

Zelená chemie

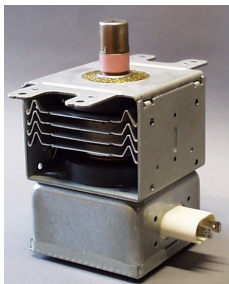
Aktivace chemických reakcí pomocí mikrovln, ultrazvuku a světla

Jaromír Literák



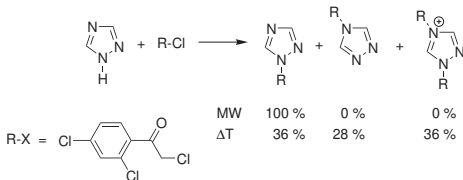
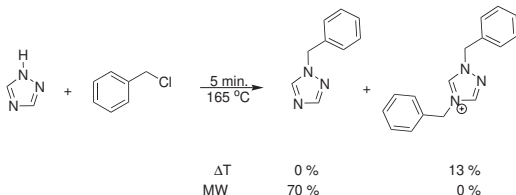
Mikrovlnná aktivace

- **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**.



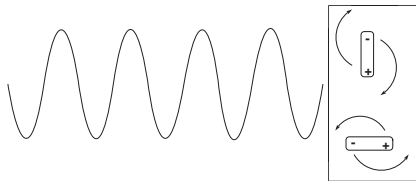
Mikrovlnná aktivace

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

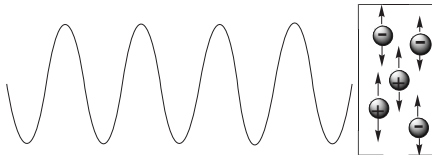
- Mikrovlny od 300 MHz do 30 GHz. Mikrovlnné trouby a reaktory pracují při 2,45 GHz.
- Rotační spektra molekul v plynné fázi 3–60 GHz.
- Dva zdroje mikrovlnného ohřevu:
 - Dielektrická polarizace.



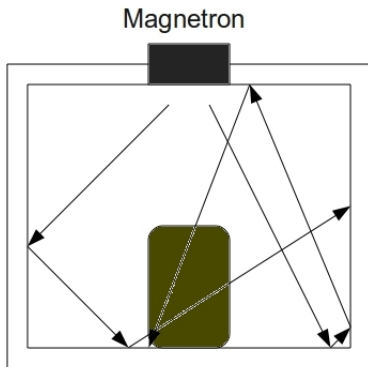
$$\alpha = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_d + \alpha_i$$

V mikrovlnné oblasti přispívá k ohřevu pouze α_d a α_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.

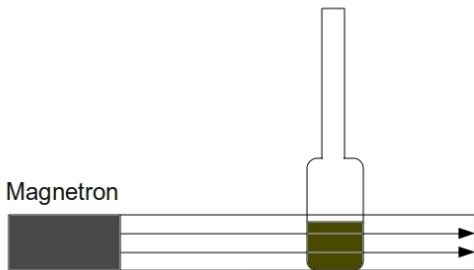


Mikrovlnné reaktory



Mikrovlnné reaktory

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



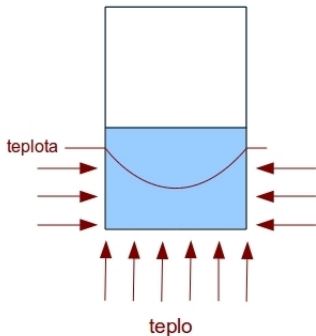
Netermální účinky mikrovlnného záření

- 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**.

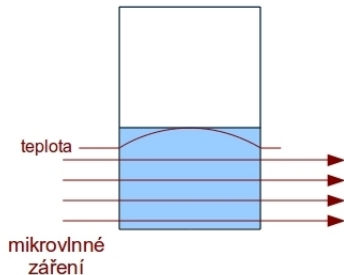
Nukleací limitovaný bod varu

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

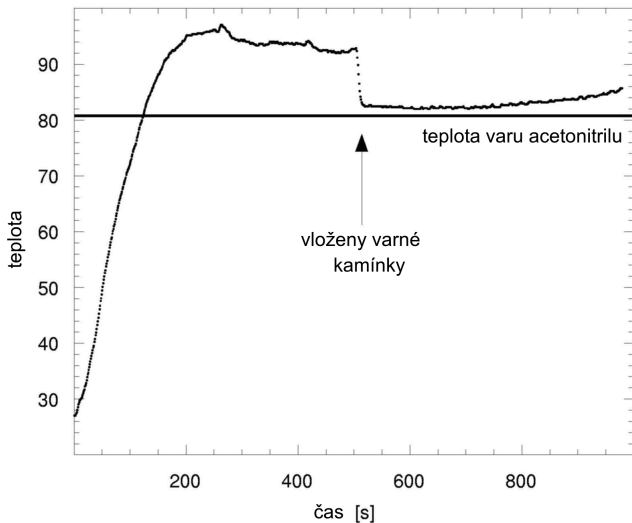
Klasický ohřev



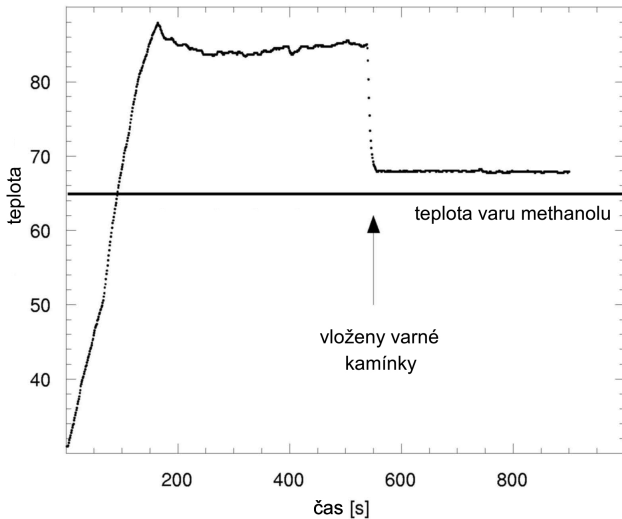
Mikrovlnný ohřev



Nukleací limitovaný bod varu – acetonitril



Nukleací limitovaný bod varu – methanol

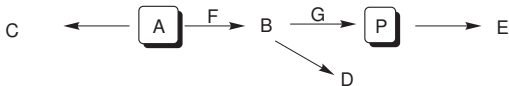


Nukleací limitovaný bod varu

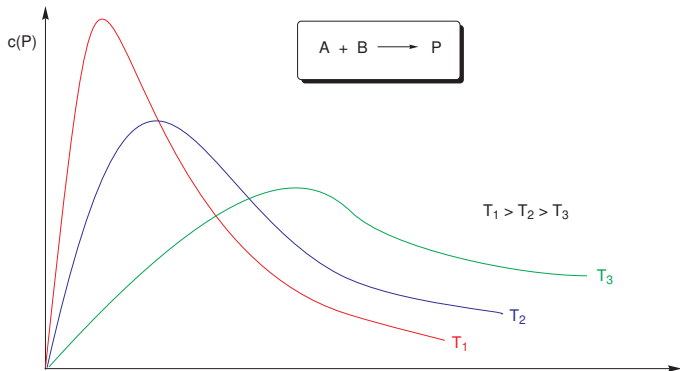
| Rozpouštědlo | B_v /°C | NLBP /°C | Změna B_v /°C | Rychlost zahřívání /(°C·s ⁻¹) |
|---------------|--------------|-------------|--------------------|--|
| Voda | 100 | 104 | 4 | 1,01 |
| Ethanol | 79 | 103 | 24 | 2,06 |
| Methanol | 65 | 84 | 19 | 2,11 |
| Dichlormethan | 40 | 55 | 15 | 2,16 |
| 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 existenci specifického netermálního efektu 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.**

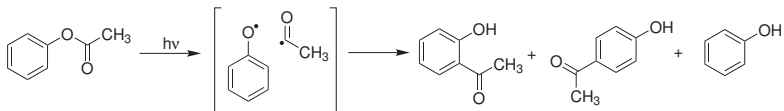


Netermální účinky mikrovlnného záření



- 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 zahřívat směs na vysokou teplotu.



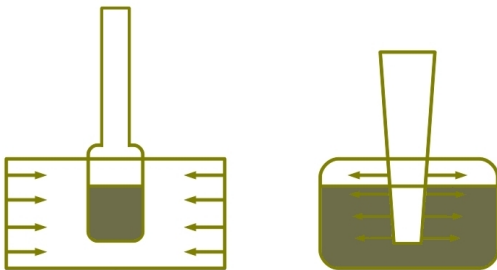
Ultrazvuk je **akustické vlnění**, při kterém dochází k periodickému stlačování a zředování média, ve kterém se zvuk šíří.

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

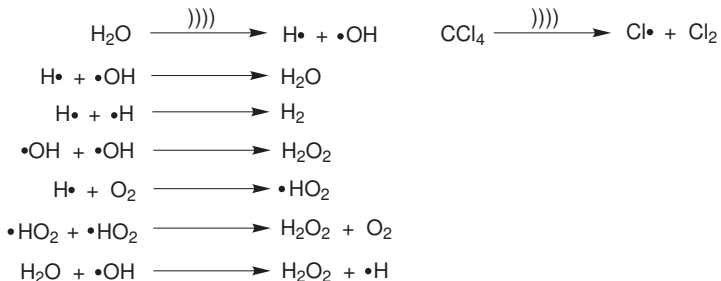
- První použití ultrazvuku ve 20. letech 20. století.
- Širší použití v chemii od 80. let 20. století.
- Při vysokém negativním tlaku může dojít k roztržení přitažlivých sil mezi molekulami kapaliny a vzniku bublinek – **kavitace**.
- Kolaps kavity vede ke vzniku **horkých míst** – lokální tlak až 170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

Sonochemické reaktory

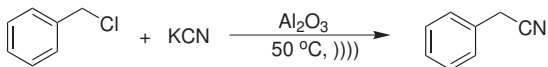
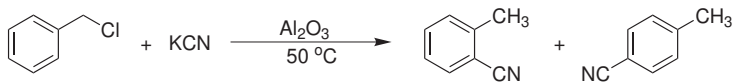
- Důležité parametry kapaliny vzhledem ke kavitaci: **tlak par**, **viskozita**, **povrchové napětí**.
- Pravděpodobnost kavitace klesá s **rostoucí frekvencí** (frekvence v MHz nezpůsobují kavitaci).
- **Sonochemické reaktory:**



- 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**.

