



Πράσινη Χημεία. Εκπαίδευση

Ηλεκτροχημεία Βιωσιμότητα και Πράσινη Ηλεκτροχημεία

A.I. Μαρούλης¹, Κ.Π. Χατζηαντωνίου Μαρούλη¹,
Π.Ε. Πουλιόπουλος², Θ.Α. Χατζημπαλάση³
Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης (Α.Π.Θ), Τμήμα Χημείας
1apm@chem.auth.gr - 2ppoulio@sch.gr - 3xbalasi@sch.gr

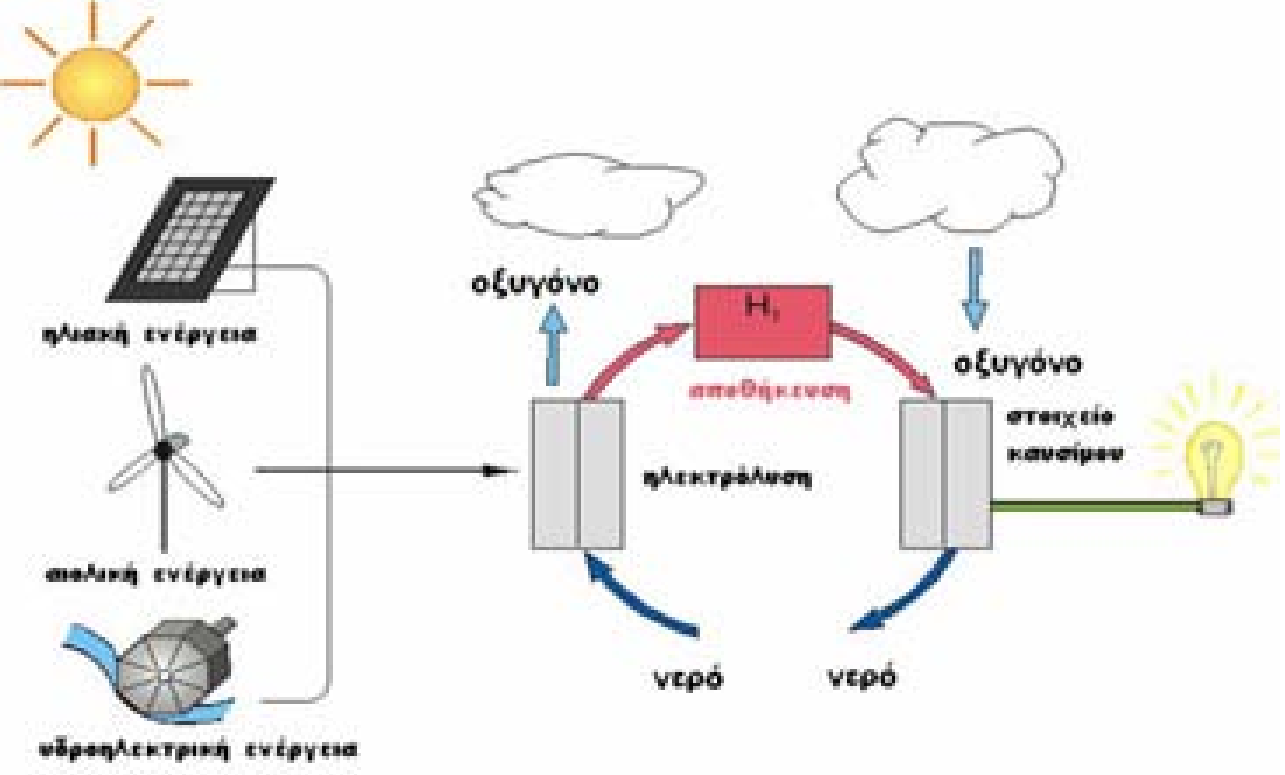
Εισαγωγή

Η επιστήμη της Χημείας και τα προϊόντα που παράγει, αποτελούν τη βάση της οικονομίας κάθε ανεπτυγμένης βιομηχανικά χώρας. Προκειμένου να αποφευχθεί αφενός μεν η ρύπανση του περιβάλλοντος και η καταστροφή της υγείας του ανθρώπου, αφετέρου δε να προωθηθεί η αναγκαία χρήση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, είναι επιβεβλημένη μια προσέγγιση στη βιομηχανική και βιοτεχνική παραγωγή προϊόντων με βάση τις αρχές της βιώσιμης ανάπτυξης και της Πράσινης Χημείας. Τα οφέλη των πρασίνων ηλεκτροχημικών διεργασιών είναι οι ήπιες συνθήκες διεργασιών, η ευκολία στον έλεγχο, η υψηλή επιλεκτικότητα, η ασφαλέστερη λειτουργία συστημάτων και κυρίως η χρήση ανεξόδου αντιδραστηρίου που είναι το ηλεκτρόνιο.

Ηλεκτροχημικές εφαρμογές

Υδρογόνο – Το καύσιμο του μέλλοντος

Αρχικά εξασφαλίζεται ηλεκτρική ενέργεια από ανανεώσιμες πηγές, πολύ μακριά από τις κατοικημένες περιοχές και στη συνέχεια γίνεται μετατροπή σε χημική ενέργεια κατά την ηλεκτρολυτική παραγωγή του H₂. Το καύσιμο H₂ αποστέλεται στους τόπους κατανάλωσης με αγωγούς αερίων ή με ειδικές φιάλες και εκεί η χημική ενέργεια του H₂ μετατρέπεται πάλι σε ηλεκτρική με τη λειτουργία γαλβανικών στοιχείων καύσης H₂-O₂. Έτσι παράγεται και πόσιμο νερό.



Ηλεκτρολυτικό στοιχείο

Κάθοδος: $4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2(\text{g})$
Άνοδος: $2\text{H}_2\text{O}(\text{aq}) \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$
Συνολική: $2\text{H}_2\text{O}(\text{aq}) \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$

Γαλβανικό στοιχείο

Κάθοδος: $\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$
Άνοδος: $2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^-$
Συνολική: $\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{aq}) + \text{ενέργεια}$

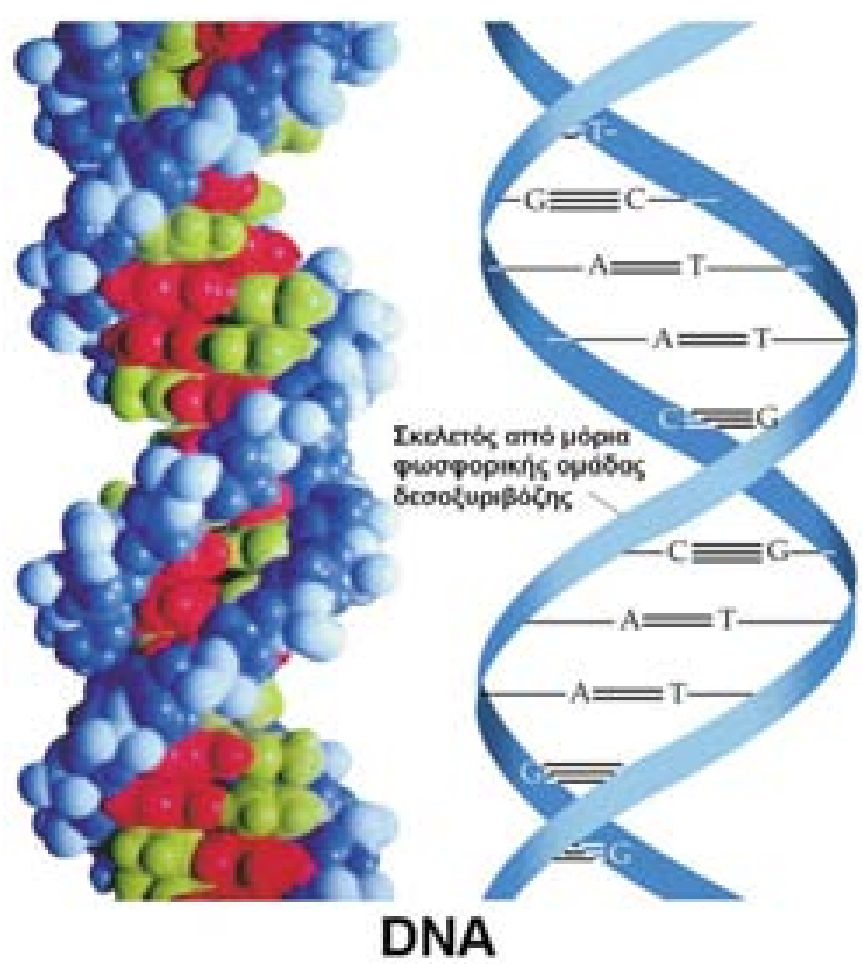
Το υβριδικό αυτοκίνητο του μέλλοντος

Η χρήση της τελευταίας τεχνολογίας, οδήγησε στη δημιουργία μιας ειδικής, ελαφριάς σε βάρος μπαταρίας, με βελτιωμένη πυκνότητα ισχύος, που τροφοδοτεί με ηλεκτρική ενέργεια έναν ηλεκτροκινητήρα για την κίνηση του αυτοκινήτου ή και την αύξηση των επιδόσεων του ακόμα και όταν αυτό κινείται με τη βοήθεια του βενζινοκινητήρα. Το αποτέλεσμα είναι μείωση της κατανάλωσης καυσίμων κατά 40% σε σχέση με ένα συμβατικό βενζινοκινητήρα, μείωση της ηχορύπανσης, ενώ το επίπεδο εκπομπών ρύπων είναι κατά 40% χαμηλότερο από τα ευρωπαϊκά πρότυπα εκπομπής ρύπων που έχουν θεσπιστεί για το 2006.



Ανίχνευση αλληλουχιών DNA

Μια νέα, ευαίσθητη, χαμηλού κόστους μέθοδος υβριδοποίησης νουκλεϊκού οξέος, για την ανίχνευση συγκεκριμένων αλληλουχιών νουκλεοτιδίων, είναι η χρησιμοποίηση των ηλεκτροχημικών βιοαισθητήρων DNA. Πρόκειται για πλήρως αυτοματοποιημένα συστήματα ανίχνευσης, όπου χρησιμοποιούνται δείγματα αίματος και οι διαδικασίες προετοιμασίας, ενίσχυσης και ανίχνευσης των δειγμάτων DNA ολοκληρώνονται αυτόματα. Δεν χρησιμοποιούνται ραδιενεργές ουσίες, η μέθοδος είναι λιγότερο χρονοβόρα και είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη.



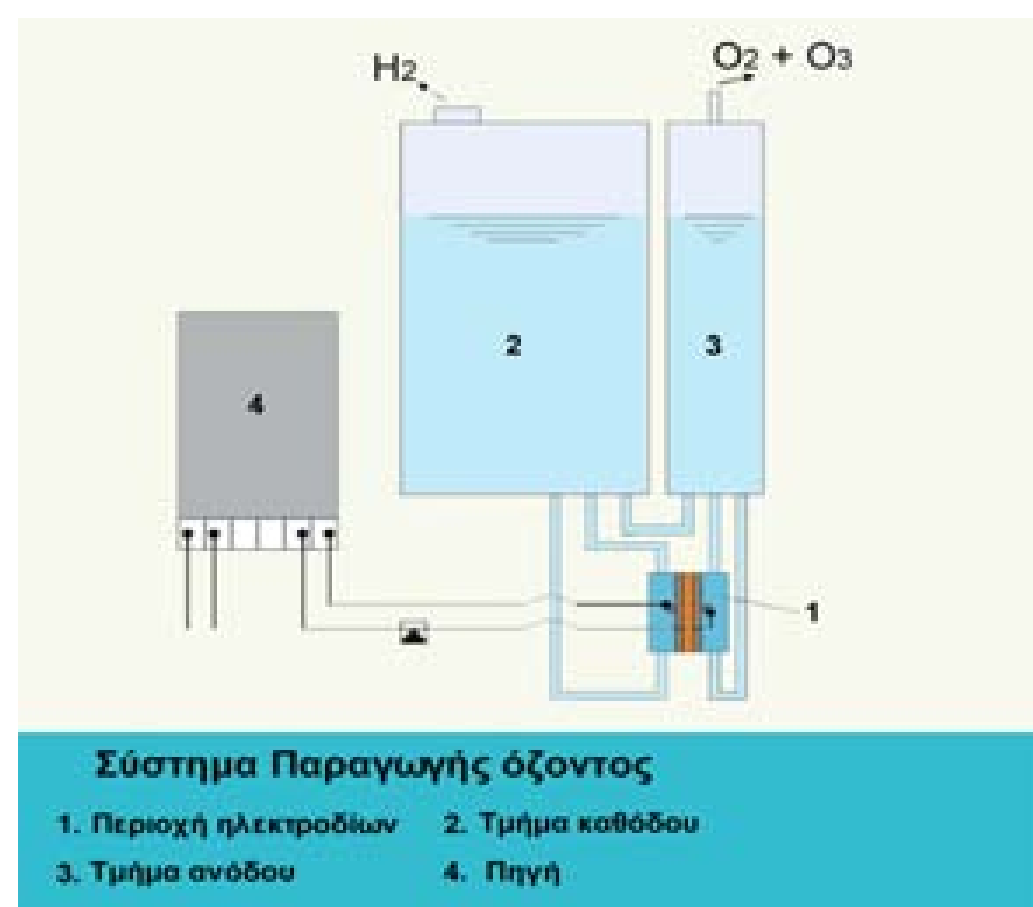
Ηλεκτροχημική παραγωγή του όζοντος

Κατά την ηλεκτρολυτική διάσπαση του νερού, το O₃ παράγεται στην άνοδο, ενώ στην κάθοδο εκλύεται υδρογόνο. Παράλληλα όμως με το O₃ στην άνοδο εκλύεται και οξυγόνο.

Άνοδος: $3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$
 $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$
Κάθοδος: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$

Πλεονεκτήματα ηλεκτρολυτικής μεθόδου:

- 1)Στενός έλεγχος στην απόδοση παραγωγής και στην καθαρότητα, μέσω του ελέγχου της εφαρμοζόμενης τάσης.
- 2)Ελαχιστοποίηση ή μηδενική παραγωγή χημικών παραπροϊόντων κατά τη διαδικασία σύνθεσης του οξειδωτικού.
- 3)Παραγωγή στο χώρο που το χρειάζομαστε για να αποφευχθεί η μεταφορά και η αποθήκευσή του, που εγκυμονούν πιθανούς κινδύνους.
- 4)Οικονομικό πλεονέκτημα σε σχέση με τις παραδοσιακές μεθόδους ιδιαίτερα σε μικρές κλίμακας εφαρμογές.



Τα ιοντικά υγρά στην ηλεκτροχημεία

Τα ιοντικά υγρά χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρολύτες στην ηλεκτροχημεία:

- 1)Στη σύνθεση οργανικών μορίων όπως στην παραγωγή φαρμακευτικών προϊόντων (χειρόμορφες ενώσεις), αγροχημικών προϊόντων (φθοριωμένες ενώσεις).
- 2)Στην αβιογενή οργανικών ενώσεων κατά τη διαδικασία επεξεργασίας αποβλήτων.
- 3)Στη σύνθεση οργανικών προϊόντων από την πετροχημική βιομηχανία.

Πλεονεκτήματα χρήσης ιοντικών υγρών:

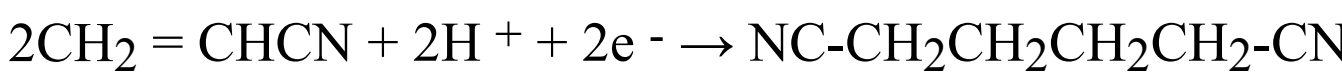
- α) Βελτιστοποίηση συνθέτων χαρακτηριστικών (πυκνότητα, αγωγιμότητα, ιξώδες, υδροφοβικότητα, οξυτητα Lewis) μέσω της δυνατότητας επιλογής του ανιόντος και του κατιόντος μετά από κατάλληλους συνδυασμούς.
- β) Αύξηση απόδοσης αντίδρασης με υψηλή επιλεκτικότητα.
- γ) Αντικατάσταση πετρελίων οργανικών ενώσεων σε χημικές διεργασίες.
- δ) Εύκολη απομόνωση προϊόντων με απόσταξη, όταν χρησιμοποιούνται ιοντικά υγρά χαμηλού σημείου ζέσεως.
- ε) Τα κατιόντα και τα ανιόντα είναι ανθεκτικά στην οξείδωση και την αναγωγή, γι' αυτό και πλεονεκτεί η χρήση τους σε ηλεκτροχημικές εφαρμογές.

1-Butyl-3-methylimidazolium bromide Βρωμίδιο του 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζολίου	
CAS Reg. No. 85100-77-2 Μοριακός τύπος C ₁₁ H ₁₆ N ₂ Br Μοριακό βάρος 218.13 Μορφή Λευκό στερεό	
1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate Εξάφθοροφωσφορικό άλας του 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζολίου	
CAS Reg. No. 174501-64-5 Μοριακός τύπος C ₁₁ H ₁₆ N ₂ PF ₆ Μοριακό βάρος 284.18 Μορφή Λευκές, άχρωμο υγρό	
1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate Τετραφθοροβωρικό άλας του 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζολίου	
CAS Reg. No. 174501-65-4 Μοριακός τύπος C ₁₁ H ₁₆ N ₂ BF ₄ Μοριακό βάρος 226.02 Μορφή Λευκές, άχρωμο υγρό	

Ηλεκτροχημική σύνθεση αδιπονιτριλίου

Μια εναλλακτική μέθοδος παραγωγής του, που αποφεύγει την εκπομπή ρύπων, είναι ο ηλεκτροϋδροδimerισμός του ακρυλονιτριλίου (CAN) σε αδιπονιτρίλιο (AND) και αποτελεί την μεγαλύτερης κλίμακας εμπορική ηλεκτροοργανική διαδικασία, με μια κατ'έκτιμηση συνολική παραγωγή παγκοσμίως περίπου 340.000 τόνων/έτος.

Μετατροπή του ακρυλονιτριλίου στο αδιπονιτρίλιο



Περίληψη

Η Πράσινη Ηλεκτροχημεία συμβάλλει στην επίτευξη των στόχων της Πράσινης Χημείας μέσω της χρησιμοποίησης ενός συνόλου αρχών όπως: καθαρή σύνθεση, οικονομία στη χρήση αντιδραστηρίων, αναγέννηση αντιδραστηρίων, νέοι διαλύτες (στερεά πολυμερή σώματα, ιοντικά υγρά κ.α.), αντικατάσταση επικινδύνων αντιδραστηρίων με ακίνδυνα, νέες τεχνολογίες διαχωρισμού, ασφαλέστερες χημικές ουσίες και υλικά. Έτσι μπορεί να μειωθεί ή και να αποτραπεί αποτελεσματικά η χρήση επικινδύνων ουσιών και να αναπτυχθούν καθαρότερες και αποδοτικότερες διεργασίες στη βιομηχανική παραγωγή. Η Πράσινη Χημεία διαδραματίζει επίσης ένα σπουδαίο ρόλο στην εύρεση νέων και ανανεώσιμων πηγών ενέργειας με μεγάλη απόδοση, είναι φιλική προς το περιβάλλον, προσφέρει προσεγγίσεις στη σύνθεση οργανικών και ανόργανων χημικών ενώσεων, στην ανακύκλωση χημικών ουσιών και στην επεξεργασία αποβλήτων.

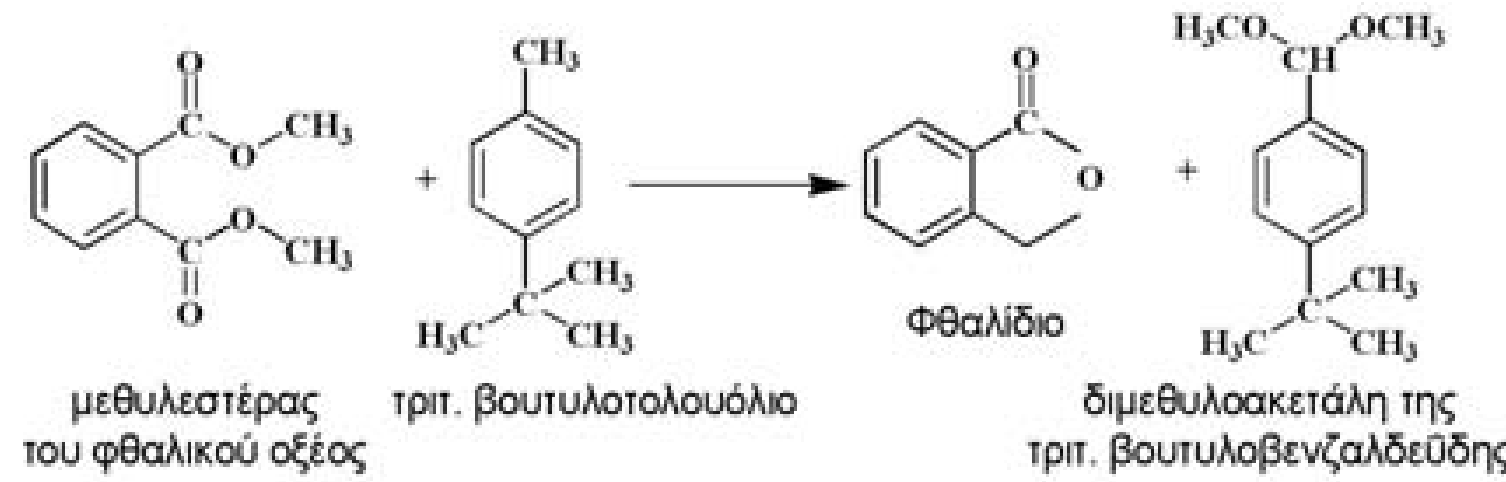
Ηλεκτροχημική σύνθεση L-κυστεϊκού οξέος και L-κυστεΐνης

Η ηλεκτροχημική σύνθεση και των δύο αυτών ενώσεων ταυτόχρονα, βελτιώνει τις οικονομικές παραμέτρους της σύνθεσής τους. Το κυστεϊκό οξύ είναι ένα ενδιάμεσο για διάφορες συνθέσεις και χρησιμοποιείται στη βιομηχανία καλλυντικών και στη φαρμακευτική βιομηχανία. Αυτή η τεχνολογία είναι εμπορικά ενδιαφέρουσα, λόγω των πλεονεκτημάτων έναντι των συμβατικών μεθόδων:
α) Το μοναδικό χρησιμοποιούμενο αντιδραστήριο είναι το ηλεκτρόνιο
β) Έχει χαμηλό κόστος
γ) Αποφεύγεται η ρύπανση λόγω μη χρήσης χημικών αντιδραστηρίων, όπως συμβαίνει στην παραδοσιακή μέθοδο σύνθεσης
δ) Έχει υψηλή απόδοση παραγωγής (ταυτόχρονη παραγωγή δύο προϊόντων στο ίδιο χρονικό διάστημα)

Ηλεκτροχημική σύνθεση των φθாலιδίου - τριτ. βουτυλοβενζαλδεΐδης

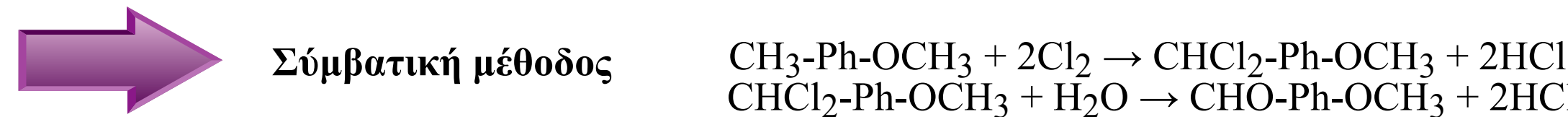
Ένα άριστο παράδειγμα μιας καινοτόμου βιομηχανικής οργανικής ηλεκτροσυνθετικής διαδικασίας είναι η ταυτόχρονη παραγωγή ενός ζεύγους προϊόντων, στην άνοδο και στην κάθοδο. Τα προϊόντα είναι το φθάλιδο (phalide) και η τριτ. βουτυλοβενζαλδεΐδη (t-butylbenzaldehyde).

Το σημαντικό στην διαδικασία αυτή είναι, ότι παράγονται χρήσιμα προϊόντα και στην άνοδο και στην κάθοδο καθώς επίσης ότι η μεθανόλη που χρησιμοποιείται είναι και αντιδραστήριο και διαλύτης. Όση μεθανόλη απελευθερώνεται από την αναγωγή του διεστερά, τόση καταναλώνεται στην παραγωγή της τριτ. βουτυλοβενζαλδεΐδης.



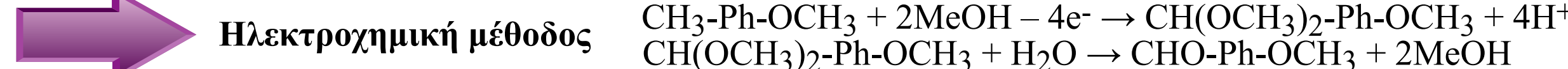
Ηλεκτροχημική διεργασία αντικατάστασης χλωρίου

Διάφορα οργανικά ενδιάμεσα, για τη σύνθεση διαφόρων προϊόντων, σχηματίζονται με συμβατικές μεθόδους μέσω της ενεργοποίησης με χλώριο. Κατά τη συμβατική διαδικασία παράγονται υποπροϊόντα όπως το HCl. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι το εξής: Σύνθεση της παρα-μεθοξυβενζαλδεΐδης (p-methoxybenzaldehyde) από παρα-μεθοξυτολουόλιο (p-methoxytoluene):



Για κάθε mole προϊόντος παράγονται 4 mole HCl. Το HCl είναι ευδιάλυτο σε υδατικό διάλυμα κάνοντας δύσκολη την επανάκτηση του Cl₂.

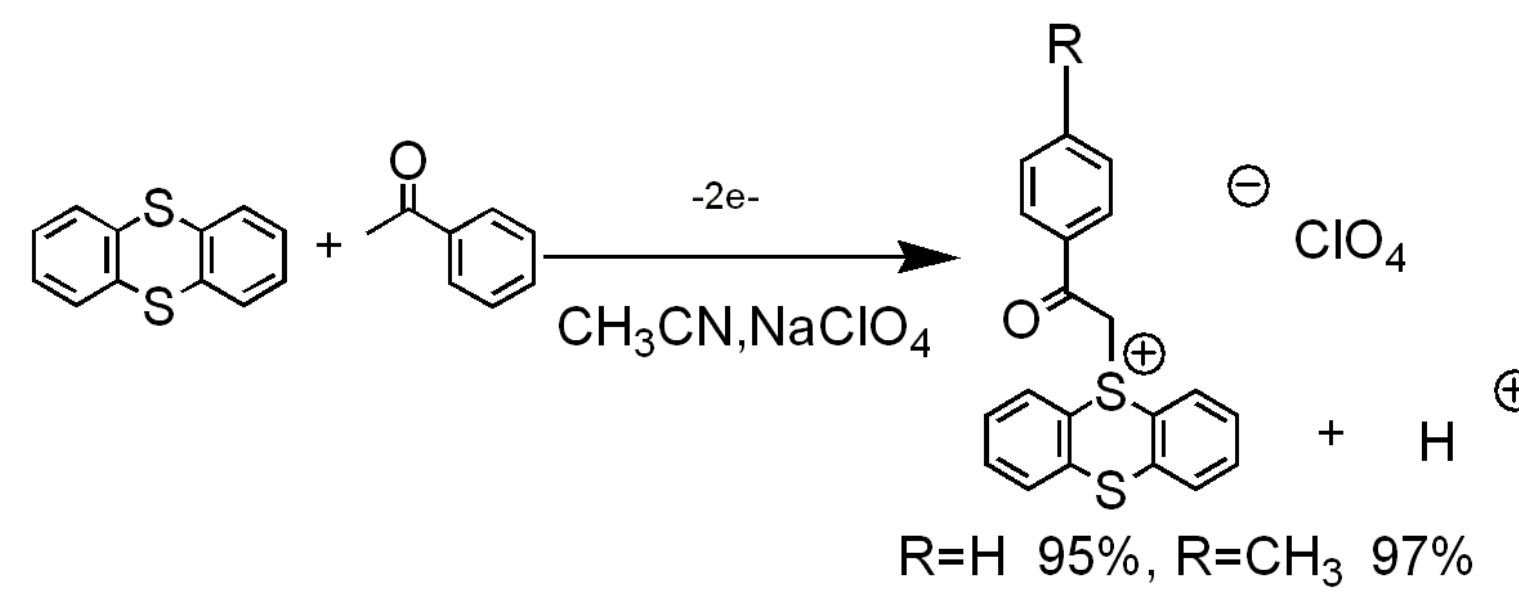
Η εναλλακτική ηλεκτροχημική σύνθεση αυτού του προϊόντος, που εμφανίζεται να έχει λιγότερη περιβαλλοντική επίδραση, χρησιμοποιεί διαλύτη μεθανόλη με ηλεκτρολύτη σουλφονικό άλας νατρίου του βενζολίου. Αυτή είναι μια άμεση ηλεκτροσύνθεση. Έτσι η επιλεκτικότητα και η μετατροπή εξαρτώνται από το ηλεκτροδιακό υλικό. Η μεθανόλη είναι ένα αντιδραστήριο που αναστατώνεται σ' αυτή την ηλεκτροχημική διαδικασία με συνέπεια η απόδοση να φτάνει το 100% (καλή οικονομία ατόμου). Επίσης φαίνεται καθαρά ότι η μέθοδος αυτή έχει εξαιλέσει τη χρήση του Cl₂ και την παραγωγή του HCl:



Ηλεκτρόλυση θειανθρενίου παρουσία κετονών

Με την ηλεκτρολυτική μέθοδο:

- 1) Αποτρέπεται η προσθήκη ισχυρού οξέος (εκρηκτικό)
- 2) Αποτρέπεται η χρήση τετραχλωράνθρακα (τοξικός)
- 3) Η απόδοση είναι μεγαλύτερη από 50%
- 4) Απαιτείται λιγότερος χρόνος
- 5) Το προϊόν απομονώνεται εύκολα

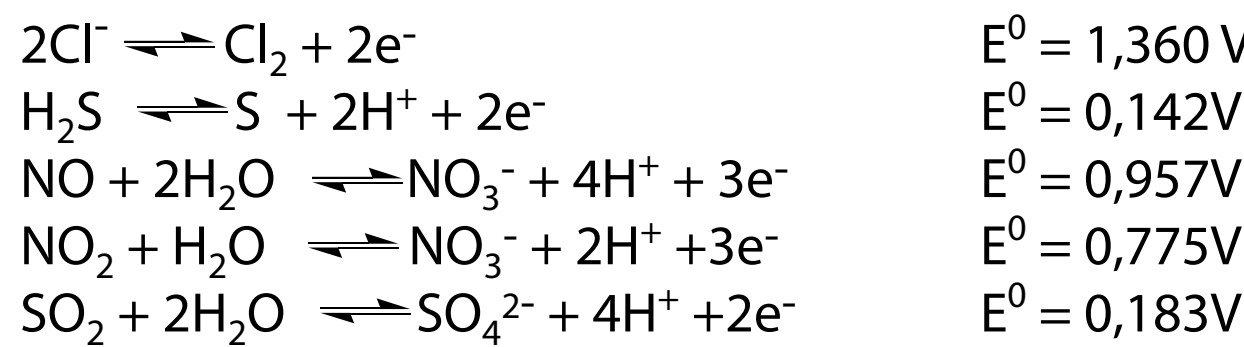


Ηλεκτροχημικές προσεγγίσεις στη διαχείριση αποβλήτων

Καθοδική και ανοδική επεξεργασία αστικών λυμάτων και βιομηχανικών αποβλήτων: Αυτή περιλαμβάνει όλες τις τεχνικές όπου τοξικά μέταλλα αφαιρούνται από αέρια, υγρά ή και στερεά, σε ένα τελικό στάδιο μιας βιομηχανικής διαδικασίας.

Ολοκληρωμένη διαδικασία περιβαλλοντικής προστασίας: Αυτή περιλαμβάνει ανακύκλωση πολυτίμων υλικών και αντικατάσταση των διαδικασιών που παράγουν αποβλήτα, με μία καθαρότερη ηλεκτροχημική τεχνολογία, με ελάχιστη ή και καθόλου παραγωγή αποβλήτων.

Μια αυξανόμενη απαίτηση για τον καθαρισμό των αερίων, ιδιαίτερα σε εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας, έχει ενθαρρύνει την ανάπτυξη τεχνικών για τον ηλεκτροχημικό καθαρισμό παραγόμενων αερίων της βιομηχανικής διαδικασίας. Πολλοί αέριοι ρύποι, όπως Cl₂, H₂S, NO, NO₂, SO₂, μπορούν να διασπαστούν με ηλεκτροχημικές μεθόδους σε υδατικό περιβάλλον, αφού τα κανονικά δυναμικά των αντιστοίχων αντιδράσεων επιτρέπουν τη χρήση τέτοιων ηλεκτροχημικών διαδικασιών μέσα σε κατάλληλα σχεδιασμένα ηλεκτροχημικά στοιχεία:



Σε κάθε περίπτωση το πρώτο βήμα είναι να απορροφηθούν οι αέριοι ρύποι μέσα στην υδατίνη φάση. Επειδή η διαλυτότητά τους στη φάση αυτή είναι πολύ μικρή, η μεταφορά τους θα πρέπει να υποστηριχτεί από μία αντίδραση η οποία να διευκολύνει αυτή τη μεταφορά. Έχουν κατασκευαστεί πολλά ηλεκτροχημικά στοιχεία που ικανοποιούν αυτές τις απαιτήσεις.

Βιβλιογραφία

1. James Clark and Duncan Macquarrie, Handbook of Green Chemistry & Technology, Blackwell science 2002 .
2. J. Grimm, D. Bessarabov and R. Sanderson, Review of Electro-assisted methods for water purification, Desalination 115 (1998) 285-294.
3. Leonardo M. da Silva e Mario H.P. Santana Julien F.C. Boodts ,Electrochemistry and Green chemical processes :Electrochemical ozone production, Quim. Nova, Vol 26, No.6, 880-888, 2003.
4. Michael A. Matthews, Green Electrochemistry Examples and Challenges, Pure.Appl.Chem.Vol.73, No 8, pp. 1305-1308 2001.
5. K. Juttner, U. Calla, H. Schmieder, Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry, Electrochimica Acta 45 (2000) 2575-2594.