Συστηματική Μελέτη της Υδροαποξυγόνωσης της Φουρφουράλης σε Πρότυπους Διμεταλλικούς Καταλύτες Cu/Ni(119)

Σ. Τσάτσος, Γ. Κυριακού

Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Καραθεοδωρή 1, Ελλάδα, 26504, Πάτρα
* sotiris.tsatsos@chemeng.upatras.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η βιομάζα αποτελεί μια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας και χημικών που μπορεί να χρησιμοποιηθεί δυνητικά έναντι άλλων τυπικών ορυκτών υδρογονανθράκων.[1] Παρόλα αυτά η υψηλή περιεκτικότητά της βιομάζας σε οξυγόνο[2] αποτελεί ανασταλτικό παράγοντα αξιοποίησης της ως καύσιμο.[2] Η κύρια πρόκληση σε αυτήν την κατεύθυνση, εντοπίζεται στην ανάπτυξη καταλυτικών τεχνολογιών εκλεκτικής υδρογόνωσης/υδροαποξυγόνωσης των συγκεκριμένων οξυγονούχων λειτουργικών ομάδων. Η υδροαποξυγόνωση (HDO) συγκεκριμένα, είναι μία πολλά υποσχόμενη καταλυτική οδός για την απομάκρυνση οξυγόνου από οξυγονούχες ενώσεις, λόγω της υψηλής εκλεκτικότητας της στην ενεργοποίηση δεσμών C-O/C=O σε αντίθεση με δεσμούς C-C/C=C.[3,4] Σε αυτό το πλαίσιο η HDO της φουρφουράλης σε 2-μεθυλοφουράνιο είναι μια αντίδραση με σημαντικό τεχνολογικό και οικονομικό ενδιαφέρον. Η ανάπτυξη χαμηλού κόστους διμεταλλικών καταλυτικών συστημάτων αποτελούν κεντρικό πεδίο μελέτης καθώς η επιφανειακή τροποποίηση των καταλυτών με οξόφιλα μέταλλα, έχει ως συνέπεια την μεταβολή της εκλεκτικότητας της αντίδρασης ως προς την παραγωγή 2-μεθυλοφουρανίου.[5]

Η αντίδρασης της φουρφουράλης μελετήθηκε τόσο στην καθαρή βαθμωτή επιφάνεια Ni(119) όσο και παρουσία άνθρακα ή διαφόρων συγκεντρώσεων Cu. Η *in situ* ποιοτική και ποσοτική χημική ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε θάλαμο υπερυψηλού κενού. Η μελέτη πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας, πειράματα θερμικής εκρόφησης-αντίδρασης (TPD - TPR), φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων από υπεριώδη ακτινοβολία και ακτίνες X (UPS - XPS), ανιχνευτή Kelvin (VCKP) καθώς και θεωρητικούς DFT υπολογισμούς. Η μελέτη παρείχε μηχανιστικά αποτελέσματα σχετικά με την επίδραση της διμεταλλικής επιφάνειας στην μεταβολή της γεωμετρίας ρόφησης της φουρφουράλης αλλά και της ενίσχυσης της HDO. Επιπλέον, μελετήθηκαν οι ηλεκτρονικές αλληλεπιδράσεις της φουρφουράλης, ενώ τα αποτελέσματα συσχετίστηκαν με την καταλυτική συμπεριφορά του μορίου. Συγκεκριμένα, η έναρξη της HDO της φουρφουράλης στην καθαρή επιφάνεια Ni(119) αποδόθηκε στην ενεργοποίηση του δεσμού C=O της αλδεΰδικής ομάδας μέσω ισχυρής ρόφησης σε διαμόρφωση η^2-π(CO) καθώς και στην αυτό-υδρογόνωση του μορίου. Η αυτό-υδρογόνωση η οποία παρατηρήθηκε ερμηνεύτηκε στην βάση της δομικής ευαισθησία της βαθμωτής επιφάνειας η οποία είναι ισχυρότερη ως προς την διάσπαση του δεσμού C-H σε σχέση με την διάσπαση του δεσμού C-C. Η αύξηση της συγκέντρωσης του Cu στην επιφάνεια Ni(119) είχε ως συνέπεια την μειωμένη αλληλεπίδραση του μορίου με την επιφάνεια σε διαμόρφωση η^1-σ(O), με αποτέλεσμα την συνολική μείωση της δραστικότητας ως προς την συνολική μετατροπή αλλά και ως προς την εκλεκτικότητα σε 2-μεθυλοφουράνιο.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Βαθμωτές Επιφάνειες, Φουρφουράλη, 2-Μεθυλοφουράνιο, Υδροαποξυγόνωση

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

[1] M. Stöcker. (2008). *Angew. Chemie.* 47 (48): 9200–9211.

[2] D.G. Vlachos, J.G. Chen, R.J. Gorte, G.W. Huber, M. Tsapatsis. (2010). *Catal. Letters*. 140 (3-4): 77–84.

[3] M. Luneau, J.S. Lim, D.A. Patel, E.C.H. Sykes, C.M. Friend, P. Sautet. (2020). *Chem. Rev*. 120 (23): 12834–12872.

[4] S. Tsatsos, S. Ladas, G. Kyriakou. (2020). *J. Phys. Chem. C.* 124 (48): 26268–26278

[5] K. Xiong, W. Wan, J.G. Chen. (2016). *Surf. Sci.* 652: 652 91–97.