

Fotokemijske reakcije u mikroreaktorima

Jozinović, Tomislav

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:678853>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-28**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Tomislav Jozinović

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Tomislav Jozinović

FOTOKEMIJSKE REAKCIJE U MIKROREAKTORIMA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Bruno Zelić

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Bruno Zelić

prof. dr. sc. Irena Škorić

dr. sc. Anita Šalić

Zagreb, rujan 2020.

Hvala!

Mom mentoru prof. dr. sc. Bruni Zeliću na korisnim savjetima kojima ste me vodili kroz ovaj rad. Veliko hvala na mentorstvu.

Ovaj završni rad posvećujem svojim roditeljima i sestri. Hvala vam na svakoj riječi podrške i svemu što ste mi pružili tijekom moga studiranja. Hvala mojim prijateljima i kolegama za svaki kolokvij i ispit koji ste proživljavali zajedno sa mnom.

SAŽETAK

Mikroreaktori su vrsta reaktora koja u posljednjih nekoliko godina doživljava veliku primjenu u kemijskoj procesnoj industriji i koju, za razliku od klasičnih reaktora, karakterizira red veličine od nekoliko mikrometara do nekoliko milimetara. Pored mikroreaktora, osim konvencionalnih mezo- i makroreaktora sve više se koriste nanoreaktori i milireaktori. Strukturna jedinica svakoga mikroreaktora su mikrokanali čija duljina može biti od nekoliko milimetara do nekoliko desetaka centimetara. Ove reaktorske sustave karakterizira dobar prijenos tvari i/ili topline, prvenstveno zbog velikog omjera između površine i volumena reaktora. Protok u takvim sustavima je većinom laminaran, a materijal od kojega su izrađeni obično ovisi o njihovoj primjeni. Jedna od glavnih prednosti provođenja eksperimenata u mikroreaktorskim sustavima je svakako sigurnost prilikom provođenja procesa jer takvi sustavi rijetko mogu dovesti do problema u radu, dok je njihov najveći nedostatak mali kapacitet, ali taj nedostatak se može prevladati serijskim ili paralelnim povezivanjem mikroreaktora. Posljednjih desetljeća heterogenim fotokemijskim reakcijama u mikroreaktorskim sustavima je posvećeno mnogo pažnje jer se pomoću čiste i dostupne energije sunčeve svjetlosti mogu pokretati reakcijski sustavi koji će proizvesti čistije i ekološki prihvatljivije produkte. Takve se reakcije obično provode u višefaznim reaktorima kako bi se dispergirao ili imobilizirao čvrsti fotokatalizator koji je u kontaktu s reaktantom. U takvim višefaznim mikroreaktorskim sustavima dolazi do jednostavnog i učinkovitog prijenosa kapljevine ili plina povezanog s kratkim difuzijskim putevima što je temelj provedbe kemijskih reakcija u protočnim sustavima.

Ključne riječi: mikroreaktor, fotokatalizator, fotokemijska reakcija, protočni sustavi

ABSTRACT

Microreactors are the type of reactors that have been greatly used in chemical process industry in last couple of years. As oppose to classical reactors they have sizes of a few millimeters to a few micrometers. Aside from microreactors there are also nanoreactors and millireactors. The structural unit of each microreactor are the microchannels whose dimensions are exceedingly small. These kind of reactor systems show the good properties of mass and/or heat transport, foremost because of a big ratio between surface and volume of reactors. The flow in these systems is mostly laminar, and the material of which they are made mostly depends on their use. One of the main advantages of doing experiments in microreactor systems is certainly the safety in running the process itself, because those kinds of process can rarely bring to problems in work, while their biggest disadvantage is their small capacity, but that disadvantage can be overcome by series or parallel connection of microreactors. In last couple of decades, a lot of attention is given to heterogeneous photochemical reactions in microreactor systems, because one can create purer and ecologically more acceptable products using only pure solar energy. Those kinds of reactions are done in multiphase reactors in order to disperse or immobilise solid photocatalyst that is in contact with reactant. In those multiphase microreactor systems, comes to a simple and effective transport of liquid and gas with short diffusion pathways, which becomes the foundation of reactions in flow systems.

Key words: microreactor, photocatalyst, photochemical reaction, flow systems

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. MIKROREAKTORSKI SUSTAVI.....	3
2.1. Vrste mikroreaktorskih sustava.....	4
2.2. Primjena mikroreaktora.....	5
2.3. Struktura, izvedba i svojstva mikroreaktora.....	5
2.4. Strujanje u mikrokanalima mikroreaktorskog sustava.....	7
2.5. Temeljne razlike između mili- i mikroreaktora.....	9
2.6. Prijenos tvari i topline u mikroreaktoru.....	10
2.7. Materijali za izradu mikroreaktora.....	11
3. FOTOKEMIJSKE REAKCIJE U MIKROREAKTORIMA.....	13
3.1. Mehanizam djelovanja fotokatalizatora.....	14
3.2. Organska fotokemija i njena primjena.....	16
3.2.1. Vrste fotokemijskih reakcija.....	16
3.2.2. Mikrofotokemija.....	18
4. PRIMJENA MIKROREAKTORA U ORGANSKOJ SINTEZI I FOTOKEMIJI.....	19
4.1. Provedba kemijskih reakcija u protočnim sustavima - „ <i>flow chemistry</i> “.....	20
4.2. Primjeri sinteza i fotokemijskih reakcija u protočnim reaktorima.....	23
4.3. Budućnost provedbe fotokemijskih reakcija u protočnim reaktorima.....	28
5. ZAKLJUČAK	29
6. LITERATURA.....	30
ŽIVOTOPIS	33

1. UVOD

U posljednjih nekoliko godina došlo je do izrazitog povećanja istraživanja povezanih s razvojem malih kemijskih mikroreaktorskih sustava što je posljedično uvjetovalo i razvoju brojnih mikroanalitičkih tehnika za praćenje procesa koji se odvijaju u ovim sustavima. Razvoj nove vrste reaktora kakvi su mikroreaktori omogućio je uklanjanje različitih problema koji su se javljali pri provođenju reakcija u industrijskom ili laboratorijskom mjerilu. Kako bi se problemi poput zamjene analitičkih kemikalija s tehničkim sirovinama (nečistoćama), pregrijavanja ili pothlađivanja reaktorskog sustava uzrokovani dovođenjem ili odvođenjem topline te problemi vezani uz postupke miješanja (potpuno miješanje ne postiže se relativno brzo) riješili, posegnulo se za provođenjem procesa u umanjenom mjerilu, prilikom čega je na prvom mjestu bilo potrebno postići prostornu i vremensku kontrolu u provedbi ovih procesa. [1]

Glavni problem pri prijenosu procesa u tzv. *mikrometarsko mjerilo* je bio kako prenijeti sve parametre određene reakcije, a da se pri tome očuva i osigura kvaliteta produkta, ali i da se uklone problemi koji se javljaju pri uporabi klasičnih reaktorskih sustava. Novostvoreni mikroreaktorski sustavi pokazali su se uspješnijima pri istraživanju i provođenju određenih reakcija, posebno kada se radi o reakcijama u plinskoj i kapljevitoj fazi. Upotreba mikroreaktora najviše se afirmirala u medicini, farmaceutskoj i prehrambenoj industriji.

Primjena mikroreaktora pokazala je brojne prednosti u odnosu na konvencionalne mezo- i makroreaktore. Prvenstveno se to odnosi na jednostavniju kontrolu procesnih uvjeta. Uporaba mikroreaktorskih sustava omogućava minimalne gubitke topline tijekom provedbe reakcija, dok se njihovom primjenom u energetske postrojenjima osigurava minimalna opasnost od nesreća koje mogu poremetiti rad samoga postrojenja. Nadalje, velika prednost mikroreaktorskih sustava je u tome što ih je moguće dizajnirati na način da se u jednom mikrokanalu mikroreaktora odvija nekoliko reakcija i nekoliko jediničnih operacija. Ovakav dizajn omogućuje znatno povećanje učinkovitosti i pojednostavljuje provedbu procesa.

Zbog učinkovitije regulacije procesnih uvjeta, upotrebe malih količina reaktanata i katalizatora te znatno većeg omjera međufazne površine i volumena, primjena mikroreaktora rezultira intenzivnijim prijenosom tvari i topline te smanjenjem količine otpadnih procesnih struja u odnosu na procese koji se odvijaju u konvencionalnim reaktorima. Iz toga razloga se

velik broj znanstvenika opredjeljuje za upotrebu ovakve vrste reaktora. Glavni nedostatak mikroreaktora je u tome što se još uvijek ne mogu primijeniti kao zamjena za sve postojeće reaktore, a zbog malog promjera mikrokanala u radu s viskozim i čvrstim sustavima može doći do njihovog začepljenja. [2]

U posljednjih nekoliko godina veliki naglasak se stavlja na upotrebu mikroreaktora u provedbi fotokemijskih reakcija. Fotokemija uključuje procese u kojima uz pomoć svjetla i uz prisutnost nekih drugih tvari, npr. fotokatalizatora, dolazi do pokretanja i ubrzavanja kemijskih reakcija, ali bez promjene strukture fotokatalizatora koji sudjeluje u takvoj reakciji. Glavna razlika između katalizatora i fotokatalizatora leži u činjenici da se katalizator u pravilu aktivira toplinom, dok se fotokatalizator aktivira uz pomoć fotona odgovarajuće energije. U novije vrijeme, veliku pažnju brojnih istraživača u znanosti i industriji privlači provedba (foto)kemijskih reakcija u protočnim sustavima (engl. *flow (photo)chemistry*) čime se osigurava kraće vrijeme provedbe reakcija, veća selektivnost i mogućnost sigurne upotrebe opasnih intermedijara i plinovitih reaktanata.

U ovom radu prikazana su osnovna svojstva, struktura, izvedba te vrste mikroreaktorskih sustava, s tim da je naglasak stavljen na primjenu mikroreaktorskih sustava u fotokemijskim reakcijama te provođenje reakcija u protočnim sustavima. Protočni sustavi su, kako je već rečeno, predmet novijih istraživanja velike većine znanstvenika u znanosti i industriji. Stoga je u ovom radu predstavljen osnovni princip rada i provedbe kemijske reakcije u jednom protočnom sustavu, kao i budućnost istraživanja fotokemijskih reakcija u protočnim reaktorskim sustavima.

2. MIKROREAKTORSKI SUSTAVI

Prema definiciji, mikroreaktori su reaktorski sustavi izvedeni u mikroskopskom mjerilu koji su, u cijelosti ili barem djelomično, proizvedeni primjenom metodologije mikrotehnologije i mikroinženjerstva. Čini ih mreža mikrokanala tipičnih dimenzija od 10 μm do 500 μm urezanih u čvrstu pločicu (staklo, silikon, polimeri i sl.). Male dimenzije mikroreaktora osiguravaju višestruke prednosti naspram klasičnih makroreaktorskih sustava.

Mikroreaktori su pogodni za obavljanje onih reakcija koje su izrazito egzotermne ili endotermne, kao i reakcija koje mogu izazvati eksplozivan učinak i koje zahtijevaju uporabu izrazito opasnih kemikalija. Primjena mikroreaktora znatno je pojednostavila postupak prijenosa rezultata u veće mjerilo koje se kod mikroreaktora provodi jednostavnim serijskim ili paralelnim povezivanjem različitih procesnih jedinica (engl. *numbering up*). Na taj način smanjeni su visoki troškovi projektiranja te je skraćeno vrijeme pri prijenosu iz laboratorijskog u industrijsko mjerilo. Do danas je razvijen niz mikroreaktora u kojima je moguće provesti nekoliko tipova istovremenih reakcija, separaciju i analizu komponenata sustava u jednom mikrokanalu, pri čemu tijekom provedbe višestupnjevitih procesa u slučaju prestanka rada jedne jedinice, ne dolazi do zastoja u provedbi preostalih procesnih stupnjeva.

Kemijski i biokemijski procesi koji se provode u laboratorijskom i industrijskom mjerilu se u pravilu sastoje od dva osnovna procesna stupnja, sinteze (ili kemijske reakcije) te separacije (odvajanje željenih produkata od preostalih komponenata reakcijske smjese). Prilikom provođenja ovih stupnjeva procesa u makro sustavu može doći do stvaranja koncentracijskog i temperaturnog gradijenta, što pak za posljedicu ima nastajanje neželjenih produkata, smanjenje produktivnosti tj. uspješnosti provođenja procesa te nastajanje lokalnih područja s povišenom temperaturom. Zbog toga se sve veći broj procesa, odnosno kemijskih reakcija nastoji provesti u manjim sustavima ili procesnim uređajima od kojih su od osobitog interesa mikroreaktori kojih ima više vrsta. [3]

2.1. Vrste mikroreaktorskih sustava

Mikroreaktori se obično dijele u dvije osnovne skupine: mikroreaktori u kojima se odvijaju kemijske reakcije i mikroreaktori u kojima se odvijaju biokemijske reakcije. Bez obzira na ovu podjelu, većina mikroreaktora je izvedena na način da udovoljava potrebama obiju vrsta reakcija. Od mikroreaktora koji se upotrebljavaju za provođenje biokemijskih procesa najčešće se primjenjuju tzv. *enzimatski mikroreaktori* u kojima se enzimi imobiliziraju na nosače ili stijenke mikrokanala. Ova vrsta mikroreaktora se dalje može podijeliti na tri skupine. Ovisno o njihovoj funkciji razlikujemo mikroreaktore koji se upotrebljavaju za kvalitativno ili kvantitativno određivanje komponenata koje je teško analizirati, mikroreaktore namijenjene za procjenu nekih kinetičkih parametara enzimatskih procesa te mikroreaktore za provedbu enzimatski kataliziranih sinteza. Međutim, najjednostavnija podjela mikroreaktora je ona s obzirom na vrstu procesa koji se u njima provodi pa tako razlikujemo mikroreaktore za šaržne i mikroreaktore za kontinuirane procese. U *tablici 1.* prikazani su rezultati usporedbe mikroreaktora u odnosu na konvencionalne makroreaktorske sustave. Prilikom usporedbe, glavni promatrani parametri bili su duljina reaktora (d), ukupni koeficijent prolaza topline (U), omjer aktivne površine (A) i ukupnog volumena reaktora (V) te ukupno prosječno vrijeme zadržavanja (τ). Na osnovu ovih parametara lako se mogu uočiti prednosti mikroreaktora u odnosu na konvencionalne (klasične) makroreaktorske sustave. [3]

Tablica 1. Usporedba makro- i mikroreaktorskih sustava [3]

REAKTOR	d/m	$U/W \text{ m}^{-2} \text{ K}^{-1}$	$A/V / \text{m}^{-1}$	prosječno vrijeme zadržavanja
kotlasti reaktor s dotokom	2	200	2,4	7 h
protočni kotlasti reaktor	2	200	2,4	5,6 h
minireaktor s idealnim strujanjem	0,001	2200	4000	1,5 s
mikroreaktor s idealnim strujanjem	0,0001	22000	40000	$1,5 \times 10^{-2}$ s

2.2. Primjena mikroreaktora

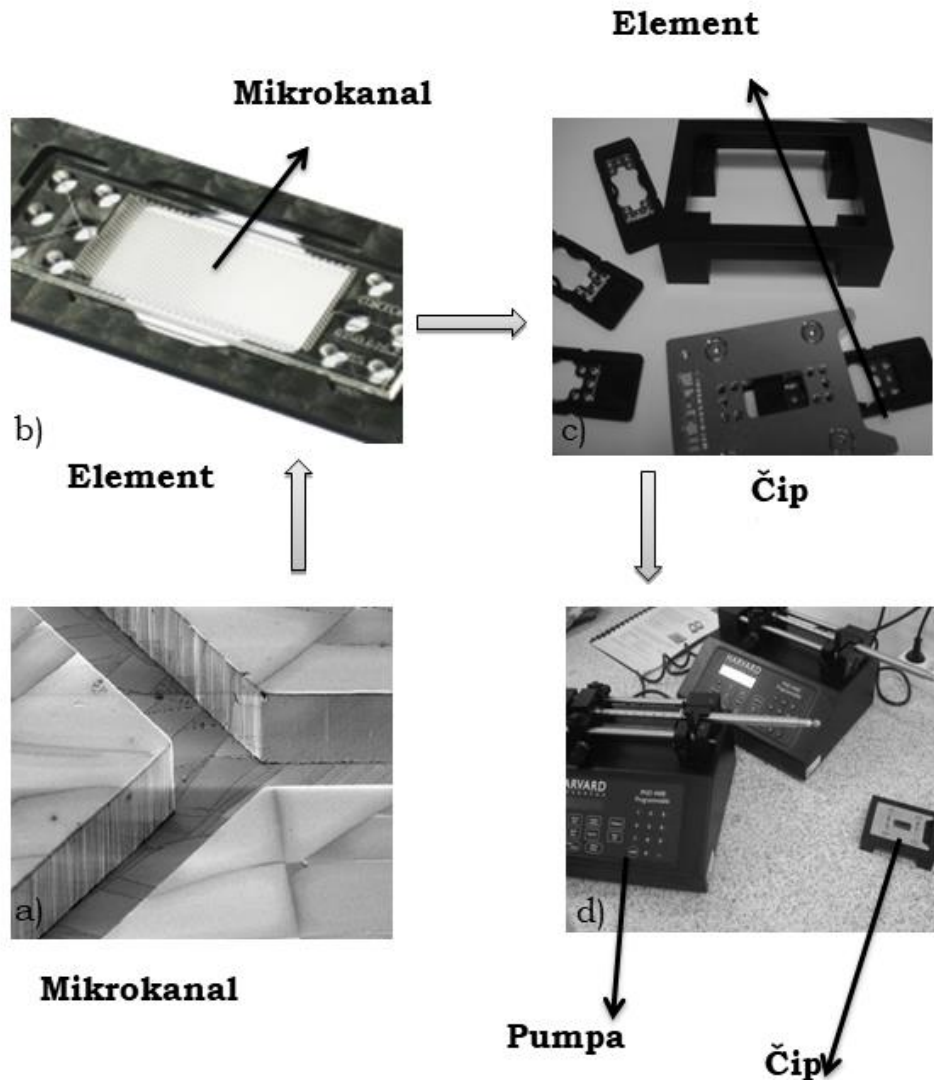
Mikroreaktori se primjenjuju u različitim vrstama sustava, bilo da se radi o jednofaznim, dvofaznim ili trofaznim sustavima. Kada je riječ o jednofaznim sustavima, primjena mikroreaktora je najveća u jednofaznim plinskim ili kapljevitim sustavima. Kao primjeri dvofaznih sustava značajni su sustavi kapljevina-kapljevina, kapljevina-krutina te plin-kapljevina. Najsloženiji sustavi su trofazni sustavi koji zahtijevaju najveću kontrolu prilikom rada, a takvi sustavi su plin-kapljevina-krutina te plin-plin-krutina. Kada je riječ o višefaznim sustavima, treba naglasiti da brzina reakcije u takvim sustavima ne ovisi samo o koncentraciji komponenata reakcijske smjese već i o brzini prijenosa tvari između faza što je u mikroreaktorima osigurano brzom difuzijom kao posljedicom malih dimenzija reaktora. [3]

Posljednjih nekoliko godina u organskim sinteznim laboratorijima nastoje se integrirati nove tehnologije koje bi ubrzale kemijsku reakciju, poboljšale selektivnost i čistoću produkta, uključile iskorištavanje alternativnih izvora energije, povećale sigurnost i potaknule istraživanja novih procesnih mogućnosti. Primjena mikroreaktorskih sustava omogućila je brojna poboljšanja po pitanju provođenja kemijskih reakcija, a tu je važno spomenuti samo neke: učinkovitiji i brži kontakt između faza (čak i onih nemješljivih), učinkovitiji prijenos topline, precizniju kontrolu vremena zadržavanja, sigurnost u provedbi procesa te potencijalno jednostavno uvećanje procesa koje se temelji na uvećanju broja jedinica, a ne dimenzija samog reaktora. U ovakvim sustavima moguće je smanjiti vrijeme potrebno za provedbu reakcija pravilnim odabirom reakcijskih uvjeta te potencijalno smanjiti utjecaj štetnih kemijskih procesa na okoliš. [2]

2.3. Struktura, izvedba i svojstva mikroreaktora

Osnovna strukturna jedinica mikroreaktora je mikrokanal. Mikrokanal može biti pravokutnog ili kružnog oblika, a površina poprečnog presjeka mikrokanala je od nekoliko μm^2 do nekoliko mm^2 . Ovisno o primjeni, mikrokanali se različitim tehnikama izrade (mokra jetkanje ili lijevanje u kalupe) urezuju u pogodan materijal (najčešće staklo). Primjena neke od tehnika urezivanja i materijal u koji se mikrokanal urezuje izravno utječu na svojstva površine mikroreaktora tj. na njenu hrapavost, što kao posljedicu može imati različite oblike strujanja

fluida u mikrokanalima za iste brzine strujanja, a samim time i različit utjecaj na karakteristike provedenog procesa.



Slika 1. Osnovne strukturne jedinice mikroreaktorskog sustava [3]

Na slici 1. prikazani su osnovni dijelovi neophodni za rad svakoga mikroreaktora. Mikrokanali se urezuju u pravokutne pločice koje se nazivaju elementima mikroreaktora. Ti elementi mogu biti izvedeni s nekoliko ulaznih ili izlaznih procesnih tokova koji se spajaju ili razdvajaju u tokove pomoću „Y“ (slika 2.) , „T“ ili „Ψ“ spojinca. Kako bi se postigla veća stabilnost sustava i jednostavno i stabilno spajanje elemenata mikrokanala s pumpama ili

detektorima, elementi se ugrađuju u kućište. Element mikrokanala koji je ugrađen u kućište se naziva mikroreaktorski čip. Radi povećanja ukupnog protoka i učinkovitosti mikroreaktorskog sustava, više čipova se može međusobno povezati u ćeliju. Ovakva relativno jednostavna građa mikroreaktorskih sustava razlog je njihove ubrzane primjene u industriji. Predviđa se da će se zbog mogućnosti dobrog ugađanja protoka i male koncentracije reaktanata ovi sustavi moći ugrađivati u teško dostupna mjesta, kao što su ljudsko tijelo, dno oceana ili svemirske letjelice. Mikroreaktore je moguće definirati i kao manje pločice čije vanjske dimenzije nisu veće od nekoliko desetaka centimetara (*slika 2.*), a unutarnje dimenzije se nalaze u rasponu od 50-1000 μm . Važno je napomenuti da se unutar jednog mikroreaktora može nalaziti jedan ili više mikrokanala. [3]



Slika 2. Shematski prikaz unutarnje građe mikroreaktora [4]

2.4. Strujanje u mikrokanalima mikroreaktorskog sustava

Kemijski procesi koji se odvijaju u mikroreaktorskim sustavima podliježu istim fizikalno-kemijskim zakonitostima kao i procesi u makroskopskim sustavima pa se za opis obiju vrsta procesa upotrebljavaju iste jednačbe. Za opis toka plinske faze i hidrodinamičkih uvjeta koji se odvijaju u mikroreaktorima pri toku plinske faze, upotrebljava se Navier-Stokesova jednačba. Ova jednačba, prilikom primjene na višefazne sustave, dobiva se primjenom drugog Newtonovog zakona na kretanje fluida, zajedno s pretpostavkom da je naprezanje fluida suma članova zbog viskoznosti (tj. viskoznog naprezanja) i pada tlaka. Ako se pak u sustavu nalazi plinska faza, primjenjuje se Navier-Stokesova jednačba za stlačive fluide (*jednačba 1*):

$$\rho \cdot \left(\frac{\partial u_i}{\partial t} + u_j \cdot \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) = - \frac{\partial p}{\partial x_i} + \rho \cdot g_i + \frac{\partial}{\partial x_k} \left[\mu \cdot \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \cdot \delta_{ik} \cdot \frac{\partial u_j}{\partial x_j} \right) \right] \quad (1)$$

Valja napomenuti da se uz Navier-Stokesovu jednađbu, koja opisuje prijenos količine gibanja fluida, za opis strujanja primjenjuje još i jednađba kontinuiteta odnosno jednađba očuvanja mase (*jednađba 2*):

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho \cdot u_i) = 0 \quad (2)$$

Ta jednađba opisuje gibanje elementa fluida uz prijenos količine gibanja pri čemu se taj prijenos količine gibanja događa samo ako je zadovoljena bilanca tvari. Kada je riječ o plinskoj fazi, razrjeđivanje, viskozno zagrijavanje, hrapavost površine i stlačivost imaju znatan utjecaj na tok i prijenos topline pojedinačno ili simultano. S druge strane, kada je riječ o toku kapljevite faze, za opis takvog strujanja upotrebljava se oblik Navier-Stokesove jednađbe za nestlačivi fluid (*jednađba 3*):

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} + u_j \cdot \frac{\partial u_i}{\partial x_j} = - \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial p}{\partial x_i} + g_i + \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\mu \cdot \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) \quad (3)$$

Pri tome se ovaj oblik jednađbe može pojednostaviti uz pretpostavku stacionarnog toka i konstantnog pada tlaka pri čemu se dobiva oblik jednađbe poznat pod nazivom Hagen-Poiseuilleov zakon (*jednađba 4*):

$$Q = \frac{\Delta p}{L} \cdot \frac{\pi \cdot d^4}{128 \cdot \mu} \quad (4)$$

Ovakav oblik strujanja karakteriziraju maksimalna brzina u sredini mikrokanala, minimalna brzina na stijenkama mikrokanala te proporcionalnost protoka i pada tlaka. [2]

2.5. Temeljne razlike između mili- i mikroreaktora

Kako je prethodno navedeno, mikroreaktorski sustavi se mogu definirati kao reaktorski sustavi znatno manjih dimenzija od klasičnih konvencionalnih reaktora. Pod pojmom konvencionalnog reaktora podrazumijeva se kotlasti reaktor koji radi diskontinuirano, odnosno šaržno. Unutarnje dimenzije mikroreaktora su reda veličine nekoliko milimetara ili čak manje, a vrlo često ih se zbog strukture označava i kao mikrostrukturirani reaktori. Ako se reaktori podijele prema dimenzijama unutarnjih strukturnih jedinica, tada možemo govoriti o nanoreaktorima (1-100 nm), mikroreaktorima (100 nm - 1 mm) i milireaktorima (1-10 mm). U *tablici 2.* navedene su osnovne razlike između mili- i mikroreaktora. [5]

Tablica 2. Usporedba značajki mikro- i mili- kontinuiranih protočnih reaktora [5]

	Prednosti	Mane
Mikroreaktori (10 – 500 μm širine kanala)	- malen ulazni protok tvari - mala količina proizvedenog otpada - odličan prijenos tvari i topline	- mala propusnost - sklonost blokiranju kanala - visok pad tlaka
Milireaktori (500 μm – 1 mm širine kanala)	- velika propusnost - mali pad tlaka - mogućnost rada s krutim česticama	- lošije karakteristike s obzirom na prijenos tvari i topline

Pri usporedbi mikroreaktora s makroskopskim (klasičnim/konvencionalnim) reaktorima može se istaknuti nekoliko specifičnih razlika:

1. Tok fluida u mikroreaktorima obično je laminaran, za razliku od strujanja u makroskopskim reaktorima;
2. Put prijenosa tvari i topline veoma je kratak, zbog čega su mikroreaktori pogodni za reakcije u kojima su prijenos tvari i topline ograničavajući čimbenici;
3. Mikroreaktori imaju izrazito velik omjer površine i ukupnog volumena. Omjer površine i volumena raste sa smanjenjem promjera reaktora. Za mikroreaktore, omjer površine i

volumena u rasponu je veličina $10^3 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ - $10^5 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ dok je ta vrijednost za makroskopske reaktore oko $10^2 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$;

4. Stjenka mikrokanala ima mnogo veći utjecaj na strujanje fluida nego kod makroskopskih reaktora.

Prijenos tvari u mikroreaktorima može biti veoma učinkovit, vrijeme zadržavanja se može vrlo precizno ugađati, a povratno miješanje smanjiti. Laminarni tok kapljevine znatno olakšava problem postavljanja procesnog modela u mikroreaktorskom sustavu, no kod mikroreaktora, smanjenjem specifične dimenzije reaktora, postaju važni drugi procesi: difuzija tvari, karakteristike površine stjenke mikrokanala i prijenos topline. Smanjenjem specifične dimenzije mikrokanala smanjuje se Reynoldsova značajka (Re), a strujanje u reaktoru prelazi u laminarno.

Kako bi se provelo povećanje kapaciteta ili uvećanje mjerila kod mikroreaktora, spaja se paralelno ili serijski veći broj pojedinačnih mikroreaktora u jednu cjelinu (engl. *numbering-up* ili *scaling-out*). Ovakav proces je mnogo jednostavniji od skupog, dugotrajnog i kompliciranog klasičnog uvećanja procesa (engl. *scale-up*). U slučaju prestanka rada pojedine podjedinice – čipa mikroreaktora, sustav neće stati s radom, nego će se proces nesmetano odvijati. U tom slučaju moguća je zamjena jednog čipa bez prekidanja procesa koji se odvijaju u paralelnim ili serijski spojenim jedinicama. [3]

2.6. Prijenos tvari i topline u mikroreaktoru

Zbog malih dimenzija kanala mikroreaktora (10-500 μm) i velike specifične površine (1×10^4 - $5 \times 10^4 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$) moguće je u ovim reaktorima ostvariti intenzivan prijenos topline, a ukupni koeficijenti prijenosa topline mogu iznositi i do $\kappa = 25000 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$. Uz to, često se u mikroreaktore ugrađuju i izmjenjivači topline koji dodatno poboljšavaju regulaciju izmjene topline i vrlo su učinkoviti kada se u mikroreaktorima provode izrazito egzotermne ili endotermne reakcije. Izmjenjivači topline su uređaji u kojima se toplinska energija prenosi s jednoga fluida na drugi, ali bez međusobnog miješanja ta dva fluida. Prednosti upotrebe mikroreaktora kod izrazito egzotermnih ili endotermnih reakcija su i u boljoj kontroli sporednih reakcija koje su većinom nepoželjne prilikom provođenja primarnog procesa. Primjerice, brzo

hlađenje sintetiziranog produkta, nakon što je reakcija završena, rezultira većom čistoćom gotovog proizvoda. Velike prednosti mikroreaktora u odnosu na postojeće sustave vidljive su i pri prijenosu tvari. Upotrebljavajući model tankog filma za procjenu prijenosa tvari, uspoređivane su vrijednosti volumetrijskog koeficijenta prijenosa kisika k_{LA} za mikroreaktor i laboratorijski prokapni reaktor. Vrijednosti koje su u literaturi dostupne za mikroreaktor ($k_{LA} = 5-15 \text{ s}^{-1}$) značajno su veće od onih za makroreaktor ($k_{LA} = 0,01-0,08 \text{ s}^{-1}$). [3]

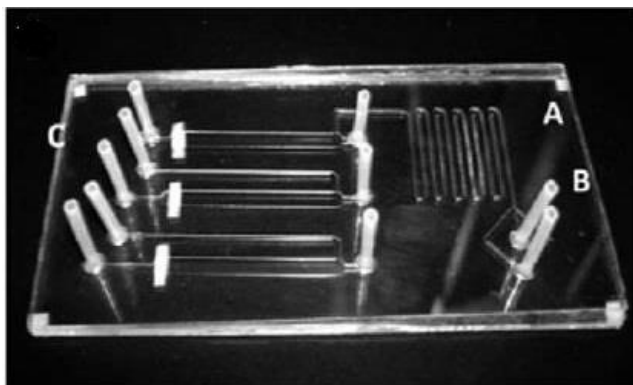
2.7. Materijali za izradu mikroreaktora

Materijali za izradu mikroreaktora biraju se s obzirom na željenu primjenu mikroreaktora te s obzirom na nekoliko dodatnih parametara: vrstu reakcije koja se provodi u mikroreaktoru, kemijsku kompatibilnost s otpadom i reagensom, korozijsku otpornost materijala u slučaju rada u korozijskoj okolini, vrstu mikroreaktora, mehaničke zahtjeve za željenu čvrstoću pri odabranoj temperaturi i tlaku, cijenu i dostupnost na tržištu, jednostavnost proizvodnje i kvalitetu održavanja.

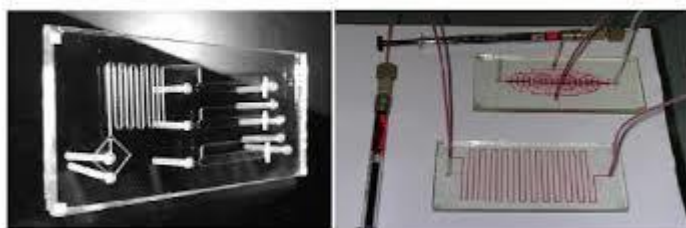
Prilikom izrade mikroreaktora u pravilu se koriste sljedeće vrste materijala: staklo, keramika, metali (odnosno njihove legure) te polimerni materijali kao što su poli(metilmetakrilat) (PMMA), polikarbonat (PC), poli(dimetilsiloksan) (PDMS), polipropilen (PP), poli(tetrafluoretilen) (PTFE), polieter eter keton (PEEK) i slični. Prethodno navedeni polimerni materijali imaju široku primjenu u izradi mikroreaktora zbog svoje cijene, fleksibilnosti te poboljšane biokompaktnosti i bioaktivnosti. Međutim, i ti materijali imaju svoje nedostatke, a to se prvenstveno odnosi na nisku toplinsku stabilnost te nisku toplinsku i električnu provodnost. Na *slici 3b*. prikazan je mikroreaktorski čip izrađen od tiolske smole kao primjera korištenja sintetičkog polimera za izradu mikroreaktora. [6]

Jedan od češće korištenih materijala za izradu mikroreaktora jest staklo. Staklo je amorfni, kemijski inertan i porozni materijal koji nastaje hlađenjem i skrućivanjem taline bez kristalizacije. Svoju primjenu pronalazi u svakodnevnom životu, industriji i znanosti. Kemijska postojanost stakla je jedna od najvažnijih karakteristika stakla jer ono pokazuje postojanost prema vodi, kiselinama i lužinama. Takvo ponašanje prema ovim sustavima ovisi o sastavu stakla, a postupno se narušava povišenjem temperature. Primjer mikroreaktora izrađenog od stakla prikazan je *slikom 3a*. [7]

Mikroreaktori izgrađeni od keramike imaju ograničenu, ali vrlo rastuću uporabu što je posljedica iznimno visoke kemijske kompatibilnosti keramike i njene mehaničke otpornosti koja se iskazuje i u nekim kritičnim uvjetima.



Slika 3a. Mikroreaktor od stakla [7]



Slika 3b. Primjer polimernog čipa izrađenog od tiolske smole [6]

Metali su poznati po svojoj velikoj električnoj i toplinskoj vodljivosti, posjeduju metalni sjaj, kovkost i najčešće veliku gustoću pa zbog toga imaju široku primjenu u izradi dijelova potrebnih za konstrukciju mikroreaktora. Najčešće upotrebljavani metalni konstrukcijski materijali su oni od željeza, bakra, aluminija i njihovih legura. Tehnički najznačajniji metal je željezo. Prilikom izrade mikroreaktora, metali se upotrebljavaju zbog njihovih karakterističnih mehaničkih, fizikalnih, toplinskih i kemijskih svojstava. [8]

3. FOTOKEMIJSKE REAKCIJE U MIKROREAKTORIMA

Fotokemija je grana kemije koja je vezana uz interakciju tvari i fotona vidljivog i ultraljubičastog dijela spektra elektromagnetskog zračenja, te fizikalne i kemijske procese koji se događaju iz elektronskih pobuđenih stanja nastalih apsorpcijom fotona. Pod utjecajem svjetlosti fotokatalizatori postaju aktivne tvari te iniciraju (fotoinducirane reakcije) i/ili ubrzavaju kemijske reakcije u procesima. Svjetlost je vrsta izvora energije koju karakterizira elektromagnetska radijacija. Kako bi došlo do kemijske reakcije, molekula mora apsorbirati određenu količinu svjetlosti, a energija potrebna da bi došlo do kemijske reakcije naziva se energija aktivacije. Primjeri fotokemijskih reakcija iz prirode su fotosinteza te nastajanje vitamina D uz pomoć sunčeve svjetlosti, dok je sa stanovišta zaštite okoliša interesantna degradacija plastike pod utjecajem svjetlosti određenog spektra. Glavna razlika između katalizatora i fotokatalizatora leži u činjenici da se uobičajeni katalizator aktivira toplinom, dok se fotokatalizator aktivira uz pomoć fotona odgovarajuće energije. Upotrebu fotokatalizatora u reakciji određuju veličina čestica, energija zabranjene zone te njegova aktivna površina i fizikalno-kemijska svojstva. [9]

Danas se većina fotokemijskih istraživanja još uvijek provodi pomoću poluvodičkih katalizatora u obliku raspršenih prahova. Za provedbu fotokemijskih istraživanja u komercijalnim uređajima se preferiraju imobilizirani katalizatori kako bi se izbjegao skuplji korak razdvajanja neophodan nakon reakcije. Imobilizirani sustavi imaju problem što ih je teško skalirati i najčešće imaju malu aktivnu površinu. U ovom kontekstu, mikrostrukturirani reaktori mogu se pokazati korisnima jer ih karakterizira veliki omjer površine i volumena pa se na taj način mogu kompenzirati nedostaci povezani s imobilizacijom fotokatalizatora. Prethodno spomenute jedinstvene karakteristike mikroreaktora uključuju laminarno strujanje, brzu molekularnu difuziju i učinkovit prijenos topline. Osobito se, u usporedbi s mezo- i makroreaktorima, pri provedbi fotokemijskih reakcija u mikroreaktorima pokazuje veća homogenost prostornog osvjetljenja i bolji prodor svjetlosti kroz cjelokupnu dubinu reaktora. Iako su u literaturi dostupni brojni radovi u kojima je analizirana heterogena kataliza i važnost prijenosa tvari između faza – za reakcije provedene u mikrostrukturiranim reaktorima, relativno je mali broj publikacija u kojima se mogu naći primjeri fotokemijskih reakcija provedenih u mikroreaktorima. Nekoliko primjera dostupnih u literaturi uključuje fotokemijsko spajanje benzofenona u benzopinakol, proizvodnju singletnog kisika i fotokemijsko kloriranje alkilaromata. Sve ove reakcije provedene su bez katalizatora. [10]

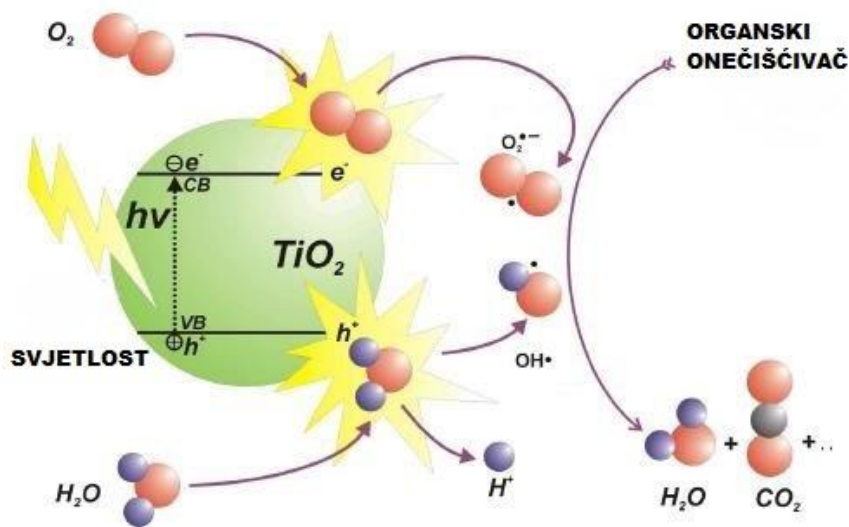
3.1. Mehanizam djelovanja fotokatalizatora

Fotokataliza zahtjeva upotrebu ultraljubičastog zračenja iz solarnog spektra ili iz simulatora sunčevog zračenje u svrhu razgradnje niza različitih organskih spojeva, estrogena, pesticida, bojila, sirove nafte, mikroba (uključujući i viruse), organizama otpornih na klor, anorganskih molekula (npr. dušikovih oksida), a primjerice u kombinaciji s taloženjem ili filtracijom mogu se ukloniti otrovni metali poput žive. Zbog navedene široke primjene, poluvodička fotokataliza, kao osnova provođenja fotokemijskih reakcija, koristi se i za smanjenje onečišćenja zraka te u pročišćavanju voda. Titanijev dioksid (TiO_2) je najviše istraživani fotokatalizator, dok se u istraživanjima kao fotokatalizator manje koristi i ZnO .

U svrhu provođenja homogene katalize tj. kako bi se izbjeglo nastajanje aglomerata TiO_2 , nanočestice TiO_2 se mogu imobilizirati na supstratu ili na tankim filmovima. Kako bi u tom slučaju došlo do fotokatalitičke aktivnosti TiO_2 potrebno je osigurati UV zračenje solarnog spektra ili jače sunčevo zračenje. Za osiguravanje fotokatalitičke aktivnosti pod utjecajem vidljivog svjetla, TiO_2 se može modificirati s nekim drugim poluvodičem ili bojilom, te primjenjivati u kombinaciji s dušikom, ugljikom ili sumporom.

Mehanizam djelovanja TiO_2 fotokatalizatora (*slika 4.*) započinje kada poluvodički materijal apsorbira UV zračenje (npr. iz Sunčevog zračenja koje dolazi na Zemlju). Elektronsku strukturu poluvodiča, pri 0 K, čine popunjena valentna vrpca (VB) i prazna vodljiva vrpca (CB). Navedeni tipovi vrpce su međusobno odvojene energijom zabranjene zone (E_{bg}) u kojoj elektroni ne mogu postojati. TiO_2 se odlikuje sposobnošću apsorpcije UV zračenja valnih duljina manjih od 385 nm. Osvjetljavanjem TiO_2 fotokatalizatora energijom fotona većom ili jednakom energiji zabranjene zone dolazi do prelaza elektrona iz valentne u vodljivu vrpce. U poluvodičkom materijalu se zbog takvog prijelaza elektrona stvaraju parovi elektron (e^-) šupljina (h^+) (*slika 4.*), što se može prikazati jednačbom kemijske reakcije (*jednadžba 5*):





Slika 4. Mehanizam fotokatalitičke aktivnosti TiO_2 djelovanjem UV zračenja uz prikazano formiranje parova elektron-šupljina [11]

Parovi elektron-šupljina ($h^+ - e^-$) mogu se rekombinirati uz oslobađanje topline, što ima negativan utjecaj na djelotvornost procesa (jednadžba 6):



te rezultira redukcijom adsorbiranih hidroksilnih radikala s elektronima vodljive vrpce (jednadžba 7):



Heterogeni fotokatalitički proces koji se odvija uz fotokatalizator TiO_2 , sastoji se od pet reakcijskih koraka (s obzirom da aktivne kemijske vrste nastaju na površini fotokatalizatora, pa se smatra da do kemijskih reakcija dolazi u adsorbiranom sloju): transfer reaktanata do površine poluvodiča, adsorpcija barem jednog od reaktanata na površini poluvodiča, reakcija u adsorbiranom sloju, desorpcija produkata (s površine poluvodiča) te uklanjanje produkata iz međufaznog područja. Jedan od najvećih problema koji se javljaju za vrijeme fotokatalize koja se odvija uz fotokatalizator TiO_2 je rekombinacija nastalog para elektron-šupljina uz oslobađanje energije. [11]

3.2. Organska fotokemija i njena primjena

Kako je prethodno navedeno, fotokemija je grana kemije vezana uz interakciju tvari i sastavnih dijelova svjetlosti, fotona vidljivoga i ultraljubičastoga dijela spektra elektromagnetskog zračenja. Foton se još naziva svjetlosni kvant, kvant svjetlosti ili kvant elektromagnetskog zračenja te predstavlja osnovni djelić energije elektromagnetskog zračenja i njegovim djelovanjem omogućuje se prijenos elektromagnetskog zračenja. Dakle, foton je nositelj elektromagnetskog zračenja. Brojni prirodni procesi su zapravo fotokemijski procesi, a među njima se svakako ističe proces fotosinteze. Za evoluciju atmosfere u sastavu kakav je danas najveću ulogu imale su fotokemijske reakcije. Kisik i njegov fotokemijski produkt ozon prisutan u atmosferi štiti Zemljinu atmosferu od ultraljubičastih zraka koje bi reagirale s proteinima i/ili nukleinskim kiselinama i na taj način bi život na Zemlji bio onemogućen. Fotokemijske reakcije odgovorne su i za osjet vida, a preko njih čovjek u svojoj koži sintetizira vitamin D. Primjena fotokemije pronašla je svoju primjenu u brojnim sferama moderne znanosti, industrije i tehnologije. Fotokemijska tehnologija predstavlja industrijsku tehniku izvođenja fotokemijskih reakcija. Ta tehnika postala je značajna u posljednje vrijeme prvenstveno pri provedbi nekih fotokemijskih reakcija u industriji. Usprkos činjenici što je termokemijska tehnika u industriji obično jeftinija, konkurentsku sposobnost fotokemijske tehnike u tom području primjene uvjetuje, u usporedbi s termokemijskom, razmjerna jednostavnost fotokemijskih procesa. Fotokemija je važno multidisciplinarno znanstveno područje zbog brojnih razvijenih primjena u suvremenim tehnologijama. [10, 12]

3.2.1. Vrste fotokemijskih reakcija

Slijed fotokemijske reakcije se u pravilu može podijeliti u tri dijela:

1. Apsorpcija svjetla koja daje elektronski pobuđenu molekulu
2. Primarni fotokemijski proces u kojem sudjeluje pobuđena molekula
3. Sekundarne reakcije čestica nastalih primarnim procesom

Reakcije koje se mogu odvijati tek nakon što je molekula pobuđena, mogu se podijeliti na dva načina. Prva podjela je temeljena na broju molekula koje sudjeluju u reakciji, pri čemu poznajemo:

1. Monomolekulske reakcije – u ovim reakcijama elektronski pobuđena molekula ulazi u kemijsku promjenu bez sudjelovanja drugih molekula pri čemu su cijepanje veze i unutmolekulska pregrađivanje tipične monomolekulske fotoreakcije
2. Bimolekulske reakcije – u ovim reakcijama molekula u pobuđenom stanju obično reagira s molekulom u osnovnom stanju pri čemu molekula u osnovnom stanju može biti nepobuđeni oblik pobuđujuće molekule ili neki drugi sastojak reakcijske smjese

Druga vrsta podjele fotokemijskih reakcija obuhvaća sljedeće vrste reakcija:

1. Fotoredukcija – pobuđena stanja karbonilnih grupa mnogih aldehida i ketona učinkovito oduzimaju atom vodika drugim molekulama
2. Fotoliza – ozračivanje molekule često uvjetuje homolitičko cijepanje veze i nastajanje međuprodukta, slobodnog radikala (u tom su se smislu posebno proučavali ketoni)
3. Cikloadicija – gdje je najpoznatiji predstavnik fotokemijska cikloadicija alkena u kojoj nastaju četveročlani prstenovi
4. Izomerizacija i pregradnja – geometrijska izomerizacija je tipična fotoreakcija mnogih olefinskih spojeva. Reakciju potpomaže direktno zračenje supstrata kao i fotosenzibilizirani prijenos energije. Molekulske pregradnje je moguće fotokemijski potaknuti (npr. fenolni esteri se pregrađuju ozračivanjem dajući *orto*- i *para-acil* fenole).
5. Kemiluminiscencija i bioluminiscencija – kemiluminiscencija je proces u kojem molekule, viškom energije nefotokemijskih reakcija, uzdignute u pobuđeno stanje, emitiraju vidljivo svjetlo (*slika 5.*). Kemiluminiscencija je oslobađanje energije tijekom kemijske reakcije u obliku elektromagnetskog zračenja. Kemiluminiscencija koja se odvija u živim organizmima se naziva bioluminiscencija (neke morske alge i ribe isijavaju svjetlo kemiluminiscencijom). [13]



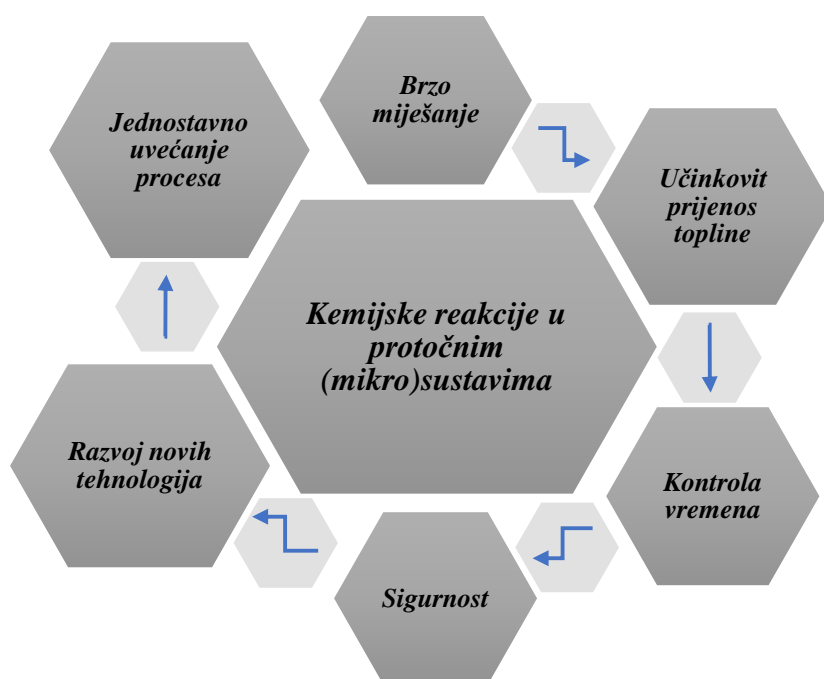
Slika 5. Kemiluminiscencija [14]

3.2.2. Mikrofotokemija

U posljednjih nekoliko godina raste primjena mikrotehnologije, posebno u području elektronike i strojarstva. Znanstvenici su proveli niz istraživanja kojima je dokazano da se mikrotehnologija može upotrebljavati i u kemijskoj industriji na način da se koriste kemijski reaktori umanjениh dimenzija koji su pokazali znatno više prednosti u odnosu na klasične, odnosno konvencionalne kemijske reaktore. Razvoj ovakvih reaktora naročito je poželjan sa stanovišta principa zelene kemije i inženjerstva u zaštiti okoliša. Posebno atraktivna ideja je kombinacija mikrotehnologije i fotokemije iz čega je proizašao termin *mikrofotokemije*. Organska sinteza nudi cijeli niz jedinstvenih metoda primjene fotokemijskih reakcija čije su glavne značajke upotreba čistog reagensa, visoka selektivnost te visoki kemijski i kvantni doprinos. Fotokemijske reakcije se obično provode u šaržnom reaktoru. Provedba fotokemijskih reakcija u ovoj vrsti reaktora ima brojne nedostatke među kojima treba izdvojiti razrjeđenje odnosno upotrebu velikih količina vode i zraka za hlađenje. Ovakvi nedostaci su nadomješteni upotrebom mikroreaktora u provođenju fotokemijskih reakcija. U reaktorima mikrometarskih dimenzija omogućeno je prodiranje svjetla čak i kod provedbi reakcija u sustavima u kojima su prisutne otopine reaktanata visokih koncentracija, bolji i brži prijenos tvari i energije, praćenje tijekom reakcije te veća sigurnost i mogućnost automatizacije. Naposljetku, ovakav način provođenja reakcije, kako je ranije spomenuto, rezultira smanjenjem količine nastalog otpada i potrebnih kemikalija. [9]

4. PRIMJENA MIKROREAKTORA U ORGANSKOJ SINTEZI I FOTOKEMIJI

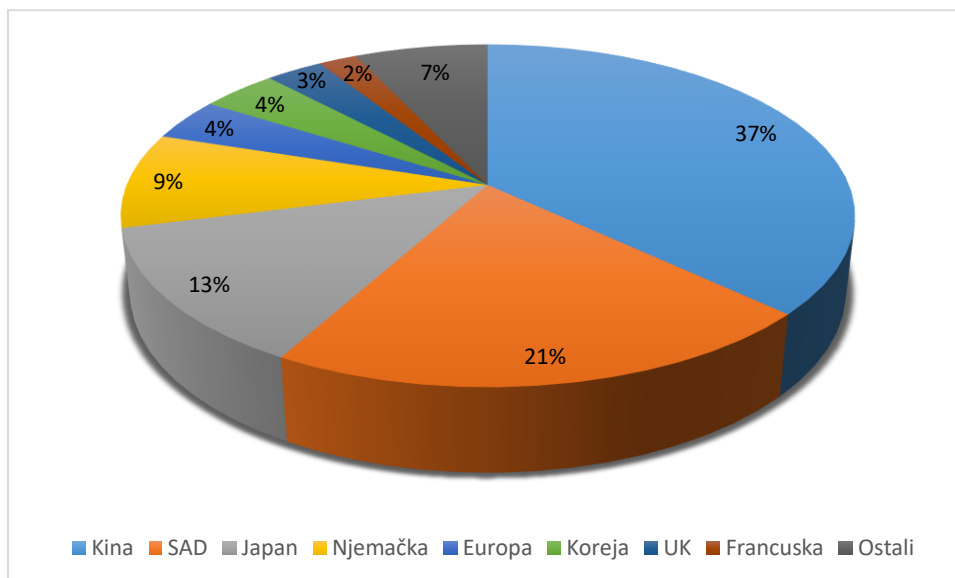
U zadnjih nekoliko desetljeća u laboratorijima organske kemije integriraju se nove tehnologije čiji je cilj ubrzavanje kemijskih reakcija, poboljšanje selektivnosti i čistoće produkata, poticanje iskorištavanja alternativnih izvora energije i povećanje sigurnosti u provedbi procesa. Proces koji se odvijali u klasičnim šaržnim reaktorima se intenziviraju provedbom u novim vrstama reaktora – mikroreaktorima čiji su promjeri u rasponu od 10^2 do 10^3 μm . Provedba kemijskih reakcija u protočnim sustavima (engl. *flow chemistry*) donosi brojna poboljšanja, a to su svakako bolja mješljivost komponenata reakcijske smjese (čak i kod nemješljivih faza), učinkovitiji prijenos tvari i/ili topline, preciznija kontrola vremena zadržavanja, sigurnost u provedbi kemijskih reakcija te potencijalno jednostavno uvećanje procesa koje se temelji na uvećanju broja jedinica, ali ne i samih dimenzija reaktora (*slika 6.*). Pravilnom kombinacijom reakcijskih uvjeta može se kontrolirati vrijeme potrebno za provođenje određenog procesa ili kemijske reakcije te utjecaj procesa na okoliš što u posljednjih nekoliko godina predstavlja vrlo važan čimbenik s aspekta razvoja zelene kemije. [2]



Slika 6. Glavne prednosti provedbe organske sinteze u protočnim mikrosustavima [2]

4.1. Provedba kemijskih reakcija u protočnim sustavima - „*flow chemistry*“

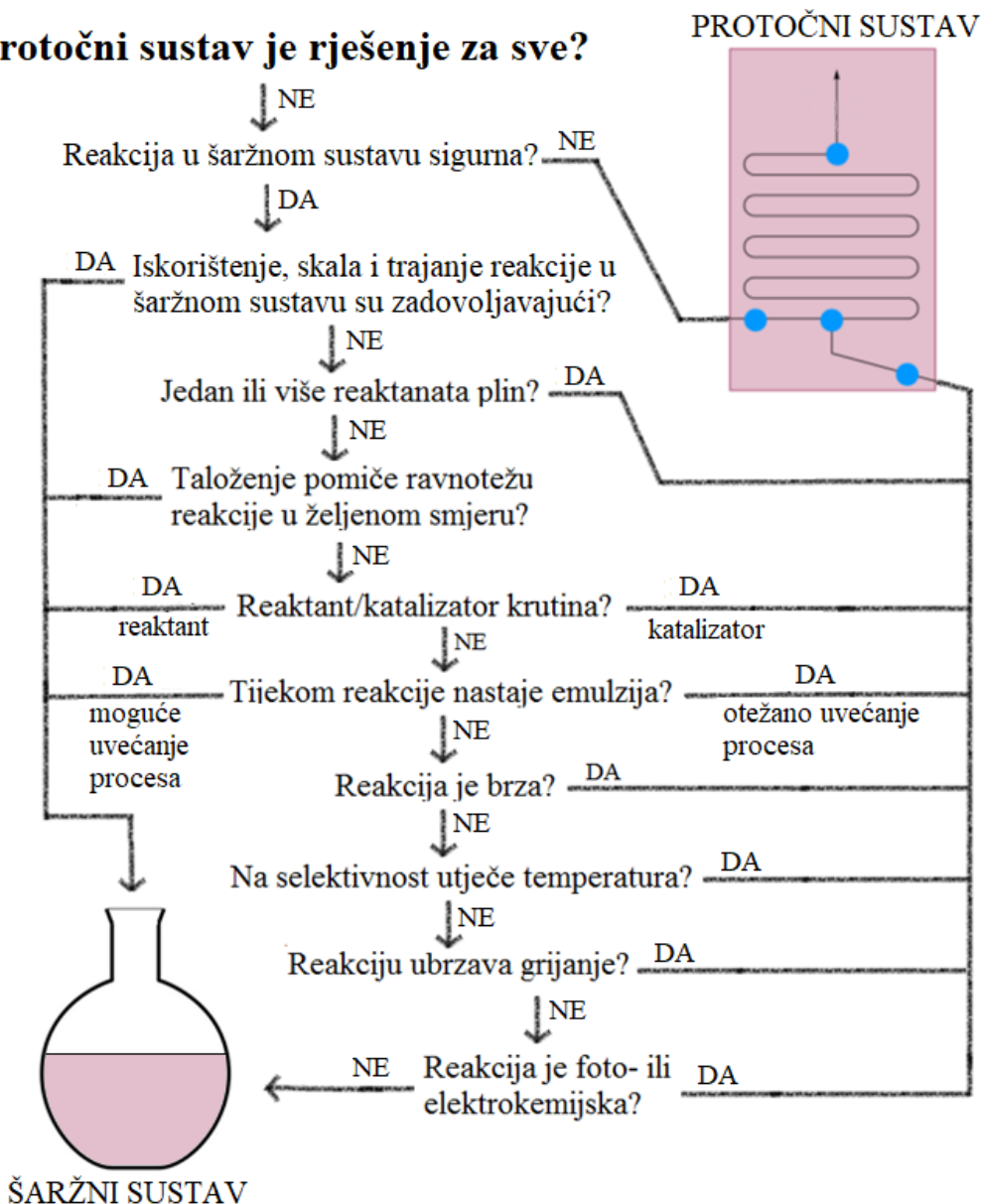
Provođenje kemijskih reakcija organske ili bilo koje druge sinteze u cijevnom mikroreaktoru povećava učinkovitost procesa te njegovu selektivnost, što može biti izravna posljedica smanjenog vremena provođenja kemijske reakcije. Smanjenje reakcijskog vremena pogoduje smanjenom nastanku sporednih produkata (nusprodukata) kemijske reakcije koji uvelike utječu na produktivnost procesa. Prevelika količina sporednih produkata smanjuje produktivnost primarnog procesa. Optimiranje uvjeta pri kojima se proces odvija znatno teže se kontrolira pri provođenju kemijskih reakcija i procesa u šaržnim sustavima u odnosu na njihovu provedbu u mikroreaktorskim sustavima. Kada se reakcije provode u cijevnim mikroreaktorima malog volumena, znatno se povećava sigurnost u radu te se reakcije mogu jednostavnije provoditi, posebno one reakcije koje su opasne po zdravlje ljudi i imaju štetan učinak na okoliš. Jedan od glavnih problema pri provođenju procesa u šaržnom reaktoru je njegovo uvećanje, osobito kod reakcija koje su izrazito egzotermne. U reakcijama fotokemijske sinteze koje se provode u protočnom mikroreaktoru omogućena je bolja distribucija svjetlosti po cijeloj reakcijskoj smjesi, što se ne može jednostavno postići kada se reakcija provodi u šaržnom reaktoru. U organskoj sintezi regulacija koncentracije komponenata reakcijske smjese i temperature je nužna s ciljem regulacije nastajanja produkta, ali i zbog sigurnosti rada. Prilikom provođenja procesa šaržne sinteze, koncentracija produkta s vremenom će rasti, a u slučaju nezadovoljavajućeg miješanja, može biti različita u različitim točkama reaktora, što se intenzivira uvećanjem reaktora. Smanjenjem dimenzija reaktora, odnosno promjera kanala kod cijevnih mikroreaktora postiže se veći omjer površina/volumen, te je na taj način poboljšan proces izmjene topline koji se odvija prilikom reakcije. U razdoblju od 2004. do 2015. godine prepoznata je velika potreba za provođenjem reakcija organske sinteze u protočnim cijevnim mikroreaktorima. Njihova upotreba je porasla za 71% na svjetskoj razini, a među zemljama predvodnicama zaslužnim za ovaj porast primjene mikroreaktora nalaze se Kina, SAD, Japan i Njemačka (*slika 7.*). Kinesko tržište protočnih mikroreaktora stalno raste, što će zasigurno imati utjecaj na njihovu sve veću primjenu u kemijskoj industriji, posebno sa stanovišta sve većeg utjecaja Kine na svjetsko tržište i gospodarstvo. [2, 15]



Slika 7. Udio država u zahtjevima za patentima za organske reakcije provedene u protočnim sustavima u razdoblju 2004. – 2015. [2]

Iako provedba velikog broja kemijskih reakcija organske sinteze u mikroreaktorima rezultira znatno većom učinkovitošću i produktivnošću u odnosu na šaržne sustave, provedba organske sinteze u takvim sustavima nije jedino rješenje za sve probleme koji se mogu javiti pri provedbi ovih procesa. Osim toga, financijski troškovi i vrijeme koje je potrebno za razvoj procesa ponekad nadmašuju koristi koje ima provedba kemijskih reakcija u protočnim sustavima. Naime, bez obzira na sve pogodnosti, financijska isplativost i troškovi su uvijek presudni faktor u bilo kojem procesu. Na slici 8. prikazan je dijagram na osnovi kojega se može precizno rastumačiti opravdanost upotrebe šaržnog ili mikroreaktorskog sustava, ovisno o složenosti ili jednostavnosti sustava, odnosno procesa koji se odvija u danom sustavu. [2]

Protočni sustav je rješenje za sve?



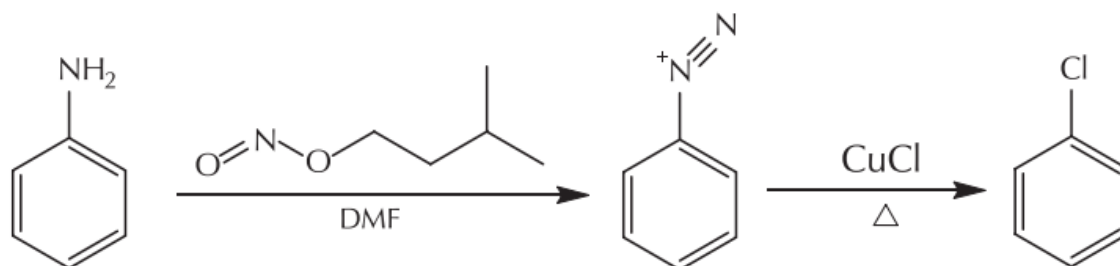
Slika 8. Dijagram odluke pri odabiru vrste reaktora za provedbu organske sinteze [2]

Iako je upotreba protočnih sustava uvelike dovela do značajnog napretka u raznim poljima i granama kemijske znanosti i industrije te na taj način poboljšala kvalitetu proizvoda, postoji i njihova negativna strana. Naime, zabilježeno je nekoliko slučajeva zlouporabe ovih sustava gdje su se oni koristili za proizvodnju raznih ilegalnih supstanci, droge ili terorističkih sredstava.

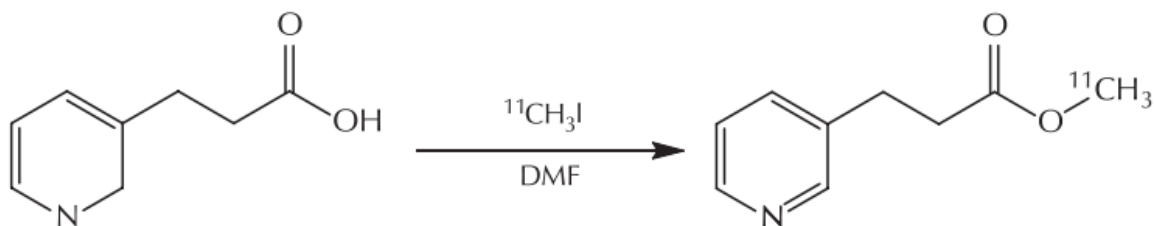
Organske fotokemijske reakcije imaju više prednosti kada se provode u cijevnim mikroreaktorima jer je reakcijska smjesa jednoličnije ozračena. Kontinuirano odvođenje produkta i poboljšani prijenos tvari doprinose kvaliteti produkata reakcije. Posljednjih godina poseban je napredak ostvaren u sintezi aktivnih farmaceutika u protočnim sustavima gdje su se u kratkom razdoblju od sinteze u jednom koraku, razvili integrirani procesi koji osim sinteze uključuju i pročišćavanje produkata. [2]

4.2. Primjeri sinteza i fotokemijskih reakcija u protočnim reaktorima

Kemija diazonijevih soli jedno je od područja sintetske organske kemije gdje se upotrebljavaju opasne kemikalije (*slika 9.*). Ove soli osjetljive su na svjetlo i toplinu, što može dovesti do nekontrolirane reakcije uz eksploziju. S obzirom na to da je ova sinteza značajna za organsku kemijsku industriju te da se primjenjuje u proizvodnji azo-boja, hidroksiarena i klorarena, nužna je rigorozna kontrola reakcijskih uvjeta prilikom sinteze na većoj skali. Istraživanje sinteze klorarena provedeno je u staklenom cijevnom mikroreaktoru, a kemijska jednažba reakcije prikazana je na *slici 9.* [16] U pripravi diazonijevih soli vrlo je opasan izopentilni nitrit, koji se razgrađuje i na nižim temperaturama, tako da je njegova upotreba na industrijskoj skali ograničena. Na osnovi provedenih istraživanja, pokazalo se da je konverzija porasla na 71% u odnosu na 40% prilikom sinteze u tikvici, odnosno šaržno. Druga istraživanja podrazumijevala su brzu radiokemijsku reakciju u kojoj je kratko vrijeme poluraspada nekih izotopa bilo ograničavajući faktor. Takva vrsta reakcije provedena je u staklenom cijevnom mikroreaktoru čiji su mikrokanali imali dimenzije 220 μm x 60 μm x 1,4 cm. Kemijska jednažba takve reakcije prikazana je *slikom 10.* [17]

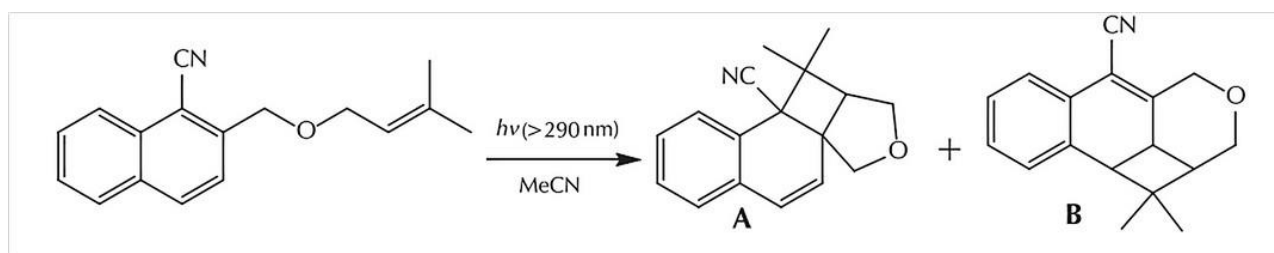


Slika 9. Sinteza i reakcija diazonijevih soli [16]



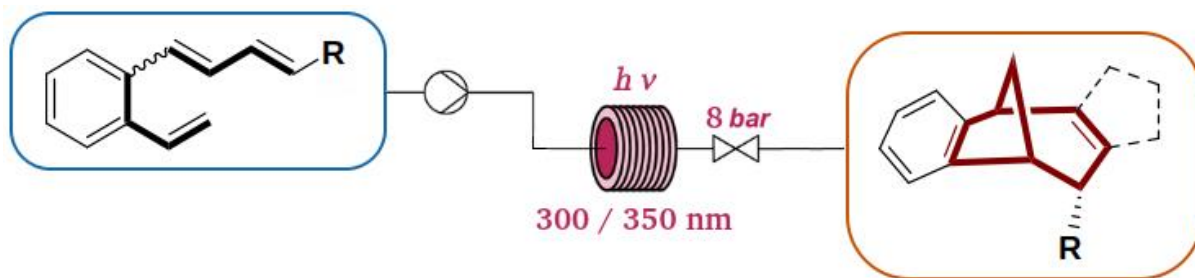
Slika 10. Metiliranje 3-piridin-3-ilpropanske kiseline [17]

Fotokemijske reakcije predstavljaju zeleni pristup sintezi kompleksnih molekula. Ovdje se pod pojmom zelene kemije misli na zadržavanje jednake učinkovitosti procesa uz istovremeno očuvanje okoliša i smanjenje štetnih otpadnih proizvoda koji utječu na okoliš. Uvećanje fotokemijskih reakcija je ograničeno jačinom izvora zračenja. Budući da su stakleni mikroreaktori prozirni, idealni su za istraživanje fotokemijskih procesa. Mizuno i suradnici [18] prikazali su povećanje učinkovitosti i regioselektivnosti provođenjem intramolekulske fotocikloadicije 1-cijanonaftalenskog derivata u staklenom cijevnom mikroreaktoru (slika 11.)



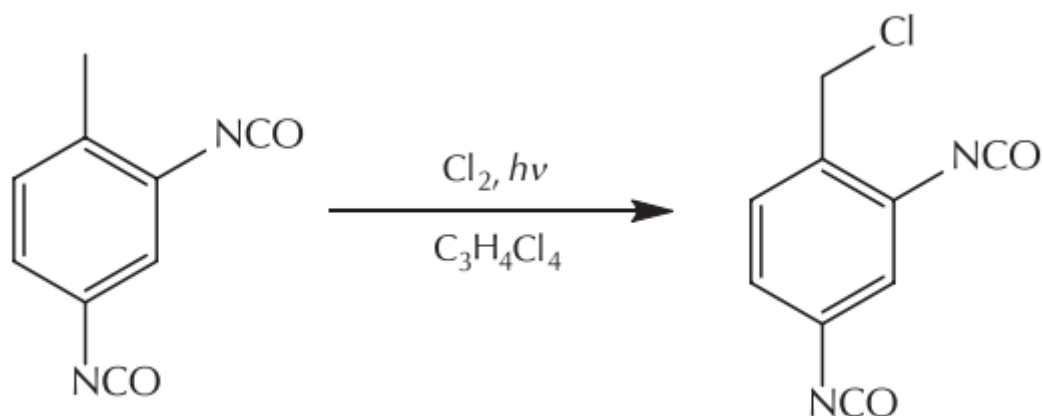
Slika 11. Fotocikloadicija 1-cijanonaftalenskog derivata [18]

Fotokemija u protočnim sustavima je nedavno po prvi put primijenjena i za sintezu benzobiciklo[3.2.1]oktadiena (slika 12.). U usporedbi sa šaržnim reaktorom, reakcija provedena u protočnom fotoreaktoru pokazala je bolje rezultate, kako u povećanju iskorištenja i produktivnosti, tako i u smanjenju vremena provedbe reakcije. Zbog navedenih prednosti je provedba ove reakcije u protočnom fotoreaktoru prepoznata kao ključni alat za daljnja istraživanja višestupnjevite sinteze biciklo[3.2.1]-skeleta te njegovu daljnju funkcionalizaciju. [2]



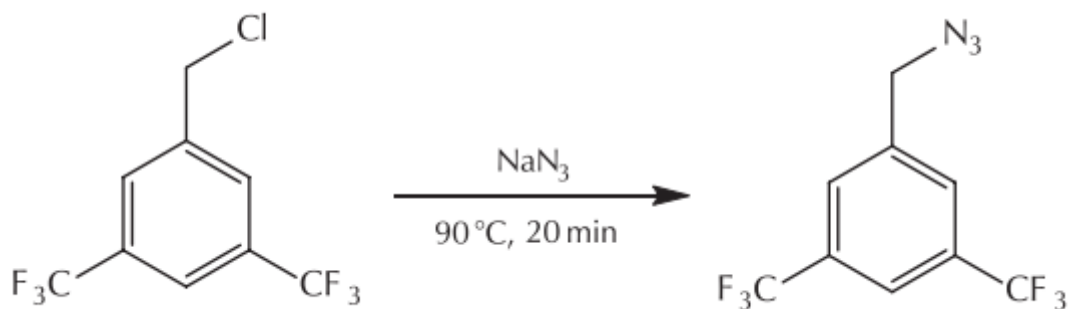
Slika 12. Sinteza benzobiciklo[3.2.1]oktadienskog skeleta [2+2]-fotocikloadicijom [2]

Pored gore navedenih primjera kemijskih reakcija provedenih u mikroreaktorima, valja napomenuti da se fotokemijska reakcija u cijevnom mikroreaktoru može provesti i ukoliko se koriste plinovi. Jedan od najčešće korištenih plinova je klor, kako je prikazano slikom 13. [19]



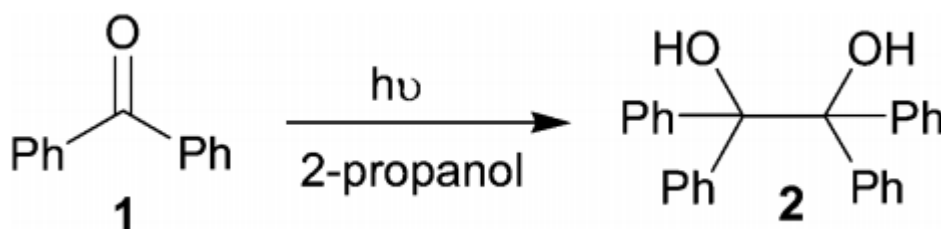
Slika 13. Fotokemijsko kloriranje toluen-2,4-diizocijanata [19]

Azidi su skupina spojeva koji se često koriste u različitim sintetičkim procesima, ali njihova upotreba je ograničena zbog njihove opasne priprave. *Kopach i suradnici* [20] razvili su poseban tip protočnog reaktora primjerenog za sintezu azida iz klorida (slika 14.). Reakciju su provodili na različitim temperaturama.



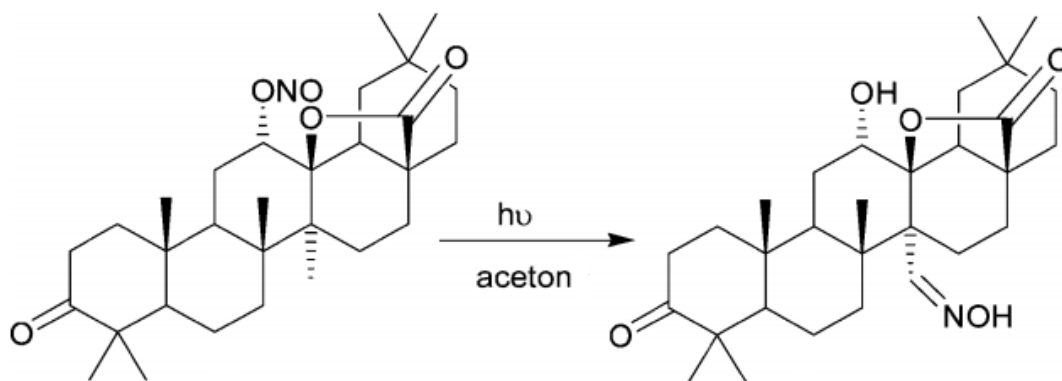
Slika 14. Sinteza azida [20]

Jedna od najranije pripremljenih fotokemijskih reakcija u mikrostrukturiranom reaktoru je bila fotopinakolizacija benzofenona u izopropanolu (slika 15.). Fotopinakolizacija podrazumijeva fotokemijsku reakciju ispitivanu u mikrostrukturiranom reaktoru s detekcijom UV zraka. Reaktor je izveden na način da dopušta znatno manje valne duljine svjetlosti što je bilo pogodno za provedbu reakcije. Kao izvor svjetlosti korištena je UV svjetiljka koja je osiguravala svjetlost od 365 nm, a koncentracija otopine benzofenona bila je 0,5 M. [21]



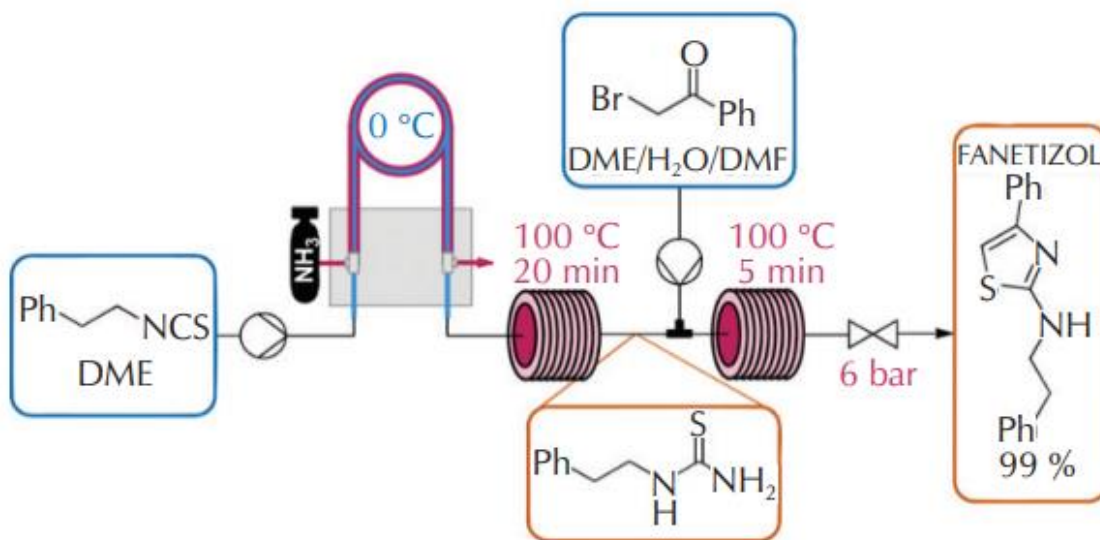
Slika 15. Fotopinakolizacija benzofenona [21]

Sugimoto i suradnici [22] radili su na pripremi steroidnog supstrata putem Bartonove reakcije (slika 16.) u mikrostrukturiranom reaktoru od nehrđajućeg čelika čije su dimenzije kanala 1000 mm širine, 107 mm dubine i 2,2 m dužine puta kroz koji tvar prolazi. Uz to, autori su dobiveni produkt iz mikroreaktora ispitivali na različitim temperaturama.



Slika 16. Bartonova reakcija [22]

Na slici 17. prikazana je višestupnjevita sinteza fanetizola koja se odvija u cijevnom reaktoru u obliku zavojnice. Otopljeni 2-feniletilizotiocijanat se uvodi u pothlađenu cijev zajedno s amonijakom pri čemu dolazi do otapanja amonijaka te reakcijska smjesa odlazi u reaktor gdje se zagrijava 20 minuta na 100 °C. Kao međuprodukt nastaje derivat tiouree te se sustavu dovodi otopina 2-bromacetofenona. Novonastala reakcijska smjesa odlazi u drugi reaktor te se zagrijava 5 minuta na 100 °C pri čemu nastaje produkt fanetizol, a iskorištenje produkta je 99%. [23]



Slika 17. Višestupnjevita sinteza fanetizola [23]

4.3. Budućnost provedbe fotokemijskih reakcija u protočnim reaktorima

Posljednjih nekoliko godina znanstvenici su uspjeli usavršiti metode i postupke koji su doveli do ubrzanja kemijskih reakcija, poboljšanja selektivnosti i čistoće produkata te iskorištavanja alternativnih izvora energije kakvo je sunčevo zračenje. Fotokemijske reakcije u mikroreaktoru postale su važan faktor u provođenju niza industrijskih i laboratorijskih procesa koji su utjecali na razvoj medicine, prehrambene i napose farmaceutske industrije što se očituje u proizvodnji različitih vrsta farmaceutika. [2]

Fotokemija je pobudila veliku pozornost istraživača u znanosti i industriji. Prema nekim mišljenjima, dva su važna razloga za to. Prvi razlog je provedba fotokatalize uz korištenje vidljivog djela spektra u organskoj sintetičkoj kemiji. Upotreba ovog novog načina katalize omogućila je pristup do sada nepoznatim reakcijskim putevima, koji bi se mogli izvoditi na vrlo selektivan i blag način (sobna temperatura, vidljiva svjetlost, izbjegavanje toksičnih kemikalija). Drugi razlog je upotreba kontinuiranih protočnih reaktora što daje veliki stupanj prilagodljivosti provođenja fotokemijskih reakcija. Primjena kontinuiranih protočnih reaktora ključna je za olakšavanje fotokemijskih transformacija u organskoj sintetskoj kemiji, znanosti o materijalima, pa čak i u obradi vode. [24]

Kako bi se mogli nositi s industrijskim zahtjevima povezanim s procesiranjem velike količine sirovina, budući razvoj fotomikroreaktora mora se okrenuti prema povećanju broja strukturnih jedinica. U tom kontekstu, povećanje broja strukturnih jedinica može postati alternativa dugotrajnom procesu uvećanja konvencionalnih fotoreaktora. Nadalje, fotokatalitički mikroreaktori mogu se koristiti u malim, pokretnim i niskoenergetskim uređajima za obradu mirisa, ispušnih plinova i otpadnih voda. [10]

Jedan od mogućih načina aktivnog poboljšanja miješanja fotokatalitičke smjese u protočnom reaktoru je upotreba ultrazvuka. Istodobno djelovanje ultrazvuka i UV svjetla pri provedbi fotokatalitičkih reakcija prepoznato je u segmentu čišćenja površine katalizatora, deaglomeracije katalizatora i pojačavanju desorpcije produkata reakcije iz katalizatora.

Zaključno, sveobuhvatni pregled aktualnih istraživanja u području fotokemije koja se provodi u mezo- i mikrosustavima pokazao je da se dizajn i veličina višefaznih fotokatalitičkih mikro- ili minireaktora treba dodatno optimizirati kako bi se na sustavan način postigla veća

učinkovitost u pogledu kvalitete i količine proizvoda, u skladu s područjem primjene i sa stanovišta kapitalnih i operativnih troškova. [25]

5. ZAKLJUČAK

U organskoj sintezi se sve veći naglasak stavlja na provođenju reakcija u protočnim sustavima, posebice fotokemijskih reakcija. Iz toga se i razvio pojam „*flow chemistry*“, odnosno provedba kemijskih reakcija u protočnim sustavima koji bilježi sve veću primjenu u usporedbi s reakcijama koje se provode u konvencionalnim, šaržnim reaktorima. Glavne prednosti takvih sustava, pogotovo kada se provode u mikromjerilu, su intenzifikacija procesa, veća učinkovitost, ekološka prihvatljivost i siguran rad. Siguran rad i ekološka prihvatljivost su omogućene jer mikrosustavi zahtijevaju minimalnu upotrebu kemikalija i rezultiraju nastankom manje otpadnih supstanci. Primjena mikroreaktora u organskoj fotokemijskoj sintezi donijela je značajna poboljšanja u mnogim aspektima provođenja kemijske reakcije, kao što su intenzivnije i učinkovitije miješanje čak i nemješljivih faza, učinkovitiji prijenos tvari i topline, preciznija kontrola vremena zadržavanja, te naposljetku potencijalno jednostavnije uvećanje procesa.

6. LITERATURA

- [1] Nastavni materijal kolegija Projektiranje procesa, Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, <https://www.ktf.unist.hr/index.php/nastavni-materijali-zio/nastavni-materijali/category/143-projektiranje-procesa> (pristupljeno: 20. 8. 2020.)
- [2] K. Pavlović, A. Ratković, M. Gojun, A. Šalić, B. Zelić, Primjena cijevnih mezo- i mikroreaktora u organskoj sintezi i fotokemiji, *Kem. Ind.* 68 (2019), 447-485.
- [3] A. Šalić, A. Tušek, Ž. Kurtanjek, B. Zelić, Mikroreaktori, *Kem. Ind.* 59 (2010), 227-248.
- [4] M. Wared, Mikroreaktori, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, 2010,
https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fwww.bib.irb.hr%2F477653%2Fdownload%2F477653.zavrzni_rad_MW.pdf&psig=AOvVaw3y0ojDI8Bta-OrAgRswsBL&ust=1598286298252000&source=images&cd=vfe&ved=0CAIQjRxqFwoTCKjI9MzsesCFQAAAAAdAAAAABAJ (pristupljeno: 23. 8. 2020.)
- [5] P. J. Kitson, M. H. Rosnes, V. Sans, V. Dragone, L. Cronin, Configurable 3D-Printed millifluidic and microfluidic 'lab on a chip' reactionware devices, *Lab Chip*, 12 (2012) 3267–3268.
- [6] Y. Asano, S. Togashi, H. Tsudome, S. Murakami, Microreactor technology: Innovations in production processes, *Int. Conf. Biomed. Pharm. Eng.* 30 (2010) 1-7.
- [7] K. Jähnisch, V. Hessel, H. Löwe, M. Baerns, Chemistry in microstructured reactors, *Angew. Chem.* 43 (2004) 406-446.
- [8] Z. Hajdari Gretić, T. Rahelić, Materijali za izradu mikroreaktora, *Kem. Ind.* 66 (2017) 633-640.
- [9] I. Odak, I. Škorić, Organska fotokemija - principi i primjena, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2017, str. 5,120.
- [10] R. Gorges, S. Meyer, G. Kreisel, Photocatalysis in Microreactors, Institute of Technical Chemistry and Environmental Chemistry, Jena, 2004, str. 95.

- [11] H. Choi, S. R. Al-Abed, D. D. Dionysiou, E. Stathatos, P. Lianos, TiO₂-Based Advanced Oxidation Nanotechnologies for water Purification and Reuse, Youngstown State University, 2010, str. 229-254.
- [12] Fotokemija: Reakcijski mehanizmi i primjene u organskoj sintezi i biologiji, projekt Hrvatske zaklade za znanost, 2020-2024, <https://www.irb.hr/Zavodi/Zavod-za-organsku-kemiju-i-biokemiju/Laboratorij-za-sintetsku-organsku-kemiju/Projekti/Fotokemija-Reakcijski-mehanizmi-i-primjene-u-organskoj-sintezi-i-biologiji> (pristupljeno: 23. 8. 2020.)
- [13] Fotohemijske reakcije, Nastavni materijal kolegija Organska kemija, Prirodno-matematički fakultet, Sarajevo, <http://www.pmf.unsa.ba/hemija/files/Katedra%20za%20organsku%20hemiju%20i%20biohemiju/Predmeti%20KOHBH/I ciklus/II godina/Organska hemija II/12.%20Fotohemijske%20reakcije.pdf> (pristupljeno: 29. 3. 2020.)
- [14] What is chemiluminescence, Znanstveni članak dr. sc. Anne Marie Helmenstine, ThoughtCo, 2019, [https://www.thoughtco.com/thmb/hR0it_pqOdOK_z4gGSOQqIRP024=/4464x3348/smart/filters:no_upscale\(\)/flasks-with-glowing-liquids-520120820-594044535f9b58d58a548082.jpg](https://www.thoughtco.com/thmb/hR0it_pqOdOK_z4gGSOQqIRP024=/4464x3348/smart/filters:no_upscale()/flasks-with-glowing-liquids-520120820-594044535f9b58d58a548082.jpg) (pristupljeno: 27. 8. 2020.)
- [15] E. Rossi, Micro/Meso-Structured Reactors for Chemical Synthesis: Applications in Materials Science and Medicinal Chemistry, University of Padova, 2012, str.11.
- [16] R. Fortt, R. C. R. Wootton, A. J. de Mello, Continuous-flow generation of anhydrous diazonium species: monolithic microfluidic reactors for the chemistry of unstable intermediates, Org. Proc. Res. Dev. 7 (2003) 762 – 768.
- [17] S. Lu, P. Watts, F. T. Chin, J. Hong, J. L. Musachio, E. Briard, V. W. Pike, Syntheses of ¹¹C- and ¹⁸F-labeled carboxylic esters within a hydrodynamically-driven micro-reactor, Lab Chip 4 (2004) 523 – 525.
- [18] H. Maeda, H. Mukae, K. Mizuno, Enhanced efficiency and regioselectivity of intramolecular [2 π +2 π] photocycloaddition of 1-cyanonaphthalene derivative using microreactors, Chem. Lett. 34 (2005) 66 – 67.

- [19] H. Ehrich, D. Linke, K. Morgenschweis, M. Baerns K. Jahnisch, Application of microstructured reactor technology for the photochemical chlorination of alkylaromatics, *Chimia* 56 (2002) 647 – 653.
- [20] M. E. Kopach, M. M. Murray, T. M. Braden, M. E. Kobierski, O. L. Williams, Improved synthesis of 1-(azidomethyl)-3,5-bis-(trifluoromethyl)benzene: Development of batch and microflow azide processes, *Org. Proc. Res. Dev.* 13 (2009) 152 – 160.
- [21] E. E. Coyle, M. Oelgemöller, *Micro-photochemistry: Photochemistry in Microstructured Reactors. The new Photochemistry of the Future?*, Northeastern University, Boston, 2008, str. 1316-1317.
- [22] A. Sugimoto, Y. Sumino, M. Takagi, T. Fukuyama and H. Ryu, The Barton reaction using a microreactor and black light. Continuousflow synthesis of a key steroid intermediate for an endothelin receptor antagonist, *Tetrahedron Lett.* 47 (2006), 6197 - 6200.
- [23] J. C. Pastre, D. L. Browne, M. O'Brien, S. V. Ley, Scaling up of continuous flow processes with gases using a tube-in-tube reactor: Inline titrations and fanetizole synthesis with ammonia, *Org. Process Res. Dev.* 17 (2013) 1183 – 1191.
- [24] D. Cambié, C. Bottecchia, N. J. W. Straathof, V. Hessel, T. Noël, *Applications of Continuous-Flow Photochemistry in Organic Synthesis, Material Science and Water Treatment*, Eindhoven University of Technology, Ghent University, 2015, str. 51.
- [25] D. Heggo, S. Ookawara, *Multiphase Photocatalytic Microreactors*, National Research Centre Egypt, Tokyo Institute of Technology, Tokio, 2017, str. 1-5.

ŽIVOTOPIS

Tomislav Jozinović [REDACTED] Srednju školu upisao je 2013. godine u Katoličkom školskom centru „Don Bosco“ u Žepču (Bosna i Hercegovina), smjer opća gimnazija. Na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu upisao je 2017. godine preddiplomski studij Kemijsko inženjerstvo. Stručnu studentsku praksu odradio je u Centralnom ispitnom laboratoriju INA-e, u Laboratoriju za ekologiju i analizu voda.