

Химическая технология: что нового?

Лекция 2. Химические реакторы.
Микрореакторы.

Вадим К. Хлесткин, к.х.н.

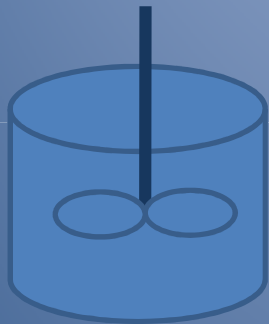
Новосибирский государственный
университет

Химический реактор

- устройство, аппарат для проведения химических превращений.

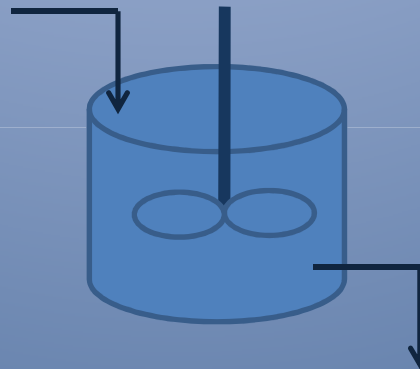
$$F_{j0} - F_j + \int_0^V r_j dV = \frac{dN_j}{dt}$$

F_{0j} – входящий поток вещества
 F_j – исходящий поток вещества
 r – скорость реакции
 V – объем реакционной смеси
 N_j – концентрация

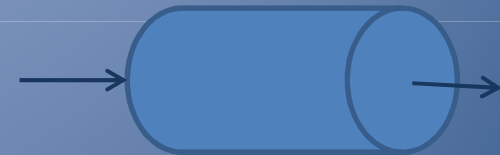


Реактор
идеального смешения (batch)

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



Проточный реактор
смешения



Реактор
идеального вытеснения
(constant flow)

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

Тип	Плюсы	Недостатки
Идеального смешения	<ul style="list-style-type: none"> •Простота (нет необходимости контролировать поток) •Экономичность 	<ul style="list-style-type: none"> •Неравномерность перемешивания и нагрева по объему •Периодичность действия •Объемность •Затраты энергии на перемешивание •Опасность (большие объемы ЛВЖ или нестабильных веществ)
Проточный реактор смешения	<ul style="list-style-type: none"> •Простота (нет необходимости контролировать поток) •Экономичность •Легкость масштабирования •Легко организовать несколько последовательных стадий в потоке 	<ul style="list-style-type: none"> •Неравномерность перемешивания и нагрева по объему •Объемность •Затраты энергии на перемешивание •Опасность (большие объемы ЛВЖ или нестабильных веществ)
Идеального вытеснения	<ul style="list-style-type: none"> •Равномерность нагрева •Постоянный поток •Легкость масштабирования •Безопасность 	<ul style="list-style-type: none"> •Малоприменим при выпадении осадков •Необходимость обеспечить постоянство потока (аппаратное усложнение)

Схемы реакторов

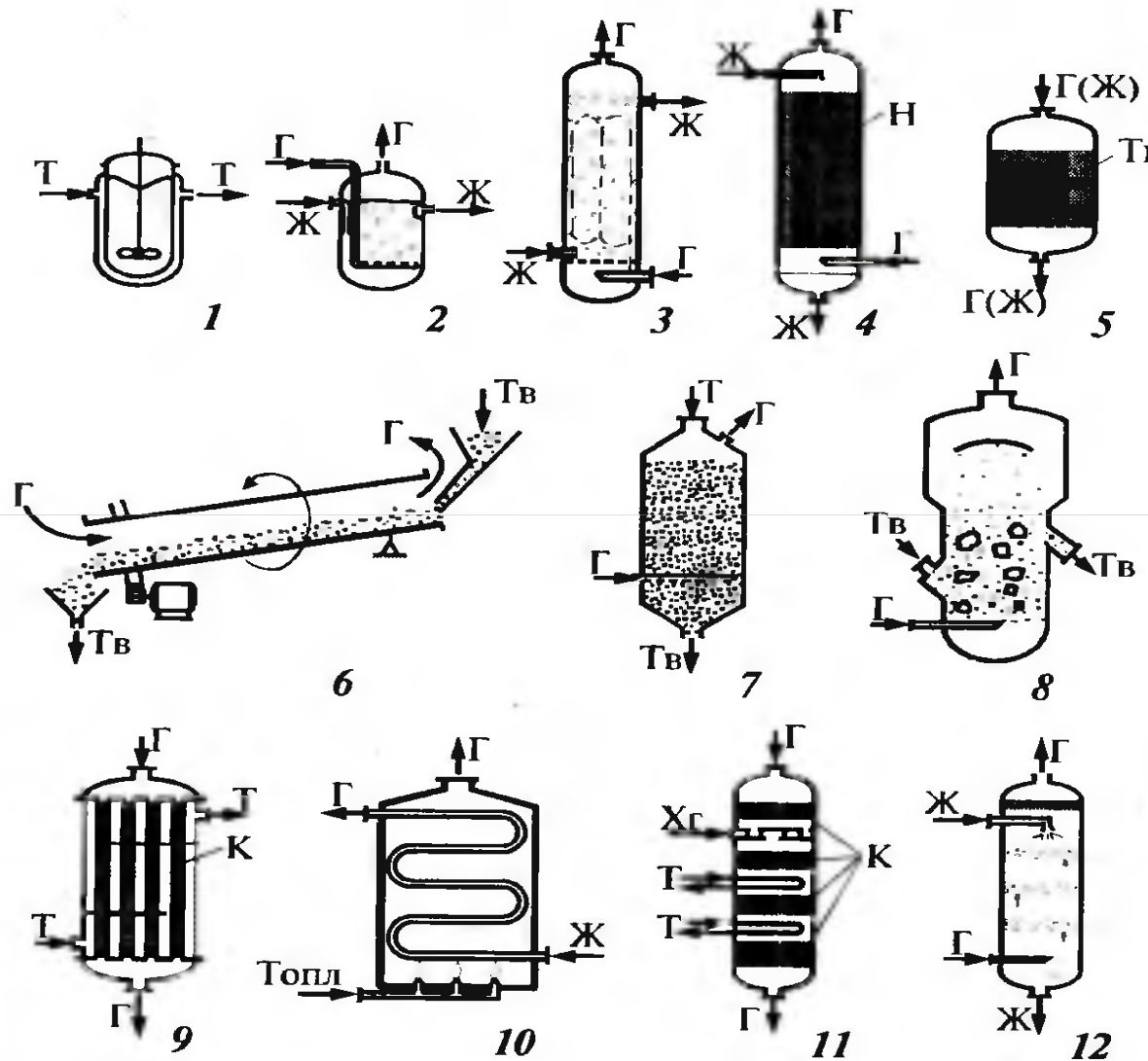


Рис. 2.1. Схемы химических реакторов:

Г – газ; Ж – жидкость; Т – теплоноситель; Н – насадка; Тв – твердый реагент; К – катализатор; Хг – холодный газ

23.07.2013

Правило 1.

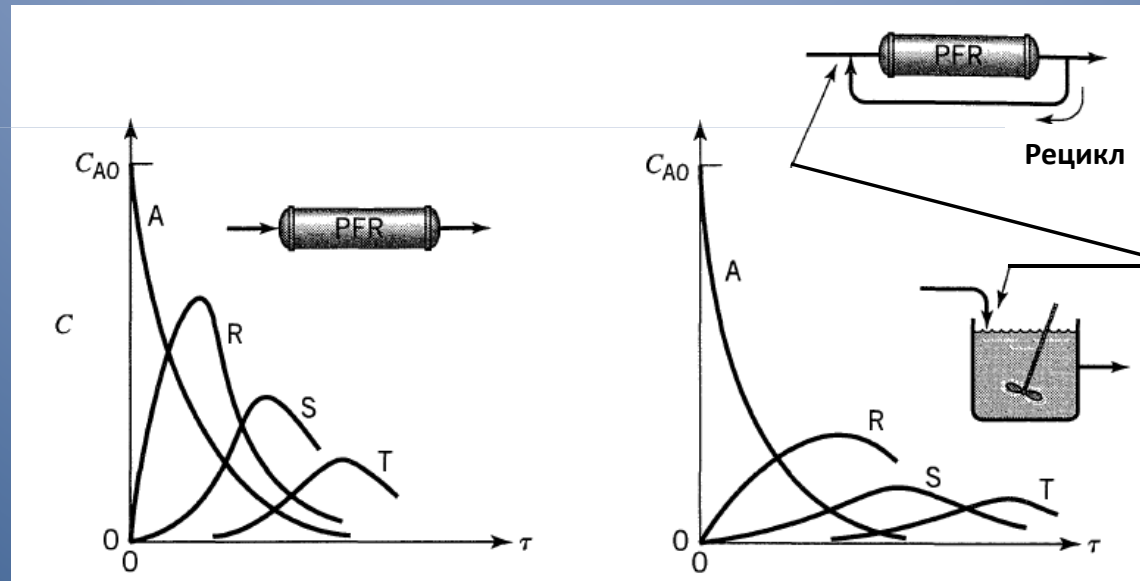
Для одной реакции.

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.

Правило 2.

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

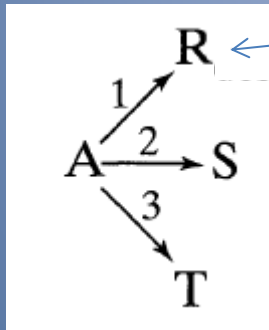
Чтобы максимизировать выход любого из интермедиатов, не смешивайте жидкости с разными концентрациями активных ингредиентов (реагента или интермедиатов).



Здесь смешивается жидкость с исходной и выходящей концентрациями

Правило 3.

Для параллельных реакций.



← Нужный продукт

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

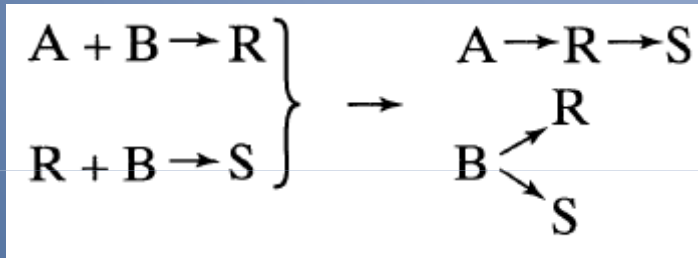
Для оптимального распределения продуктов:

- 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).

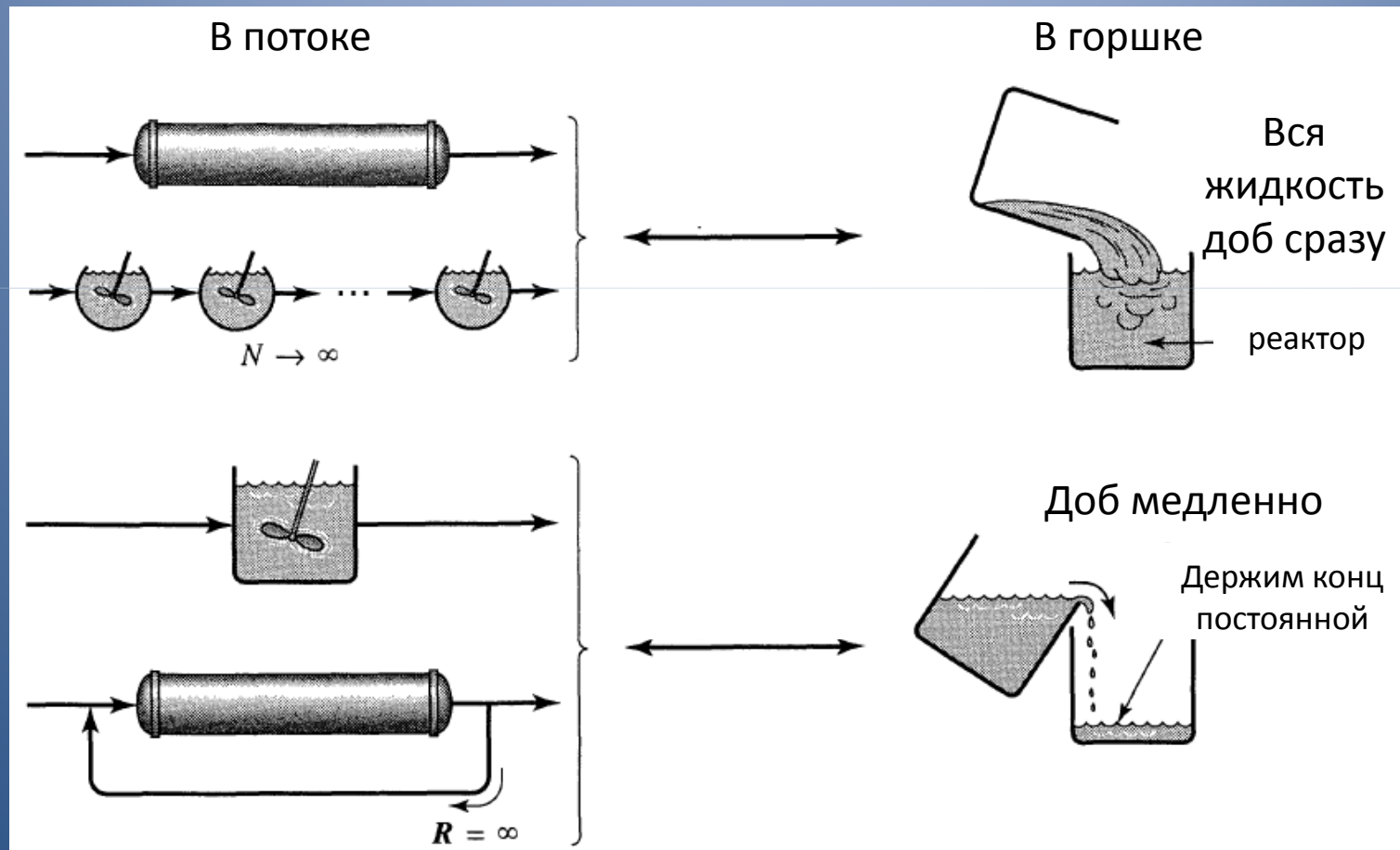


Здесь: если R – нужный продукт, то A и R вводятся в реактор идеального вытеснения, без всяких рециклизаций. А вот B можно вводить как угодно – его концентрация не повлияет на распределение продуктов.

Правило 5.

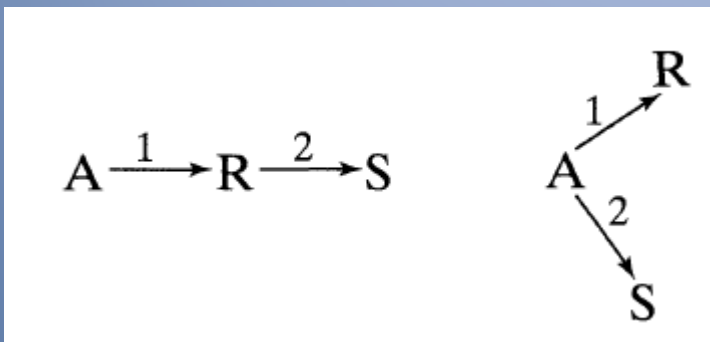
Идеального смешения или идеального вытеснения?

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).

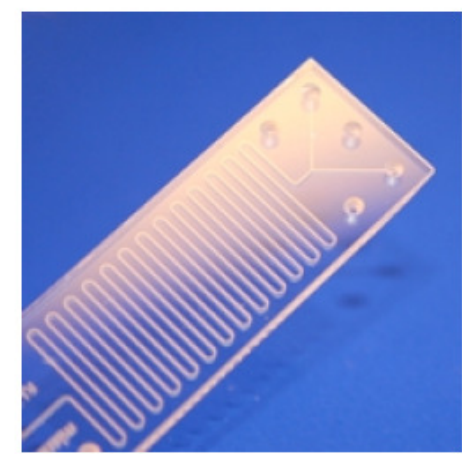
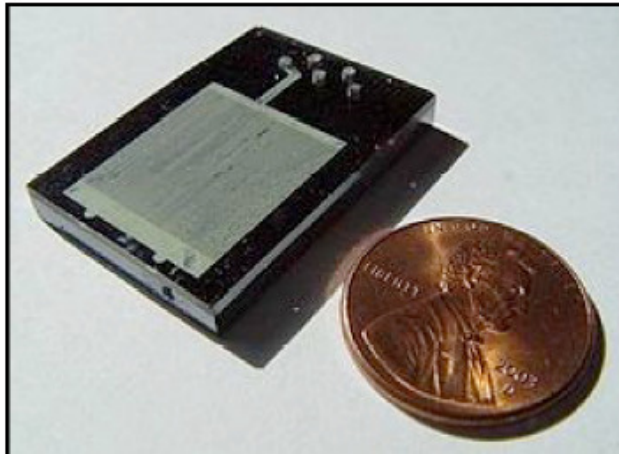
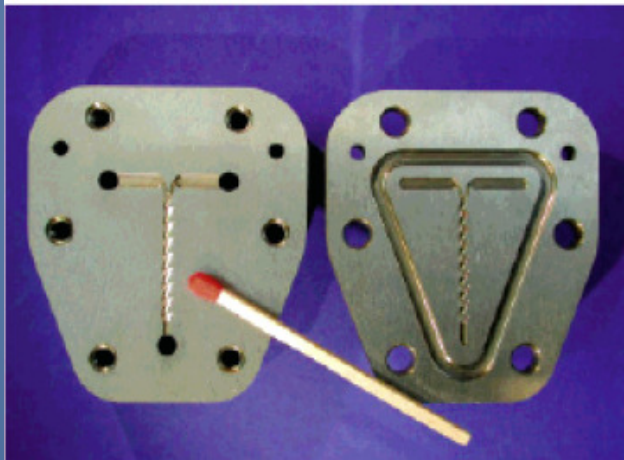
Любое распределение продуктов может быть достигнуто как в реакторе идеального смешения, так и в реакторе идеального вытеснения.

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		

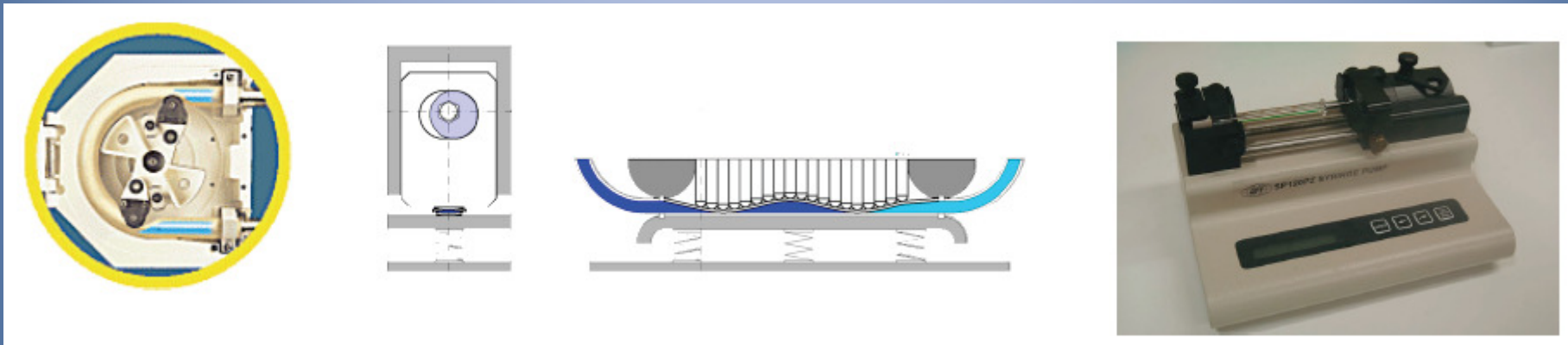
Микрореакторы



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

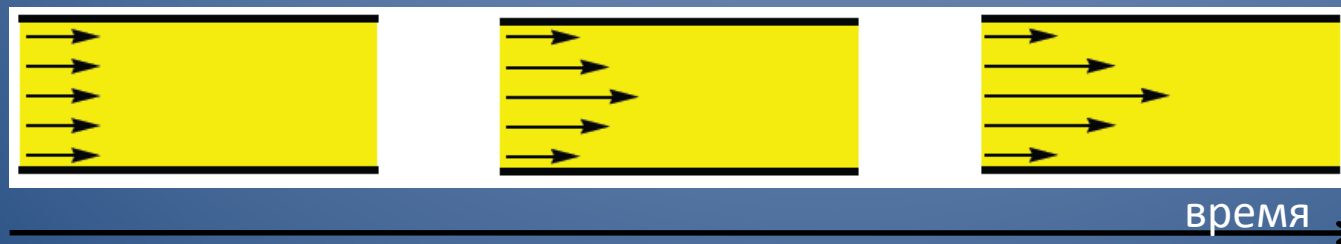
Винтовой шприцевой

Плюсы:

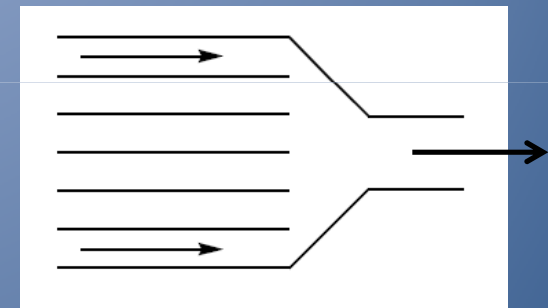
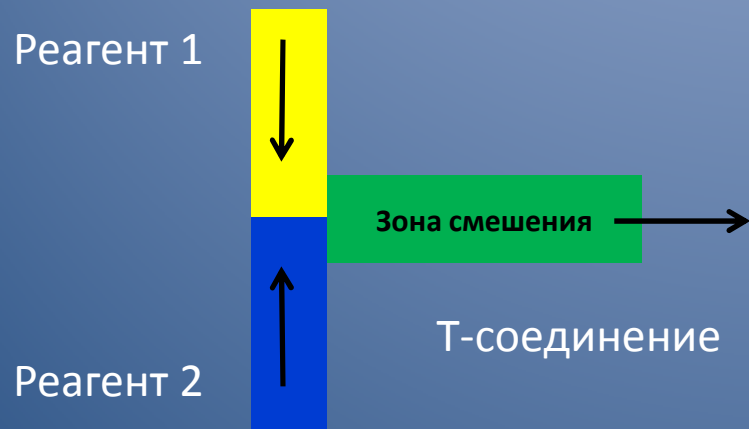
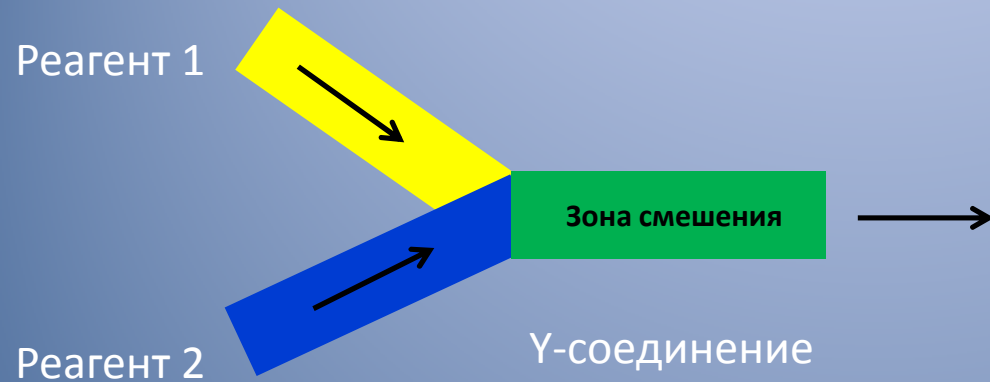
Экономичность
Не контактируют с раствором

Минусы:

Медленная прокачка в мелких каналах
Пульсация
Параболический профиль потока



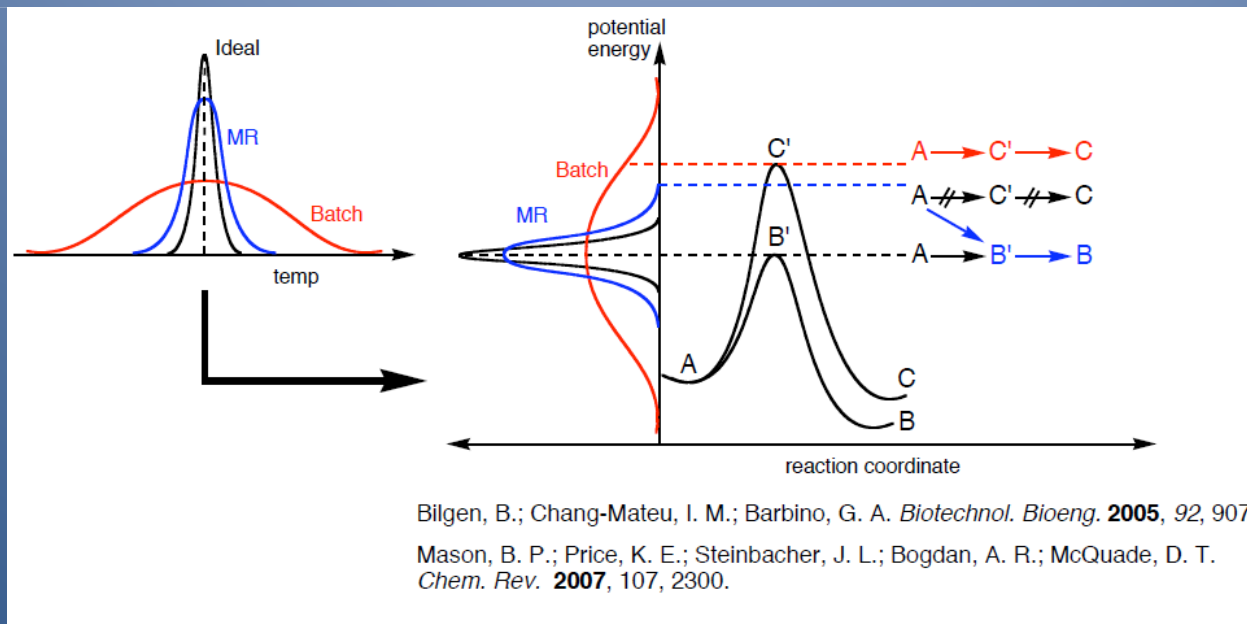
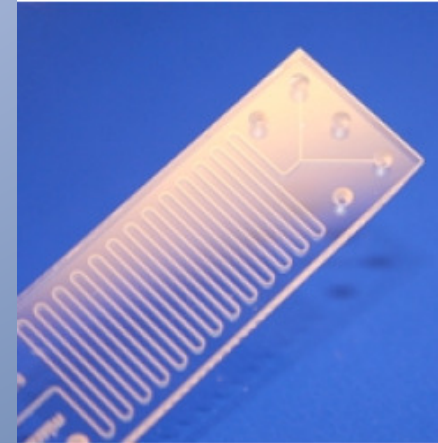
Смешение реагентов



Обычно занимает от секунд до микросекунд

Преимущества микрореакторов

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



Масштабирование

Обычный синтез



Лаборатория



Пилотная установка

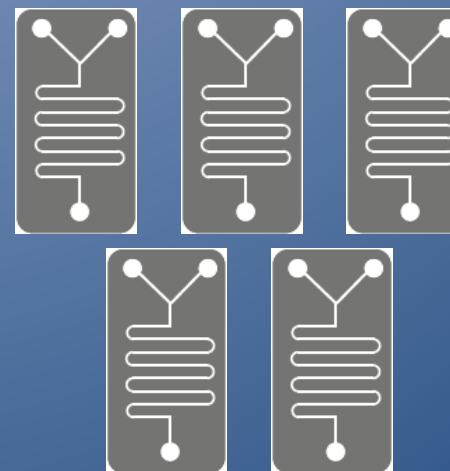


Завод

Синтез в микрореакторе

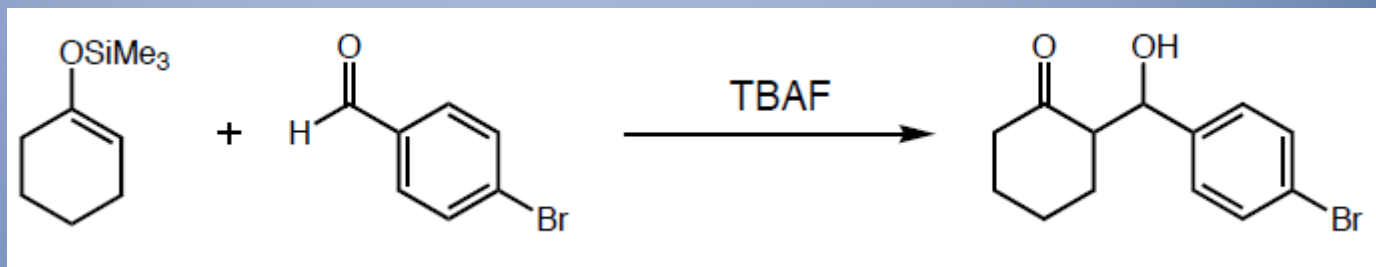


Увеличение размера
или количества



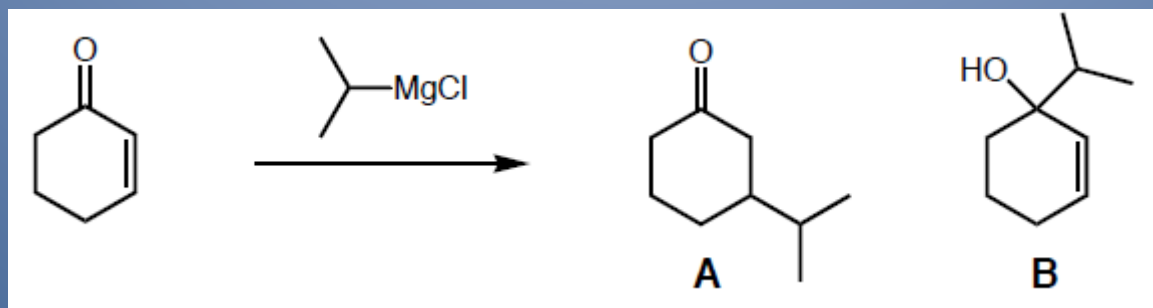
Примеры

Увеличение скорости реакции



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

Региоселективность



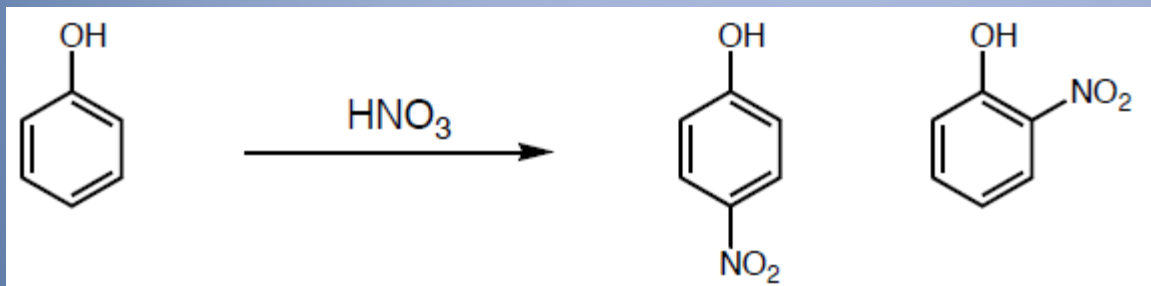
Микрореактор: 78%, 95:5 A:B
Обычный реактор: 49%, 65:35 A:B

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

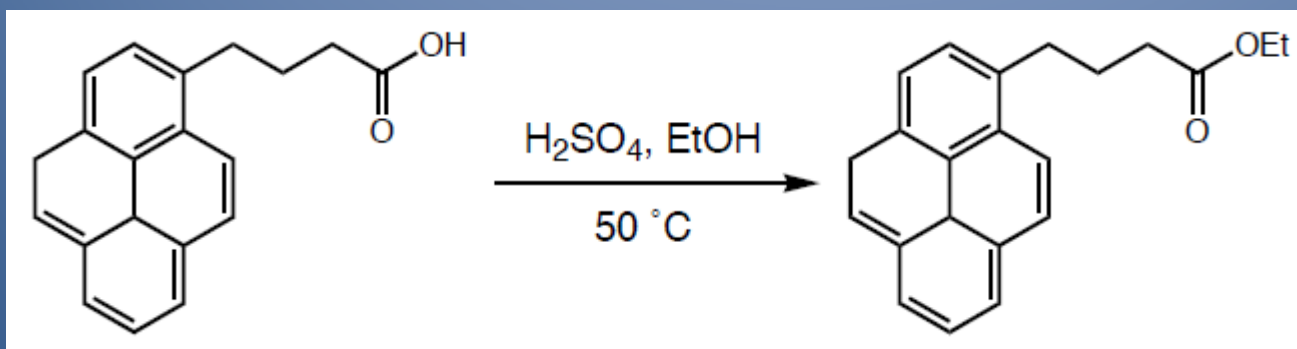
Безопасность



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

Выход мононитрата увеличен с 55% до 75%
Чистота продукта увеличена с 56% до 75%
Побочная полимеризация уменьшена в 5 раз

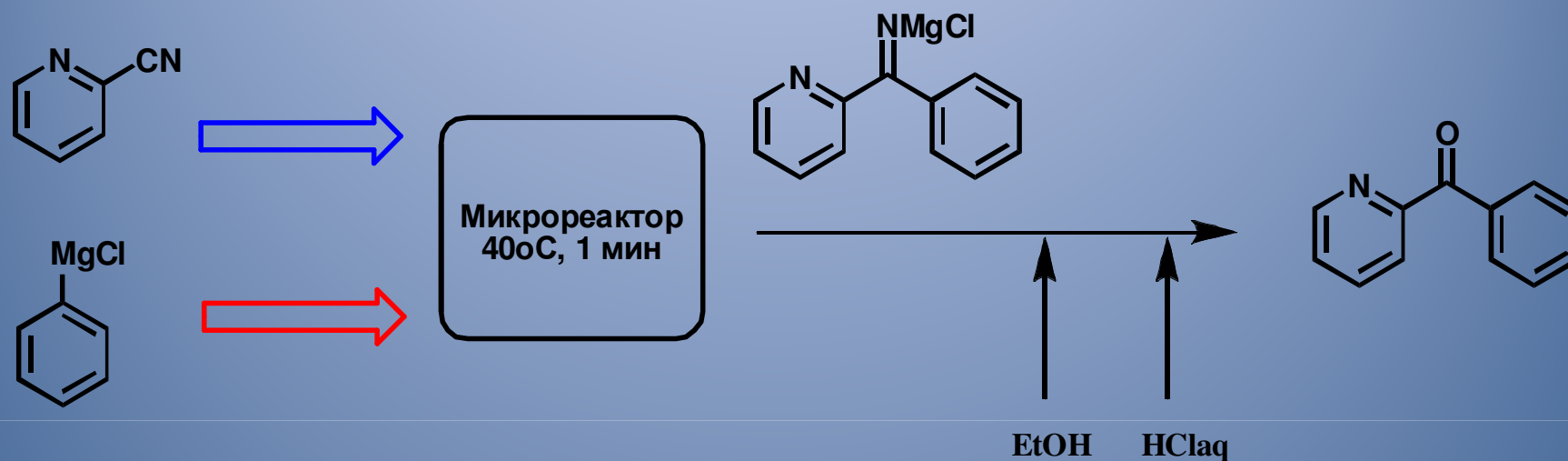
Увеличение выхода



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



- Реакция Гриньяра с двумя последовательными актами гидролиза.
- 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