂

Η αναλογία εποξειδίου – CO₂ μεταβάλλεται με χρήση παραπάνω ποσότητας PEGDGE (52g) και για τους υπολογισμούς της **αρχικής αναλογίας** mole ακολουθείται η ίδια διαδικασία με το προηγούμενο εποξείδιο και χρησιμοποιούνται οι σχέσεις 14-17 για το PEGDGE. Ο έλεγχος έγινε σε δύο σετ πειραμάτων, στα 400 rpm (Run 52, 72) και στα 500 rpm (Run 53, 59). Η πυκνότητα του PEGDGE είναι 1.15 g/mL και το μοριακό βάρος 500 g/mol Τα αποτελέσματα των υπολογισμών φαίνονται στον Πίνακα 16.

Πίνακας 16: Αποτελέσματα υπολογισμών καταστατικής εξίσωσης PR και μολαρική αναλογία.

	Run 52	Run 72	Run 53	Run 59
rpm	400	400	500	500
P	15 Bar		15 Bar	15 Bar
T	130°C		130°C	130°C
$V_m (PR)$	0.00217 m ³ /mol		0.00217 m ³ /mol	0.00217 m ³ /mol
M_{PEGDGE}	34.21 g	51.26 g	37.82 g	52.49 g
n_{PEGDGE}	0.068 mol	0.103 mol	0.076 mol	0.105 mol
V_{free}	270.25 mL	255.43 mL	267.11 mL	254.36 mL
n_{CO_2}	0.125 mol	0.118 mol	0.123	0.117
$n_{PEGDGE} : n_{CO_2}$	1:1.82	1:1.15	1:1.63	1:1.12

Στο Διάγραμμα 41 α) παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα όπου φαίνεται ξεκάθαρα πως η αλλαγή της μολαρικής αναλογίας έχει επίδραση στη μετατροπή και συνεπώς στον χρόνο της αντίδρασης σε αντίθεση με το BADGE όπου η μεταβολή της μολαρικής αναλογίας στα συγκεκριμένα όρια δεν φαίνεται να έχει επίδραση (1:1.28 → 1:0.781). Όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 34 το πείραμα των 500 rpm με την μεγάλη ποσότητα εποξειδίου δίνει μεγαλύτερη μετατροπή στον ίδιο χρόνο σε σχέση με το αντίστοιχο των 400 rpm.



Διάγραμμα 41: Πειράματα μεταβολής αναλογίας εποξειδίου – CO₂ (α) στις 400 rpm, (β) στις 500 rpm. Πειραματικές συνθήκες 130°C, 15 bar, 0.95%wt TBAB.

Επεξεργασία Μετρήσεων

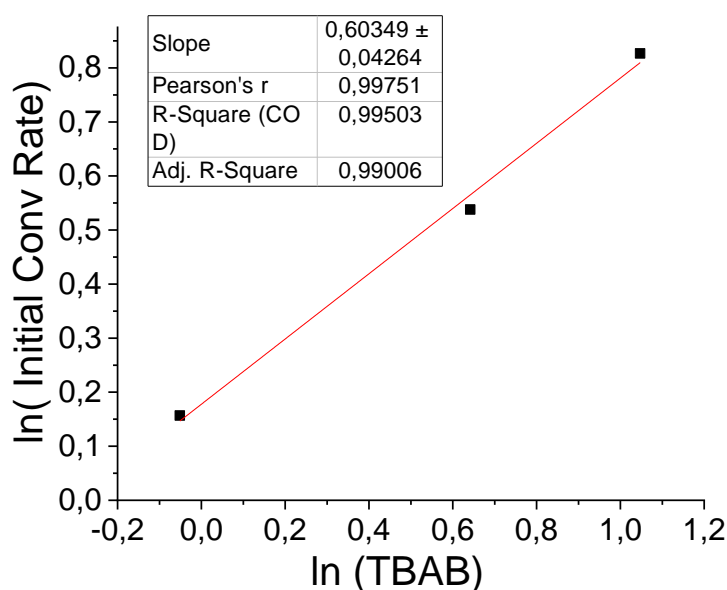
Εξάρτηση του ρυθμού από τη συγκέντρωση καταλύτη

Μέσα από τα πειράματα επίδρασης καταλύτη (Run 52, 79, 80), μπορεί να βρεθεί η τιμή της παραμέτρου c της κινητικής από το Διάγραμμα διπλού λογαρίθμου αρχικού ρυθμού σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση καταλύτη. Χρησιμοποιείται η Εξίσωση 18 όπως και

προηγούμενως. Στον Πίνακα 17 παρουσιάζονται τα πειράματα και τα δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν για το Διάγραμμα 42. Τα πορτοκαλί κελιά του Πίνακα 17 δηλώνουν τιμές που έχουν προκύψει από μη γραμμική παρεμβολή καθώς δεν πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία εκείνες τις χρονικές στιγμές.

Πίνακας 17: Πειράματα επίδρασης συγκέντρωσης καταλύτη και αποτελέσματα υπολογισμών αρχικού ρυθμού.

Run 52 (0.95%wt TBAB)		Run 79 (1.90%wt TBAB)		Run 80 (2.85%wt TBAB)	
<i>Time (h)</i>	<i>Conversion</i>	<i>Time (h)</i>	<i>Conversion</i>	<i>Time (h)</i>	<i>Conversion</i>
0	0	0	0	0	0
0.25	0.292	0.25	0.428	0.25	0.572
0.5	0.464	0.5	0.692	0.5	0.868
1	0.592	1	0.881	1	0.974
1.5	0.684	2	0.975	1.5	0.995
2	0.747				
2.5	0.799				
3	0.837				
3.5	0.866				
4.5	0.909				
<i>Cat Loading</i>	<i>Initial Conv Rate (h⁻¹)</i>	<i>ln(Cat Loading)</i>	<i>ln(Initial Conv Rate)</i>		
0.95	1.170	-0.051	0.157		
1.9	1.713	0.642	0.538		
2.85	2.286	1.047	0.827		



Διάγραμμα 42: Διπλού λογαρίθμους Αρχικού Ρυθμού – Συγκέντρωσης καταλύτη. Πειραματικές συνθήκες 130 οC, 400 rpm, 15 bar.

Από την κλίση του Διαγράμματος 42, slope = c = 0.603, δηλαδή, 0.6^{ης} τάξης εξάρτηση του ρυθμού από τη συγκέντρωση καταλύτη (% wt).

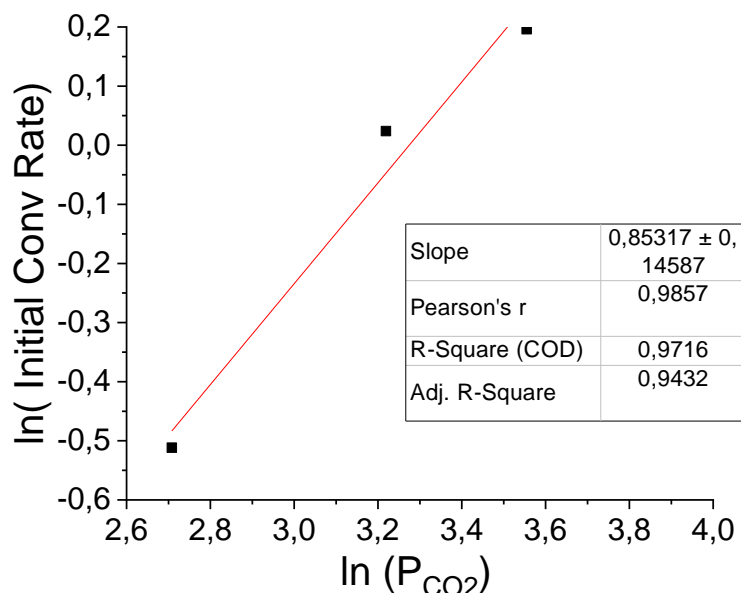
Εξάρτηση ρυθμού από την πίεση CO₂

Αντίστοιχα, συλλέγονται τα πειράματα πίεσης (Run 72, 77, 78) και υπολογίζονται οι αρχικοί ρυθμοί τους μέσω της Εξίσωσης 18. Να σημειωθεί ότι η θεώρηση της εξάρτησης του ρυθμού από την πίεση υπό μορφή νόμου δύναμης (Power Law) ($g(CO_2) = P_{CO_2}^c$) και οι υπολογισμοί που γίνονται ισχύουν για το εύρος πιέσεων 10-35 bar και σε αναλογία mole όχι μακριά από την nPEGDGE:ncO₂ = 1:1.12 (και όχι για την συμπεριφορά στα 400 rpm που παρατηρήθηκε στο Διάγραμμα πίεσης 35 (α) με αναλογίες mole 1:1.63-1.82).

Πίνακας 18: Πειράματα πίεσης και αποτελέσματα υπολογισμών αρχικού ρυθμού. Τα πορτοκαλί κελιά δηλώνουν τιμές που έχουν προκύψει από μη γραμμική παρεμβολή καθώς δεν πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία εκείνες τις χρονικές στιγμές.

Run 72 (15 bar)		Run 77 (25 bar)		Run 78 (35 bar)	
Time (h)	Conversion	Time (h)	Conversion	Time (h)	Conversion
0	0	0	0	0	0
0.5	0.300	0.25	0.256	0.25	0.304
1	0.428	0.5	0.431	0.5	0.478
3	0.680	1	0.538	1	0.569
5	0.816	2	0.665	2	0.684
7	0.906	4	0.810	4	0.828
				6	0.913

Pressure (bar)	ln(P _{CO2})	Initial Conv Rate	ln(Initial Conv Rate)
15	2.708	0.599	-0.5117
25	3.219	1.024	0.0239
35	3.555	1.217	0.1962



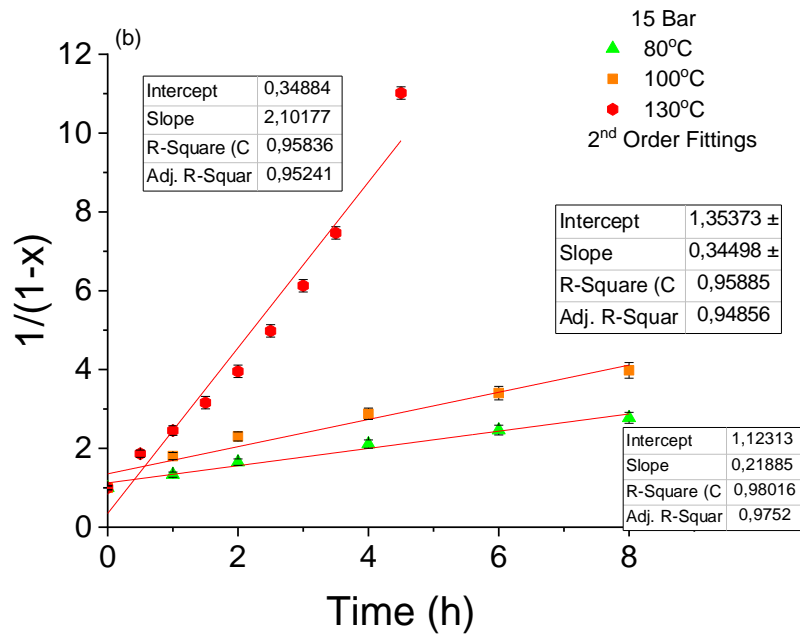
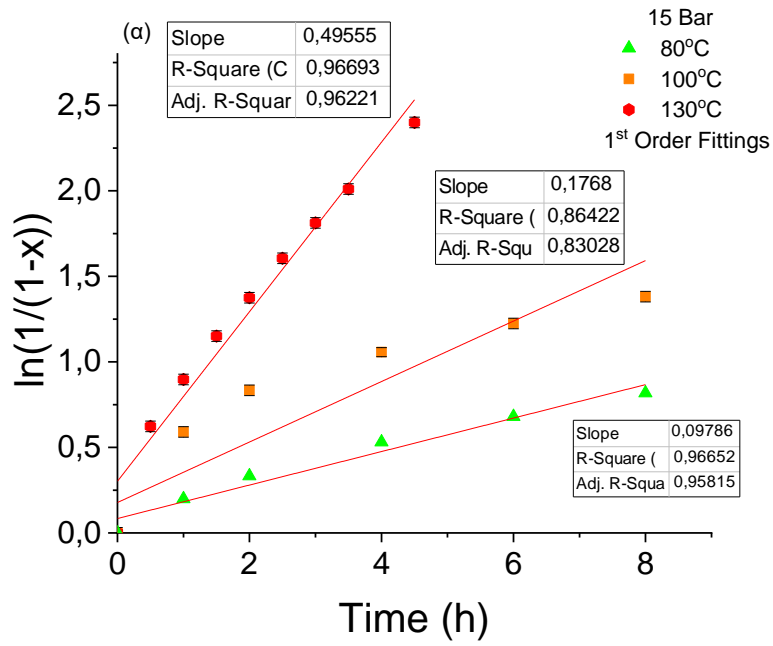
Διάγραμμα 43: Διπλού λογαρίθμου Αρχικού Ρυθμού – Πίεσης διοξειδίου. Πειραματικές συνθήκες 130°C, 400 rpm, 0.95%wt TBAB

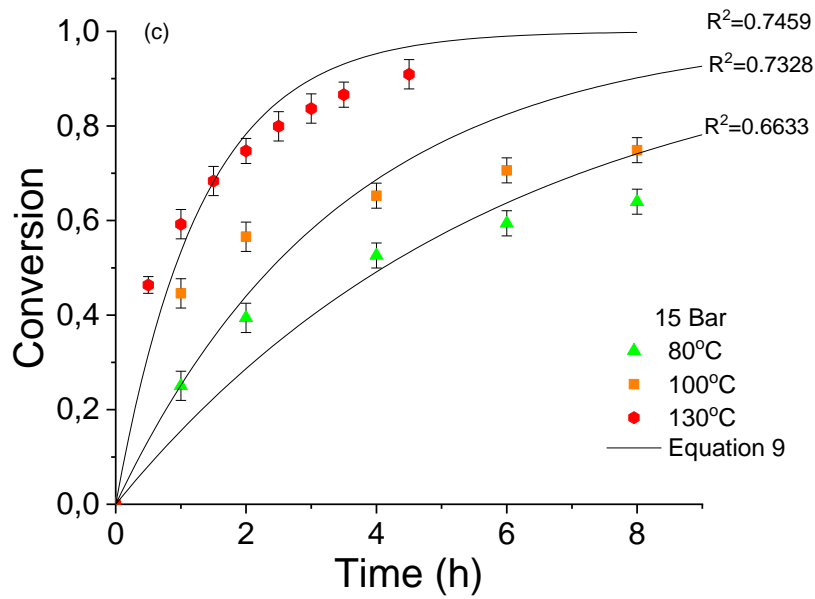
Από την κλίση του Διαγράμματος 43 slope = b = 0.853, δηλαδή 0.9^{ης} τάξης (φαινόμενη) εξάρτηση ρυθμού από την πίεση.

Εξάρτηση του ρυθμού από την συγκέντρωση του εποξειδίου

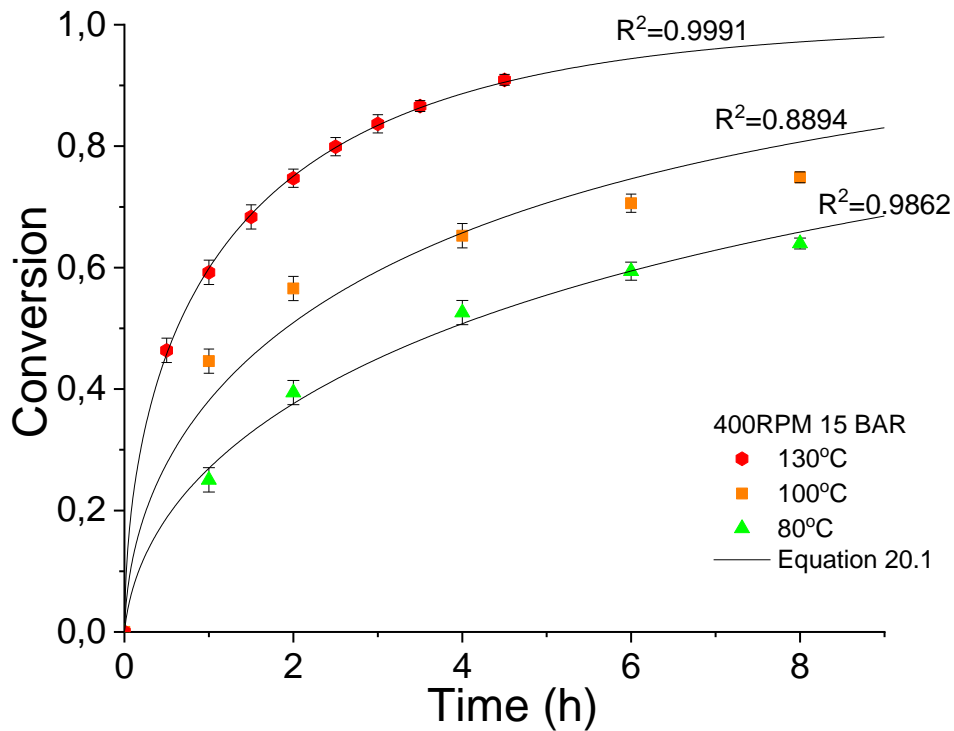
Σύμφωνα με την ανάλυση που προηγήθηκε, θα χρησιμοποιηθεί η Εξίσωση 20 αλλά οι παράμετροι b, c θα λάβουν τις τιμές 0.853 και 0.603 αντίστοιχα (Εξίσωση 20.1). Η προσαρμογή πραγματοποιείται σε περιβάλλον MATLAB. Για την προσαρμογή χρησιμοποιήθηκαν τα βέλτιστα πειράματα θερμοκρασίας στα 400 rpm (Run 52, 82, 81). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 44 και στον Πίνακα 19. Σε αυτό το εποξείδιο ελέγχεται αν η αντίδραση ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης μέσω Διαγράμματος $\ln\left(\frac{1}{1-x}\right) - t$, ή δευτέρης τάξης κινητική ως προς το εποξείδιο μέσω του Διαγράμματος $\frac{1}{1-x} - t$ όπου x η μετατροπή. Εξετάζεται ακόμα και η προσαρμογή της Εξίσωσης 9 και 20.1. Τα αποτελέσματα των προσαρμογών παρουσιάζονται στα διαγράμματα 44 και 45, αντίστοιχα.

$$rate = k(T) \cdot [TBAB]^{0.60349} \cdot p_{CO_2}^{0.85317} \cdot \frac{C_0 \cdot (1-x)}{K \cdot x + C_0(1-x)} \quad (\text{Εξίσωση 20.1})$$





Διάγραμμα 44: Αποτελέσματα προσαρμογών (α) κινητικής πρώτης τάξης (β) κινητικής δεύτερης τάξης (c) κινητικής S. Leveneur et al. Πειραματικές συνθήκες 34g PEGDGE, 15 bar, 400 rpm, 0.95%wt TBAB.

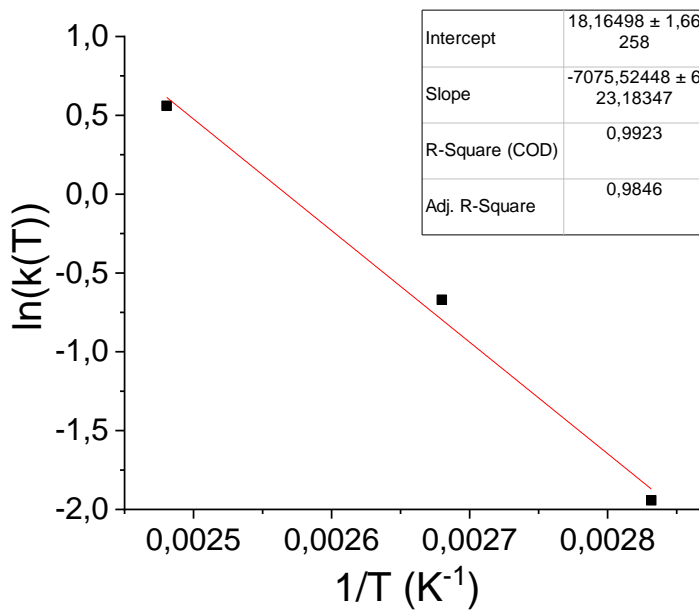


Διάγραμμα 45: Προσαρμογή Εξίσωσης 20.1 στα πειραματικά σημεία

Πίνακας 19: Αποτελέσματα προσαρμογής Εξίσωσης 20.1

Temperature Experiments	k(T)	K (<i>oxirane ring</i> / <i>100 epoxy</i>)	ln(k)	1/T (K ⁻¹)
130	1.750	860.7	0.560	0.00248
100	0.512	768.8	0.670	0.00268
80	0.143	416.6	-1.942	0.00283

Κατασκευάζεται Διάγραμμα Arrhenius (Διάγραμμα 46), χρησιμοποιώντας τα δεδομένα του Πίνακα 19, για εύρεση της ενέργειας ενεργοποίησης.



Διάγραμμα 46: Arrhenius από την κλίση του οποίου υπολογίζεται η ενέργεια ενεργοποίησης

Συνεπώς, η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης είναι:

$$\frac{Ea}{R} = -slope = 7075.5 \text{ K} \xrightarrow{R=8.314 \text{ J/mol K}} Ea = 58.8 \text{ kJ/mol}$$

Και ο προεκθετικός όρος ισούται με:

$$A = \exp(intercept) = 7.74 \cdot 10^7$$

Σχολιασμός Κινητικού Μοντέλου

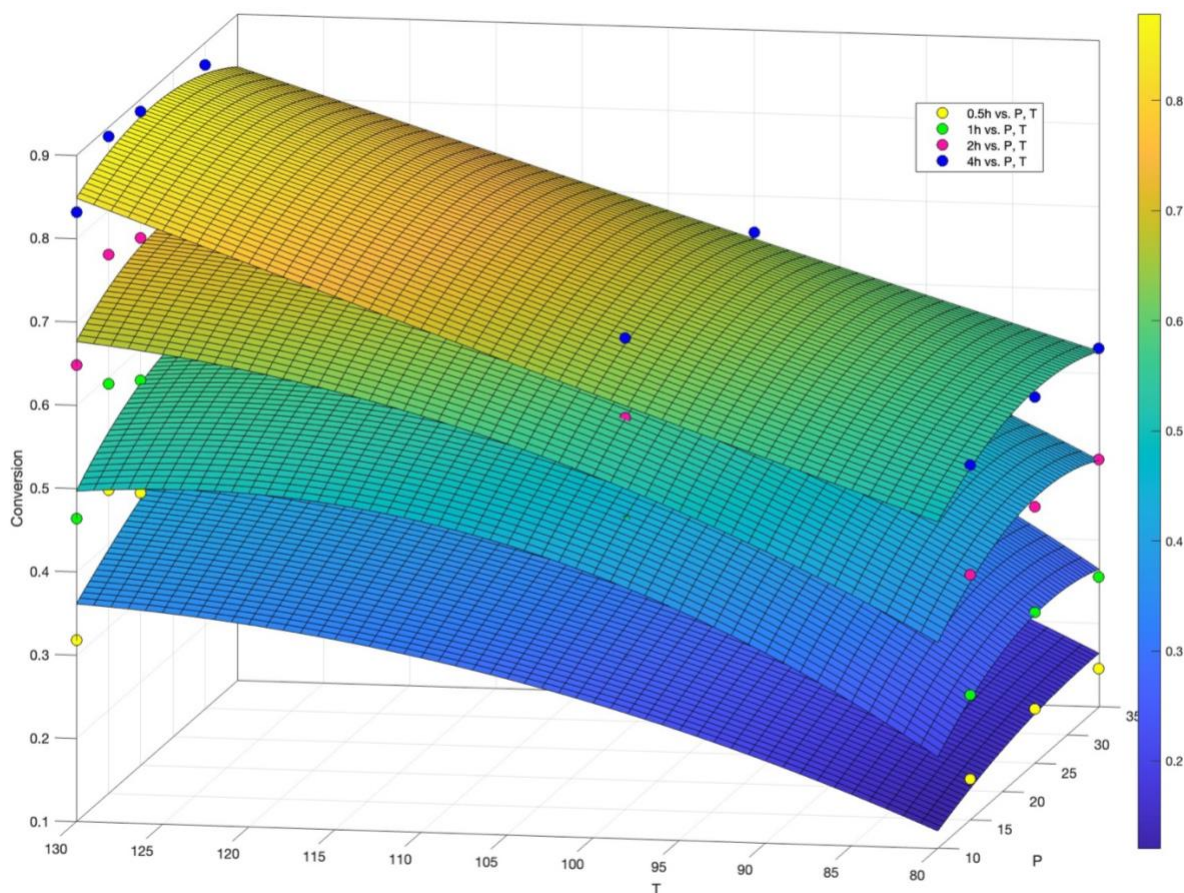
Η διαφορική Εξίσωση 20.1 δίνει πολύ ακριβή αποτελέσματα στις ακραίες θερμοκρασίες, με μια αδυναμία στην θερμοκρασία των 100°C, στην οποία αποκλίνει στις υψηλές μετατροπές αλλά και στις χαμηλές όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 45. Οπότε η χρήση του στην ενδιάμεση θερμοκρασία συνίσταται να γίνεται με προσοχή, έχοντας λάβει υπόψιν τις αποκλίσεις από τα πειραματικά σημεία. Βέβαια, ενδέχεται να υπάρχουν και σφάλματα στο πείραμα των 100°C που να οδηγούν σε μεγαλύτερες αποκλίσεις. Να αναφερθεί πως, λόγω της συμπεριφοράς αυτού του εποξειδίου στα πειράματα πίεσης, τα κινητικά μοντέλα (Εξ. 20.1, δεύτερης τάξης) ενδέχεται να μην δίνουν ικανοποιητικά αποτελέσματα (Παράρτημα Π3).

3-D Επιφάνεια Πειραματικών Σημείων

Για να παρασταθεί η τρισδιάστατη επιφάνεια των πειραματικών σημείων, ακολουθείται η ίδια διαδικασία με το εποξείδιο BADGE, αλλά εδώ συλλέγονται τα βέλτιστα πειράματα ανεξαρτήτου στροφών στο εύρος 200-400 rpm. Καθώς τα συμπληρωματικά πειράματα που διεξήχθησαν σε υψηλότερες πιέσεις έδωσαν ίδιες μετατροπές (εντός ορίων πειραματικών σφαλμάτων). Τα πειραματικά δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν για την επιφάνεια παρουσιάζονται στον Πίνακα 20.

Πίνακας 20: Συνολικά πειραματικά δεδομένα για την τρισδιάστατη επιφάνεια του εποξειδίου PEGDGE. Βέλτιστα πειράματα ανεξαρτήτου στροφών με ποσότητα 32-34g PEGDGE.

Run	Pressure (bar)	Temperature(°C)	Conversion at 0.5h	Conversion at 1h	Conversion at 2h	Conversion at 4h
81	15	80	0.149	0.250	0.394	0.526
84-83	25	80	0.165	0.281	0.408	0.540
88	35	80	0.146	0.256	0.397	0.530
82-86	15	100	0.277	0.446	0.570	0.666
87	25	100	0.281	0.472	0.582	0.662
94	35	100	0.376	0.495	0.582	0.657
52	15	130	0.464	0.592	0.747	0.889
55	30	130	0.439	0.562	0.715	0.873
56	25	130	0.429	0.548	0.706	0.864
57	20	130	0.427	0.562	0.733	0.885
58	10	130	0.318	0.464	0.648	0.832
78	35	130	0.478	0.569	0.684	0.828



Διάγραμμα 47: Τρισδιάστατη αναπαράσταση βέλτιστων πειραμάτων με το εποξειδίο PEGDGE. Πειραματικές συνθήκες 32-34g PEGDGE, 0.95%wt TBAB. $Adj-R^2 \geq 0.93$ (για τις 1,2,4h)

Οι επιφάνειες του Διαγράμματος 47 είναι πολυώνυμα δευτέρου βαθμού των οποίων οι παράμετροι παρουσιάζονται στον Πίνακα 21 ενώ η εξάρτηση από τον χρόνο των παραμέτρων αυτών στις Εξισώσεις 23.1-6.

$Conversion = f(P, T) = p_{00} + p_{10}P + p_{01}T + p_{20}P^2 + p_{11}PT + p_{02}T^2$ (σχέση 21)
P σε bar και T σε °C

Πίνακας 21: Αποτελέσματα προσαρμογής επιφάνειας στις 4 διαφορετικές χρονικές στιγμές.

	0.5h	1h	2h	4h
p_{00}	-1.033	-1.929	-1.284	-0.173
p_{10}	0.000726	0.0121	0.0170	0.0148
p_{01}	0.0198	0.0376	0.0263	0.00690
p_{20}	7.989e-05	-0.000235	-0.000280	-0.000230
p_{11}	5.75e-05	8.254e-06	-2.997e-05	-3.774e-05
p_{02}	7.399e-05	-0.000152	-9.259e-05	2.95e-06
$Adj-R^2$	0.8789	0.9381	0.9669	0.9888

$$p_{00} = 0.5811 \cdot t - 2.484 \quad (\text{Εξίσωση 23.1})$$

$$p_{10} = -0.001967 \cdot t^2 + 0.01071 \cdot t + 0.003397 \quad (\text{Εξίσωση 23.2})$$

$$p_{01} = -0.01015 \cdot t + 0.0473 \quad (\text{Εξίσωση 23.3})$$

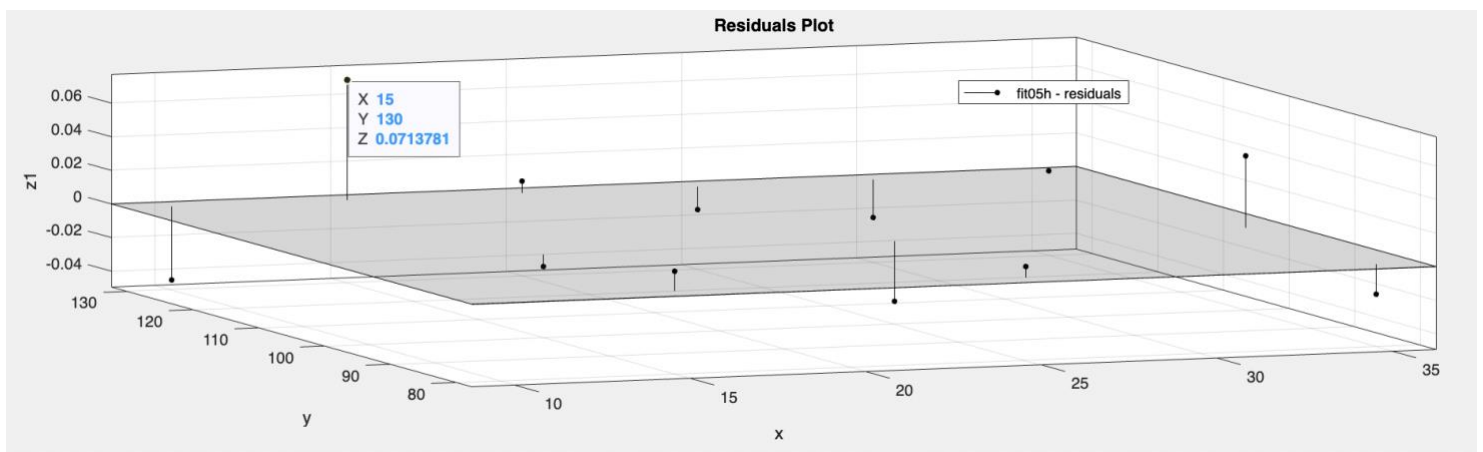
$$p_{20} = 2.332 \cdot 10^{-5} \cdot t^2 - 0.000115 \cdot t - 0.0001435 \quad (\text{Εξίσωση 23.4})$$

$$p_{02} = (5.107 \cdot t - 19.97)10^{-5} \quad (\text{Εξίσωση 23.5})$$

$$p_{11} = (3.104 \cdot \sin(t - \pi) + 21.25(t - 10)^2 - 13.77)10^{-5} \quad (\text{Εξίσωση 23.6})$$

Με $1 \leq t \leq 4 \text{ h}$ και $R^2 > 0.98$ για όλες τις σχέσεις 23.1-23.6

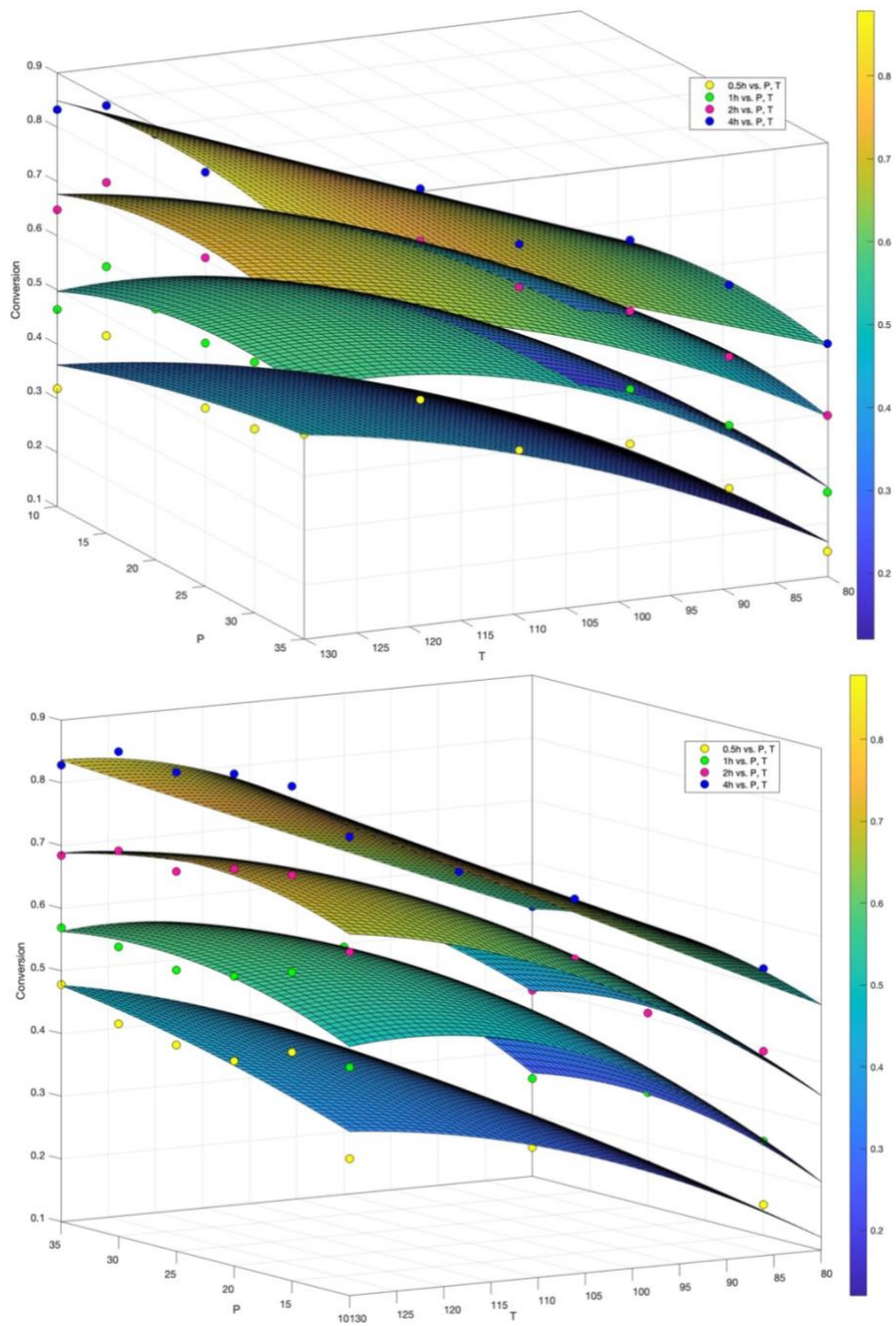
Οι αποκλίσεις φαίνονται και στο Διάγραμμα 48 όπου αφορά την προσαρμογή της επιφάνειας στο σετ πειραματικών σημείων στην μισή ώρα τα οποία έχουν και τις μεγαλύτερες αποκλίσεις όπως φαίνεται και από τα αποτελέσματα του Πίνακα 21.



Διάγραμμα 48: Αποκλίσεις πειραματικών σημείων από την θεωρητική επιφάνεια

Σχολιασμός 3-D Επιφάνειας

Η προβλεπτική ικανότητα της επιφάνειας του Διαγράμματος 47 είναι αρκετά ικανοποιητική όπως φαίνεται και από το ίδιο το Διάγραμμα αλλά και τις τιμές adj-R^2 από τον Πίνακα 21. Το σημείο των 0.5h στην πίεση των 15bar και θερμοκρασίας 130°C φαίνεται να αποκλίνει αρκετά από την τάση των υπολοίπων σημείων (Διάγραμμα 48) και να δίνει πολύ υψηλή μετατροπή σε σχέση με τα 10 και 20 bar. Αυτό ενδεχομένως να οφείλεται σε πειραματικά σφάλματα, ή σε μέγιστο που εμφανίζεται με την αύξηση της πίεσης και στη συνέχεια παρατηρείται πτώση για τους πιθανούς λόγους που αναφέρθηκαν προηγουμένως. Μετά τα 20 bar παρατηρείται ελαφρά πτώση της μετατροπής. Η επιφάνεια μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε όλα τα εύρη πιέσεων και θερμοκρασιών, με μια επιφύλαξη για τις 0.5h, έως ότου ελεγχθεί το πείραμα των 15bar, 130°C.



Διάγραμμα 49: Τρισδιάστατο Διάγραμμα 42 από διαφορετικές οπτικές γωνίες

4. Συμπεράσματα – Σύνοψη Αποτελεσμάτων

Η αντίδραση κυκλοπροσθήκης CO₂ σε δύο διαφορετικά δι-εποξειδία μελετήθηκε ως προς την επίδραση της πίεσης, της θερμοκρασίας, της ταχύτητας ανάδευσης και της συγκέντρωσης καταλύτη TBAB. Η επίδραση ήταν διαφορετική στα δυο εποξειδία λόγω διαφορετικών ιδιοτήτων τους και κυρίως του ιξώδους τους. Η αντίδραση προσομοιάστηκε με κινητικά μοντέλα πρώτης τάξης και τροποποιημένης Michaelis – Menten κινητικής. Μέσω των πειραματικών σημείων κατασκευάστηκε 3D επιφάνεια η οποία φανερώνει την μέγιστη παρατηρούμενη μετατροπή για ζεύγος T, P και είναι εύκολη ως προς τον χειρισμό αφού δεν απαιτεί επαναληπτική επίλυση διαφορικής Εξίσωσης.

Εποξείδιο BADGE

Η επίδραση του αριθμού στροφών στο συγκεκριμένο εποξείδιο ήταν αρκετά σημαντική: Από το Διάγραμμα 14, η βέλτιστη συνθήκη ανάδευσης, τα 500 rpm, μειώνουν τον χρόνο της αντίδρασης έως και 80% (για την θερμοκρασία των 130°C). Οι χαμηλές μετατροπές, έως 25%, δεν επηρεάζονται τόσο έντονα όσο οι υψηλές μετατροπές στις οποίες το ιξώδες είναι αρκετά αυξημένο και δυσχεραίνονται τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας.

Ο τρόπος που επηρεάζει η πίεση το σύστημα ελέγχθηκε αρχικά στην υψηλή θερμοκρασία των 130°C όπου το ιξώδες του εποξειδίου είναι μειωμένο. Πειράματα πίεσης διεξάγονται στη συνέχεια στις θερμοκρασίες, 100°C και 80°C. Στην υψηλή θερμοκρασία (130°C), όπως φαίνεται από το Διάγραμμα 16(α), αύξηση πίεσης άνω των 25 bar δεν είχε πρακτική διαφορά στα αποτελέσματα. Αντιθέτως, στις θερμοκρασίες (100°C, 80°C) η επίδραση της πίεσης άνω των 15 bar είναι αμελητέα όπως φανερώνουν τα διαγράμματα 16(b),(c). Αυτό ενδεχομένως να οφείλεται στο ιξώδες του BADGE όπου εμποδίζει την μεταφορά του CO₂ και την αλληλεπίδραση με τον καταλύτη. Για τους 130°C όπου υπήρξε εμφανής τάση ως προς την πίεση, η φαινόμενη τάξη εξάρτησης του ρυθμού από αυτήν υπολογίστηκε ίση με 0.21 ± 0.02 θεωρώντας εξάρτηση νόμου δύναμης (Power Law) (Διάγραμμα 25).

Η θερμοκρασία σε αυτό το εποξείδιο δρα εις διπλούν, μειώνει το ιξώδες σημαντικά αφενός και αφετέρου ενεργοποιεί τον καταλύτη. Από τα διαγράμματα 19 (α)-(c) παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας και όσο αυξάνεται η πίεση, στα πειράματα των 130°C επιτυγχάνεται η ίδια μετατροπή σε μικρότερο χρόνο αντίδρασης σε σχέση με τα αντίστοιχα των χαμηλών θερμοκρασιών. Η βέλτιστη θερμοκρασία διεξαγωγής θεωρείται αυτή των 130°C, βέβαια με προσοχή διότι θερμοκρασίες άνω αυτής μπορούν να οδηγήσουν σε αποσύνθεση καταλύτη. Όπως φαίνεται από το Διάγραμμα 20, αν στόχος είναι προϊόν μετατροπής έως 50%, η αντίδραση μπορεί να διεξαχθεί και στους 100°C χωρίς σημαντική διαφορά στους απαιτούμενους χρόνους, πάντα βέβαια στις βέλτιστες συνθήκες ανάδευσης. Μέσω προσαρμογής των κινητικών μοντέλων και κατασκευής Διαγράμματος Arrhenius, εκτιμήθηκε η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης ίση με 55.3 kJ/mol, με βάση το τροποποιημένο μοντέλο Michaelis – Menten που εμφάνισε άριστη προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα. Αρκετά καλή ικανότητα πρόβλεψης εμφάνισε και η κινητική πρώτη

τάξης με $R^2 \geq 0.94$ αλλά και το μοντέλο των S. Leveneur et al. ³⁷ με $R^2 \geq 0.90$. Το κινητικό μοντέλο MM εμφανίζει πολύ ικανοποιητική προσαρμογή ακόμα και στις υψηλές πιέσεις όπως φαίνεται στο παράρτημα Π3.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε έλεγχος της επίδρασης της ποσότητας καταλύτη, 0.95% wt, 1.90% wt, 2.85% wt. Με αύξηση της συγκέντρωσης καταλύτη επιτυγχάνεται μικρή ελάττωση του απαιτούμενου χρόνου για μετατροπές έως 50% (Διάγραμμα 22). Σε μετατροπές άνω του 90% ο διπλασιασμός της συγκέντρωσης TBAB (0.95% wt → 1.90% wt) σημείωσε μείωση χρόνου κατά 35%, ενώ ο τριπλασιασμός (0.95% wt → 2.85% wt) κατά 46% (Διάγραμμα 22). Συνεπώς, εάν απαιτείται προϊόν χαμηλής μετατροπής ($\leq 50\%$) αρκεί η χρήση της αρχικής ποσότητας καταλύτη (0.95%wt) ενώ για προϊόντα μεγάλης μετατροπής ίσως να υπάρχει η δυνατότητα τριπλασιασμού της συγκέντρωσης. Η επιφύλαξη εδώ οφείλεται στο γεγονός ότι ο καταλύτης δεν διαχωρίζεται από το προϊόν το οποίο στη συνέχεια χρησιμοποιείται για πολυμερισμό. Οπότε, η αύξηση της συγκέντρωσής του, στη παρούσα χρονική στιγμή, δεν μπορούμε να ξέρουμε πως θα επηρεάσει το τελικό προϊόν και το συγκεκριμένο κομμάτι χρήζει διερεύνηση. Επιπλέον, η μεγάλη αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη δεν έχει νόημα διότι μπαίνει σε μεγάλη περίσσεια χωρίς την ύπαρξη αρκετού υποστρώματος. Η φαινόμενη τάξη εξάρτησης του ρυθμού από την συγκέντρωση καταλύτη υπολογίστηκε ίση με 0.19 ± 0.02 θεωρώντας Power Law εξάρτηση (Διάγραμμα 24).

Στη συνέχεια, ελέγχεται η επίδραση της αρχική ποσότητας εποξειδίου που προστίθεται στο δοχείο. Στα προηγούμενα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν ποσότητες εποξειδίου 32-34g ενώ δοκιμάστηκε και η χρήση ποσότητας 51-52g. Αυτό το πείραμα είχε διπλό στόχο, πρώτον να ελεγχθεί κατά πόσο θα επηρεάσει η αρχική αναλογία mole των αντιδρώντων την μετατροπή και δεύτερον εάν βελτιώνεται η ανάδευση με μεγαλύτερη ποσότητα υγρού. Τα αποτελέσματα του Διαγράμματος 23 έδειξαν πως δεν υπήρξε καμιά διαφορά μεταξύ των δυο πειραμάτων με αναλογίες mole $n_{\text{BADGE}} : n_{\text{CO}_2} = 1:1.28 \rightarrow 1:0.781$. Οπότε, δεν χρειάζεται να χρησιμοποιούνται ποσότητες BADGE μεγαλύτερες των 35g.

Τέλος, τα αποτελέσματα επίδρασης πίεσης και θερμοκρασίας, για σταθερή συγκέντρωση καταλύτη 0.95% και αριθμό στροφών 500 rpm και για χρόνους 0.25h 0.5h 1h, συγκεντρώνονται σε τρισδιάστατο Διάγραμμα όπου φαίνεται συνολικά η συμπεριφορά της αντίδρασης. Η προσαρμογή της επιφάνειας κρίνεται άριστη ($\text{adj-R}^2 > 0.99$). Το Διάγραμμα 31 δίνει επίσης μια ένδειξη για το πως θα συμπεριφερθεί η αντίδραση σε συνθήκες εκτός του εύρους των πειραματικών σημείων και να προβλέψει με σχετική ευκολία σημεία ενδιάμεσα των πειραματικών χρησιμοποιώντας τις σχέσεις 21 – 21.6

Εποξείδιο PEGDGE

Αρχικά, μελετήθηκε η επίδραση του αριθμού στροφών. Να τονιστεί ότι το εποξείδιο αυτό έχει σχεδόν 100 φορές μικρότερο ιξώδες από το BADGE συνεπώς δεν αναμένεται η ίδια τάση. Στο Διάγραμμα 33, η αύξηση στροφών από 100 σε 200 rpm φαίνεται να έχει σημαντική επίδραση στην αντίδραση. Περαιτέρω αύξηση έως τα. 400 rpm, μειώνει τον απαιτούμενο χρόνο, κυρίως στις υψηλές μετατροπές. Τα πειράματα των 500 rpm έδωσαν αντίθετο αποτέλεσμα και σημείωσαν μεγαλύτερο απαιτούμενο χρόνο από τα πειράματα των 400 rpm. Αυτό ενδεχομένως οφείλεται σε κακές συνθήκες ανάδευσης λόγω του χαμηλού ιξώδους του

υγρού. Συνεπώς, τα πειράματα συνίσταται να γίνονται σε εύρος στροφών 200-400 rpm με ποσότητα εποξειδίου 32-35g. Δοκιμάστηκε επίσης η χρήση μεγάλης ποσότητας PEGDGE (~52g) και πραγματοποιήθηκε σύγκριση 400 και 500 rpm. Αυτά τα πειράματα, έδειξαν πως οι 500 rpm ήταν ελαφρώς πιο γρήγορο πείραμα σε σχέση με το αντίστοιχο των 400 rpm με την μεγάλη ποσότητα (Διάγραμμα 34) αλλά όχι πιο αργό όπως σημείωσαν τα πειράματα με την μικρότερη ποσότητα PEGDGE. Αυτή η παρατήρηση ενισχύει την υπόθεση των μη ικανοποιητικών συνθηκών ανάδευσης στις υψηλές στροφές με την μικρή ποσότητα εποξειδίου. Η μεταβολή της αρχικής αναλογίας mole των αντιδρώντων, εδώ έδειξε να επηρεάζει την αντίδραση: μεταβολή $n_{\text{PEGDGE}} : n_{\text{CO}_2} = 1:1.82 \rightarrow 1:1.15$ συγκεκριμένα έδωσε μικρότερες μετατροπές έως 45% στα 400 rpm. Αντίθετα, στα 500 rpm τα πειράματα καταλήγουν σχεδόν σε ίδιες μετατροπές αλλά στην αρχή (σε μικρές μετατροπές) διαφέρουν έως και 20% (Διάγραμμα 41). Συνεπώς, για αυτό το εποξείδιο, προτείνεται η χρήση μικρών ποσοτήτων (33-35g) σε συνθήκες ανάδευσης 200 έως 400 rpm.

Αρκετά ενδιαφέροντα ήταν και τα αποτελέσματα από τα πειράματα επίδρασης της πίεσης. Η πρώτη σειρά πειραμάτων (33g PEGDGE, 400 rpm) έδειξε πως αύξηση της πίεσης άνω των 15 bar, αυξάνει τον απαιτούμενο χρόνο για επίτευξη συγκεκριμένης μετατροπής (Διάγραμμα 35(a)). Οπότε, κατά τη χρήση ποσοτήτων 33-35g PEGDGE, η βέλτιστη πίεση διεξαγωγής της αντίδρασης είναι τα 15bar. Η δεύτερη σειρά πειραμάτων, με 52g PEGDGE και 400rpm, εμφάνισε τάση μειούμενου χρόνου αυξάνοντας την πίεση (Διάγραμμα 35(b)), με μικρή επίδραση στο εύρος 25-35 bar. Συνεπώς, εάν χρησιμοποιηθούν μεγαλύτερες ποσότητες εποξειδίου (≥ 50 g) προτείνεται πίεση 25 bar και 500 rpm. Η επίδραση της πίεσης στις χαμηλές θερμοκρασίες (100°C, 80°C) ήταν εμφανής μόνο στις μικρές μετατροπές (έως 40% και ανάδευση 200 rpm) ενώ από εκεί και πέρα τα πειράματα καταλήγουν στις ίδιες μετατροπές, στον ίδιο χρόνο (Διάγραμμα 38(a)). Στα 400 rpm και στις 2 παραπάνω θερμοκρασίες η επίδραση της πίεσης ήταν αμελητέα. Η εξάρτηση του ρυθμού από την πίεση (εφόσον χρησιμοποιείται ικανή ποσότητα PEGDGE ώστε να εμφανιστεί τάση μειούμενου χρόνου) έχει τάξη 0.85 ± 0.15 για το εύρος 10-35 bar, εφόσον θεωρηθεί εξάρτηση Power law (Διάγραμμα 43).

Τα πειράματα θερμοκρασίας, στα 400 rpm και 200 rpm, έδωσαν τα αναμενόμενα αποτελέσματα: στους 130°C η αντίδραση ολοκληρώνεται κατά 50% σχεδόν πιο γρήγορα από τις άλλες δύο θερμοκρασίες. Σε μεγαλύτερη πίεση, η θερμοκρασία των 130°C δίνει ακόμη μικρότερους χρόνους σε σχέση με τις χαμηλές θερμοκρασίες. Η προσαρμογή των κινητικών μοντέλων, τροποποιημένου MM και πρώτης τάξης ήταν αρκετά ικανοποιητική, με το πρώτο να υπερέχει (Διάγραμμα 44, 45). Και τα δύο μοντέλα είχαν πρόβλημα προσαρμογής στην θερμοκρασία των 100°C, οπότε σε αυτήν την θερμοκρασία δεν δίνουν ακριβή αποτελέσματα εντός των πειραματικών σφαλμάτων. Το μοντέλο κινητικής δεύτερης τάξης δίνει καλύτερα αποτελέσματα από το μοντέλο πρώτης τάξης και μπορεί να χρησιμοποιηθεί στο εποξείδιο PEGDGE, μαζί με το τροποποιημένο MM, με το MM να υπερέχει στους 130°C και 80°C, ενώ η κινητική δεύτερης τάξης στους 100°C. Παρόλα αυτά, το Διάγραμμα Arrhenius που προέκυψε από το τροποποιημένο MM μοντέλο είναι αρκετά ικανοποιητικό (Διάγραμμα 46, $R^2=0.9923$) και μέσω αυτού υπολογίστηκε η ενέργεια ενεργοποίησης 58.8 kJ/mol. Τα κινητικά μοντέλα δυστυχώς, αποτυγχάνουν να προβλέψουν την μετατροπή στα πειράματα υψηλών πιέσεων (25 bar, 35 bar) όπως φαίνεται από τα διαγράμματα του παραρτήματος Π3. Συνεπώς

δεν προτείνεται η χρήση τους σε αυτές τις πιέσεις και η λύση εδώ είναι είτε η χρήση επιφάνειας, είτε η περαιτέρω διερεύνηση για βελτίωση του μοντέλου για το εποξειδίο αυτό.

Η επίδραση καταλύτη μελετήθηκε όπως και προηγουμένως σε 3 επίπεδα, 0.95%, 1.90%, 2.85% wt. Η μεγαλύτερη εξεταζόμενη συγκέντρωση καταλύτη, οδηγεί σε ολοκλήρωση της αντίδρασης σχεδόν κατά 8 φορές πιο γρήγορα από τις βασική 0.95%. Περαιτέρω όμως αύξηση της συγκέντρωσης, δεν φαίνεται να έχει εμφανή επίδραση στο σύστημα όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 40. Η εξάρτηση του ρυθμού από τη συγκέντρωση TBAB υπολογίστηκε τάξης 0.60 ± 0.04 , υπό την υπόθεση Power law εξάρτησης. Ισχύει και εδώ η επιφύλαξη χρήσης της μεγαλύτερης ποσότητας έως ότου διερευνηθεί η επίδραση στο τελικό προϊόν.

Στο τέλος, συλλέχθηκαν όλα τα σημεία που αφορούν μικρή ποσότητα PEGDGE (~34g), συγκέντρωση καταλύτη 0.95%wt για όλες τις T, P και συνθήκες ανάδευσης 200-400 rpm και μέσω αυτών επιλέχθηκαν τα βέλτιστα σημεία για κάθε ζεύγος T, P όπου σημειώθηκε η υψηλότερη μετατροπή. Το 3D Διάγραμμα που προέκυψε (Διάγραμμα 47) έχει ικανοποιητική ικανότητα πρόβλεψης μετατροπών με $R^2 > 0.98$ για εύρος χρόνων 1-4h και περιγράφεται μέσω των σχέσεων 21, 23.1-6. Ο μικρός χρόνος της 0.5h δεν δίνει καλά αποτελέσματα λόγω μεγάλης απόκλισης του σημείου 15 bar και 130°C. Από το τρισδιάστατο Διάγραμμα 47 φαίνεται πως υπάρχει μέγιστο στο εύρος πιέσεων 15-20 bar.

Μελλοντικά Σχέδια

Αυτή η μελέτη αποτελεί το πρώτο βήμα πριν τον πολυμερισμό ώστε μέσα από αυτήν ο πειραματιστής να έχει τη δυνατότητα να επιλέξει συνθήκες παραγωγής της ένωσης BCC. Πέρα από τα δύο εποξειδία που εξετάστηκαν, μπορούν να χρησιμοποιηθούν και φυτικά έλαια (vegetable oils) όπως στη βιβλιογραφία ώστε να γίνουν και πολυμερισμοί με φυσικά υποστρώματα. Σημαντικό είναι σε μετέπειτα στάδιο, να μετρηθούν τα ιξώδη ώστε να υπάρχει εκτίμηση του πως μεταβάλλονται ώστε να βελτιωθεί η προβλεπτική ικανότητα των μοντέλων, καθώς το ιξώδες μεταβάλλεται με τον χρόνο και δυσχεραίνει την προσαρμογή. Σε συνδυασμό με το ιξώδες, μπορούν να διεξαχθούν πειράματα διαλυτότητας ώστε να είναι πιο σαφές πόσο CO₂ διαλύεται στο μίγμα. Αρκετά ενδιαφέρον θα έχει η χρήση προσομοίωσης (COMSOL) για να συμπληρώσει το υπολογιστικό κομμάτι της εργασίας. Η προσομοίωση του αυτόκλειστου αντιδραστήρα θα δώσει μια σαφέστερη εικόνα για τον τρόπο ανάδευσης μέσα στο δοχείο, θα φανερώσει τρόπους για καλύτερη ανάδευση ώστε να επιτυγχάνεται καλύτερη ομοιογένεια ακόμα και σε scale-up προσομοίωση. Μέσω αυτής θα μπορεί ίσως να εξεταστεί και διαφορετικός τρόπος εισόδου του αερίου (πχ φυσαλίδες, μεγαλύτερη διεπιφάνεια αερίου – υγρού). Στην παρούσα φάση ολοκλήρωσης της συγκεκριμένης εργασίας, έχουν διεξαχθεί κάποιοι δοκιμαστικοί πολυμερισμοί και αναζητείται κατάλληλος διαλύτης όπου θα διαλύεται το προϊόν ώστε να μπορεί να αναλυθεί.

Παράρτημα

Π1. Ολοκλήρωση κινητικής πρώτης και δεύτερης τάξης

Η διαφορική μορφή της κινητικής πρώτης τάξης παρουσιάζεται στην Εξίσωση π1.1 η οποία ολοκληρώνεται ώστε να προκύψει η μεταβολή της συγκέντρωσης με τον χρόνο

$$\begin{aligned} & -\frac{dC_{\text{epoxy}}}{dt} = k_{\text{obs}} C_{\text{epoxy}} \quad (\text{Εξίσωση π1.1}) \\ \rightarrow & -\frac{dC_{\text{epoxy}}}{C_{\text{epoxy}}} = k_{\text{obs}} dt \rightarrow \int_{C_0}^{C(t)} -\frac{dC_{\text{epoxy}}}{C_{\text{epoxy}}} = k_{\text{obs}} t \rightarrow \ln \left[\frac{C_0}{C_{\text{epoxy}}(t)} \right] = k_{\text{obs}} t \end{aligned}$$

Η συγκέντρωση του εποξειδίου, $C_{\text{epoxy}}(t)$, μπορεί να γραφτεί με όρους μετατροπής ως εξής: $C_{\text{epoxy}}(t) = C_0 \cdot (1 - x)$ εφόσον πρόκειται για υγρό.

Οπότε καταλήγουμε στην Εξίσωση π1.2 η οποία είναι μια γραμμική εξίσωση της μορφής $y=ax$ με κλίση k_{obs}

$$\rightarrow \ln \left[\frac{C_0}{C_{\text{epoxy}}(t)} \right] = k_{\text{obs}} t \rightarrow \boxed{\ln \left[\frac{1}{1-x} \right] = k_{\text{obs}} t} \quad (\text{Εξίσωση π1.2})$$

Η Εξίσωση π1.3 παρουσιάζει τη γενική κινητική δεύτερης τάξης για την οποία ακολουθείται η ίδια διαδικασία για να καταλήξουμε στην γραμμική μορφή της.

$$\begin{aligned} & -\frac{dC_{\text{epoxy}}}{dt} = k_{\text{obs}} C_{\text{epoxy}}^2 \quad (\text{Εξίσωση π1.3}) \\ \rightarrow & -\frac{dC_{\text{epoxy}}}{C_{\text{epoxy}}^2} = k_{\text{obs}} dt \rightarrow \int_{C_0}^{C(t)} -\frac{dC_{\text{epoxy}}}{C_{\text{epoxy}}^2} = k_{\text{obs}} t \rightarrow \frac{1}{C_{\text{epoxy}}(t)} - \frac{1}{C_0} = k_{\text{obs}} t \\ & \rightarrow \frac{1}{C_0(1-x)} - \frac{1}{C_0} = k_{\text{obs}} t \\ & \rightarrow \boxed{\frac{1}{1-x} = k_{\text{obs}} C_0 t + 1} \quad (\text{Εξίσωση π1.4}) \end{aligned}$$

Η Εξίσωση π1.4 είναι της μορφής $y=ax+b$ με κλίση $k_{\text{obs}} C_0$

Π2. Αποτελέσματα πειραμάτων που δεν αναφέρονται σε πίνακες του κειμένου

Σε αυτό το μέρος του παραρτήματος, παρατίθενται πειραματικά δεδομένα τα οποία παραλήφθηκαν στο κυρίως κείμενο και δεν έχουν παρουσιαστεί σε κάποιον πίνακα, παρά μόνο διαγραμματικά.

Πίνακας 22: Πειραματικά δεδομένα για δημιουργία διαγραμμάτων που παραλήφθηκαν στο κυρίως κείμενο.

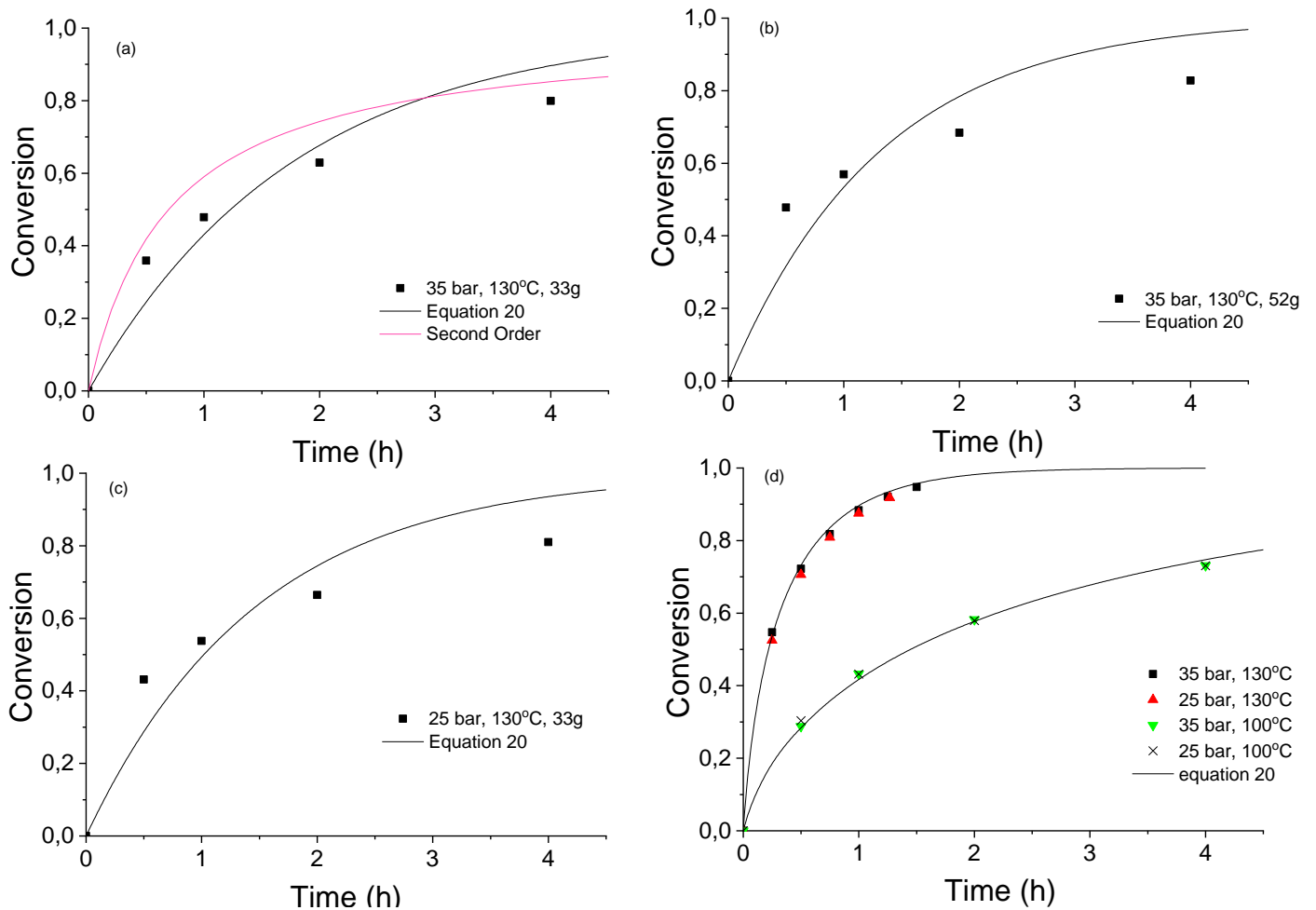
Run 7 (PEGDGE)		Run 8 (PEGDGE)		Run 9 (PEGDGE)		Run 50 (PEGDGE)	
10 bar, 100 rpm, 130°C		10 bar, 100 rpm, 100°C		10 bar, 100 rpm, 80°C		15 bar, 200 rpm, 130°C	
t(h)	Conversion	t(h)	Conversion	t(h)	Conversion	t(h)	Conversion
0	0	0	0	0	0	0	0
2	0.547	2	0.392	2	0.327	0.5	0.374
4	0.797	4	0.563	4	0.505	1	0.515
6	0.905	6	0.665	6	0.599	1.5	0.626
8	0.960	8	0.763	8	0.659	2	0.710
10	0.981	10	0.813	10	0.694	2.5	0.766
12	0.991	12	0.853	12	0.724	3	0.814
		14	0.885	14	0.749	5	0.906
						7	0.955
						8	0.971

Run 53 (PEGDGE)		Run 59 (PEGDGE 52.5g)		Run 71 (BADGE)		Run 81 (PEGDGE)	
15 bar, 500 rpm, 130°C		15 bar, 500 rpm, 130°C		15 bar, 500 rpm, 130°C		15 bar, 400 rpm, 80°C	
t(h)	Conversion	t(h)	Conversion	t(h)	Conversion	t(h)	Conversion
0	0	0	0	0	0	0	0
0.5	0.467	0.5	0.384	0.5	0.659	1	0.250
1	0.576	1	0.508	1	0.834	2	0.394
1.5	0.654	2	0.658	1.25	0.883	4	0.526
2	0.716	3	0.750	1.5	0.920	6	0.594
2.5	0.767	4	0.821	1.75	0.943	8	0.640
3	0.810	6	0.910				
3.5	0.847	7	0.941				
4.5	0.895						

Run 82 (PEGDGE)		Run 85 (PEGDGE)		Run 86 (PEGDGE)	
15 bar, 400 rpm, 100°C		15 bar, 200 rpm, 80°C		15 bar, 200 rpm, 100°C	
t(h)	Conversion	t(h)	Conversion	t(h)	Conversion
0	0	0	0	0	0
1	0.446	1	0.253	1	0.433
2	0.566	2	0.396	2	0.570
4	0.653			4	0.666
6	0.706				
8	0.749				

Π3. Διαγράμματα προσαρμογών κινητικών μοντέλων στις υψηλές πιέσεις

Παρατίθεται το διάγραμμα 50 το οποίο περιλαμβάνει ενδεικτικές προσαρμογές σε υψηλές πιέσεις (25 και 35 bar) των μοντέλων που εμφάνισαν την καλύτερη προσαρμογή στα πειράματα θερμοκρασίες



Διάγραμμα 50: (a) Προσαρμογή μοντέλων τροποποιημένου MM (εξ. 20) και 2ης τάξης στο εποξειδίο PEGDGE (33g), (b) προσαρμογή μοντέλου MM σε πείραμα με ποσότητα 52g PEGDGE, (c) Προσαρμογή εξ. 20 σε πείραμα πίεσης 25 bar και ποσότητας PEGDGE 33g, (d) Προσαρμογή εξ. 20 σε πειράματα πίεσης με το εποξειδίο BADGE.

Βιβλιογραφία

- (1) Monfared, A.; Mohammadi, R.; Hosseinian, A.; Sarhandi, S.; Kheirollahi Nezhad, P. D. Cycloaddition of Atmospheric CO₂ to Epoxides under Solvent-Free Conditions: A Straightforward Route to Carbonates by Green Chemistry Metrics. *RSC Advances*. Royal Society of Chemistry 2019, pp 3884–3899. <https://doi.org/10.1039/c8ra10233c>.
- (2) Yang, Z. Z.; Zhao, Y. N.; He, L. N. CO₂ Chemistry: Task-Specific Ionic Liquids for CO₂ Capture/Activation and Subsequent Conversion. *RSC Advances*. Royal Society of Chemistry September 21, 2011, pp 545–567. <https://doi.org/10.1039/c1ra00307k>.
- (3) Zhang, Z.; Fan, F.; Xing, H.; Yang, Q.; Bao, Z.; Ren, Q. Efficient Synthesis of Cyclic Carbonates from Atmospheric CO₂ Using a Positive Charge Delocalized Ionic Liquid Catalyst. In *Innovations of Green Process Engineering for Sustainable Energy and Environment 2017 - Topical Conference at the 2017 AIChE Annual Meeting*; AIChE, 2017; Vol. 2017-October, pp 24–29. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00513>.
- (4) North, M.; Pasquale, R.; Young, C. Synthesis of Cyclic Carbonates from Epoxides and CO₂. *Green Chemistry* **2010**, *12* (9), 1514–1539. <https://doi.org/10.1039/c0gc00065e>.
- (5) Sun, J.; Zhang, S.; Cheng, W.; Ren, J. Hydroxyl-Functionalized Ionic Liquid: A Novel Efficient Catalyst for Chemical Fixation of CO₂ to Cyclic Carbonate. *Tetrahedron Lett* **2008**, *49* (22), 3588–3591. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2008.04.022>.
- (6) Yang, X.; Wu, J.; Mao, X.; Jamison, T. F.; Hatton, T. A. Microwave Assisted Synthesis of Cyclic Carbonates from Olefins with Sodium Bicarbonates as the C1 Source. *Chemical Communications* **2014**, *50* (24), 3245–3248. <https://doi.org/10.1039/c4cc00252k>.
- (7) Kozak, J. A.; Wu, J.; Su, X.; Simeon, F.; Hatton, T. A.; Jamison, T. F. Bromine-Catalyzed Conversion of CO₂ and Epoxides to Cyclic Carbonates under Continuous Flow Conditions. *J Am Chem Soc* **2013**, *135* (49), 18497–18501. <https://doi.org/10.1021/ja4079094>.
- (8) Wu, J.; Kozak, J. A.; Simeon, F.; Hatton, T. A.; Jamison, T. F. Mechanism-Guided Design of Flow Systems for Multicomponent Reactions: Conversion of CO₂ and Olefins to Cyclic Carbonates. *Chem Sci* **2014**, *5* (3), 1227–1231. <https://doi.org/10.1039/c3sc53422g>.
- (9) Dutta, A. S. Polyurethane Foam Chemistry. In *Recycling of Polyurethane Foams*; Elsevier, 2018; pp 17–27. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-51133-9.00002-4>.
- (10) Maisonneuve, L.; Lamarzelle, O.; Rix, E.; Grau, E.; Cramail, H. Isocyanate-Free Routes to Polyurethanes and Poly(Hydroxy Urethane)s. *Chemical Reviews*. American Chemical Society November 25, 2015, pp 12407–12439. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00355>.
- (11) *Plastics-the Facts 2022 OCTOBER 2022*.
- (12) *Phosgene | COCl₂ | CID 6371 - PubChem*. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Phosgene> (accessed 2023-06-20).
- (13) Cornille, A.; Auvergne, R.; Figovsky, O.; Boutevin, B.; Caillol, S. A Perspective Approach to Sustainable Routes for Non-Isocyanate Polyurethanes. *European Polymer Journal*. Elsevier Ltd February 1, 2017, pp 535–552. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.11.027>.
- (14) Besse, V.; Camara, F.; Méchin, F.; Fleury, E.; Caillol, S.; Pascault, J. P.; Boutevin, B. How to Explain Low Molar Masses in PolyHydroxyUrethanes (PHUs). *Eur Polym J* **2015**, *71*, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.07.020>.

- (15) Diakoumakos, C. D.; Kotzev, D. L. Non-Isocyanate-Based Polyurethanes Derived upon the Reaction of Amines with Cyclocarbonate Resins. In *Macromolecular Symposia*; 2004; Vol. 216, pp 37–46. <https://doi.org/10.1002/masy.200451205>.
- (16) Benyahya, S.; Boutevin, B.; Caillol, S.; Lapinte, V.; Habas, J.-P. Optimization of the Synthesis of Polyhydroxyurethanes Using Dynamic Rheometry. *Polym Int* **2012**, 61. <https://doi.org/10.1002/pi.4159i>.
- (17) Sheng, X.; Ren, G.; Qin, Y.; Chen, X.; Wang, X.; Wang, F. Quantitative Synthesis of Bis(Cyclic Carbonate)s by Iron Catalyst for Non-Isocyanate Polyurethane Synthesis. *Green Chemistry* **2015**, 17 (1), 373–379. <https://doi.org/10.1039/c4gc01294a>.
- (18) Pescarmona, P. P. Cyclic Carbonates Synthesised from CO₂: Applications, Challenges and Recent Research Trends. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. Elsevier B.V. June 1, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100457>.
- (19) Watile, R. A.; Deshmukh, K. M.; Dhake, K. P.; Bhanage, B. M. Efficient Synthesis of Cyclic Carbonate from Carbon Dioxide Using Polymer Anchored Diol Functionalized Ionic Liquids as a Highly Active Heterogeneous Catalyst. *Catal Sci Technol* **2012**, 2 (5), 1051–1055. <https://doi.org/10.1039/c2cy00458e>.
- (20) Aresta, M.; Nocito, F.; Dibenedetto, A. What Catalysis Can Do for Boosting CO₂ Utilization. In *Advances in Catalysis*; Academic Press Inc., 2018; Vol. 62, pp 49–111. <https://doi.org/10.1016/bs.acat.2018.08.002>.
- (21) Foltran, S.; Mereau, R.; Tassaing, T. Theoretical Study on the Chemical Fixation of Carbon Dioxide with Propylene Oxide Catalyzed by Ammonium and Guanidinium Salts. *Catal Sci Technol* **2014**, 4 (6), 1585–1597. <https://doi.org/10.1039/c3cy00955f>.
- (22) Rintjema, J.; Kleij, A. W. Aluminum-Mediated Formation of Cyclic Carbonates: Benchmarking Catalytic Performance Metrics. *ChemSusChem* **2017**, 10 (6), 1274–1282. <https://doi.org/10.1002/cssc.201601712>.
- (23) Alassmy, Y. A.; Pescarmona, P. P. The Role of Water Revisited and Enhanced: A Sustainable Catalytic System for the Conversion of CO₂ into Cyclic Carbonates under Mild Conditions. *ChemSusChem* **2019**, 12 (16), 3856–3863. <https://doi.org/10.1002/cssc.201901124>.
- (24) Martínez, D. A. G.; Santiago, E. V.; López, S. H. Yield and Selectivity Improvement in the Synthesis of Carbonated Linseed Oil by Catalytic Conversion of Carbon Dioxide. *Polymers (Basel)* **2021**, 13 (6). <https://doi.org/10.3390/polym13060852>.
- (25) Della Monica, F.; Vummaleti, S. V. C.; Buonerba, A.; Nisi, A. De; Monari, M.; Milione, S.; Grassi, A.; Cavallo, L.; Capacchione, C. Coupling of Carbon Dioxide with Epoxides Efficiently Catalyzed by Thioether-Triphenolate Bimetallic Iron(III) Complexes: Catalyst Structure–Reactivity Relationship and Mechanistic DFT Study. *Adv Synth Catal* **2016**, 358 (20), 3231–3243. <https://doi.org/10.1002/adsc.201600621>.
- (26) *Steric Hindrance - Chemistry LibreTexts*. https://chem.libretexts.org/Ancillary_Materials/Reference/Organic_Chemistry_Glossary/Steric_Hindrance (accessed 2023-06-20).
- (27) Mazo, P.; Rios, L. Carbonation of Epoxidized Soybean Oil Improved by the Addition of Water. *J Am Oil Chem Soc* **2013**, 90 (5), 725–730. <https://doi.org/10.1007/S11746-013-2214-3>.
- (28) Bähr, M.; Mülhaupt, R. Linseed and Soybean Oil-Based Polyurethanes Prepared via the Non-Isocyanate Route and Catalytic Carbon Dioxide Conversion. *Green Chemistry* **2012**, 14 (2), 483–489. <https://doi.org/10.1039/C2GC16230J>.
- (29) Tamami, B.; Sohn, S.; Wilkes, G. L. Incorporation of Carbon Dioxide into Soybean Oil and Subsequent Preparation and Studies of Nonisocyanate Polyurethane Networks. *J Appl Polym Sci* **2004**, 92 (2), 883–891. <https://doi.org/10.1002/APP.20049>.

- (30) Javni, I.; Doo, P. H.; Petrović, Z. S. Soy-Based Polyurethanes by Nonisocyanate Route. *J Appl Polym Sci* **2008**, *108* (6), 3867–3875. <https://doi.org/10.1002/APP.27995>.
- (31) Li, Z.; Zhao, Y.; Yan, S.; Wang, X.; Kang, M.; Wang, J.; Xiang, H. Catalytic Synthesis of Carbonated Soybean Oil. *Catal Letters* **2008**, *123* (3–4), 246–251. <https://doi.org/10.1007/S10562-008-9414-8/METRICS>.
- (32) Zhang, L.; Luo, Y.; Hou, Z.; He, Z.; Eli, W. Synthesis of Carbonated Cotton Seed Oil and Its Application as Lubricating Base Oil. *J Am Oil Chem Soc* **2014**, *91* (1), 143–150. <https://doi.org/10.1007/S11746-013-2358-1>.
- (33) Büttner, H.; Longwitz, L.; Steinbauer, J.; Wulf, C.; Werner, T. Recent Developments in the Synthesis of Cyclic Carbonates from Epoxides and CO₂. *Topics in Current Chemistry 2017 375:3* **2017**, *375* (3), 1–56. <https://doi.org/10.1007/S41061-017-0136-5>.
- (34) Guzmán, A. F.; Echeverri, D. A.; Rios, L. A. Carbonation of Epoxidized Castor Oil: A New Bio-Based Building Block for the Chemical Industry. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **2017**, *92* (5), 1104–1110. <https://doi.org/10.1002/JCTB.5104>.
- (35) Zheng, J.-L.; Tolvanen, P.; Taouk, B.; Eränen, K.; Leveneur, S.; Salmi, T. Synthesis of Carbonated Vegetable Oils: Investigation of Microwave Effect in a Pressurized Continuous-Flow Recycle Batch Reactor. **2018**, *132*, 9–18. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.12.037i>.
- (36) Mazo, P. C.; Rios, L. A. Improved Synthesis of Carbonated Vegetable Oils Using Microwaves. *Chemical Engineering Journal* **2012**, *210*, 333–338. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2012.08.099>.
- (37) Cai, X.; Zheng, J. L.; Wärnå, J.; Salmi, T.; Taouk, B.; Leveneur, S. Influence of Gas-Liquid Mass Transfer on Kinetic Modeling: Carbonation of Epoxidized Vegetable Oils. *Chemical Engineering Journal* **2017**, *313*, 1168–1183. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.11.012>.
- (38) Doll, K. M.; Erhan, S. Z. The Improved Synthesis of Carbonated Soybean Oil Using Supercritical Carbon Dioxide at a Reduced Reaction Time. *Green Chemistry* **2005**, *7* (12), 849–854. <https://doi.org/10.1039/b511014a>.
- (39) Temelli, F.; King, J. W.; List, G. R. *Conversion of Oils to Monoglycerides by Glycerolysis in Supercritical Carbon Dioxide Media*; 1996.
- (40) Zheng, J. L.; Burel, F.; Salmi, T.; Taouk, B.; Leveneur, S. Carbonation of Vegetable Oils: Influence of Mass Transfer on Reaction Kinetics. *Ind Eng Chem Res* **2015**, *54* (43), 10935–10944. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b02006>.
- (41) Liu, M.; Liu, B.; Zhong, S.; Shi, L.; Liang, L.; Sun, J. Kinetics and Mechanistic Insight into Efficient Fixation of CO₂ to Epoxides over N-Heterocyclic Compound/ZnBr₂ Catalysts. *Ind Eng Chem Res* **2015**, *54* (2), 633–640. <https://doi.org/10.1021/ie5042879>.
- (42) Rehman, A.; Gunam Resul, M. F. M.; Eze, V. C.; Harvey, A. A Kinetic Study of Zn Halide/TBAB-Catalysed Fixation of CO₂ with Styrene Oxide in Propylene Carbonate. *Green Processing and Synthesis* **2019**, *8* (1), 719–729. <https://doi.org/10.1515/gps-2019-0042>.
- (43) Rehman, A.; Eze, V. C.; Resul, M. F. M. G.; Harvey, A. Kinetics and Mechanistic Investigation of Epoxide/CO₂ Cycloaddition by a Synergistic Catalytic Effect of Pyrrolidinopyridinium Iodide and Zinc Halides. *Journal of Energy Chemistry* **2019**, *37*, 35–42. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.11.017>.
- (44) *Epoxy Content of Epoxy Resins 1*. www.astm.org.

- (45) *Epoxy Resin(Diglycidyl ether of Bisphenol-A)*.
<http://www.richfortunechem.com/index.php?action=news&id=773> (accessed 2023-06-20).
- (46) Li, J. R.; Hu, Y. L. Benzotriazolium Ionic Liquid Immobilized on Periodic Mesoporous Organosilica as an Effective Reusable Catalyst for Chemical Fixation of CO₂ into Cyclic Carbonates. *Croatica Chemica Acta* **2020**, *93* (2).
<https://doi.org/10.5562/CCA3668>.