

PRIMJENA MEHANOKEMIJE U KATALITIČKIM REAKCIJAMA



KEMIJSKI SEMINAR I
Anorganska i strukturna kemija

Izrađen prema:

Limin Song, Tao Zhang, Shujuan Zhang, Junfu Wei, and Ermjing Chen
ACS Sustainable Chemistry & Engineering 2022 10 (16), 5129-5137

Paula Baburić, Zagreb, 2022

Mehanokemija

Kemijska reakcija inducirana direktnom apsorbcijom mehaničke energije.

Mehanička energija služi za pokretanje i/ili ubrzavanje kemijskih reakcija i/ili amorfizaciju i/ili strukturne transformacije

Benefiti:

Bez ili s malo otapala
Zelena
Brža
Efikasnija



Inovacija koja mijenja svijet

Teofrast

Prvi zapsi o provođenju reakcija u čvrstom stanju

Faraday

proveo prva mehano-kemijska istraživanja

Carey Lea

Razlika mehano- i mehano-kemijskih procesa

Spring

Reakcije slabo topljivih spojeva

Ostwald

Mehano-kemija je jedna od 4 discipline kemije

Heinicke

Postavlja definiciju Mehano-kemije

Renesansa mehano-kemija.

Sve veći interes i napredak Održivost

Daljnje pomicanje granica



315 BC



1820



1866



1880



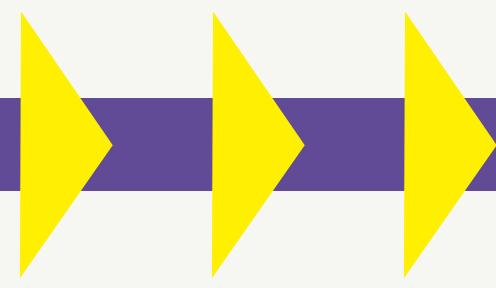
1891



1984



SADAŠNOST



BUDUĆNOST

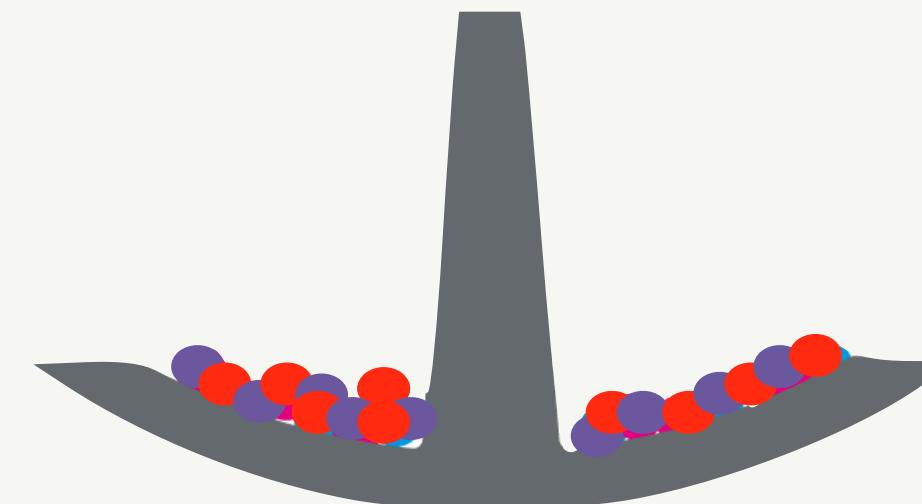
Primjena



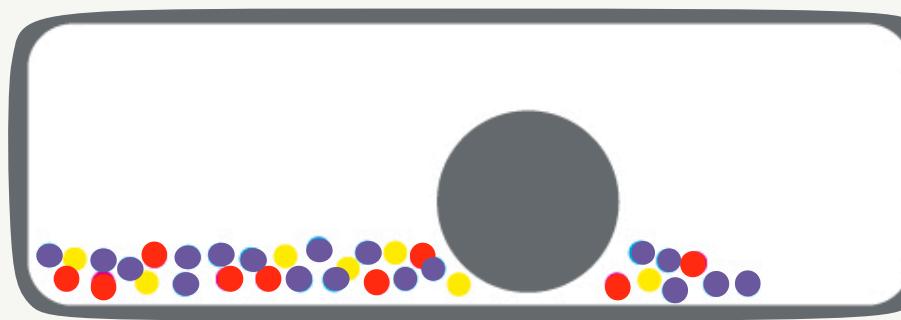
Alatati za mljevenje



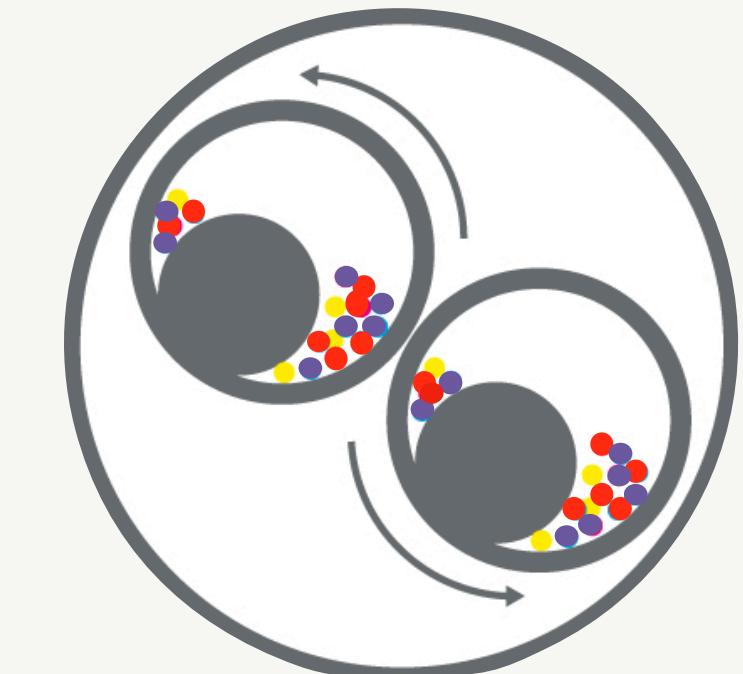
Tarionik i tučak



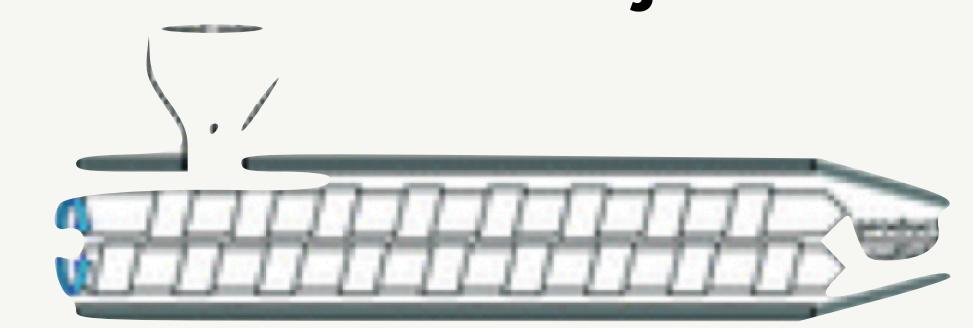
Vibracijski mlin



Planetarni mlin



Extruder s dva vijka



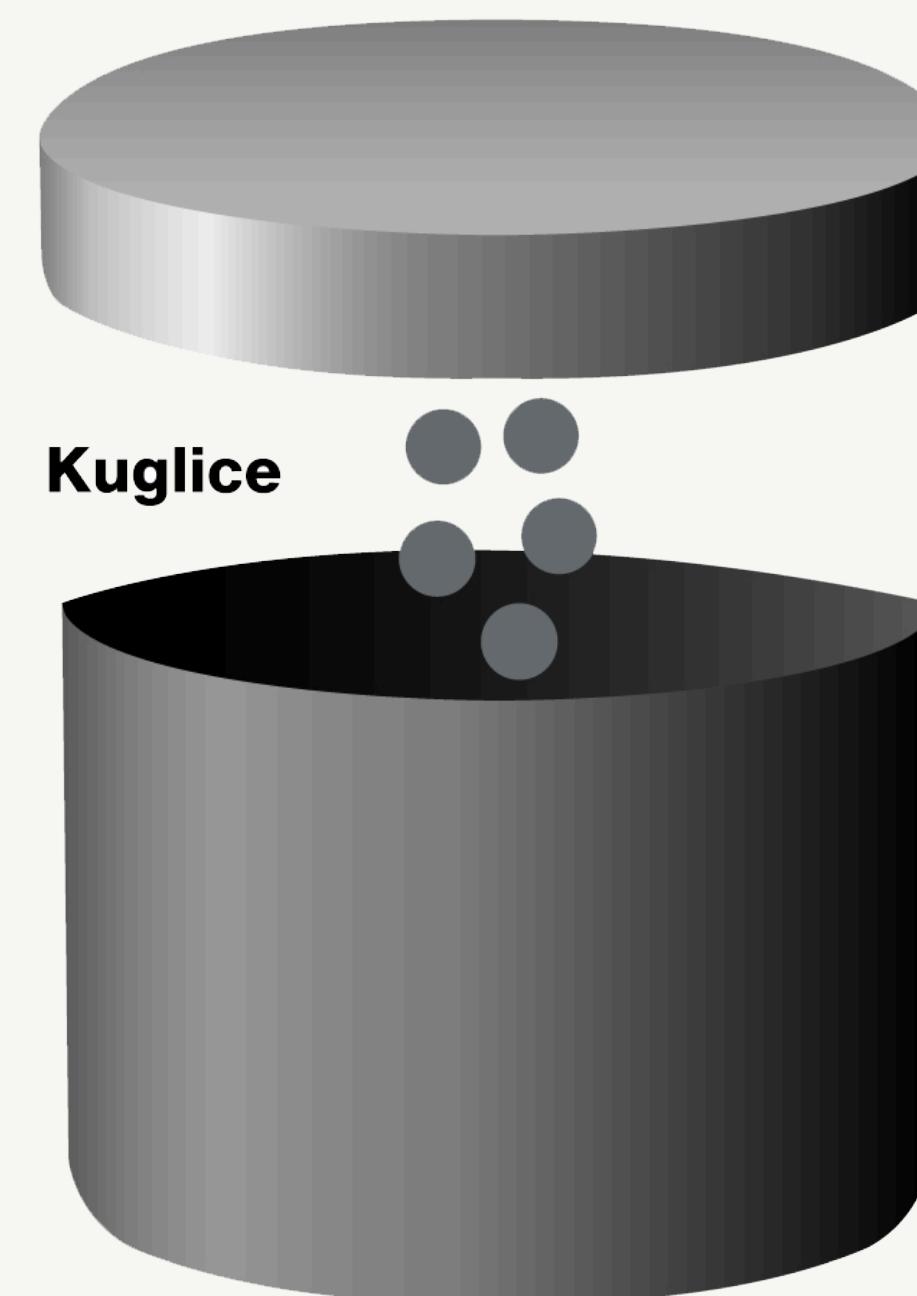


Posudice i kuglice za mljevenje od različitih materijala

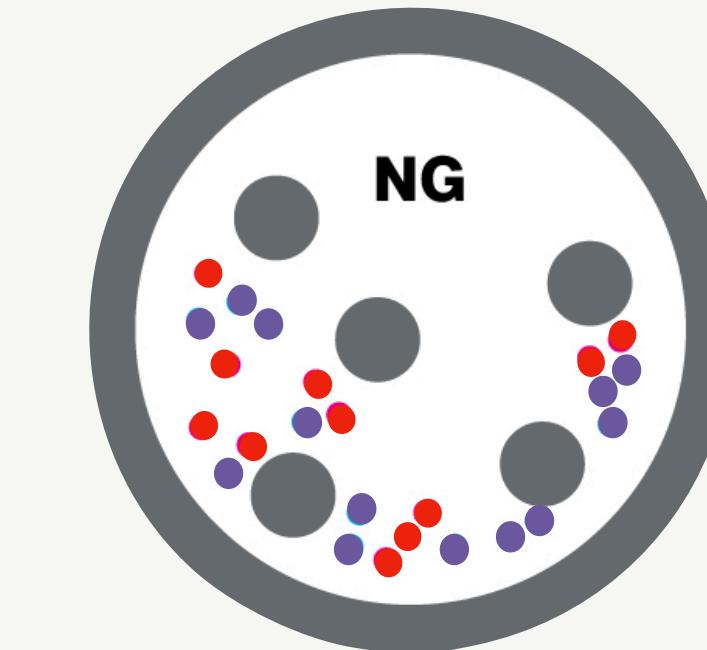


Mogu biti iste ili njihov sastav može varirati kako bi se osigurala njihova kemijska inertnost ili otpornost na trošenje.

Metode sinteze u mehanokemiji

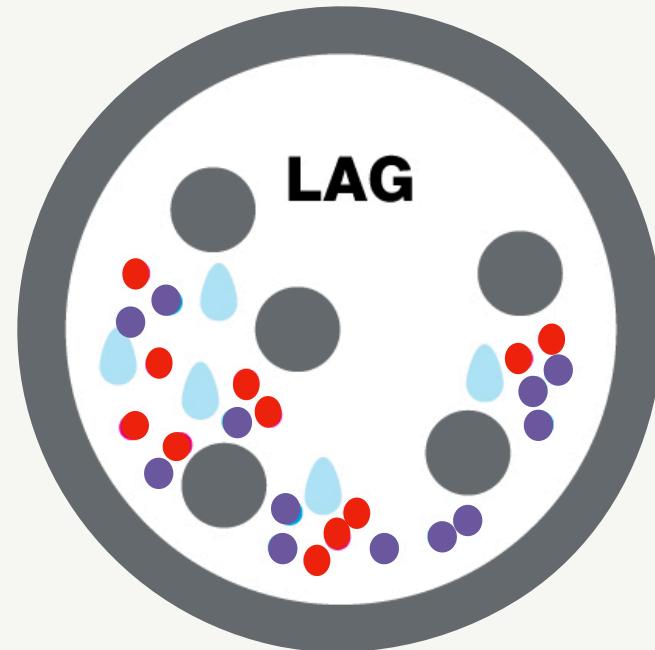


Sinteza bez otapala



2 vrste - suh ili tekući produkt, npr korištenjem hidratne

Sinteza potpomognuta tekućinom



Dodatkom tekućine stvara se katalitički efekt ovisan o vrsti i svojstvima otapala.

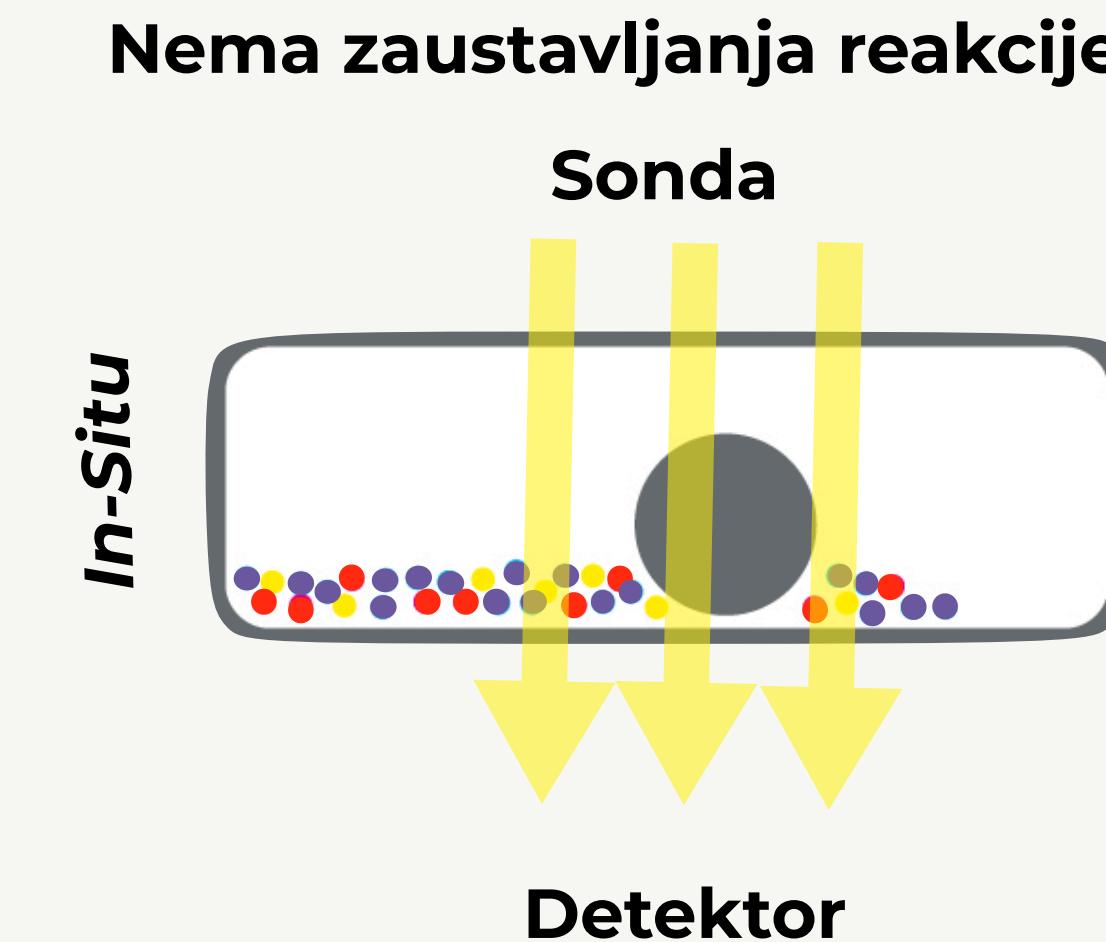
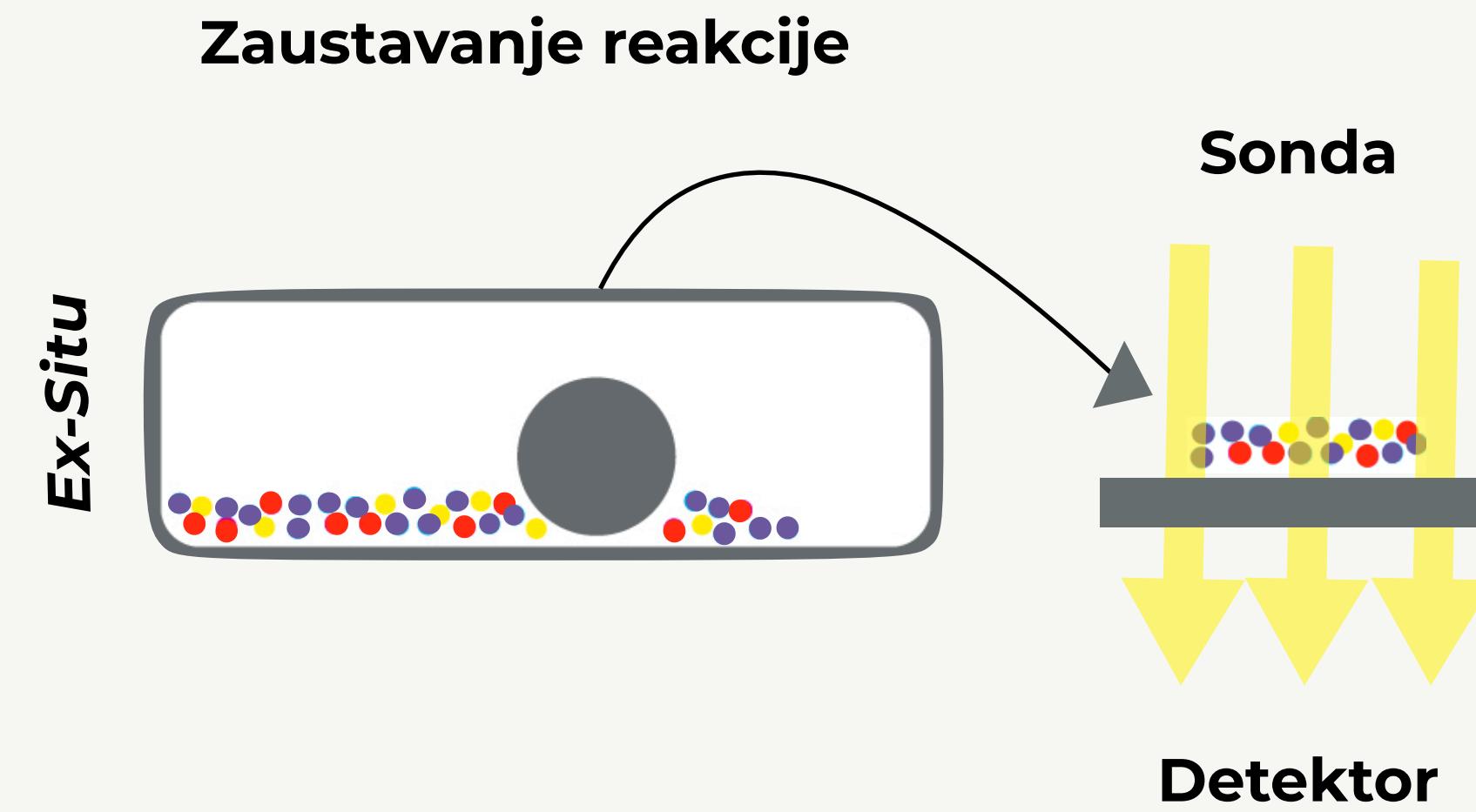
Sinteza potpomognuta ionima i tekućinom



Dodatkom jednostavnih soli, može se ubrzati proces sinteze te usmjeriti sintezu u poželjnog smjeru

- Reaktanti
- Tekući aditivi
- Ionski aditivi

Ex-situ / In-situ praćenje reakcije



METODE:
RAMAN
IR
NMR
PXRD
UV-VIS
....

- + & -**
+ Brza, odmah dostupne
- Prekinuto mljevenje
- Nice u realm vremenu
- Izloženost vanjskim utjecajima
- Utječe na stabilnost produkta

METODE:
PXRD
NMR
TEMPERATURA
TLAK

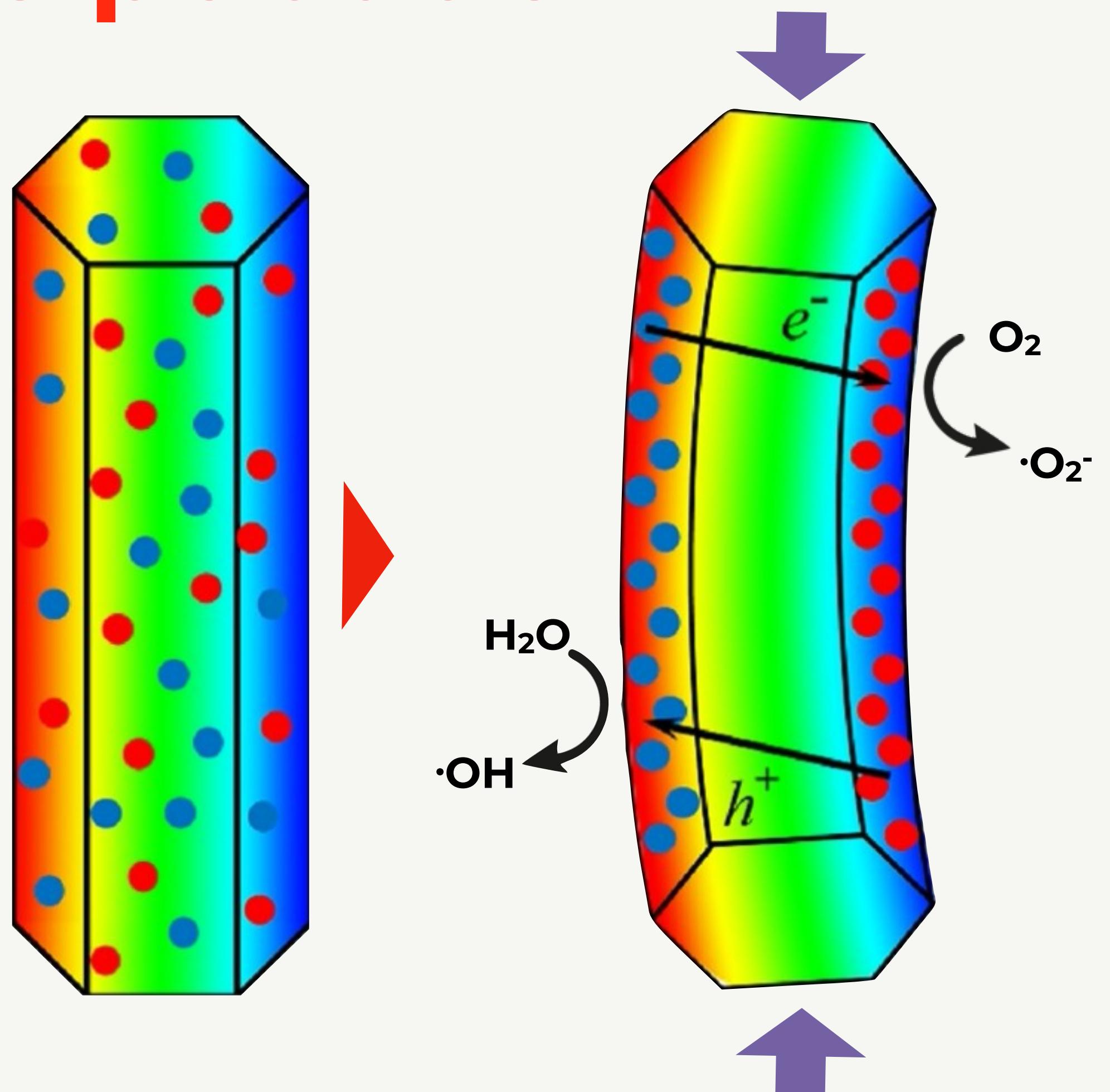
- + & -**
+ Praćenje u realnom vremenu
+ Nema vanjskih utjecaja
+ Pogodno i za osjetljive spojeve
- Potrebno posebat setup medija za mljevenje

Piezoelektrični efekt - posljedica mehaničke pobude

1880. otkrila braća Pierre i Jacques Curie

Električni naboј koji se akumulira u određenim čvrstим materijalima ne-centrosimetrične strukture kao odgovor na mehaničko naprezanje.

Budući da se električni naboјi mogu inducirati mehaničkim vibracijama, piezoelektrični materijali se sve češće koriste kao katalizatori - piezokatalizatori / piezokataliza



Katalitička oksidacija toluena u fenol

Važna industrijska sirovina

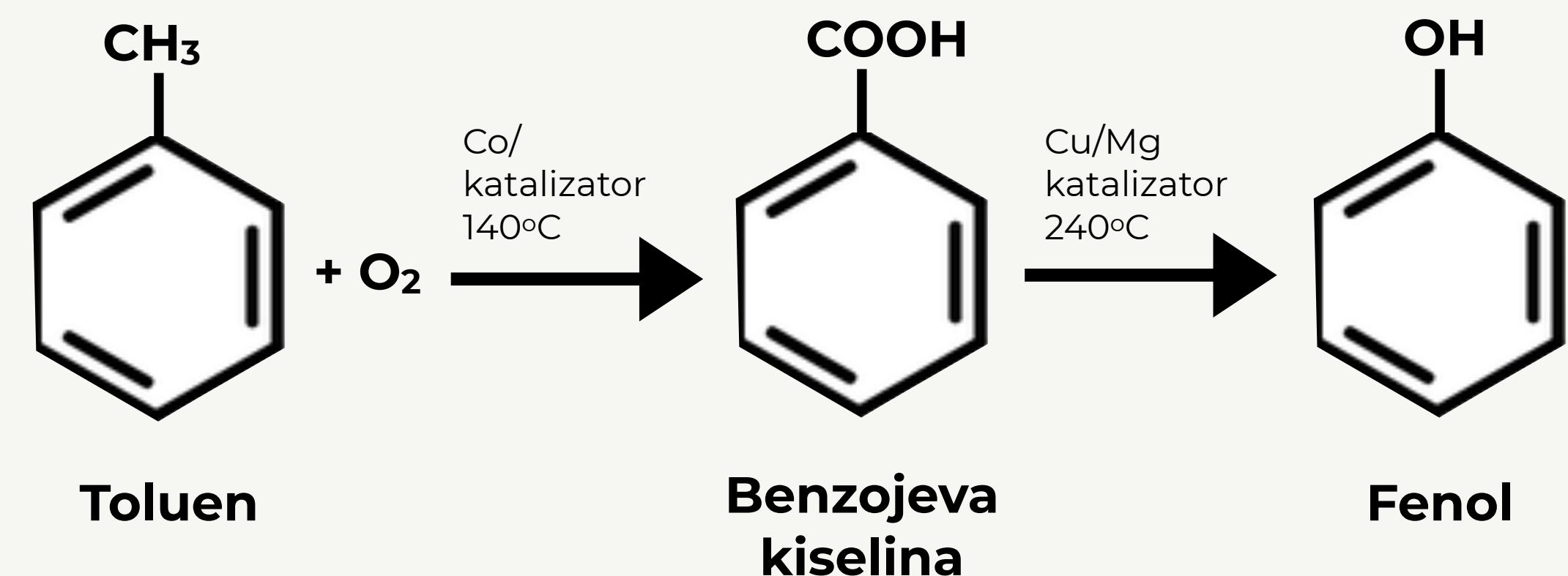
Globalno tržište - 23,3 milijarde USD u 2020.^[1]

Proizvodnja pesticida, lijekova, boja, tekući deterdženti, tinte, sredstva za čišćenje podova, vodice za usta, šperploče...

Industrijska metoda za sintezu fenola iz toluena proces u dva koraka

Benzojeva kiselina međuprojekt

Nije ekonomski niti ekološki isplativo



Sinteza fenola u jednom koraku

Song i suradnici

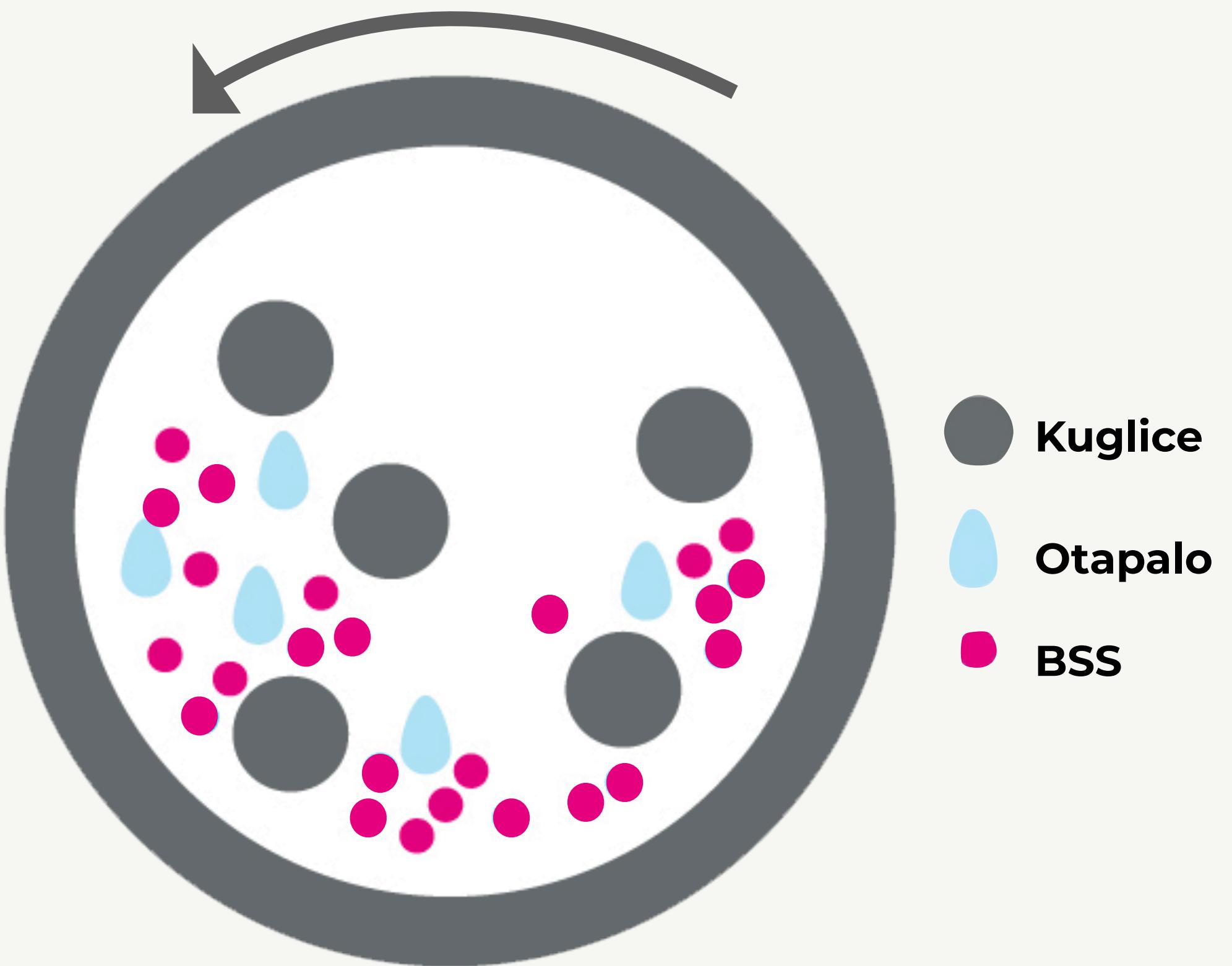
Ispitali kako piezoelektrokemijski učinak nastao mljevenjem utječe na katalitičku oksidaciju toluena u fenol.

Katalizator:

Barijev stroncijev sulfat; $\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{SO}_4$ (BSS)
LAG / acetonitril otapalo

Parametri:

Brzina rotacije 600 o/m i vrijeme 3 h



- **Kuglice**
- **Otapalo**
- **BSS**

Test aktivnosti

Variable testiranja:

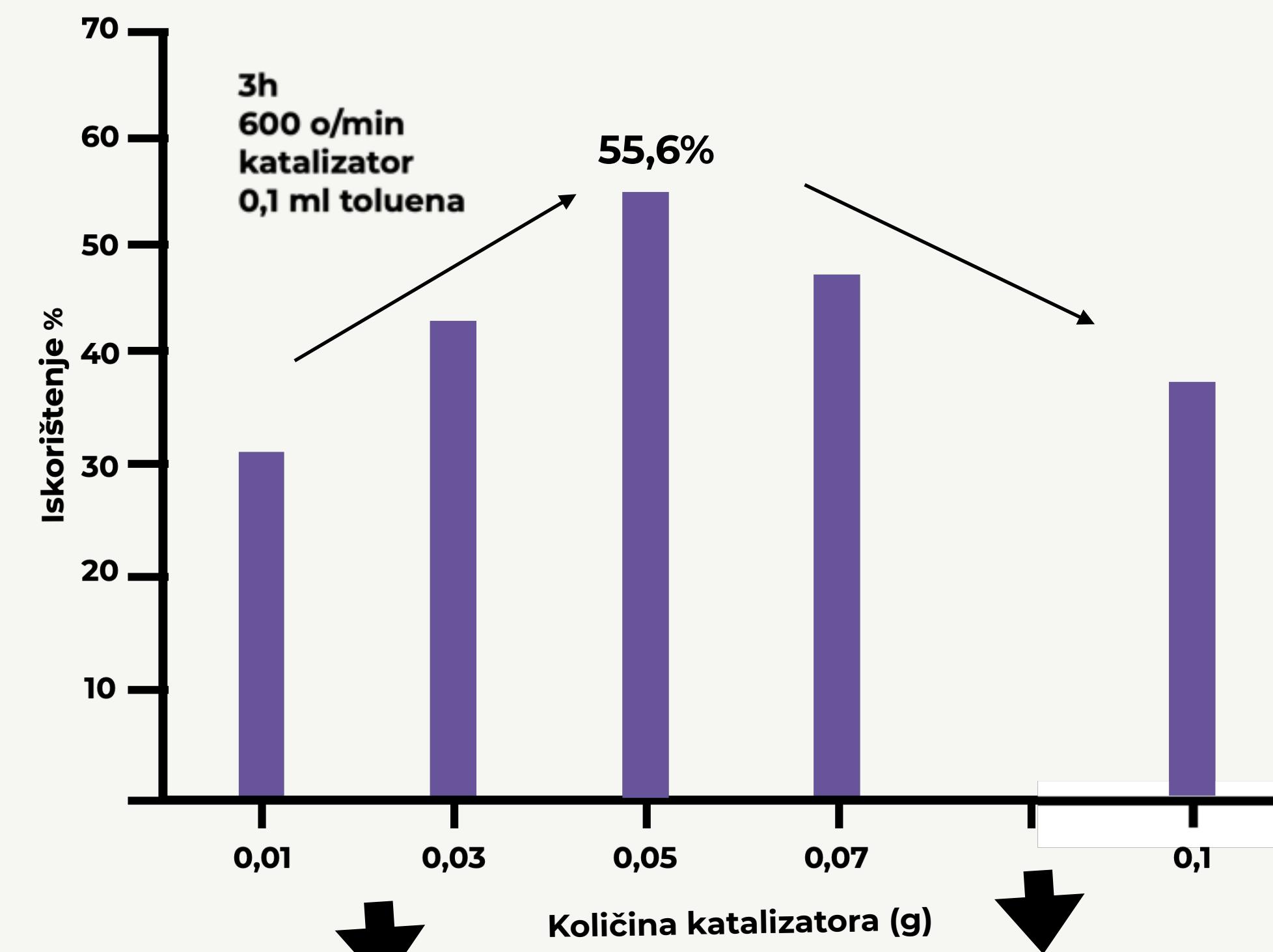
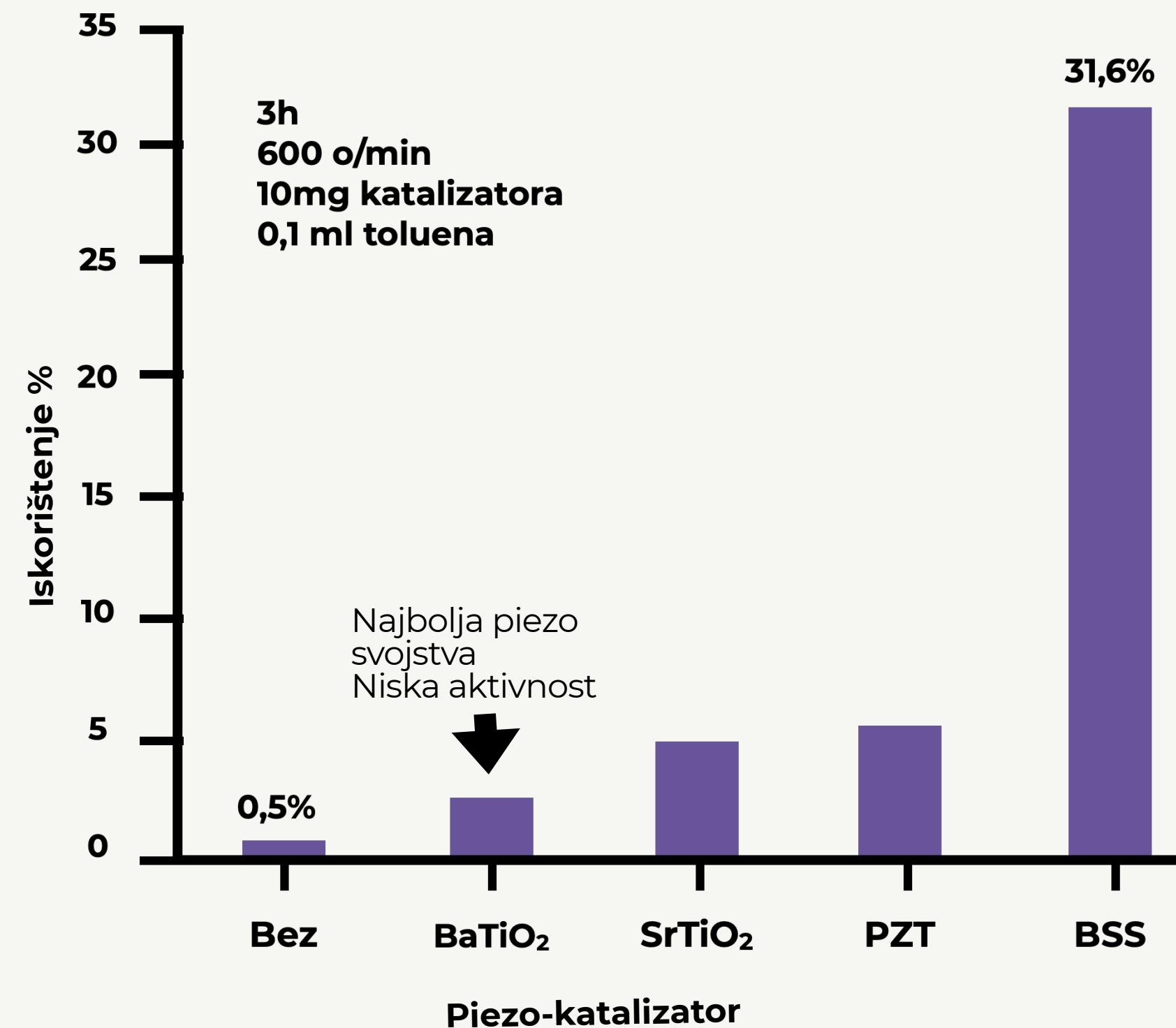
utjecaj različitih piezoelektričnih materijala kao i reakcija bez dodatka piezoelektričnog katalizatora

utjecaj količine dodanog katalizatora

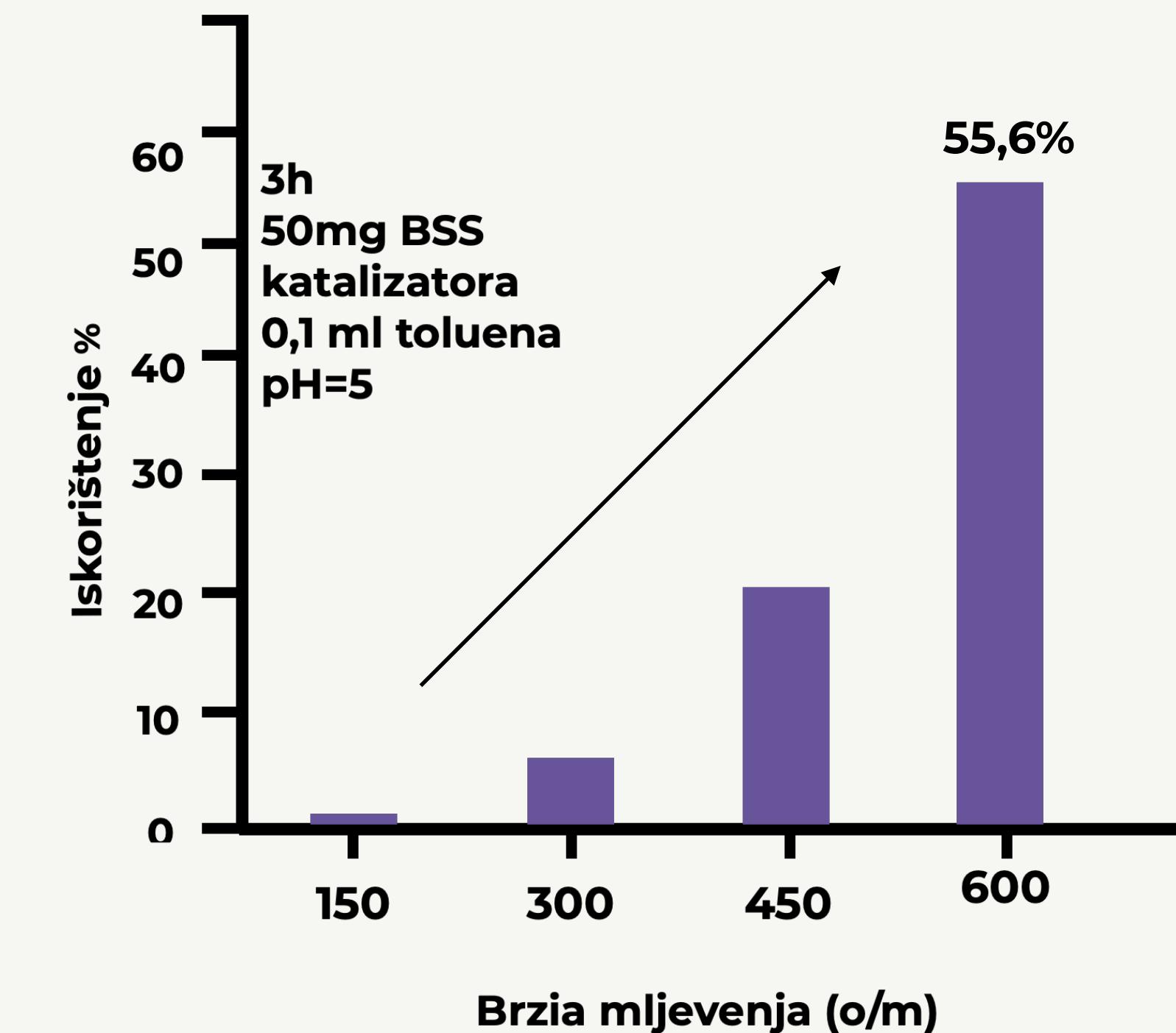
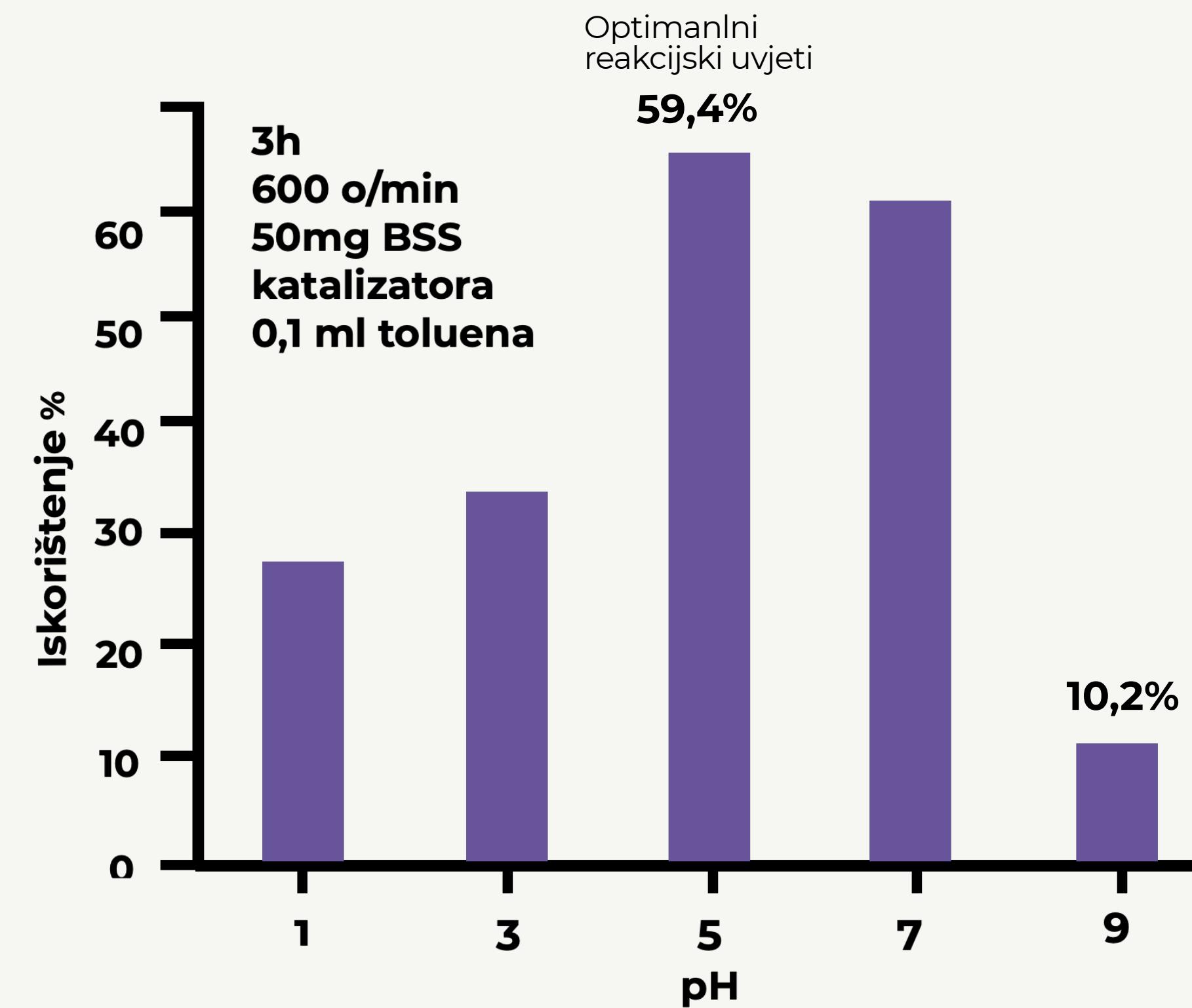
pH vrijednost

brzina i vrijeme reakcije

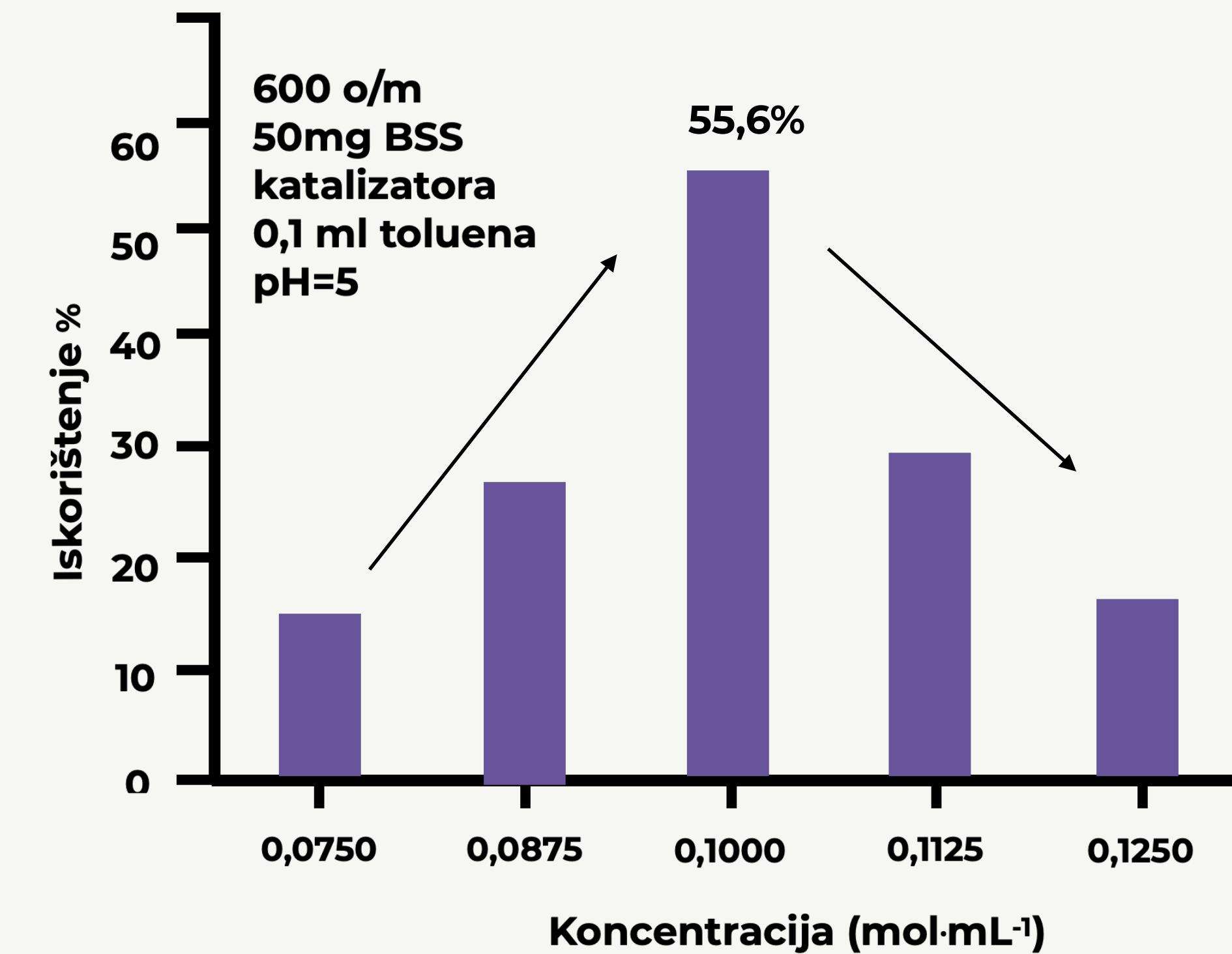
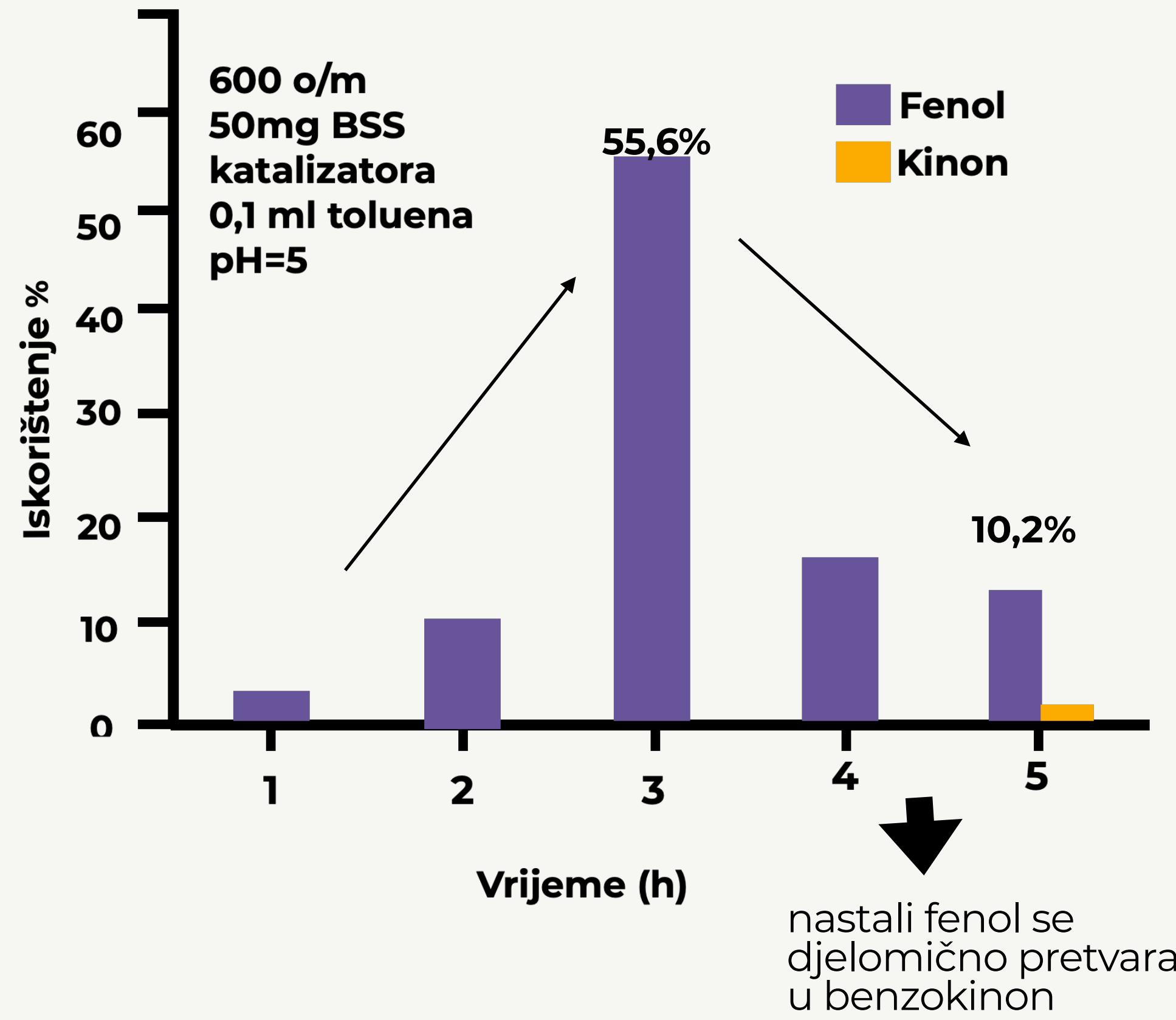
koncentracija reaktanta



Test aktivnosti



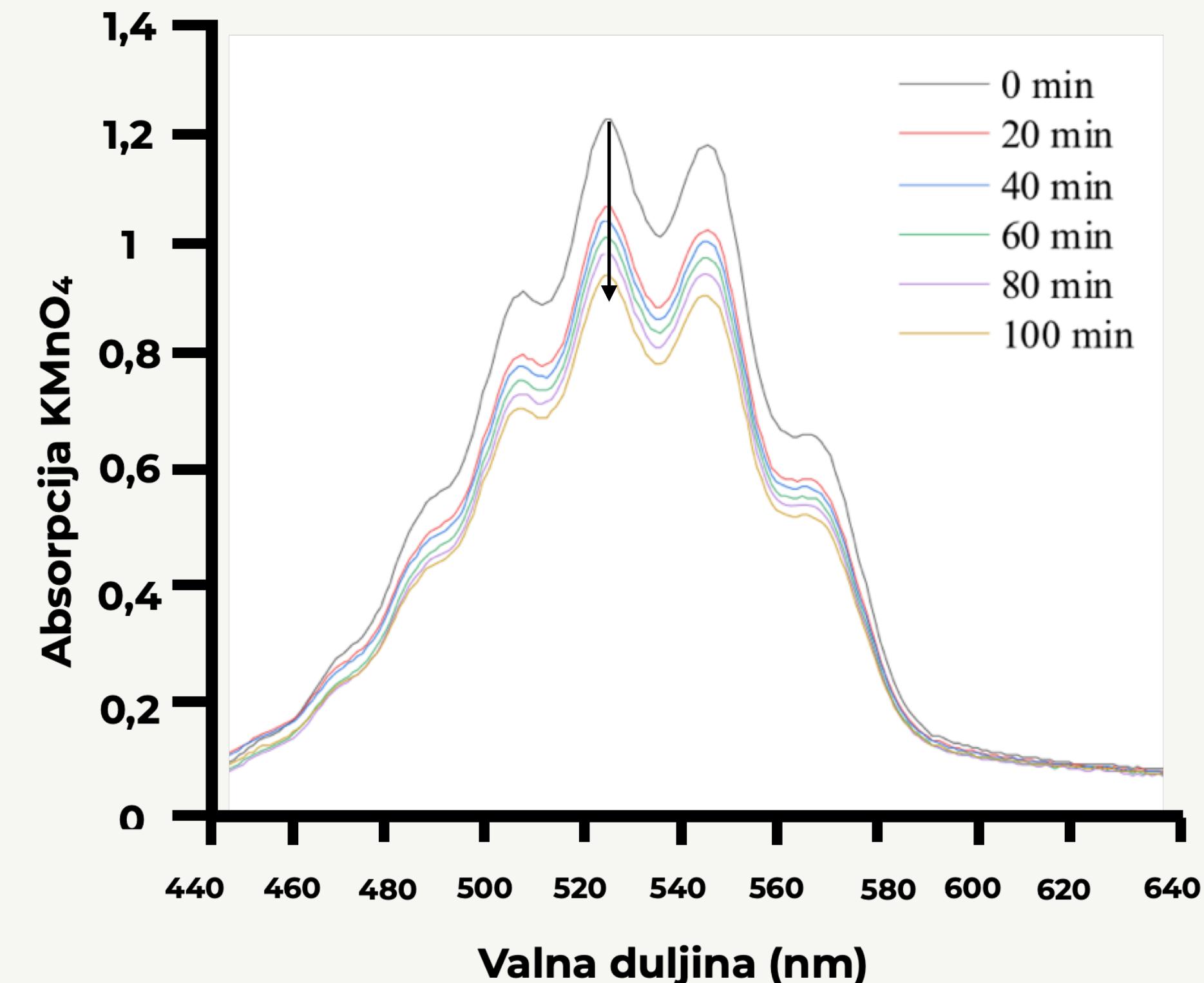
veća brzina = veća generirana mehanička energija =
jači piezo efekt
S povećanjem brzine veća je stopa iskorištenja za fenol



Test hvatanja elektrona

Slobodni elektroni nastaju površini piezoelektričnih materijala kada su oni izloženi vanjskoj sili, mehaničkoj energiji mljevenja.

Vidljivo je da s povećanjem vremena reakcije, UV apsorpcija KMnO_4 postupno opada, što ukazuje da BSS stvara slobodne elektrone tijekom mljevenja.



Test gašenja radikala

Sredstva za gašenje-smanjuju iskorištenje:

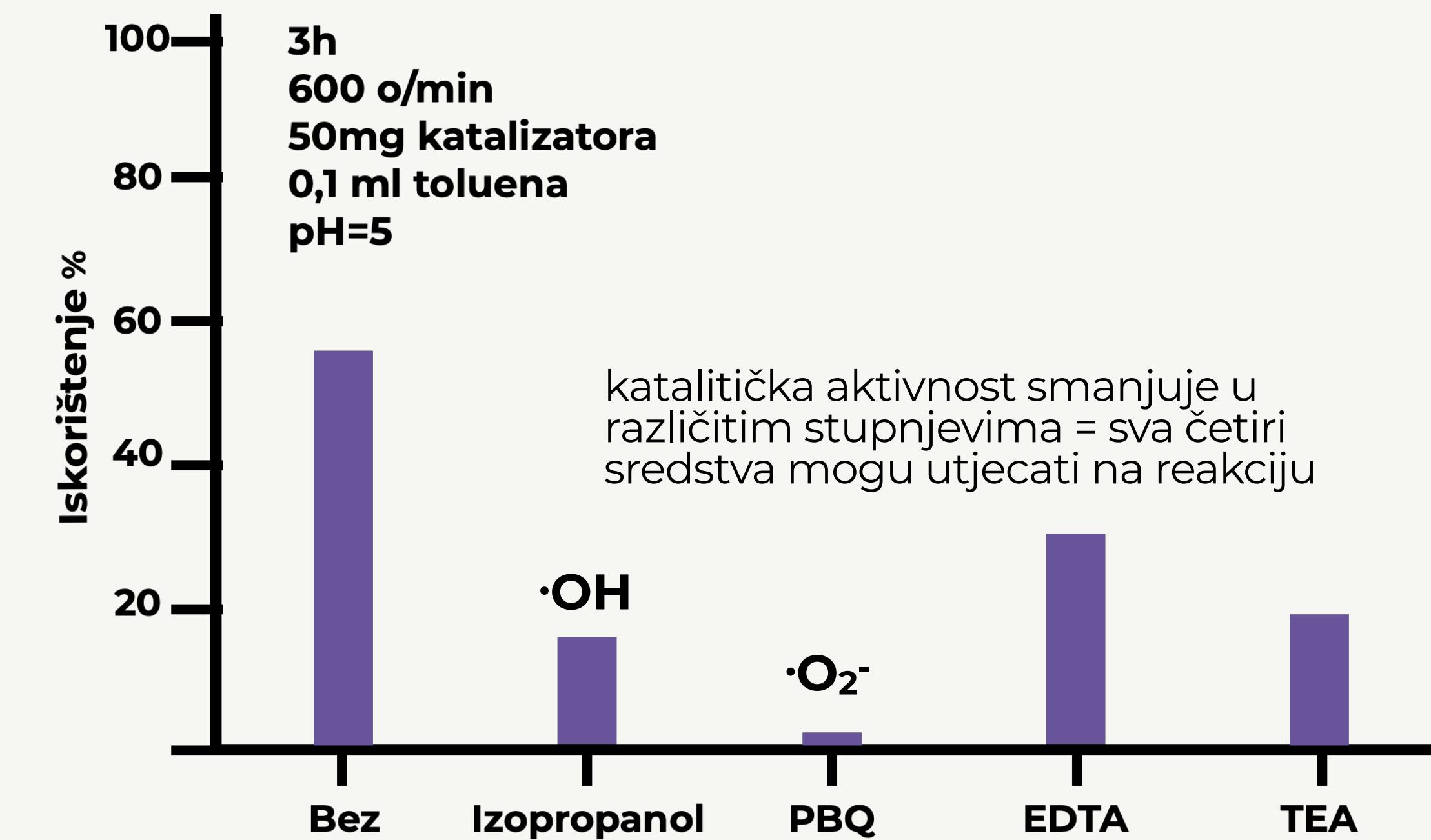
Izopropanol - hidroksilni radikal

Fenil benzokinon (PBQ) - superoksidni radikal

triethanolamina - slobodni elektron

Etilen-diamin-tetra-octene-kiseline-šupljine

Prema stupnju pada prinosa fenola, može se zaključiti mehanizam reakcije.

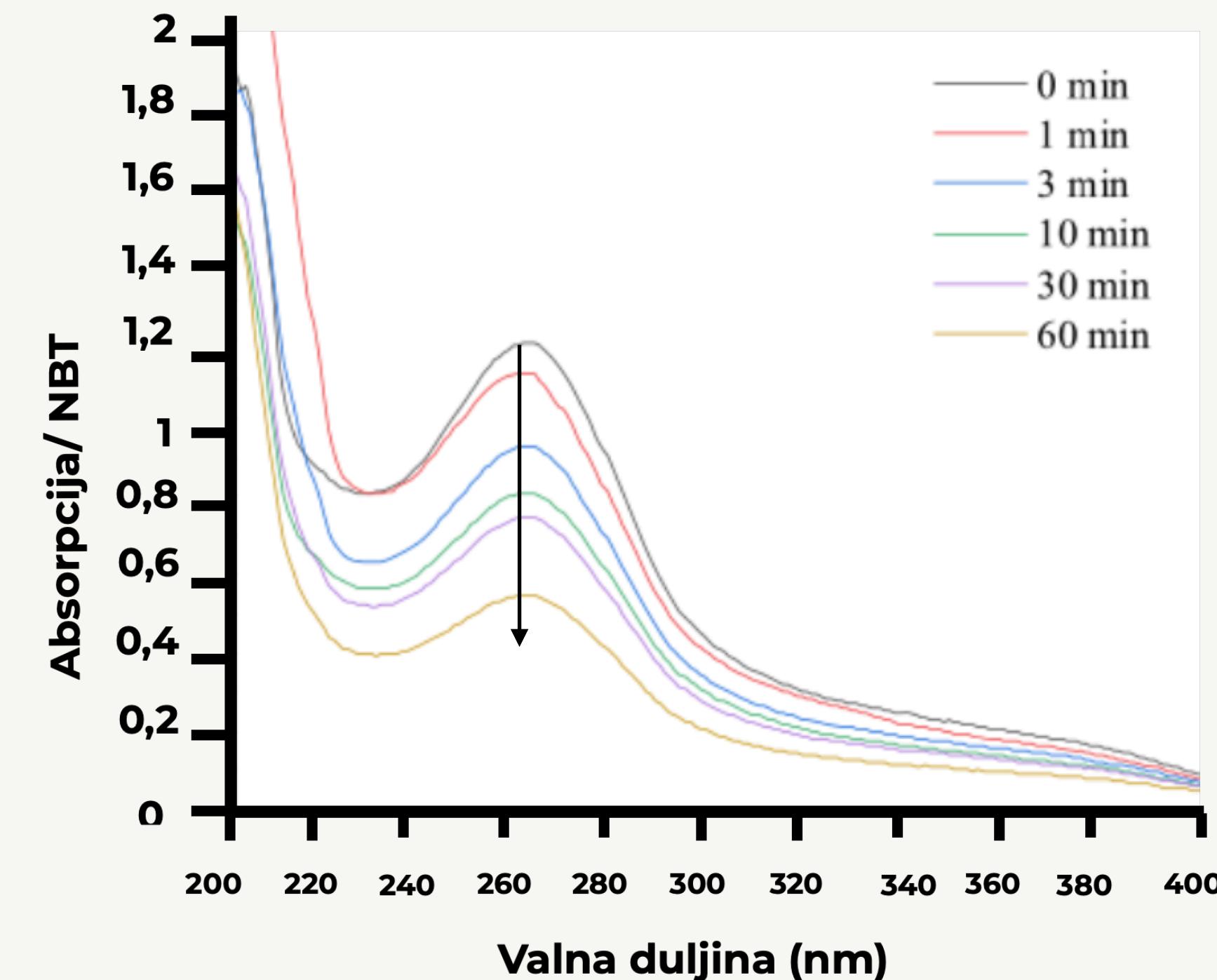


Detekcija $\cdot\text{O}_2^-$ i $\cdot\text{OH}$

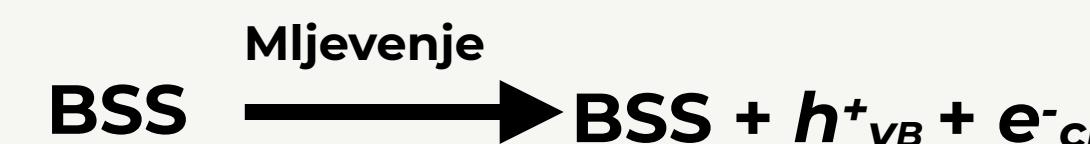
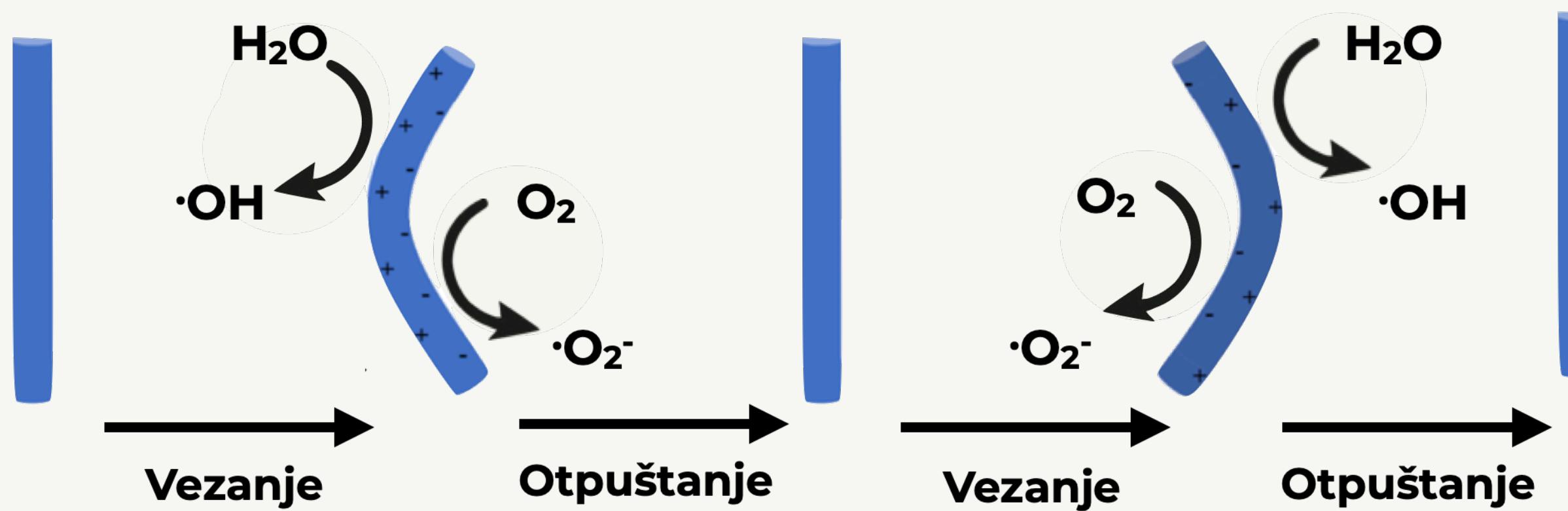
NBT (nitro-plavi tetrazolijev klorid) za hvatanje superoksidnog radikala u reakcijskom procesu.

Apsorpcija NBT opada s povećanjem vremena reakcije, što dokazuje da se **superoksidni radikali kontinuirano proizvode tijekom mljevenja** i sudjeluju u reakciji.

Nakon dodavanje 2-propanola za hvatanje hidroksilnih radikala prinos fenola se također smanjuje - hidroksilnih radikala nastaje tijekom



Mehanizam piezokatalitičke reakcije

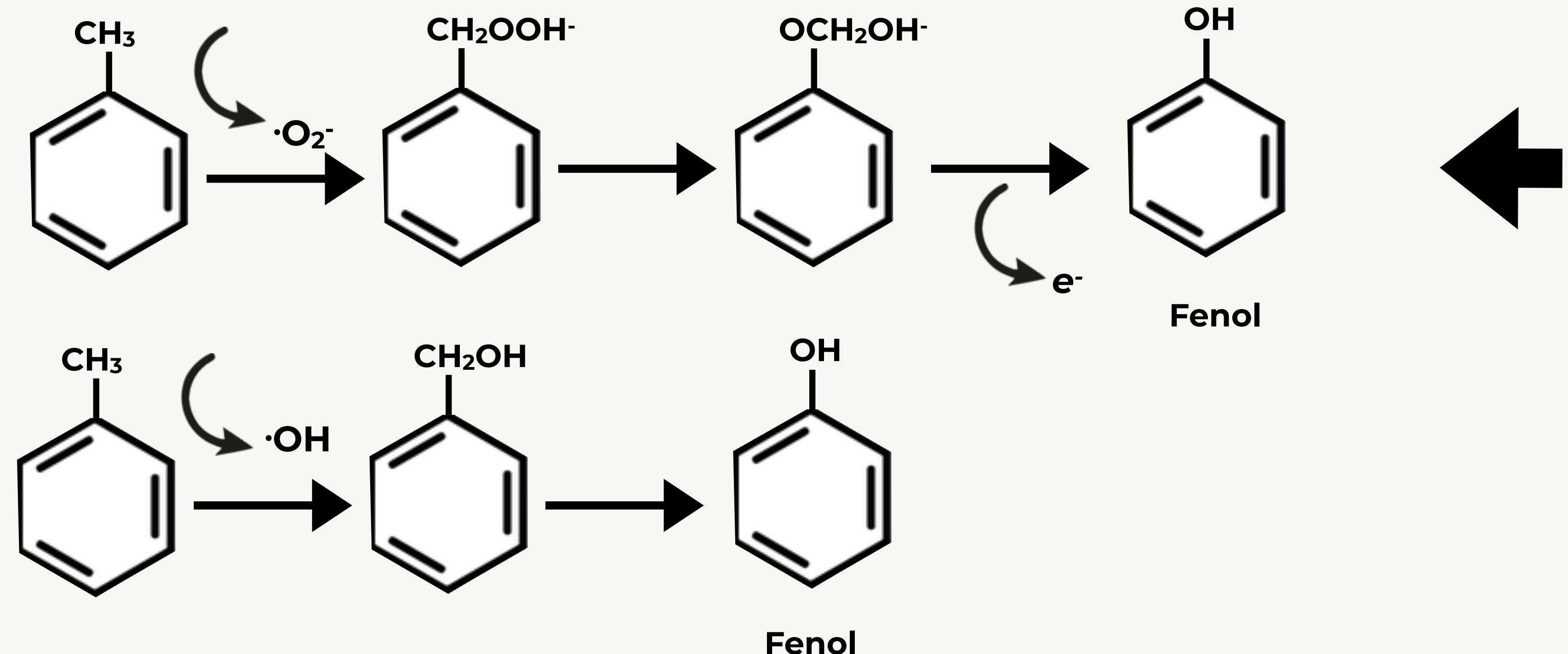


Slobodni elektroni i šupljine se generiraju na površini piezoelektričnog katalizatora pod djelovanjem vanjske sile.

Mehanizam piezokatalitičke reakcije zasniva se na pomaku elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu pod utjecanjem mehaničke energije koju generira mehanička pobuda.



Okisidacija toluena u fenol



$\cdot\text{O}_2^-$
Glavna oksidacijska vrsta za oksidaciju toluena u fenol.

Zaključak

Kombinacija piezoelektričnog materijala i mljevenja kuglicama - Piezokataliza otvara nova vrata i postavlja nove granice istraživanja katalitičkih procesa.

Piezoelektrični materijal pod utjecajem mehaničke sile mljevenja generira piezolektrični efekt.

Pobuđeni elektroni u vodljivoj vrpcu reagiraju s kisikom iz zraka i tvore superoksidne radikale ($\cdot\text{O}_2^-$), dok šupljine u valentnoj vrpcu tvore hidroksilne radikali ($\cdot\text{OH}$).

Na primjeru katalitičke oksidacije toluena u fenol, upravo ti radikali su glavne oksidacijske vrste za oksidaciju toluena.



Daljnje mogućnosti i upotreba

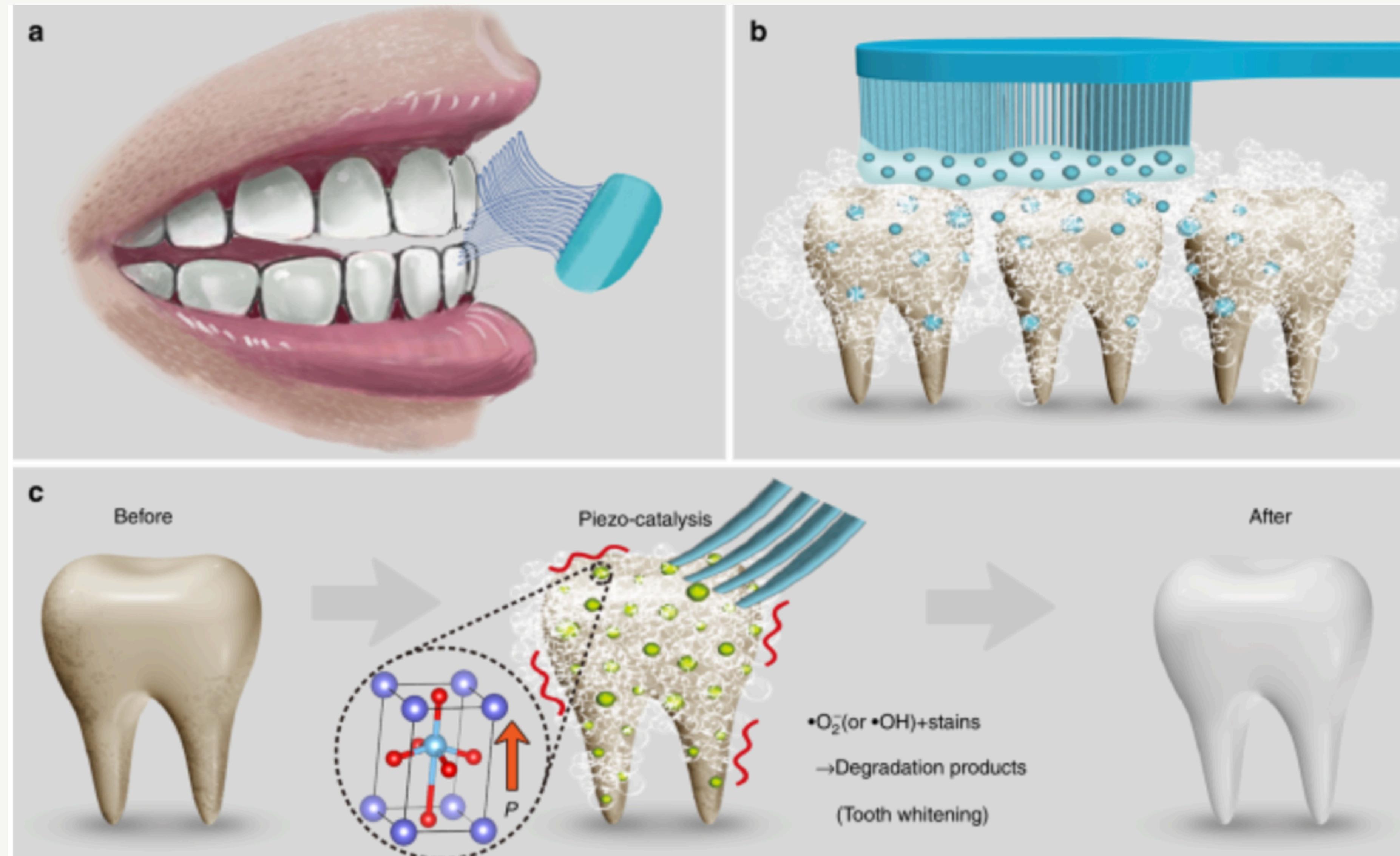
Sve veća potražnja za bijelijim osmjehom / vodikov peroksid

Razgradnju ogranskih boja i primjesa iz zraka - fotokataliza,
 TiO_2

TiO_2 aktiviran LED / Zahtjeva posebnu aparaturu / skupo

Piezoelektričan $BaTiO_3$ + mehanička pobuda koja dolazi
četkanja zuba, novi i učinkovit način postizanja bijelih zuba





Daljnje mogućnosti i upotreba

Pročišćavanja voda

Pročišćavanje zraka

Iskorištavanje otpada za produkciju novih materijala

Novi izvori energije



HVALA :)