

# Zelená chemie

Aktivace chemických reakcí pomocí mikrovln, ultrazvuku a světla

Jaromír Literák

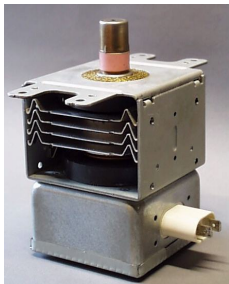
Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

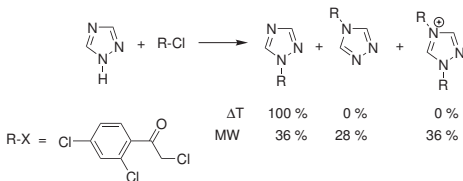
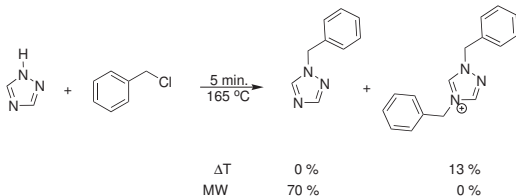
# Mikrovlnná aktivace

- 1920 Magnetron, zdroj mikrovlnného záření.
- Použití v radaru během 2. sv. války.
- 1945 Objev a patentování mikrovlnného ohřevu – mikrovlnné trouby.
- 80. léta 20. století – rozšíření mikrovlnné trouby do domácností.
- 90. léta 20. století – rozvoj mikrovlnné chemie.



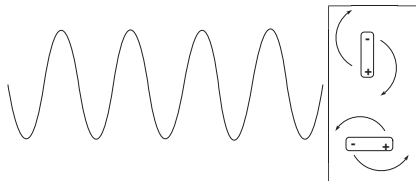
# Mikrovlnná aktivace

- Již první experimenty s mikrovlnným ohřevem v chemii ukázaly neočekávané výsledky, často reakce probíhaly řádově rychleji než při klasickém zahřívání. Byla pozorována také vyšší selektivita.



# Mikrovlnná aktivace

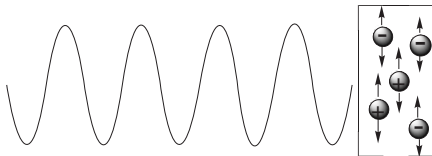
- Mikrovlny od 300 MHz do 30 GHz. Mikrovlnné trouby a reaktory pracují při 2,45 GHz.
- Rotační spektra molekul v plynné fázi 3–60 GHz.
- Dva zdroje mikrovlnného ohřevu:
  - Dielektrická polarizace.



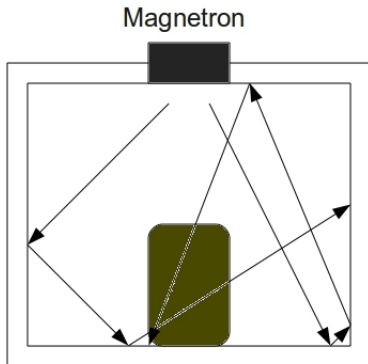
$$\alpha = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_d + \alpha_i$$

V mikrovlnné oblasti přispívá k ohřevu pouze  $\alpha_d$  a  $\alpha_i$ .  
Schopnost absorbovat mikrovlny a přeměňovat je na teplo roste s teplotou.

- Dva zdroje mikrovlnného ohřevu:
  - Pohyb nosičů nábojů.



- Reaktory s nefokusovaným mikrovlnným zářením – nehomogenní rozložení pole v kavitě.

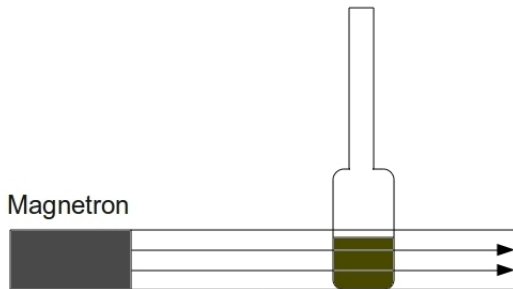


# Mikrovlnné reaktory



# Mikrovlnné reaktory

- Reaktory s fokusovaným mikrovlnným zářením – homogenní rozložení pole v kavitě.





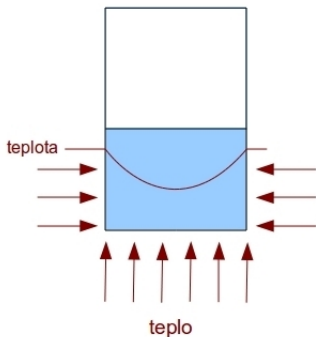
# Netermální účinky mikrovlnného záření

- Výrazné urychlení reakcí oproti klasickému zahřívání reakční směsi a změny selektivity reakcí byly částí chemiků přičítány tzv. specifickým, **netermálním účinkům** mikrovlnného záření.
- V roztocích v nepolárních rozpouštědlech však nebyly patrné žádné rozdíly.
- Minimální urychlení bylo pozorováno u reakcí probíhajících v polárních rozpouštědlech.
- Nejvýraznější odchylky pozorovány u reakcí na pevných nosičích nebo probíhajících bez rozpouštědel.

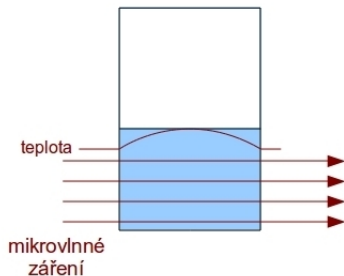
# Nukleací limitovaný bod varu

- NLBP – nukleací limitovaný bod varu. Dochází k **přehřívání** roztoku.

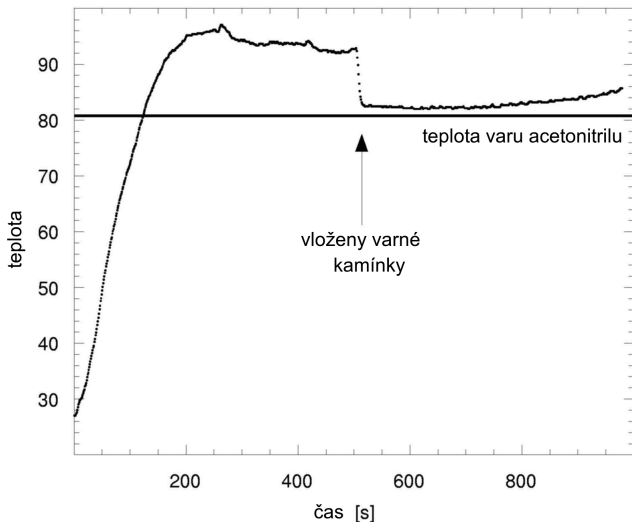
Klasický ohřev



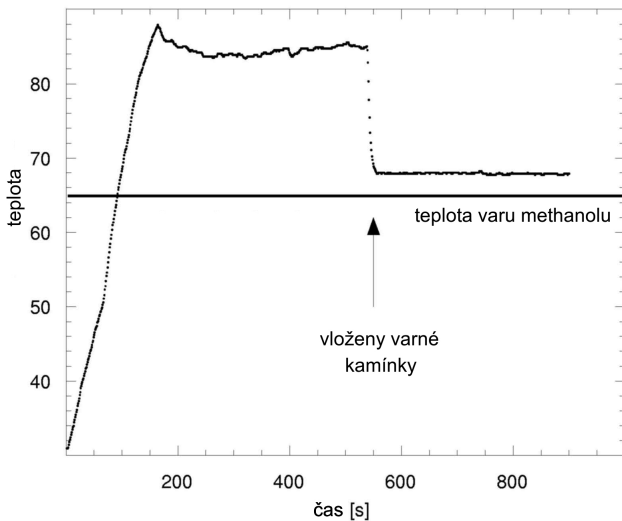
Mikrovlnný ohřev



# Nukleací limitovaný bod varu – acetonitril



# Nukleací limitovaný bod varu – methanol

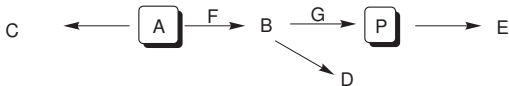


# Nukleací limitovaný bod varu

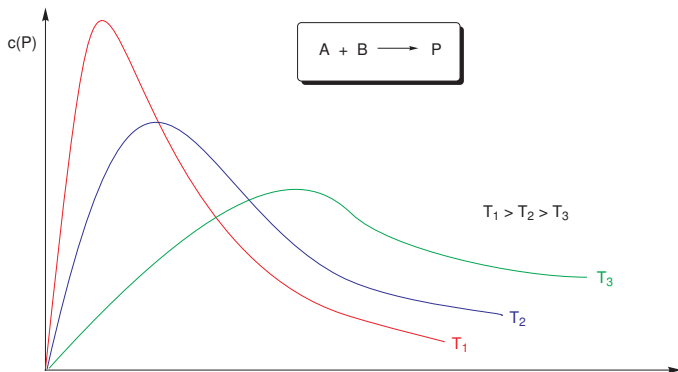
Rozpouštědlo	$B_v$ [°C]	NLBP [°C]	Změna $B_v$ [°C]	Rychlost zahřívání [°C·s <sup>-1</sup> ]
Voda	100	104	4	1,01
Ethanol	79	103	24	2,06
Methanol	65	84	19	2,11
Dichlormethan	40	55	15	2,16
Acetonitril	81	107	26	2,36
Propan-2-ol	82	100	18	2,11
Aceton	56	81	25	2,23
Butanol	118	132	14	1,87
Ethyl-acetát	78	95	17	1,78
Chlorbenzen	132	150	18	2,63

# Netermální účinky mikrovlnného záření

- Pečlivé kinetické experimenty neodhalily žádný specifický netermální efekt mikrovlnného záření.
- Předpověď netermálního působení mikrovln na reakci  $O + HCl \rightarrow OH + Cl$  v plynném stavu.
- **Urychlení reakce** lze přičíst:
  - Přehřívání polárních rozpouštědel.
  - Rychlejšímu přenosu tepla do celého objemu reakční směsi.
  - Nepřesnému měření teploty díky lokálnímu přehřátí – hot spots (rostoucí absorpce mikrovlnného záření s teplotou).
- **Zvýšení selektivity reakce:**
  - Důležitá je tepelná historie směsi.



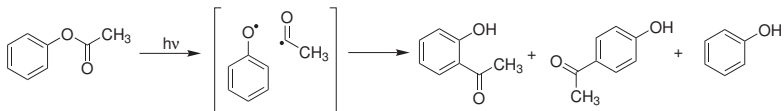
# Netermální účinky mikrovlnného záření



- Vysoké selektivity dosáhneme rychlým ohřátím směsi a následně jejím rychlým ochlazením.
- Opak jednoho z požadavků zelené chemie – energeticky úsporné procesy.

- Prospěšný nástroj zelené chemie – zvýšení výtěžků reakce, zvýšení selektivity reakce.
- Zásadní výhoda spočívá ve způsobu přenosu tepelné energie do reakční směsi.
- Rychlý ohřev umožňuje nastavit podmínky pro dosažení maximální selektivity reakce za současného potlačení vzniku vedlejších produktů, zdroje odpadů.
- Relativně málo úspěšná bude aplikace mikrovlnného ohřevu u zředěných roztoků, naopak vhodná je pro reakce na pevných nosičích a bez použití rozpouštědel.
- Možnost použití vysokotlakých reaktorů, které umožní zahřívát směs na vysokou teplotu.





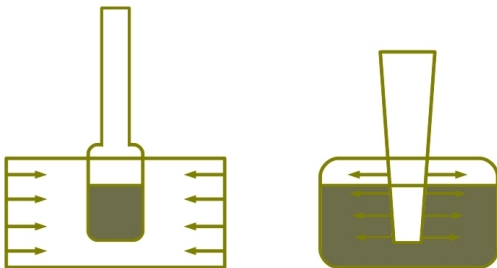
Ultrazvuk je akustické vlnění, při kterém dochází k periodickému stlačování a zředování média, ve kterém se zvuk šíří.

Zvuk slyšený člověkem	16Hz–18kHz
Konvenční ultrazvuk	20kHz–40kHz
Ultrazvuk pro sonochemii	20kHz–2MHz
Diagnostický ultrazvuk	5MHz–10MHz

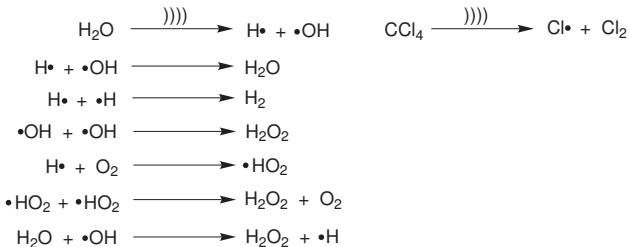
- První použití ultrazvuku ve 20. letech 20. století.
- Širší použití v chemii od 80.let 20. století.
- Při vysokém negativním tlaku může dojít k roztržení přitažlivých sil mezi molekulami kapaliny a vzniku bublinek – **kavitace**.
- Kolaps kavity vede ke vzniku horkých míst – lokální tlak až 170 MPa, teplota až 5000 K.

# Sonochemické reaktory

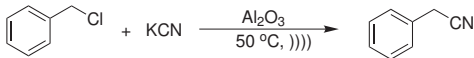
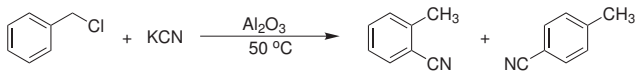
- Důležité parametry kapaliny vzhledem ke kavitaci: tlak par, viskozita, povrchové napětí.
- Pravděpodobnost kavitace klesá s rostoucí frekvencí (frekvence v MHz nezpůsobují kavitaci).
- Sonochemické reaktory:



- Sonoluminiscence.
- Sonolýza solventu:



- Uplatnění při aktivaci heterogenních reakcí, urychlení míchání.
- Možnost kombinovat ultrazvuk s mikrovlnným zářením.
- Ultrazvuk však není jen metodou homogenizace a míchání směsi, mění také průběh reakcí.



- Chemická přeměna vyvolaná čistým „činidlem“ – fotonem.
- Problematická je energetická náročnost produkce UV záření, potřeba pracovat ve zředěných roztocích.

