

文章编号: 1004-1656(2004)04-0441-04

微波化学的应用研究进展

夏祖学, 刘长军*, 闫丽萍, 杨晓庆

(四川大学电子信息学院, 四川 成都 610064)

摘要:对近年来发表在化工和化学及相关领域内公开出版物中微波化学的相关论文进行分析讨论, 介绍了微波及其加热机理和国内外微波有机化学、无机化学及其它方向上的研究现状和进展, 阐述了数值模拟计算在微波化学中的应用。引用参考文献 46 篇。

关键词:微波化学; 微波辅助; 数值模拟

中图分类号: O643.17 O242.1 **文献标识码:** A

早在 1967 年 N. H. Williams 就报道了用微波加快化学反应的实验结果, 此后用微波加快和控制化学反应就受到了人们的高度重视。现在微波已被广泛用于有机合成、石油化工、食品化工、医药化工等领域并产生了良好的经济效益。研究微波与化学反应系统的相互作用——微波化学, 近年来发展很快, 并得到愈来愈多的关注, 著名的 Nature 杂志 2003 年初一篇评论^[1]讨论了当前微波化学的优势和研究热点。微波化学在相关产业中的应用可以降低能源消耗、减少污染、改良产物特性, 因此被誉为“绿色化学”, 有着巨大的应用前景。

1 微波加热机理

微波是频率范围为 300MHz 到 300GHz 的电磁波, 其真空中波长从 1m 到 0.1mm。工业上主要应用的微波频率为 915MHz 或 2450MHz。微波对被照物有很强的穿透力, 对反应物起深层加热作用。对于凝聚态物质, 微波主要通过极化和传导机制进行加热。一般说来, 离子化合物中离子传导机制占主导; 共价化合物则是极化机制占优势。微波的辐射功率、微波对反应物的加热速率、溶剂的性质、反应的体系以等均能影响化学反应的速率。反应物对微波能量的吸收与分子的极性有关^[2]。极性分子由于分子内部电荷分布不均匀, 在微波辐射下吸收能量, 通过分子的偶极作用产生热效应, 称为介质损耗; 非极性分子内部电荷分布均匀, 在微波辐射下不易产生极化, 所以微波对此类物质加热作用较小。通常对于非磁性介质可以忽略磁损耗, 反应物单位体积内吸收的微波功率为

$$P_a = \frac{1}{2} \sigma |\vec{E}|^2 + \frac{1}{2} \omega \epsilon'' |\vec{E}|^2 \quad (1)$$

其中 σ 为电导率 ϵ'' 为复介电常数的虚部, E 为电场强度。

微波不仅可以改变化学反应的速率, 还可以改变化学反应的途径。微波辐射改变化学反应速率的原因主要有微波热效应(Thermal effects)和微波非热效应(Nonthermal effects)。微波作用于反应物, 加剧分子的运动, 提高了分子的平均动能, 加快了分子的碰撞频率, 从而改变反应速率。这种通过微波加热, 使温度升高, 改变反应速率的现象称为热效应。把不能归结于微波加热温度升高导致的异常现象, 称为非热效应或者特殊^[1,3-7]效应(Specific effects)。微波热效应得到了众多学者的认可, 微波加热机理也很清楚。而微波非热效应则一直处于争论之中。一些人认为, 即使在相同的温度下, 通过微波加热可以极大地促进化学反应的进行, 然而通过常规加热方法却无法实现, 另一些人认为微波化学实验中, 很容易出现微波加热的过热现象, 溶剂温度可以超过沸点而不沸腾, 也不能避免局部热点(Hot spot)效应, 所以很多实验中的异常现象都可以通过热效应进行解释。微波化学中温度测量是一个难题, 因此在研究微波化学机理时一定要注意温度的测量和控制, 这样才可能得到与常规加热对比的可靠结果。在密闭容器中进行的微波化学反应, 还要注意温度和压力的变化, 防止出现爆炸现象。

2 微波化学应用研究进展

微波加热能够显著改变化学反应速率。因

收稿日期: 2003-06-18; 修回日期: 2003-12-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(60301004)

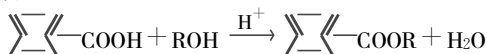
联系人简介: 刘长军(1973—), 男, 副教授, 主要从事微波化学、计算电磁学方面的研究。Email: cjlju@scu.edu.cn

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

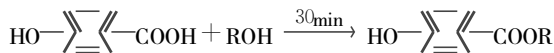
而,国内外从有机合成到无机合成,从液相反应到干反应,从室温下合成到高温高压合成,从聚合反应到解聚反应等均有研究报道,微波合成化学设备产业化已初见端倪,但是微波化学的研究以实验研究和应用研究为主尚处在起步阶段。对于微波化学反应机理和相关理论研究还没有形成完善的体系。很多研究是以家用微波炉改造后作为实验装置,设备相对简单,对微波辐射强度和微波辐射中温度监控的手段相对落后,实验的重复性和可靠性受到了影响,在一定程度上阻碍了微波化学的整体发展。^[8]

2.1 微波技术在有机化学中的应用

酯化反应 用微波炉进行酯化反应,与传统回流方法相比,速率一般可提高 1.3~180 倍,而且反应速率的提高与所用溶剂(一般为醇)的沸点有关。醇的沸点越高,则提高的倍数越小。有如下反应^[9]

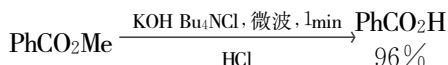


微波催化酯化反应的一个重要应用是尼泊金酯类化合物的合成^[10]如

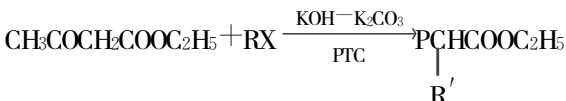


微波催化在 30min 完成,而原反应时间为 5h,速度提高了 10 倍,并且为该类防腐剂的生产开辟了节能的途径。

皂化反应 在无溶剂但有固液相转移催化剂存在的条件下,酯类可用微波加热法快速有效的皂化,如^[11]

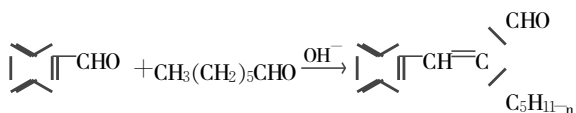


烷基化相转移反应 利用微波辐射相转移催化方法,有机物的有些烷基化相转移反应甚至可以在干态进行,反应速率可提高约 200 倍^[12],微波辐射下的 O-烷基化反应已有报道, C-烷基化和 N-烷基化反应近来已经实现,如



在微波的作用下,乙酸乙酰乙酯的 C-烷基化产物很容易得到,整个反应需 3~4.5min,产率为 59%~87%^[13]

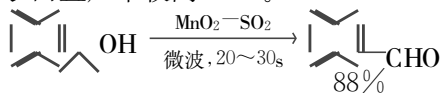
缩合反应^[14] 茉莉醛是一种具有浓烈香味的人工香料,它通过如下反应制得



该反应伴随有严重的副反应,从而使主反应产率很低。如使用微波催化,不仅可以提高茉莉

醛的产率,还可以大大加快反应速率,反应时间由原来的 72h 缩短至 1min,产率可达 82%。

氧化反应 利用微波辐射技术进行氧化反应速率快,而且产率较高^[15,16]。



其它反应 微波在有机合成中除上述应用外,在其它许多有机反应中也发挥重要作用,如芳香甲酰氨基硫脲^[17]的合成,水解反应,消除反应,聚合反应,环化反应, Diel-Alder 反应^[18], Tipson Cohen^[19]反应等等。

2.2 微波技术在无机化学中的应用

超导陶瓷材料的合成 超导材料 YBa₂Cu₃O_{7-x} 用常规加热合成方法制备需要 24h,若采用微波合成, CuO, Y₂O₃ 和 Ba₂(NO)₃ 按一定的化学计量比混合,置入经过改装的微波炉内, 500W 辐射 5min,放出 NO 气体。物料经重新研磨, 130~500W 微波辐射 15min;再研磨,辐射 25min。取样,经 X 射线衍射分析显示,产物的主要成分为 YBa₂Cu₃O_{7-x},其四方晶胞参数为: a = b = 0.3861nm, c = 1.1389nm。此结构按常规方式缓慢冷却,将转变为具有超导性质的正交结构^[20]。

超氧化物粉体的制备 1988 年, Meek 等^[21]的专利报道了利用金属硝酸盐、硫酸盐或氯化物溶液在微波辐射下直接分解制备超氧化物粉体,所得产物的离子直径小于 0.1μm。

沸石的合成 Arafat 等^[22]利用聚四氟乙烯作为高压反应器,在微波辐射下合成了 Y 型和 ZSM-5 沸石。PTFE 反应器设计内径为 5cm,以保证反应物处在 2450MHz 微波对水溶液体系的穿透深度范围内。常规加热条件制备的 Y 型沸石,常伴随有 P 型结晶或水钙沸石或钠菱沸石生成。微波加热条件下,未发现有上述非 Y 型结晶相生成。微波合成的选择性优于常规方式。采用微波加热诱导期极短,甚至没有诱导期,从而有效地防止了其它晶相的生成。

无水硫化钠的制备 工业硫化钠一般为 Na₂S·3H₂O,国内年产量几十万吨,其它纯度高一些的结晶硫化钠主要有 Na₂S·9H₂O 和 Na₂S·5.5H₂O。限于目前的工业条件,无水硫化钠生产难度较大,市场短缺。采用真空微波技术,在选定功率下可在 10min 之内完全脱水, Na₂S 含量达到 98%,较传统真空脱水速度提高 12 倍^[23]。

目前应用微波技术在无机合成、材料科学和其它领域取得的较大成果还有:通过 Fe³⁺ 的微波辐射强迫水解制备均匀分散氧化物胶体离子,太阳能电池材料的合成,金属有机化合物、配合物和

嵌入化合物的合成, ABO_3 型氧化物的微波水热合成, 微波烧结精细陶瓷等。

2.3 微波化学在其它方面的应用

石油化工方面 微波作用于稠油及高凝原油主要表现为稠油中的高分子化合物通过热效应(热裂解)和非热效应(链、键的断裂), 从而生成低分子有机化合物, 通过提高油品质量降低粘度以达到提高采收率与便于地面输送的效果^[24]。微波化学在油气田开发中其它方面的应用有: 微波破乳、微波脱硫、微波解堵、微波防止天然气中水化物的形成等。

烟草行业^[25-27] 烟叶加工成卷烟烟丝前通常需使用香精香料进行处理, 以矫正卷烟的吸味和增加卷烟嗅香, 可用微波加速来提取天然烟用香原料; 以微波烘烤代替传统的蒸汽加热, 不仅可使 HT 工艺后的梗(烟)丝迅速烘干, 同时还可提高产品填充率 15%~20% (对卷烟的降焦降耗有极大意义)。微波辐射烟杆废料制造活性炭工艺一方面利用了微波加热的特性(选择性加热、快速升温、易自动化控制等), 另一方面利用了价格低廉、来源广泛的烟杆废料, 拓宽了活性炭生产原料的来源, 保护了生态环境^[28]。

微波辅助萃取复方中药^[29] 目前, 最常用的微波萃取系统有两种^[30], 一种是使用多模式微波炉, 在密闭容器中加热样品及有机溶剂, 将目的组分从样品基体中萃取出来, 该法能在短时间内完成多种组分的萃取, 溶剂用量少, 结果重现性好。另一种是采用聚焦微波炉, 在敞开体系中进行样品中多种成分的萃取^[31-33]。用这种方法进行微波萃取的研究较少, 一般都与索氏萃取相结合^[34,35], 提高了萃取效率, 降低萃取时间。该法最突出的优点是样品始终用纯的萃取溶剂萃取, 最终的萃取物不需要过滤, 给后续分析带来方便。

此外, 微波化学在等离子体、矿物处理、医疗等很多方面都有应用。

3 数值模拟计算在微波化学中的应用

随着微波化学研究的深入和产业应用的要求, 需要对微波化学反应的过程进行预测和监控。例如, 控制反应器内的温度避免产物被破坏, 控制微波入射功率防止反射过大导致大功率微波损伤, 通过数值模拟优化微波化学反应器的设计等等。因此, 需要一种理论方法进行微波化学反映过程分析, 指导实验和应用的发展。由于微波(电磁场)分布的复杂性和介质参数对温度的依赖性, 即使对于特定的微波加热过程也很难得到解析解^[36-38]。得到电磁场分布的方法就是求解电磁

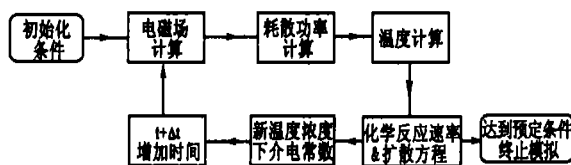
场基本方程——Maxwell 方程组。随着计算机技术的发展, 已经提出许多数值求解方法, 例如: 矩量法(MOM)、有限元(FEM)、边界元法(BEM)等。随着微波电磁能应用的推广和计算机技术的发展, 数值模拟计算得到迅速发展。1966 年 K. Yee 首次提出时域有限差分(Finite Difference Time Domain, FDTD)方法^[39]。对电场 E 和磁场 H 分量在空间和时间上采取交替抽样的离散方式, 将含时间变量的 Maxwell 方程转化为一组差分方程, 并在时间轴上逐步推进地求解空间电磁场。在得到了电磁场分布后, 使用耗散功率方程(1), 就可以确定微波化学反应系统对微波功率的吸收。如果把热传导方程(Heat Transfer Equation)耦合在一起进行求解, 就可以得到系统温度分布随时间的变化。然而, 一般化学反应显著地依赖于温度, 所以必须把化学反应速率方程核扩散方程耦合在一起进行模拟求解, 才能得到微波化学反应系统的准确描述。因此, 需要用数值算法求解耦合在一起的复杂非线性偏微分方程组。

$$\rho C_p \frac{\partial T(r, t)}{\partial t} = k \frac{\partial^2 T(r, t)}{\partial t^2} + \phi(r, t) \quad (2)$$

由于一般化学反应所需要的时间是分钟量级, 而对于微波 FDTD 的时间步长是纳秒以下量级, 两者的数量级相差太大。直接把电磁场时域求解和化学反应过程耦合在一起求解, 需要消耗大量的计算资源, 而且效率很低。有研究者采用了时间因子来加快计算速度^[40-42], 其中 $\alpha = T_{\text{heat}}/T_{\text{FDTD}}$ 。通常 α 选择在 10^9 或以上, 并且 Δt 满足稳定判据:

$$\Delta t \leq \frac{1}{2\alpha D_t} \left(\frac{1}{\Delta x^2} + \frac{1}{\Delta y^2} + \frac{1}{\Delta z^2} \right)^{-1}$$

在离散化的热传导过程中得到温度场的分布, 从而考虑和化学反应的结合, 利用基于测量得到的化学反应系统等效介电常数^[43], 就可以模拟微波辐射下化学反应的过程^[44-46]。简要的模拟计算流程图如下:



除了使用 FDTD 方法以外, 可以使用有限元法求解电磁场的分布, 然后采用类似的步骤, 通过耦合热传导方程、化学反应速率方程、扩散方程从时域进行数值求解, 可以模拟微波辐射下化学反应的过程。

尽管微波化学仍然处于起步阶段, 在基础理

论和应用研究方面还存在很多有待解决的问题。但随着微波技术的发展,基础理论研究不断增强,对微波化学反应机理研究的深入,计算机技术的

发展和较先进的相关辅助设备的出现,可以预见“绿色化学”会有非常广阔的应用潜力和发展前景。

参考文献:

- [1] D. Adam. *Nature*, 2003, 421, 571—572.
- [2] Baghurst, Micheal O, Mingos p, Watson MJ. *J Organomet Chem*, 1989, 43, 368.
- [3] 雷向欣, 李俊, 沈瀛坪. 化学反应工程与工艺, 2002, 18(2): 97—102.
- [4] K. Huang, C. Liu. *Physics of the Alive*, 1997, 5(2): 37—39.
- [5] 黄卡玛, 刘宁, 刘长军. 科学通报, 2000, 45(11): 1217.
- [6] 黄卡玛, 赵翔, 李颖, 等. 四川大学学报(自然科学版), 1997, 34(3): 315—318.
- [7] 唐有祺. 当代化学前沿, 北京: 中国致公出版社, 1997, 36.
- [8] 孟庆华, 陈虹锦. 实验室研究与探索, 2003, 23(3): 45.
- [9] Gedge R, Smrth F, Westaway K, Baldiseria L. *Tetrahedron Lett*, 1986, 3, 279.
- [10] 陈新容, 洪晶杰, 戴叔珊. 化学通报, 1993, 5: 38.
- [11] Loupy A, Pigeon P, Ramdani M, Jacquult P. *Synth Commun*, 1994, (4): 146—148.
- [12] Bram G, Loupy A, Maudokb M. *Synth Commun*, 1990, 1, 125.
- [13] Deng RH, Wang YL, Jiang YZ. *Synth. commun* 1994, 1, 111.
- [14] AbenniAin D, Ngoscon CP, Lonpy A, BAiiEp N. *Synth Commun*, 1994, 9, 1199.
- [15] 李慧章, 李同双, 于涛. 有机化学, 1998, 185(2): 180.
- [16] Vama R, Kunar D, Dahiga R. *Chem Res, Synop*, 1998, 6: 324—326.
- [17] 史海健, 王忠义, 史好新, 等. 有机化学, 1996, 12: 42.
- [18] Giguere R J, Bray T L, Duncan SM et al. *Tetrahedron Lett*, 1986, 27: 4945—4948.
- [19] Baptistella L, Neto A, Onaga H. *Tetrahedron Lett*, 1993, 34(52): 8407—8409.
- [20] 张力学, 丁金昌, 合成化学, 1996, (1): 23—26.
- [21] T. Meek, K Tenn, H. Sheinlery. *US Patent* 4, 1988, 784: 686—688.
- [22] A. Arafat, J. C. Jansen. *Zeolites*, 1993, 13(3): 162—165.
- [23] 第四届微波化学会议论文集, 2002, 9, 13—15, 138—139.
- [24] 金钦汉, 戴叔珊, 黄卡玛. 微波化学, 1999: 263—271.
- [25] 宋修琨, 金钟昱, 姜丽顺. 黑龙江烟草, 1994(4): 15.
- [26] 杨伟祖, 孔宁川, 李万询. 第 49 届 Coresta 大会论文集, 日本, 1996, 38—42.
- [27] 杨伟祖, 邱晔. 全国第 2 届微波化学会议论文集, 昆明, 1998: 55—57.
- [28] 彭金辉, 张利波, 张世敏, 综合利用烟杆废料制造活性炭, 第十届全国微波能学术会议, 上海, 2001, 62—64.
- [29] 郭振库, 金钦汉, 范国强. 中国中药杂志, 2002, 27(3): 189—192.
- [30] C. S. Eskilsson, E. Bjorklund. *J. Chromatography A*, 2000, 902—227.
- [31] L. E. Garcia—Ayuso, M. D. Luque de Castro. *Anal. Chem. Acta*, 1999, 382: 309.
- [32] Y. Y. Shu, T. L. Lai. *J. Chromatography A*, 2001, 927: 131.
- [33] J. L. Luque—Garcia, J. Vleasco, M. C. Dobarganes and M. D. Luque de Castro, *Food Chemistry*, 2002, 76: 241—248.
- [34] R. C. Prados—Rosales, M. C. Herrera, J. L. Luque—Garcia and M. D. Luque de Castro, *Chromatography A*, 2002 953: 133—140.
- [35] L. E. Garcia—Ayuso and M. D. Luque de Castro, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2001, 20: 28—34.
- [36] M. Z. C. Lee, T. R. Marchant. *Journal of Engineering Mathematics*, 2002, 44: 125—145.
- [37] C. Gabriel, S. Gabriel, and E. H. Grant et al. *Chemical Society Reviews*, 1998, 27: 213—223.
- [38] Y. Alpert and E. Jerby. *IEEE Trans. PS*, 1999, 27(2): 555.
- [39] 葛德彪, 闫玉波. 电磁波时域有限差分方法, 2002, 4: 1—27.
- [40] Francois Torres, Bernard Jecko. *IEEE Trans. MTT*, 1997, 45(1): 108—117.
- [41] 闫丽萍, 黄卡玛, 刘长军. 电子学报, 2003, 31(5): 667.
- [42] 闫丽萍, 黄卡玛, 刘长军. 四川大学学报, 2003, 40(2): 395—398.
- [43] K. Huang, X. Cao, and C. Liu. *IEEE Trans. MTT*, 2003, 51(10): 2106—2111.
- [44] 刘长军, 黄卡玛, 胡仲霞. 微波学报, 2000, 16(2): 165.
- [45] J. M. Hill, T. R. Marchant. *Appl. Math. Modelling*, 1996, 20(1): 3—5.
- [46] H. Zhao, I. W. Turner. *Applied Mathematical Modelling*, 2000, 24: 183—197.

Progress in microwave chemistry research and applications

XIA Zu-xue, LIU Chang-jun, YAN Li-ping, YANG Xiao-qing

(College of Electronics & Information Science, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: Papers on microwave chemistry published in the past ten years have been cited and categorized. The preliminary principle of microwave heating and microwave chemistry was presented. The current approaches of domestic and abroad researches on organic chemistry and inorganic chemistry were summarized in this paper. Applications of numerical simulations on microwave chemistry were also reviewed. Forty—reference were cited.

Key words: microwave chemistry; microwave-assisted; numerical simulation

(责任编辑 万家义)