

Химическая технология: что нового?

Лекция

2

Вадим К. Хлесткин, к.х.н.

Новосибирский государственный
университет

- chemtechnol@yandex.ru

В.И. Игнатенков, В. С. Бесков

ПРИМЕРЫ И ЗАДАЧИ

ПО ОБЩЕЙ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Допущено Министерством образования и науки Российской Федерации в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по химико-технологическим направлениям подготовки бакалавров и дипломированных специалистов



МОСКВА
ИЗД. «АКАДЕМКНИГА»
2005



В. С. Бесков
В. С. Сафронов

Общая химическая технология и основы промышленной экологии

Рекомендовано Министерством общего и профессионального образования Российской Федерации в качестве учебника для студентов химико-технологических специальностей высших учебных заведений



МОСКВА
«ХИМИЯ»
1999

Н. Н. ЛЕБЕДЕВ

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОСНОВНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО И НЕОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

ЧЕТВЕРТОЕ ИЗДАНИЕ, ПЕРЕРАБОТАННОЕ
И ДОПОЛНЕННОЕ

Допущено
Министерством высшего и среднего
специального образования СССР
в качестве учебника для студентов
химико-технологических специальностей вузов



МОСКВА
ХИМИЯ
1988

Chemical Reaction Engineering
Third Edition, 1999
Octave Levenspiel
Department of Chemical Engineering
Oregon State University

Concepts of Chemical Engineering 4 Chemists

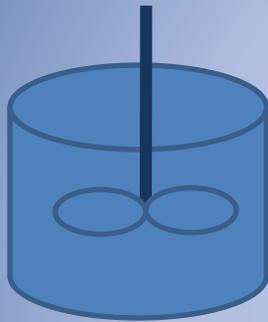
Edited by Stefaan J R Simons



RSCPublishing

Химический реактор

- устройство, аппарат для проведения химических превращений.



Реактор идеального смешения
(batch)

$$\frac{dN_j}{dt} = \int_0^V r_j dV$$

Недостатки:

Неравномерность по
объему

Периодичность действия

Объемность

Энергия на

перемешивание

$$F_{j0} - F_j + \int_0^V r_j dV = \frac{dN_j}{dt}$$

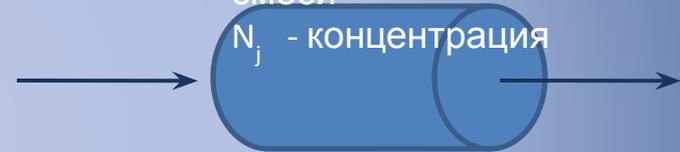
F_{0j} – входящий поток
вещества

F_j – исходящий поток
вещества

r – скорость реакции

V – объем реакционной
смеси

N_j – концентрация



Реактор идеального вытеснения
(constant flow)

$$\frac{dF_j}{dV} = r_j$$

Правило 1.

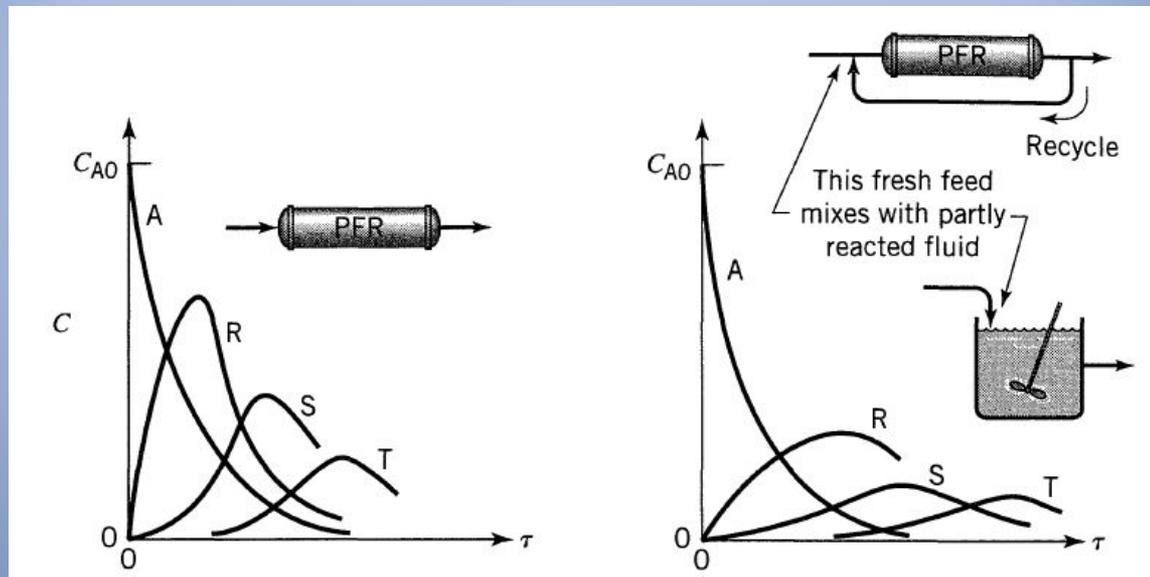
Для одной
реакции.

Чтобы минимизировать объем реактора, нужна как можно более высокая концентрация реагентов, порядок по которому $n > 1$. Для тех компонентов, по которым порядок $n < 1$, концентрация должна быть низкой.

Правило 2.

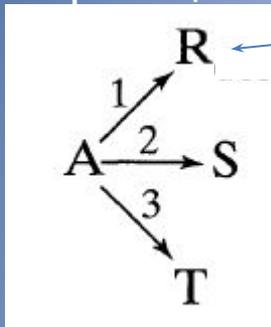
Для последовательных реакций. $A \rightarrow R \rightarrow S \rightarrow T \dots$

Чтобы максимизировать выход любого из интермедиатов, не смешивайте жидкости с разными концентрациями активных ингредиентов (реагента или интермедиатов).



Правило 3.

Для параллельных реакций.



Нужный продукт

n1 – низкий порядок
n2 – средний порядок
n3 – высокий порядок

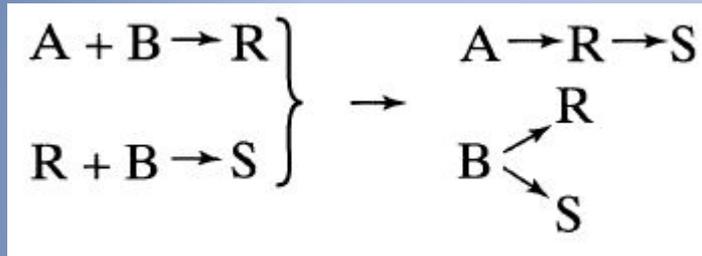
Для оптимального распределения продуктов:

- Низкая концентрация благоприятна для реакций низшего порядка
- Высокая – для высшего
- Средняя – для среднего
- Для реакций одного порядка концентрация не влияет на распределение продуктов.

Правило 4.

Сложные
реакции.

Сложные процессы могут быть сведены к простым (параллельным или последовательным).

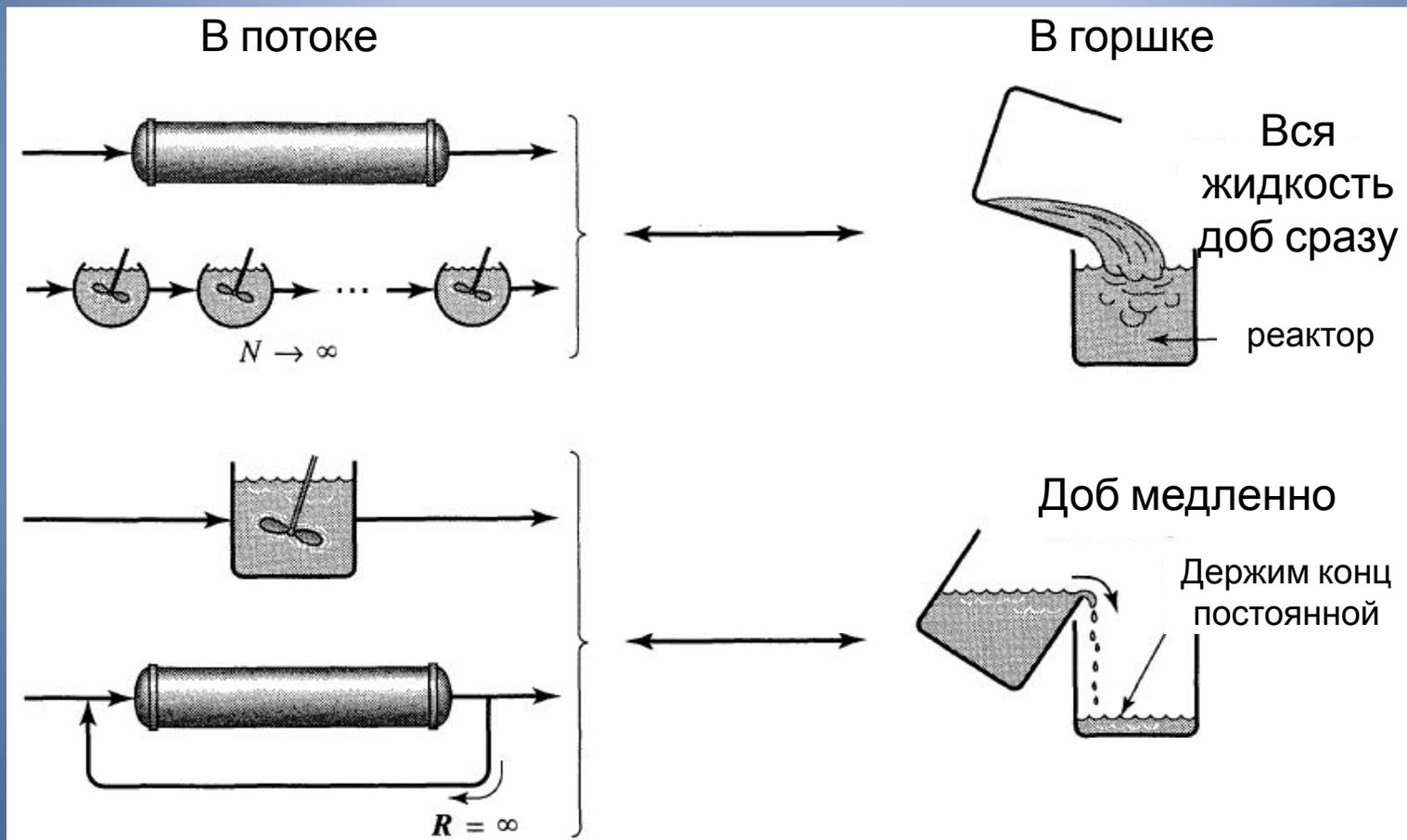


Здесь: если R – нужный продукт, то A и R вводятся в реактор идеального вытеснения, без всяких рециклизаций. А вот B можно вводить как угодно – его концентрация не повлияет на распределение продуктов.

Правило 5.

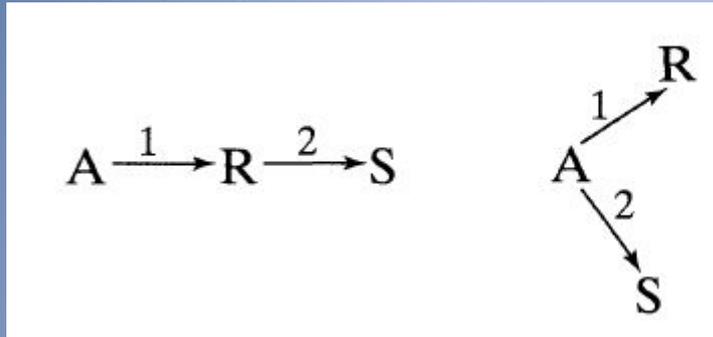
Идеального смешения или идеального вытеснения?

Любое распределение продуктов может быть достигнуто как в реакторе идеального смешения, так и в реакторе идеального вытеснения.



Правило 6.

О
температуре.



$$k_1 = k_{10}e^{-E_1/RT}$$

$$k_2 = k_{20}e^{-E_2/RT}$$

Высокая температура благоприятна для реакций с
высокой E.

Низкая – с низкой.

Чтобы минимизировать объем реактора, нужна как можно более высокая концентрация реагентов, порядок по которым $n > 1$. Для тех компонентов, по которым порядок $n < 1$, концентрация должна быть низкой.

Для последовательных реакций. Чтобы максимизировать выход любого из интермедиатов, не смешивайте жидкости с разными концентрациями активных ингредиентов (реагента или интермедиатов).

Для параллельных реакций. Для оптимального распределения продуктов:

- Низкая концентрация благоприятна для реакций низшего порядка
- Высокая – для высшего
- Средняя – для среднего
- Для реакций одного порядка концентрация не влияет на распределение продуктов.

Сложные процессы могут быть сведены к простым (параллельным или последовательным).

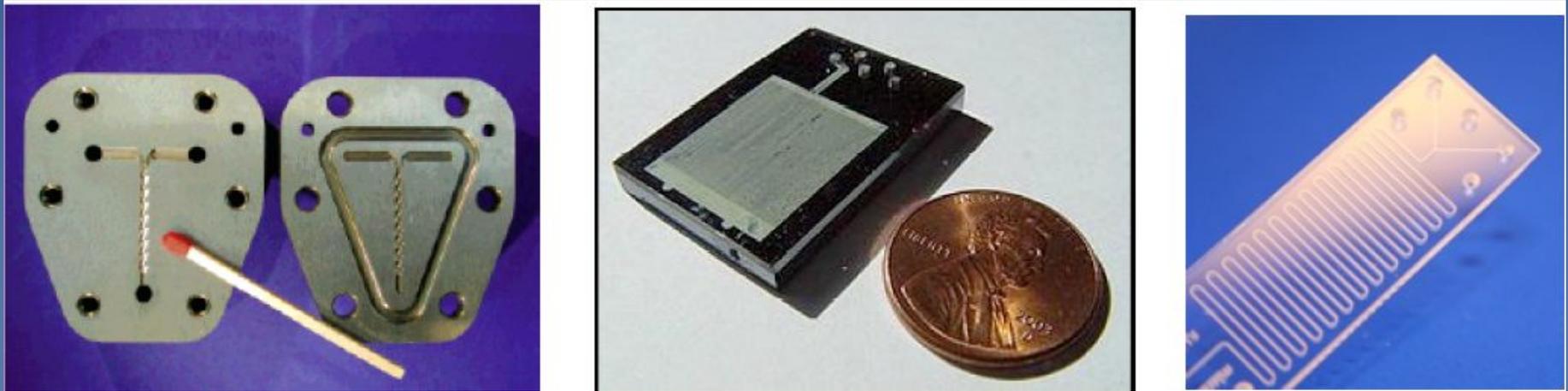
Любое распределение продуктов может быть достигнуто как в реакторе идеального смешения, так и в реакторе идеального вытеснения.

Высокая температура благоприятна для реакций с высокой E . Низкая – с низкой.

Примеры альтернативных технологий

Новые среды	Новые физические реакционные условия	Реакции на границе раздела фаз	Новые подходы к работе с сырьем
Ионные жидкости	Микрореакторы	Твердость – твердость	Биомасса, отходы, атмосферный CO ₂
Жидкие полимеры	Микроволны	Пар – твердость (включая CO ₂)	Биосинтетические превращения
Водные системы	Электрохимия	Твердость – жидкость	Биополимеры
Сверхкритический CO ₂	Радиочастотное облучение	Ковалентно привязанные тонкие жидкие пленки	Биомиметические синтетические материалы
Без растворителя	Ультразвук	Эмульсии	Биофармацевтика
	Плазма	Суспензии	
	Радиация		
	Электро-магн индукция		
	Фотохимия		
	Солнечная энергия		
	Самосборка		
	Селективный катализ		

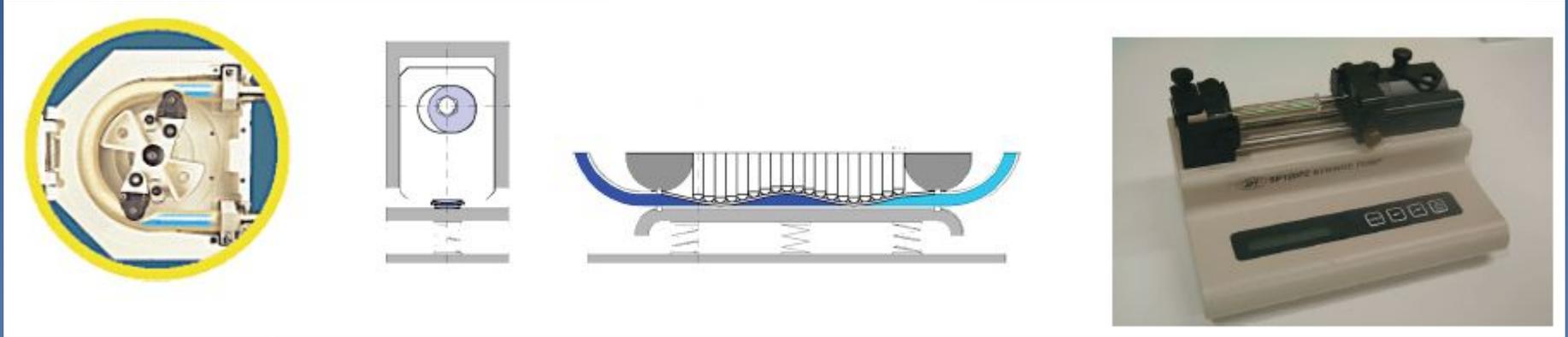
Микрореакторы



Lab-on-chip

- ✓ Составляют из серии мелких каналов (10 – 1000 микрон)
- ✓ Материал: нержавеющая сталь, пластики, силикон, стекло
- ✓ Могут быть легко изготовлены
- ✓ Используют самые простые устройства подачи растворов (насосы)
- ✓ Либо гидродинамическая, либо электроосмотическая подача растворов

Насосы для микрореакторов



Перистальтический

Эксцентричный

Мембранный

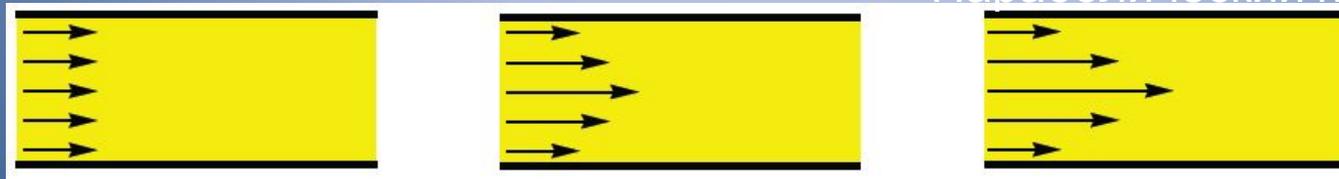
Винтовой шприцевой

Плюсы:

Экономичность
Не контактируют с раствором

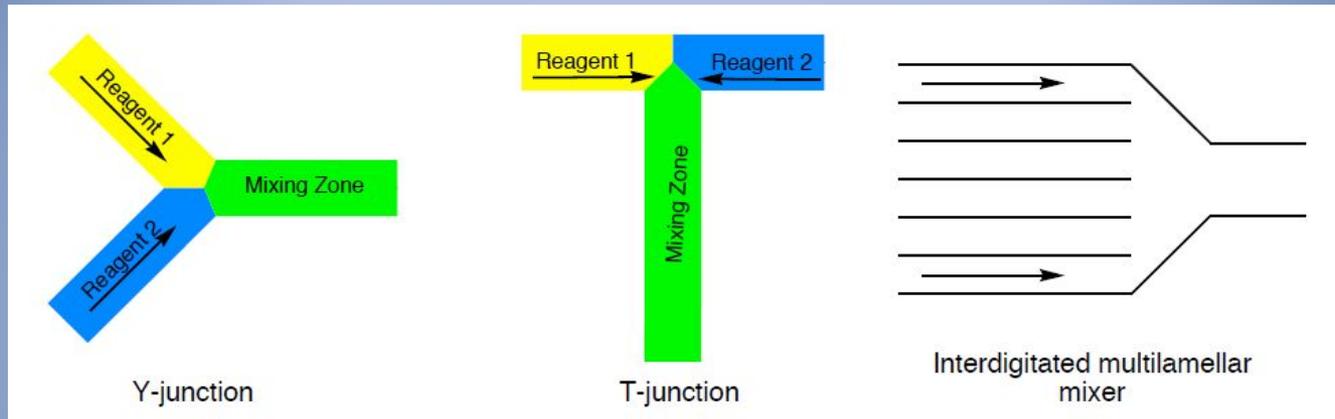
Минусы:

Медленная прокачка в мелких каналах
Пulsация
Параболический профиль потока



время
→
Я

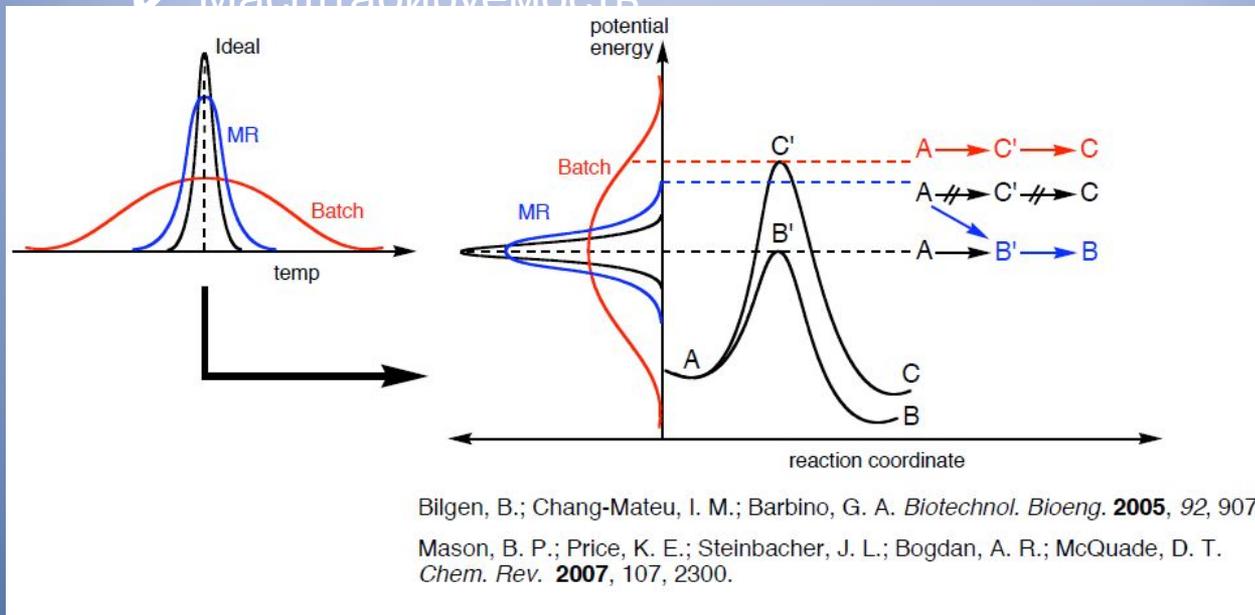
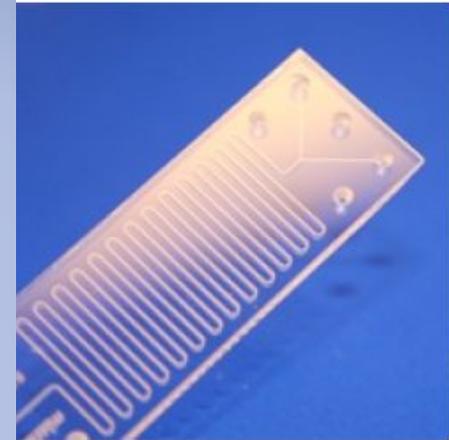
Смешение реагентов



Обычно занимает от секунд до микросекунд

Преимущества микрореакторов

- ✓ Быстрое смешение
- ✓ Точный контроль температуры
- ✓ Высокие выходы
- ✓ Высокая селективность
- ✓ Безопасность
- ✓ Занимают мало места
- ✓ Масштабируемость



Масштабирование



Лаборатория

Обычный синтез



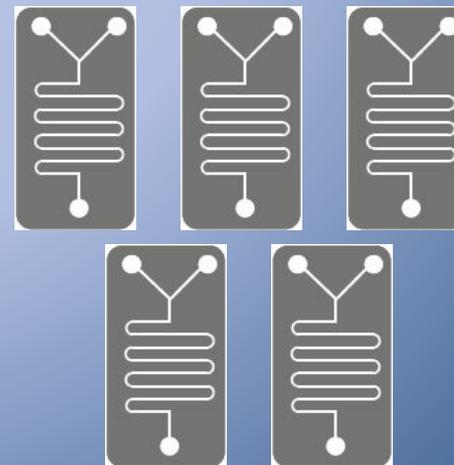
Пилотная установка
Синтез в микрореакторе



Завод

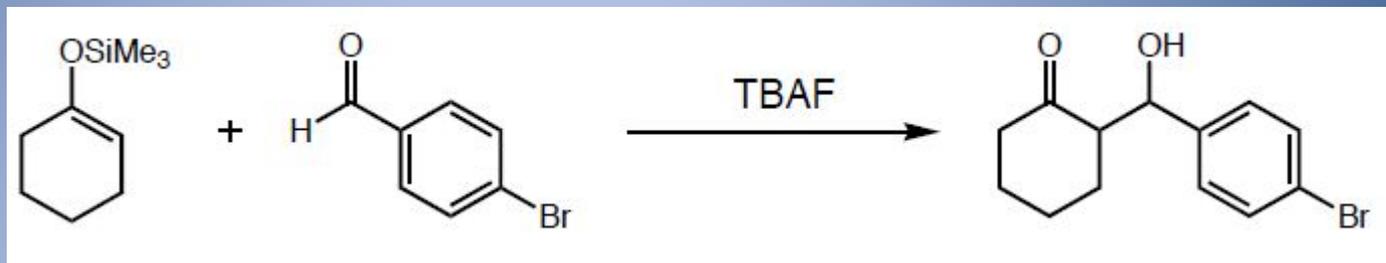


Увеличение размера
или количества



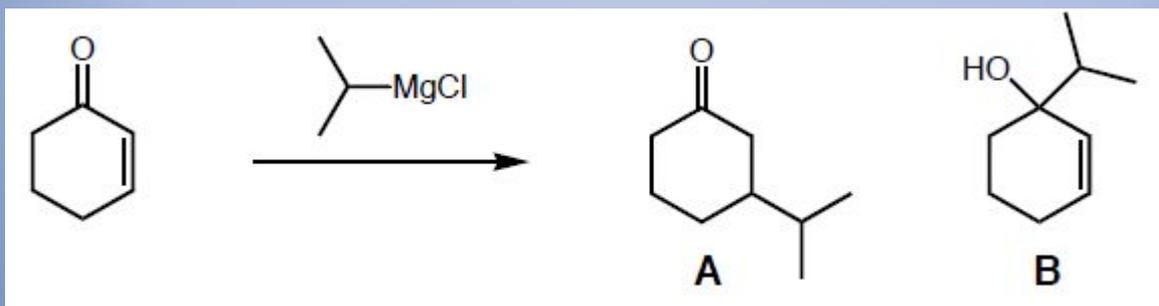
Примеры

Увеличение скорости
реакции



100% конверсии
Микрореактор: 20 мин
Обычная колба: 24 ч

Региоселективнос
ть



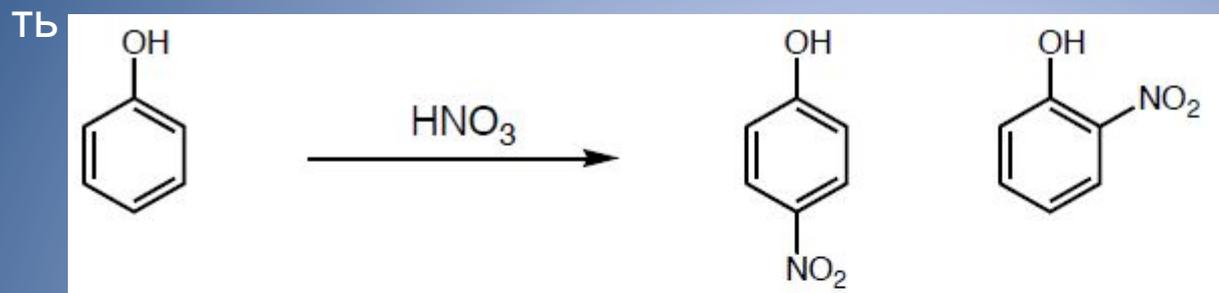
Микрореактор: 78%, 95:5 A:B
Обычный реактор: 49%, 65:35 A:B

Wiles, C.; Watts, P.; Haswell, S. J.; Pombo-Villar, E. *Lab Chip* **2001**, *1*, 100.

Taghavi-Moghadam, S.; Kleemann, A.; Golbig, K. G. *Org. Process Res. Dev.* **2001**, *5*, 652.

Примеры

Безопасно



Выход мононитрата увеличен с 55% до 75%

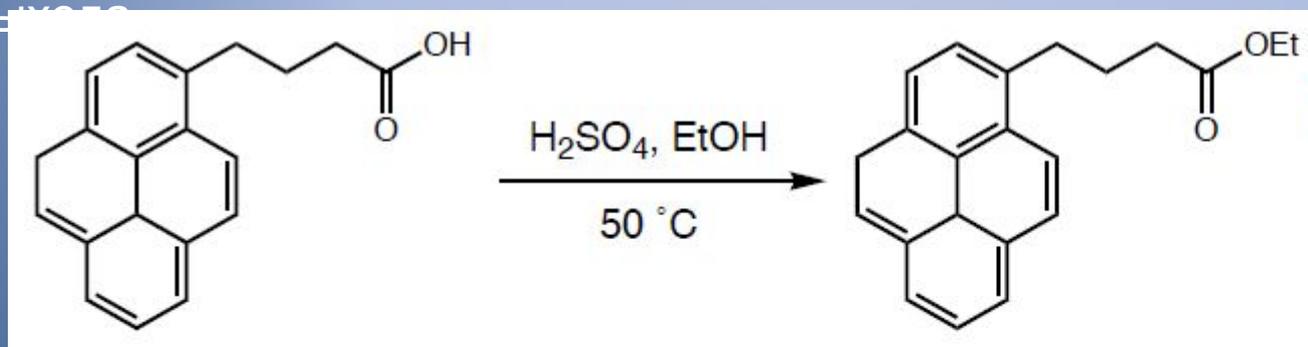
Чистота продукта увеличена с 56% до 75%

Побочная полимеризация уменьшена в 5 раз

Ducry, L.; Roberge, D. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 7972.

Увеличение

Выход



Brivio, M.; Oosterbroek, R. E.; Verboom, W.; Goedbloed, M. H.; van denBerg A.; Reinhoudt, D. N. *Chem. Commun.* **2003**, 1924.

За 40 минут:

Микрореактор: 83%

Обычный реактор:

15%

Примеры

Using Microreactors in Chemical Synthesis: Batch Process versus Continuous Flow

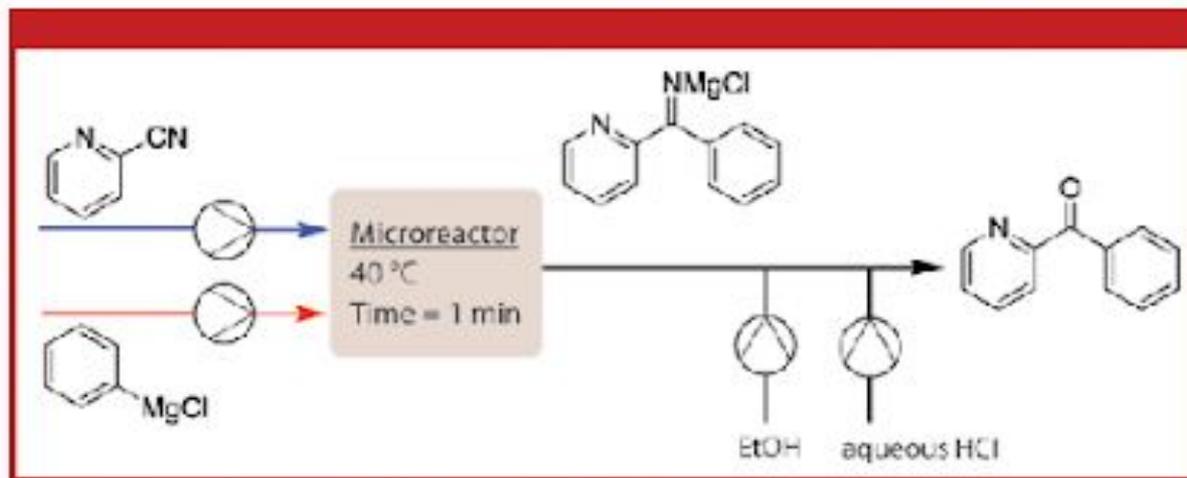


Figure 7. On-line imine reaction with two substrate liquid modules. (FIGURE COURTESY OF SAFC)

Реактор из нержавеющей стали (ART, Alfa Laval, Lund, Sweden).
Занимает всего 30 X 50 см на столе.
200–300 кг 2-бензоилпиридина в день.

Using Microreactors in Chemical Synthesis: Batch Process versus Continuous Flow
Sep 1, 2009

By: [Andreas Weiler](#), [Matthias Junkers](#)
Pharmaceutical Technology

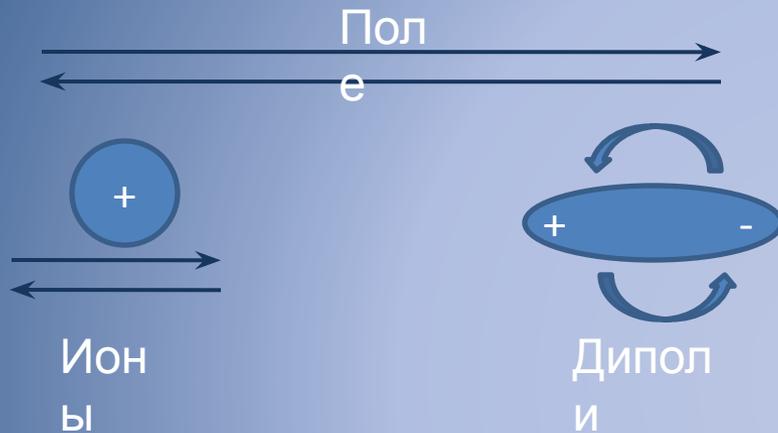
Примеры альтернативных технологий

Новые среды	Новые физические реакционные условия	Реакции на границе раздела фаз	Новые подходы к работе с сырьем
Ионные жидкости	Микрореакторы	Твердость – твердость	Биомасса, отходы, атмосферный CO ₂
Жидкие полимеры	Микроволны	Пар – твердость (включая CO ₂)	Биосинтетические превращения
Водные системы	Электрохимия	Твердость – жидкость	Биополимеры
Сверхкритический CO ₂	Радиочастотное облучение	Ковалентно привязанные тонкие жидкие пленки	Биомиметические синтетические материалы
Без растворителя	Ультразвук	Эмульсии	Биофармацевтика
	Плазма	Суспензии	
	Радиация		
	Электр –магн индукция		
	Фотохимия		
	Солнечная энергия		
	Самосборка		
	Селективный катализ		

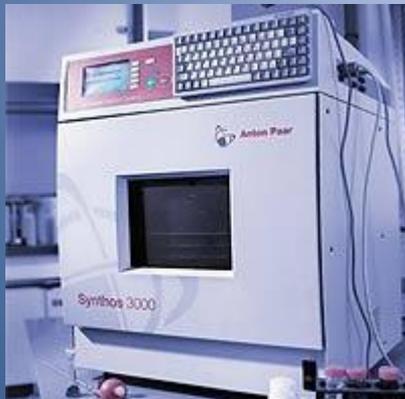
Микроволновой синтез

Микроволны: 0.1 – 100 см, 0.3 – 300 GHz

Нагревание системы «изнутри»



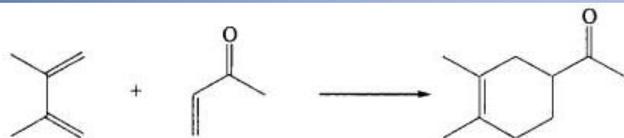
- Быстрый и равномерный нагрев
- Реакции в перегретых растворителях
- Ускорение реакций в разы
- Повышение выходов
- Подавление побочных процессов
- Может быть использовано в реакторах вытеснения
- Может быть использовано для приготовления больших количеств



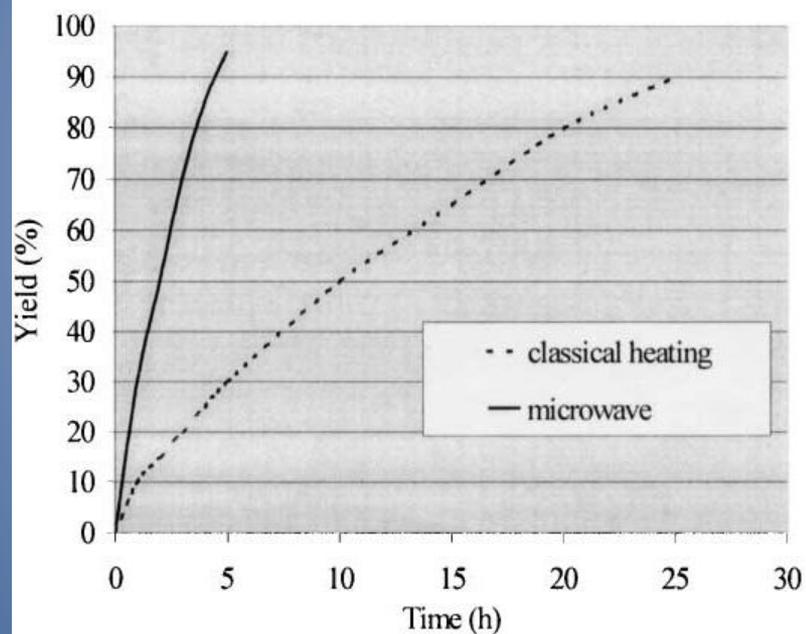
Сравнение эффективности установок микроволнового и термического нагрева

Наименование процесса	КПД реактора, %	
	микроволнового	термического
1. Дегидрирование углеводородов	9,1	4,5
2. Регенерация цеолитов	50	11
3. Сушка химических сред	81	54
4. Обжиг известняка	64	40

Пример



Xylene



montmorillonite Li ⁺	1 min	40 °C	MW	40%	Δ	0%
	5 min	75 °C	MW	72%	Δ	27%

Пример

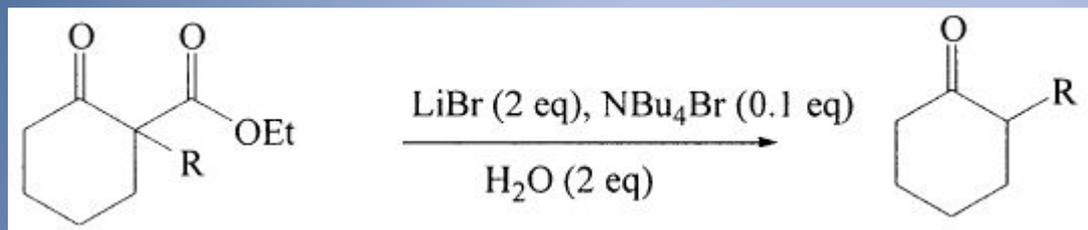
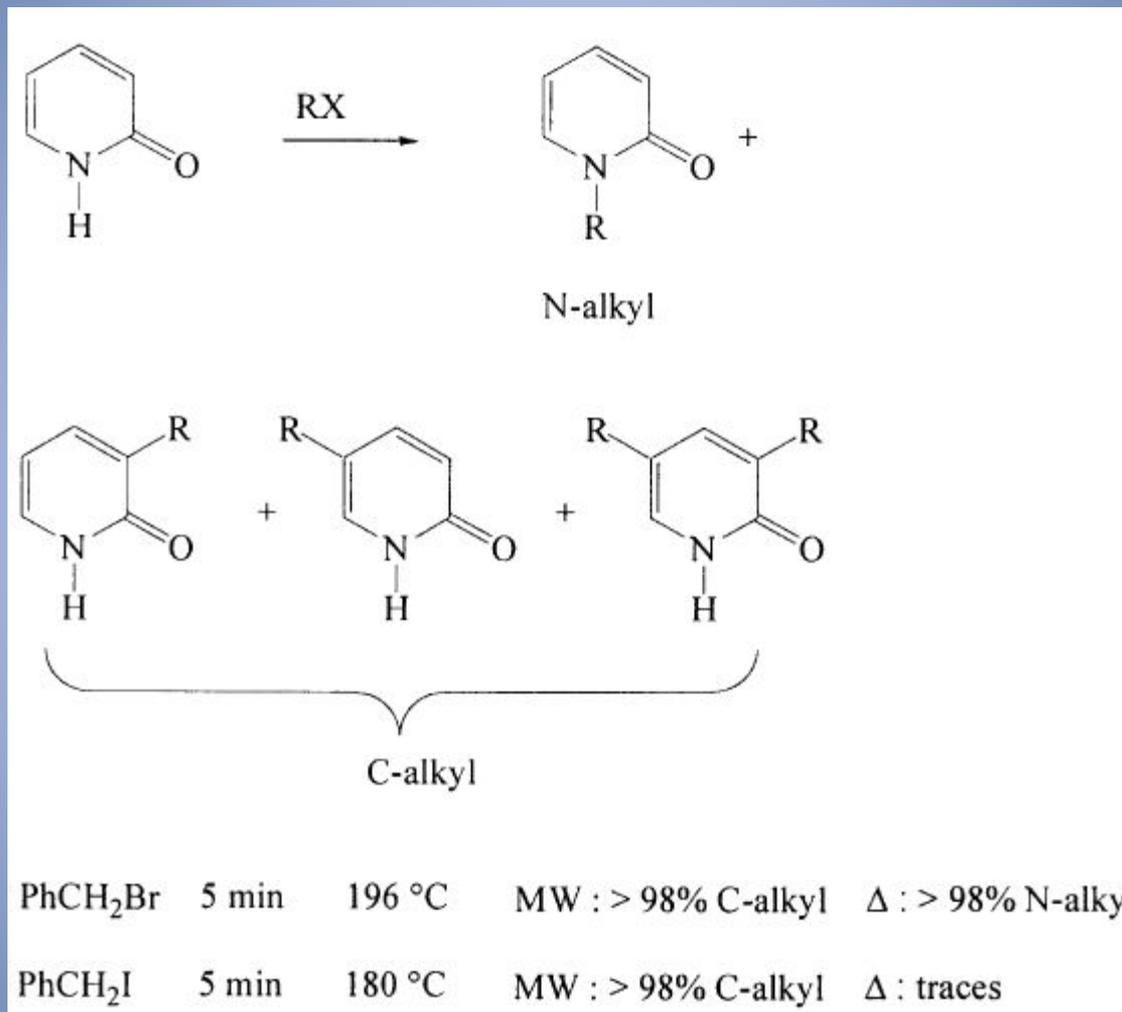


Table 16. Krapcho reaction under solvent-free PTC conditions

R	Reaction conditions		Yields (%)	
	<i>t</i> (min)	Temperature (°C)	MW	Δ
H	8	138	96	<2
Et	15	160	94	<2
<i>n</i> -Bu	20	167	89	<2
<i>n</i> -Hex	20	186	87	<2
	60	186		22
	180	186		60

Пример

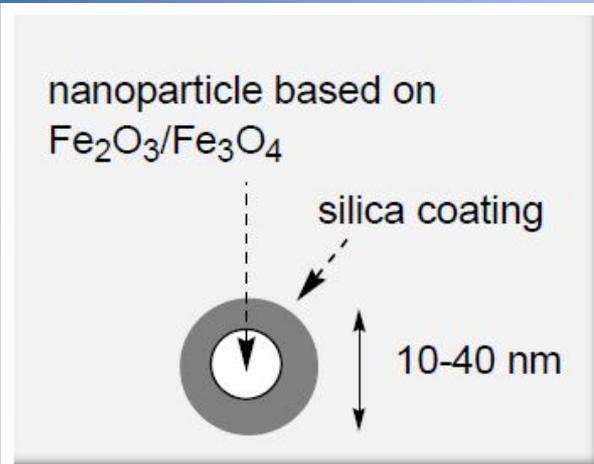


Примеры альтернативных технологий

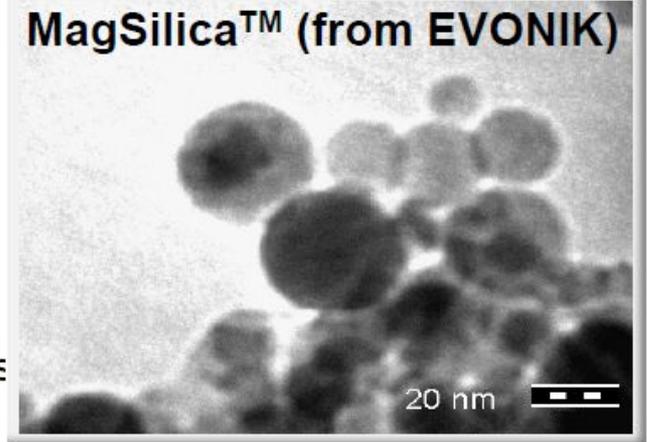
Новые среды	Новые физические реакционные условия	Реакции на границе раздела фаз	Новые подходы к работе с сырьем
Ионные жидкости	Микрореакторы	Твердость – твердость	Биомасса, отходы, атмосферный CO ₂
Жидкие полимеры	Микроволны	Пар – твердость (включая CO ₂)	Биосинтетические превращения
Водные системы	Электр – магн индукция	Твердость – жидкость	Биополимеры
Сверхкритический CO ₂	Радиочастотное облучение	Ковалентно привязанные тонкие жидкие пленки	Биомиметические синтетические материалы
Без растворителя	Ультразвук	Эмульсии	Биофармацевтика
	Плазма	Суспензии	
	Радиация		
	Электрохимия		
	Фотохимия		
	Солнечная энергия		
	Самосборка		
	Селективный катализ		

Индуктивное нагревание

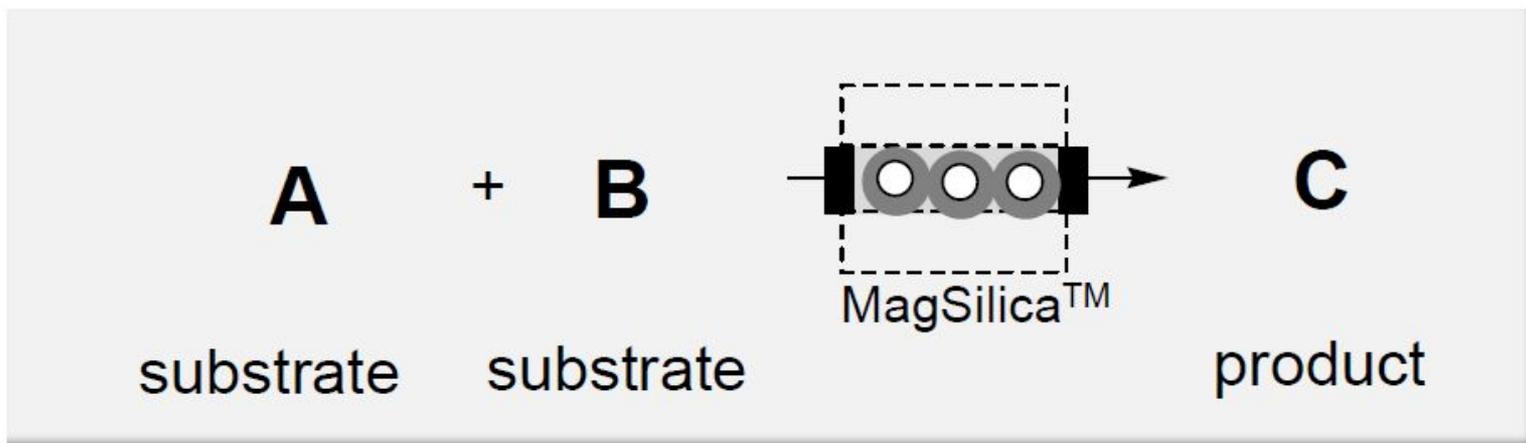
Покрытые оксидом кремния магемитовые\магнетитовые наночастицы



TEM micrographs of unfunctionalized magnetic nanoparticles before heating



Review: F. Schüth et al., *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1242-1266; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1222-1244

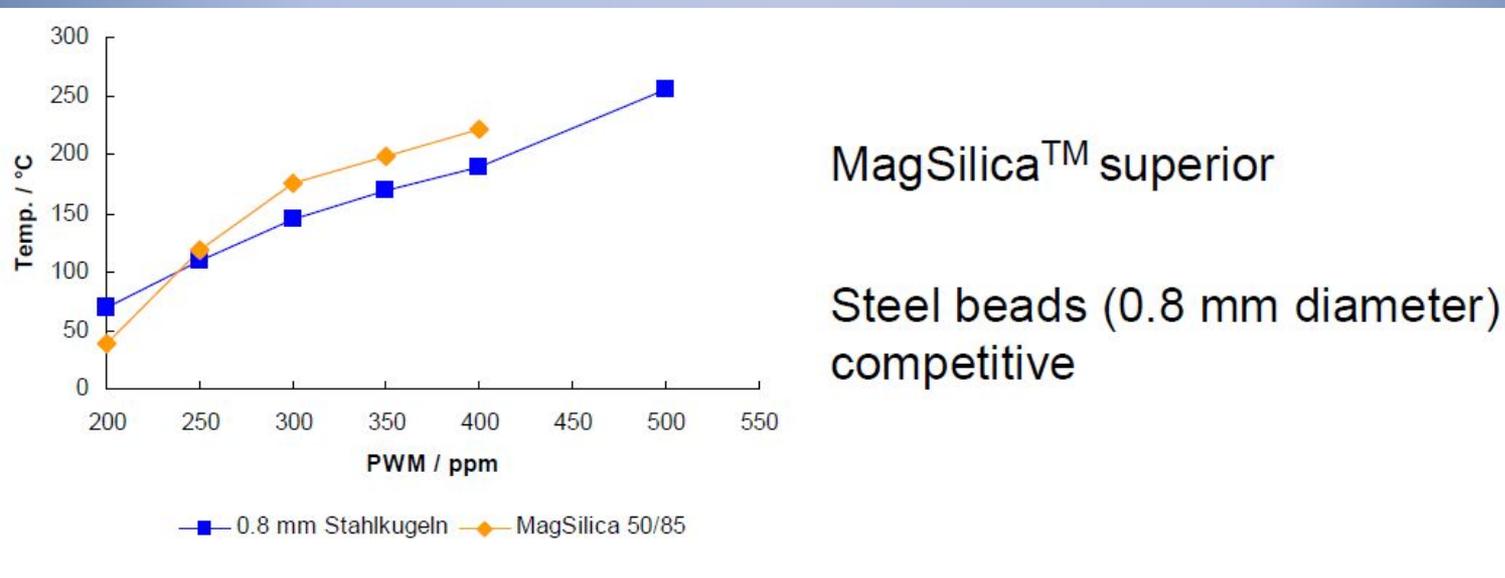


MagSilica™ (from EVONIK)

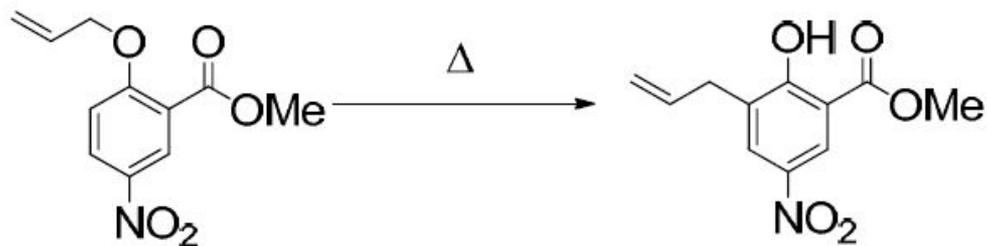
- Магнетит (Fe_2O_3)\магемит (Fe_3O_4) основание – SiO_2 покрытие
- Стабильны в различном химическом окружении
- Большая суммарная площадь поверхности из за наноразмера

- Нагреваются за счет магнитной индукции в проводниках (железо, медь, сплавы и тд).
- Суперпарамагнитные наночастицы могут быть легко нагреты до >250°C при 25 кГц за секунды.

⇒ Прямое теплообразование у реакционных центров.
⇒ Безопасно.



Нагревание на масляной бане против микроволнового и индуктивного нагрева.



<i>entry</i> ^a	<i>heating</i>	<i>time</i>	<i>temp.</i>	<i>solvent</i>	<i>yield</i> ^b
1	oil bath	2 h	200 °C	toluene	17 %
2	oil bath	5 h	150 °C	DMF	0 %
3	MW, SiC	2 h	200 °C	toluene	38 %
4	MW, SiC	1 h	250 °C	solvent free	40 %
5	induction	2 h	200 °C	toluene	39 %
6	induction	0.5 h	200 °C	solvent free	25 %
7	Induction	1.5 h	200 °C	solvent free	40 %

^a MW vial, sealed, MagSilica™, 25 kHz.; ^b isolated yield.

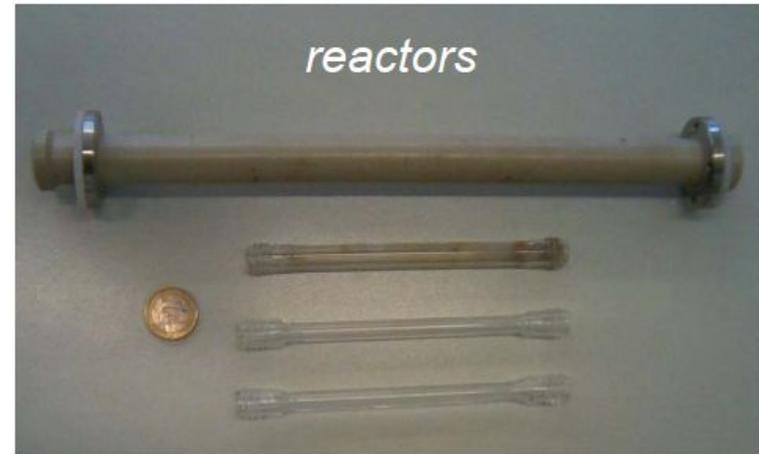
Inductive Heating: equipment

Glass reactors:

- easy to produce and versatile
- stable up to 3 bar and 200 °C

PEEK reactors:

- stable up to 20 bar and 200 °C
- directly connectable to HPLC fittings
- expensive

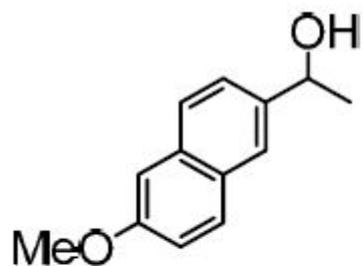


- possibility of back-pressure application
- all common solvents/reagents usable
- tailor-made inductors for individual reactors
- differ in slit diameter

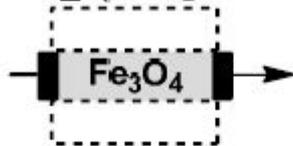


inductors

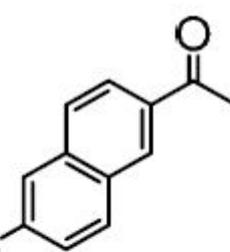
Пример



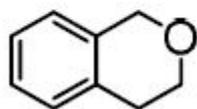
CrO₂ (MagTrieve™)



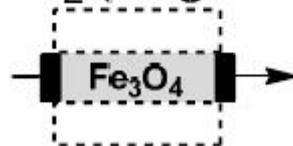
CH₃CN, 135 °C, MeO
0.1 mL/min



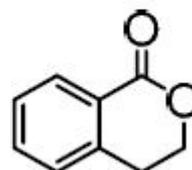
92% **57% (7h) batch**



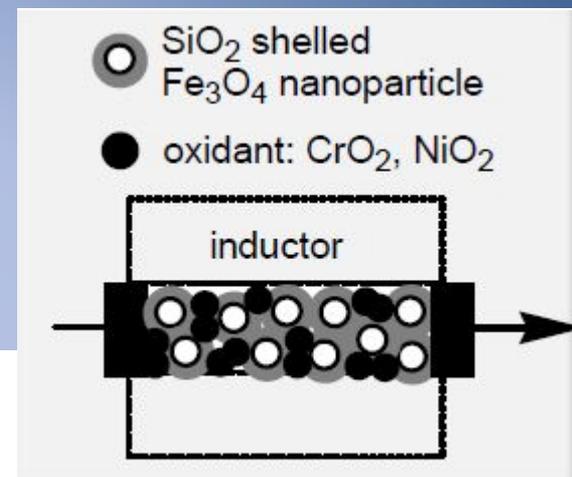
CrO₂ (MagTrieve™)



toluene, 120 °C,
0.05 mL/min



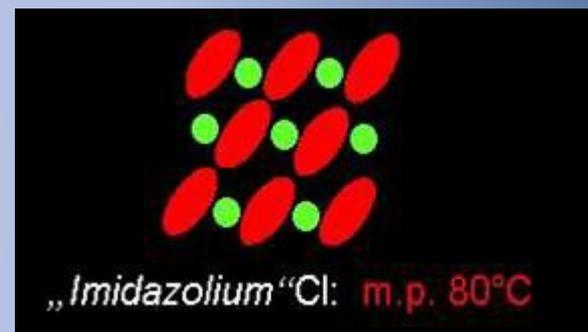
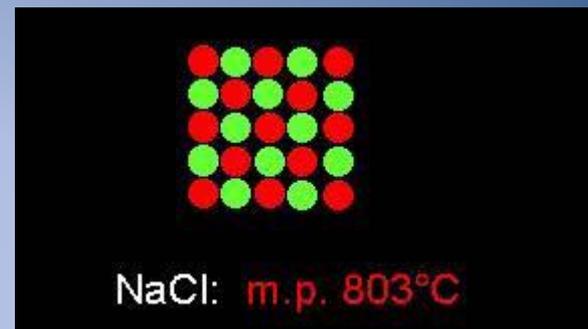
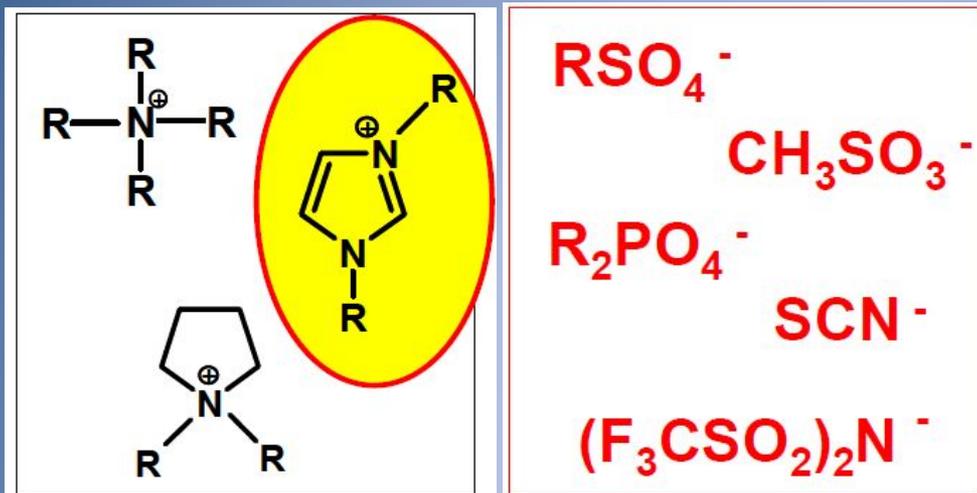
68% **51% (7h) batch**



Примеры альтернативных технологий

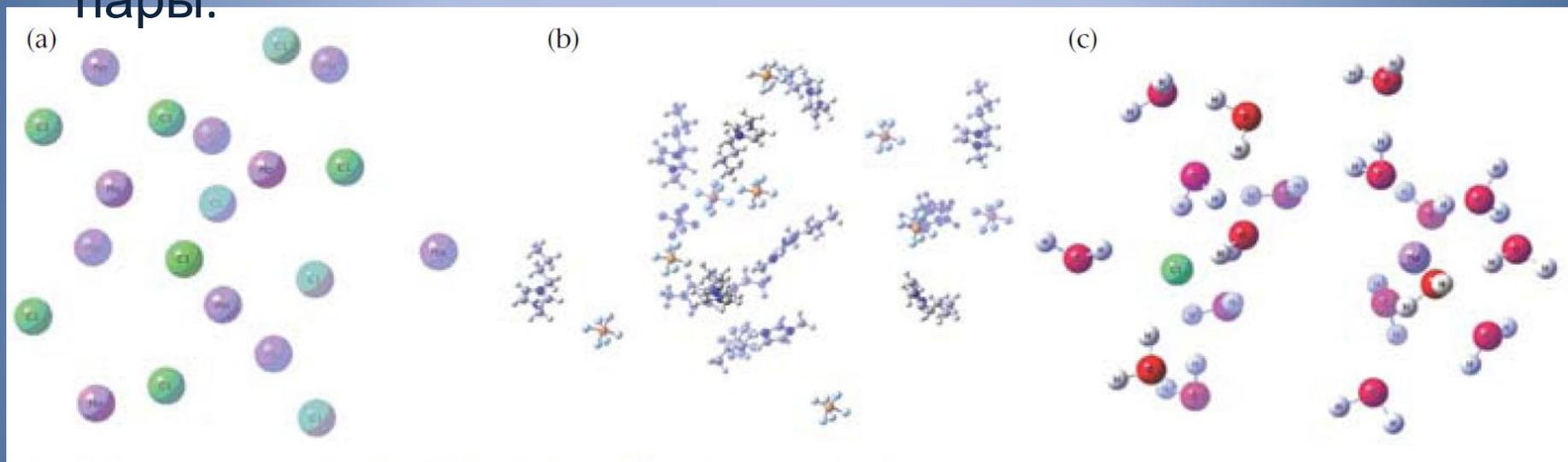
Новые среды	Новые физические реакционные условия	Реакции на границе раздела фаз	Новые подходы к работе с сырьем
Ионные жидкости	Микрореакторы	Твердость – твердость	Биомасса, отходы, атмосферный CO ₂
Жидкие полимеры	Микроволны	Пар – твердость (включая CO ₂)	Биосинтетические превращения
Водные системы	Электрохимия	Твердость – жидкость	Биополимеры
Сверхкритический CO ₂	Радиочастотное облучение	Ковалентно привязанные тонкие жидкие пленки	Биомиметические синтетические материалы
Без растворителя	Ультразвук	Эмульсии	Биофармацевтика
	Плазма	Суспензии	
	Радиация		
	Электро-магн индукция		
	Фотохимия		
	Солнечная энергия		
	Самосборка		
	Селективный катализ		

Ионные жидкости



- ИЖ – органические соли с т. пл. < 100°C
- Рассматриваются как растворители с 1970х
- В настоящее время находят промышленное применение

В жидком виде содержат не только ионы, но и ионные пары.



Расплав
NaCl

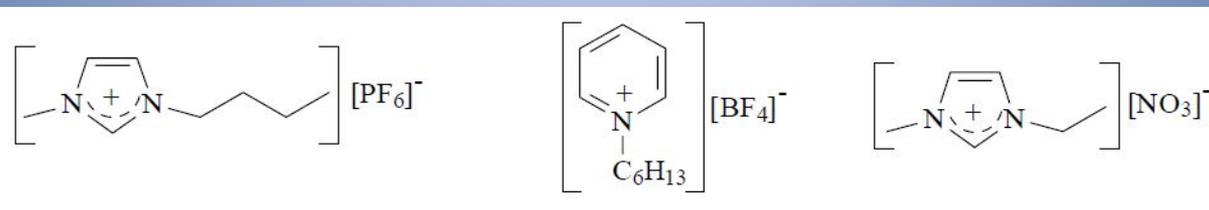
Расплав bmim
PF₆

Раствор NaCl в
воде

Соль	Очень большой катион или анион
Точка замерзания	Предпочтительно, <100oC
Жидкое состояние	Часто >200oC
Термическая стабильность	Обычно высока
Вязкость	Обычно <100 сР, пригодна для работы
Диэлектрическая константа	<30
Полярность	Умеренная
Проводимость	Хорошая (<10 S*cm ² *mol ⁻¹)
Электрохимическое «окно»	>2 В, до 4.5 В
Растворитель или катализатор	Отличный, для многих органических реакций
Давление паров	Обычно очень мало

Table II. Properties of various liquids.

Compound	Temp. °C	Molarity Mol L⁻¹	Spec Cond Scm⁻¹	Molar Cond Scm² mol⁻¹	Visc. cP	Ref.
<i>Ionic Liquids</i>						
NaCl	900	25.3	3.88	154	1.05	2
LiCl	780	35	7.59	217		2
NaNO ₃	450	21.4	0.72	34	6.9	2
Na ₂ SiO ₃	1750	≈ 18	4.8	≈ 270		2
AlCl ₃ (63%) – NaCl	175	5.8	0.24	41	3.85	7
LiCl-KCl	450	29.7	1.57	53	2.44	7
[(CH ₃) ₃ S][HBr ₂]	25	7.3	0.034	4.7	20.5	8
emimCl(60%)-AlCl ₃	25	5.3	0.0065	1.2	47	8
emim Al ₂ Cl ₇	25	3.4	0.015	4.4	14	8
bmim CF ₃ CO ₂	20	5.1	0.0032	0.6	73	8
bupy BF ₄	25	5.5	0.0019	0.3	103	8
emim[(CF ₃ SO ₂) ₂ N]	25	3.7	0.0057	1.5	31	8
<i>Others</i>						
H ₂ O	25	55.3 ^a	4 x 10 ⁻⁸	7 x 10 ⁻⁷	0.895	2
0.1 M aq. KCl	25	0.1 ^b	0.013	129	0.9	2
Na	100	40.4	1.04 x 10 ⁵	2.6 x 10 ⁶	1.058	2
H ₂ SO ₄	25	0.049 ^b	0.0104	212	24.55	9
CH ₃ COOH	25	17.5 ^a	8 x 10 ⁻⁹	4.6 x 10 ⁻⁷	1.056	10
HF	0	50.1 ^a	1 x 10 ⁻⁶	2 x 10 ⁻⁵	0.256	9
a = total molarity • b = ionic molarity • emim = 1-ethyl-3-methyl-1 <i>H</i> -imidazolium • bmim = 1-butyl-3-methyl-1 <i>H</i> -imidazolium • bupy = 1-butylpyridinium						



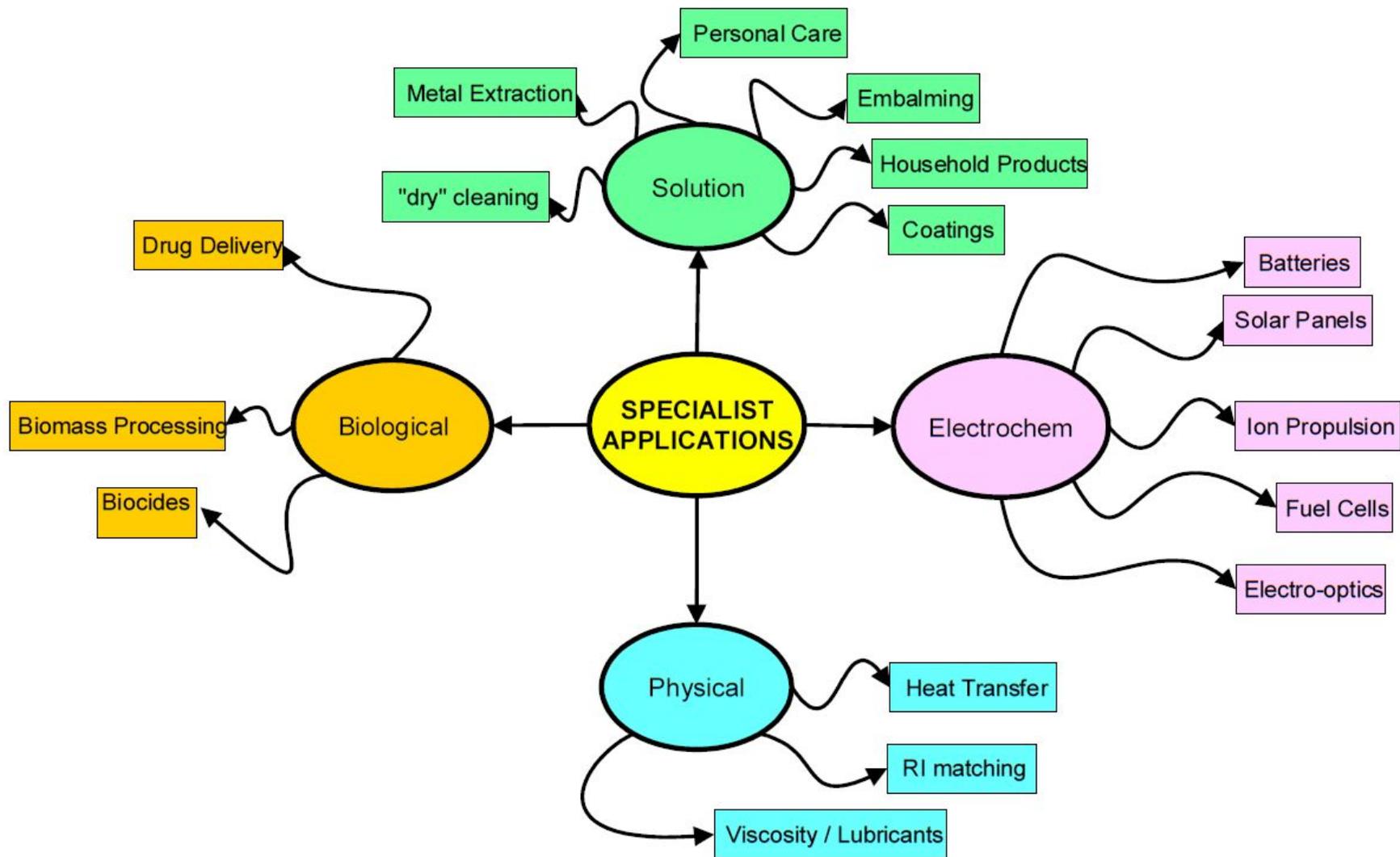


Figure 4: *Innovation Map – Materials and Physical Properties Matrix*

Применение

- Нелетучие пластификаторы
- Термические жидкости
- Гидравлические жидкости
- Высоко\низкотемпературные смазки
- Электрохимические ячейки и устройства
 - Литиевые и литий-ионные батареи
 - Конденсаторы с двойным слоем (суперконденсаторы)
 - Электрохромные дисплеи (OLEDs)
 - Сенсоры
 - Мембраны топливных ячеек

Среда для хим. превращений

Гидрирование

Гидроформилирование

Эпоксидирование

Свободнорадикальная полимеризация

Ацилирование и алкилирование по Фриделю-Крафцу

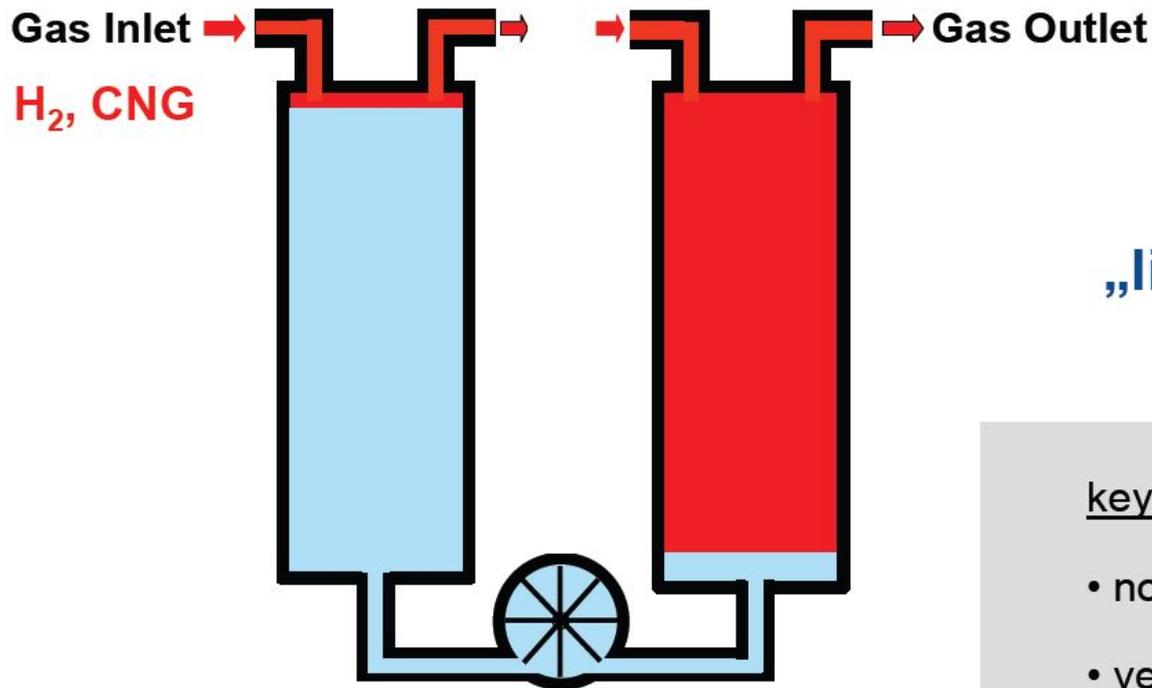
Реакция Дильса-Альдера

Реакция Хека

Сочетание Сузуки

И другие

Example 1: Hydraulic Liquid „Ionic Compressor“



„liquid piston“

key properties IL:

- no vapour pressure
- very low gas solubility
- broad liquid range

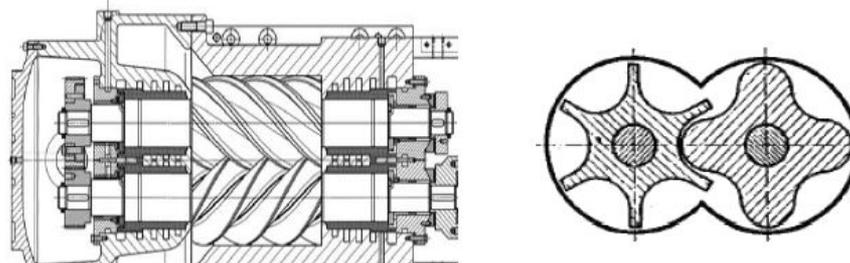
WO 2006/034.748 (LINDE)

Example 2: Oxygen Compression (LINDE)

O₂ compression today → labyrinth piston compressor

- dry running compressor without any lubrication
- high maintenance efforts and overall high costs

rotary screw compressor



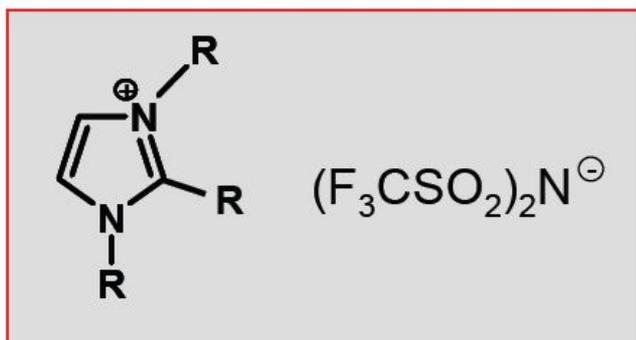
- lubricating fluid absolutely necessary !
- challenge: stability against O₂ under increased pressure & temperature

Example 2: Oxygen Compression (LINDE)

Ionic Liquid as Lubricant in O₂ screw compressors:

development of LINDE together with University of Erlangen
(Prof. Schlücker et.al. & Prof. Wasserscheid et.al.)

Imidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imides



key properties IL:

- very low O₂ solubility
- chemical stability against O₂ !!!
- tribological behaviour (lubrication)

WO 2008/027.008 (LINDE)

Example 3: Specialty Lubricants

Lubrication ...

... important wherever
motion counts



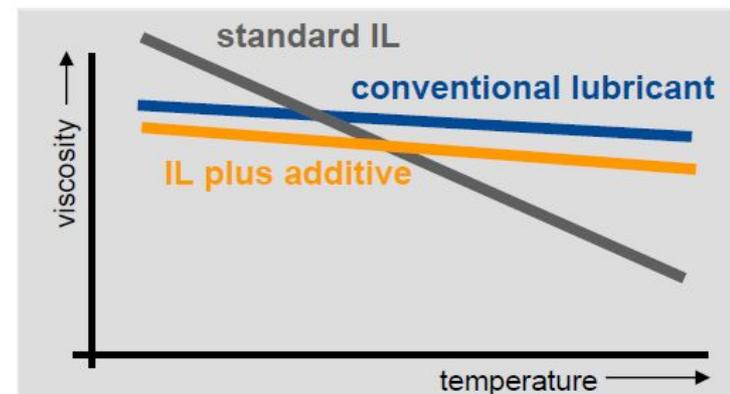
What can IL's offer ?

- high thermal, chemical and mechanical stability (esp. shear stability)
- broad liquid range & minimal volatility
- low friction coefficients

What are the main challenges ?

- high wear resistancies
- material compatability / corrosion
- „viscosity index“

→ application-specific IL formulations

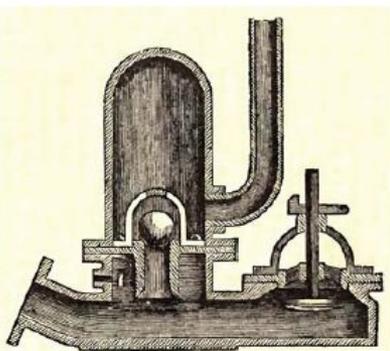


Example 4: Specialty Hydraulic Liquids

oldest hydraulic liquid:

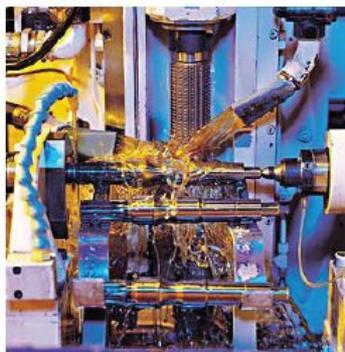
water

Hydraulic Ram
Easton & Amos 1851



today mainly used:

oil-based formulations



new opportunity:

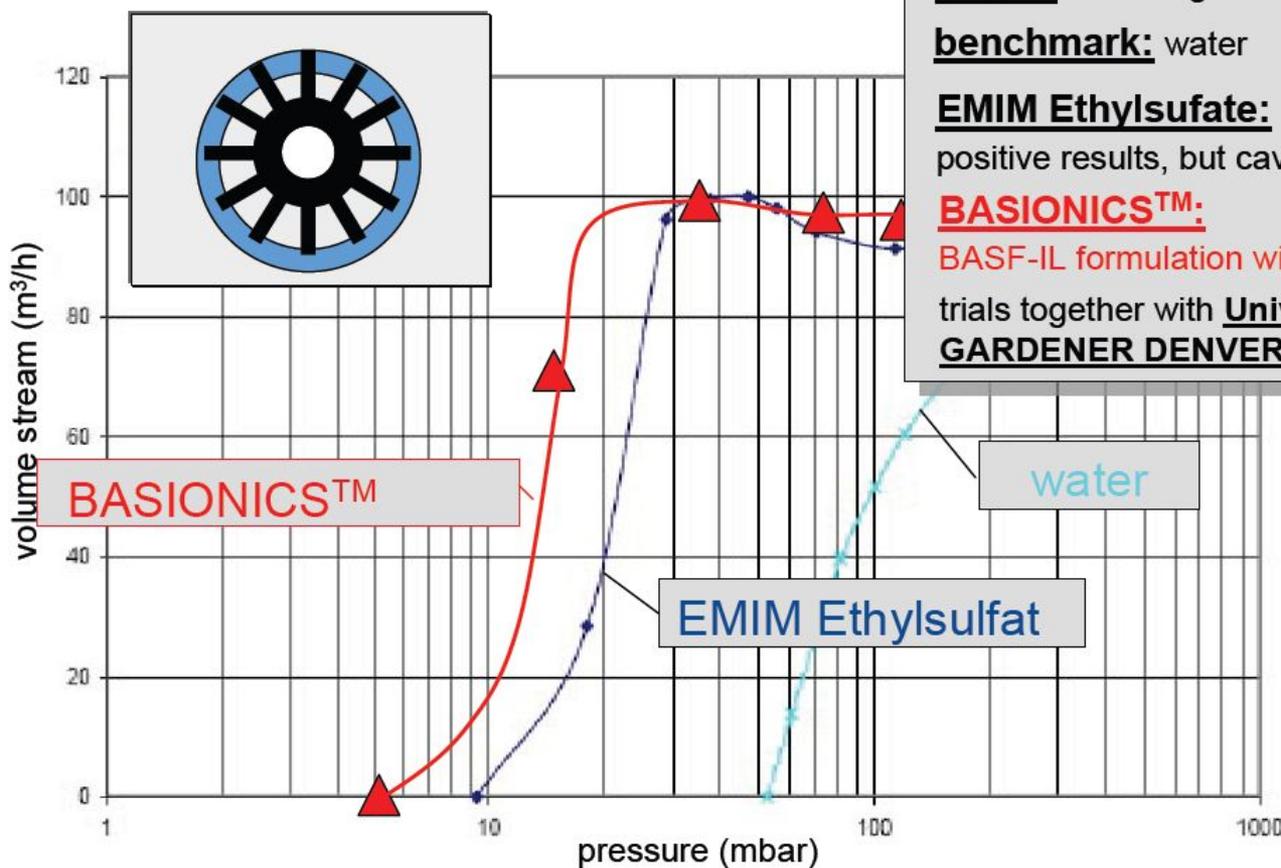
Ionic Liquids



still existing challenges - with Ionic Liquids offering solutions:

- non-flammable fluids !
- very low compressibility
- very low gas solubilities

Example 5: Liquid Ring Vacuum Pumps



target: higher volume @ lower pressure

benchmark: water

EMIM Ethylsulfate:

positive results, but cavitation (H₂O solubility !)

BASIONICS™:

BASF-IL formulation with overall positive results

trials together with **Univ. of Erlangen & GARDENER DENVER**

WO 2006/029.884 (BASF)