

# *Химическая технология: что нового?*

Лекция 10.

Новые физические условия, новые реакционные среды.

Вадим К. Хлесткин, к.х.н.

Новосибирский государственный  
университет

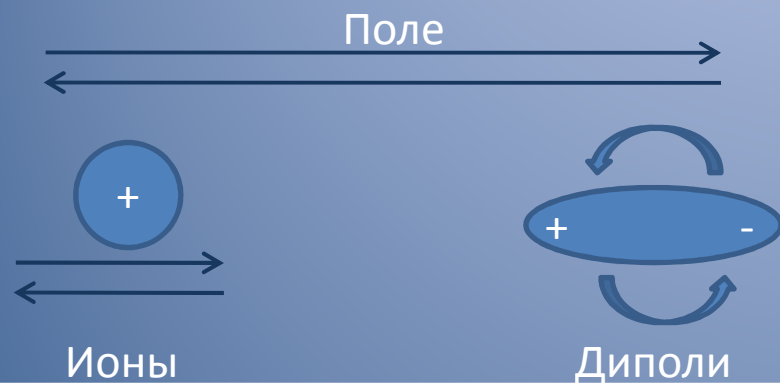
# Примеры альтернативных технологий

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 <sub>2</sub>
Жидкие полимеры	Микроволны	Пар – твердость (включая CO <sub>2</sub> )	Биосинтетические превращения
Водные системы	Электрохимия	Твердость – жидкость	Биополимеры
Сверхкритический CO <sub>2</sub>	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», по всему объему



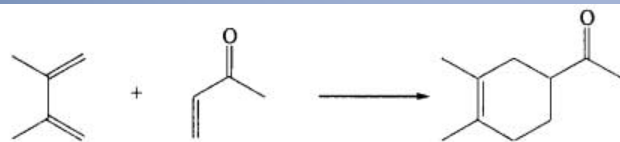
- Быстрый и равномерный нагрев
- Реакции в перегретых растворителях
- Ускорение реакций в разы
- Повышение выходов
- Подавление побочных процессов
- Может быть использовано в реакторах вытеснения
- Может быть использовано для приготовления больших количеств



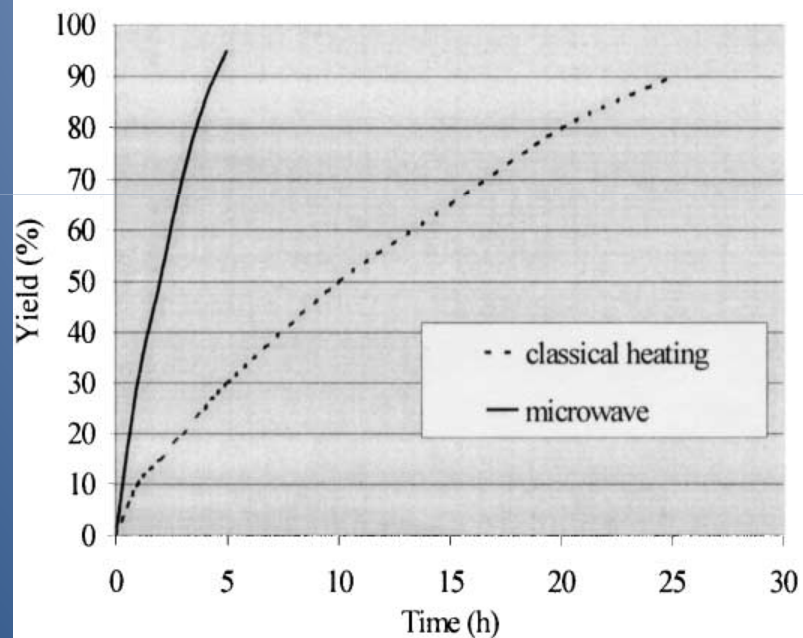
## Сравнение эффективности установок микроволнового и термического нагрева

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

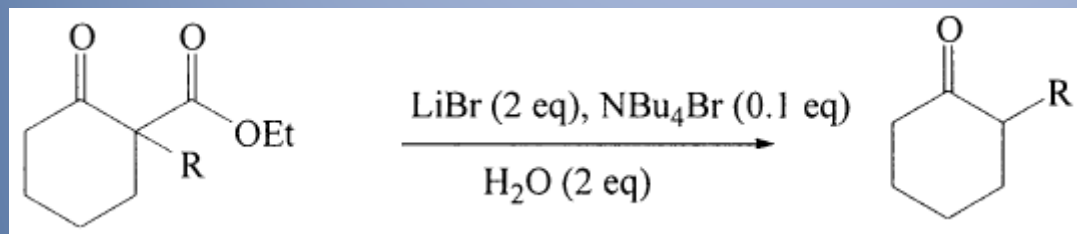


Xylene



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

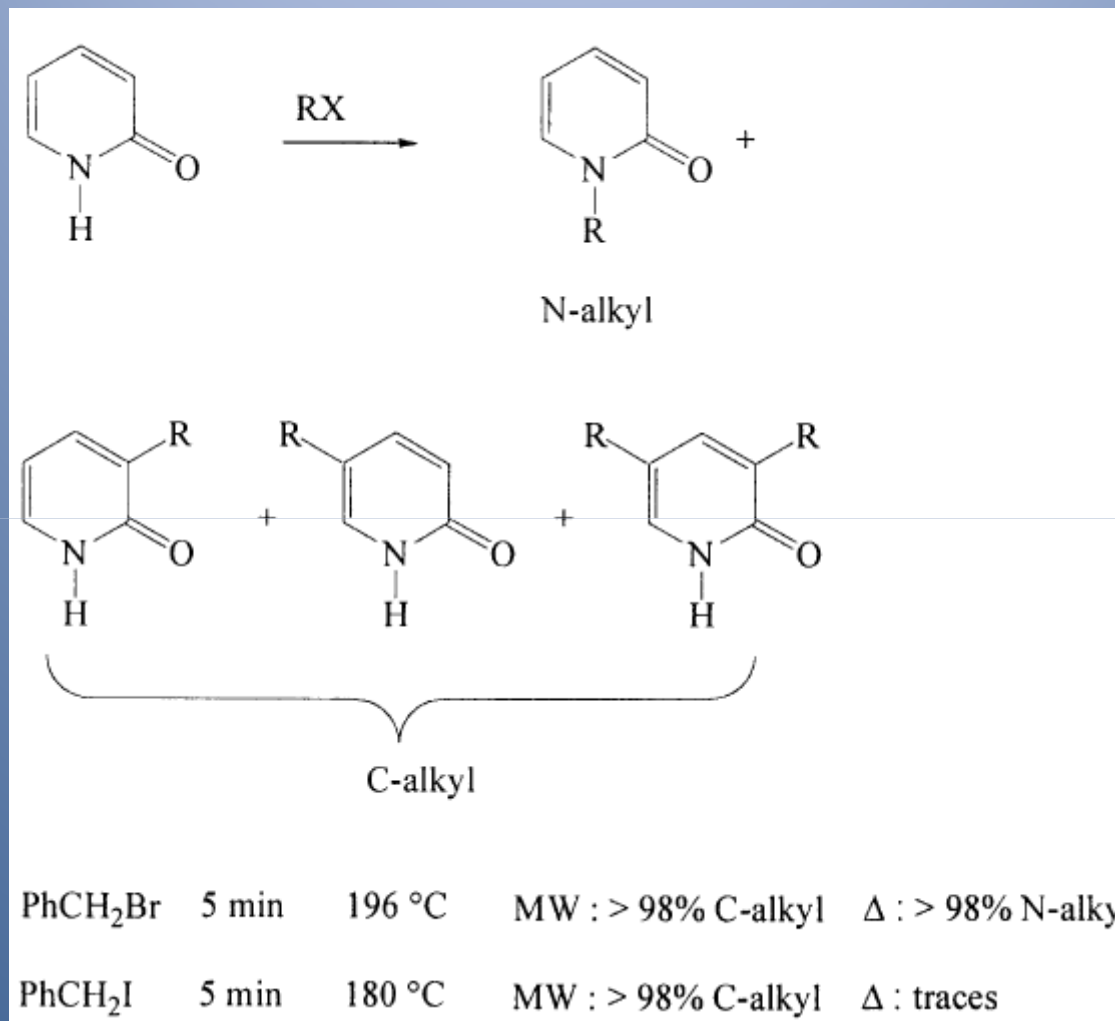
# Пример



**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

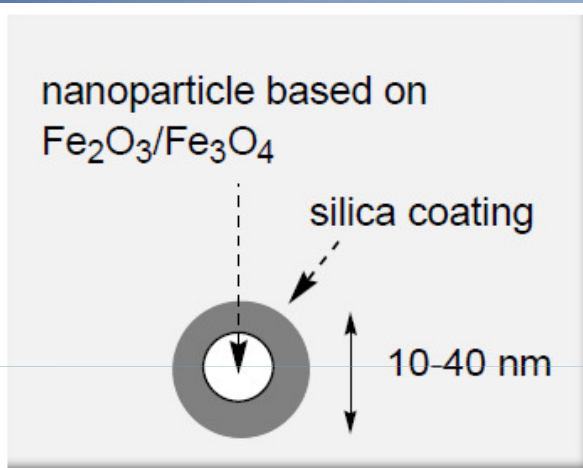


# Примеры альтернативных технологий

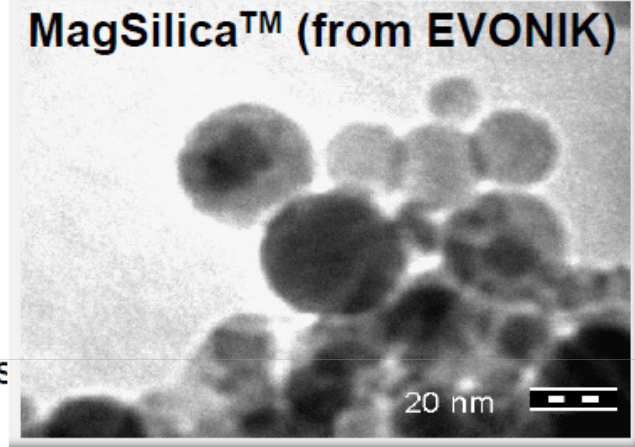
Новые среды	Новые физические реакционные условия	Реакции на границе раздела фаз	Новые подходы к работе с сырьем
Ионные жидкости	Микрореакторы	Твердость – твердость	Биомасса, отходы, атмосферный CO <sub>2</sub>
Жидкие полимеры	Микроволны	Пар – твердость (включая CO <sub>2</sub> )	Биосинтетические превращения
Водные системы	Электр – магн индукция	Твердость – жидкость	Биополимеры
Сверхкритический CO <sub>2</sub>	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

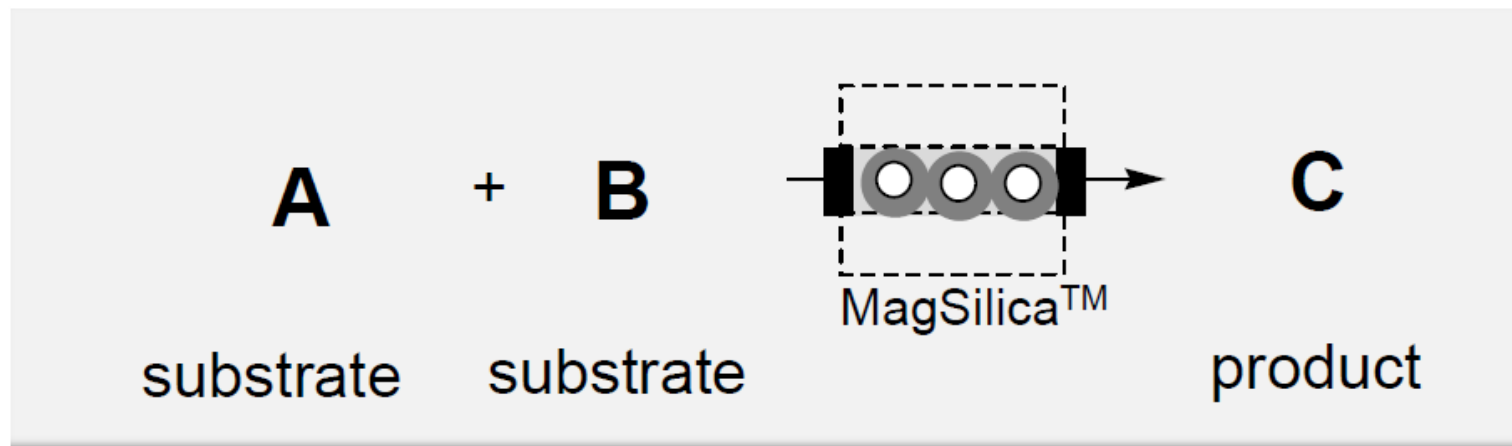


TEM micrographs of unfunctionalized magnetic nanoparticles before heating



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





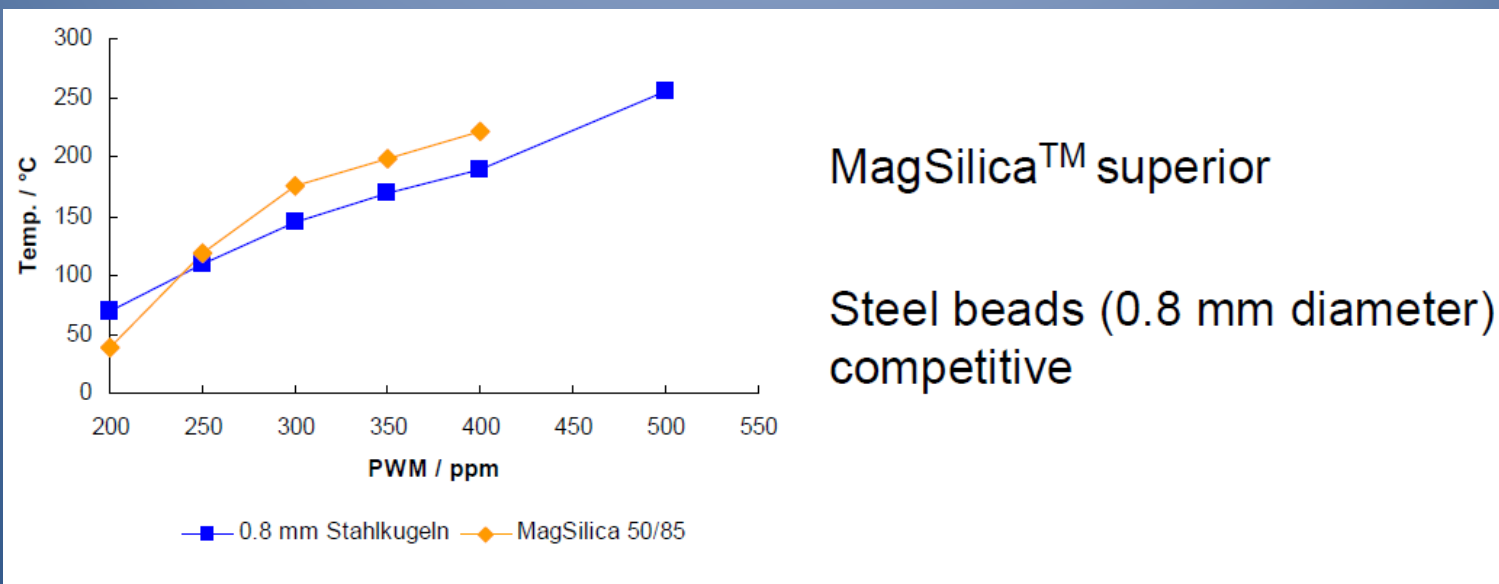
## MagSilica™ (from EVONIK)

- Магнетит ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )\магемит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) основание –  $\text{SiO}_2$  покрытие
- Стабильны в различном химическом окружении
- Большая суммарная площадь поверхности из за наноразмера

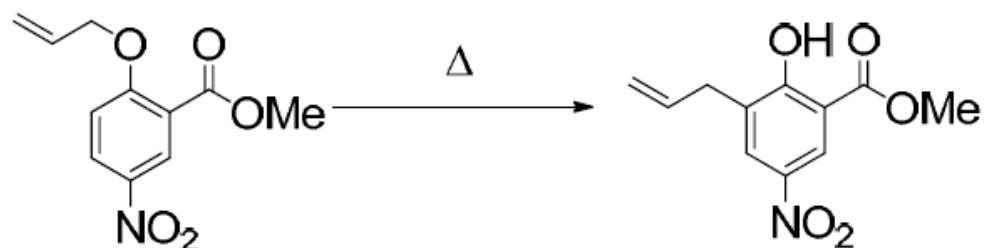
- Нагреваются за счет магнитной индукции в проводниках (железо, медь, сплавы и тд).
- Суперпарамагнитные наночастицы могут быть легко нагреты до  $>250^{\circ}\text{C}$  при 25 кГц за секунды.

⇒ Прямое теплообразование у реакционных центров.

⇒ Безопасно.



## Нагревание на масляной бане против микроволнового и индуктивного нагрева.



<i>entry<sup>a</sup></i>	<i>heating</i>	<i>time</i>	<i>temp.</i>	<i>solvent</i>	<i>yield<sup>b</sup></i>
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 %

<sup>a</sup> MW vial, sealed, MagSilica™, 25 kHz.; <sup>b</sup> isolated yield.

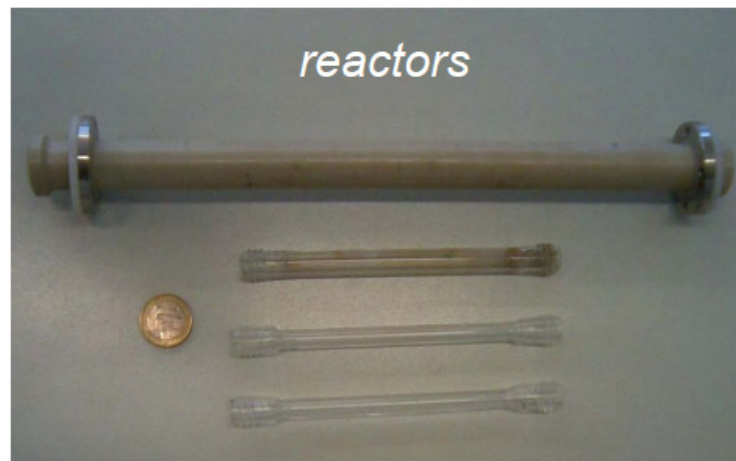
## Inductive Heating: equipment

### Glass reactors:

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

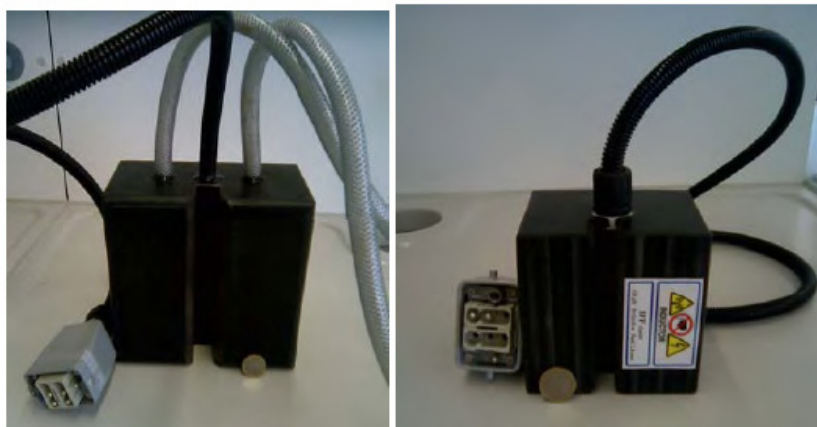
### PEEK reactors:

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



- possibility of back-pressure application

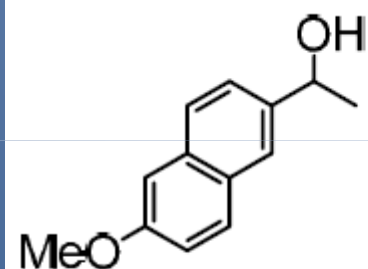
- all common solvents/reagents usable



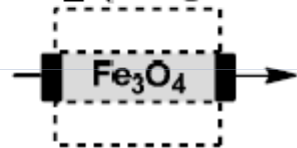
*inductors*

- tailor-made inductors for individual reactors
- differ in slit diameter

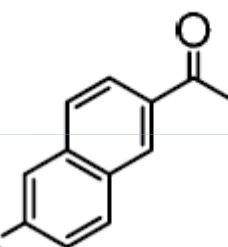
# Пример



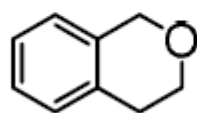
CrO<sub>2</sub> (MagTrieve™)



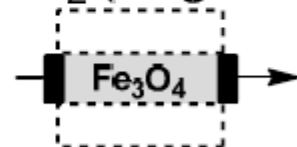
CH<sub>3</sub>CN, 135 °C, MeO  
0.1 mL/min



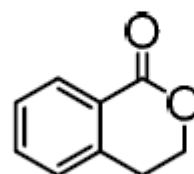
**92%** **57% (7h) batch**



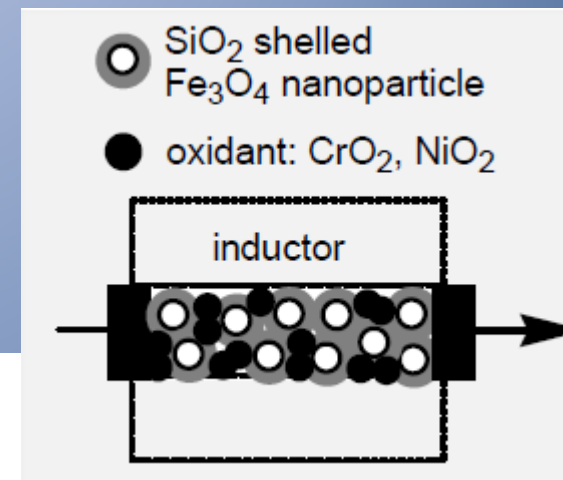
CrO<sub>2</sub> (MagTrieve™)



toluene, 120 °C,  
0.05 mL/min



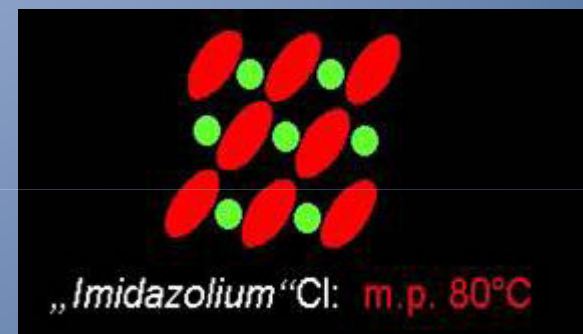
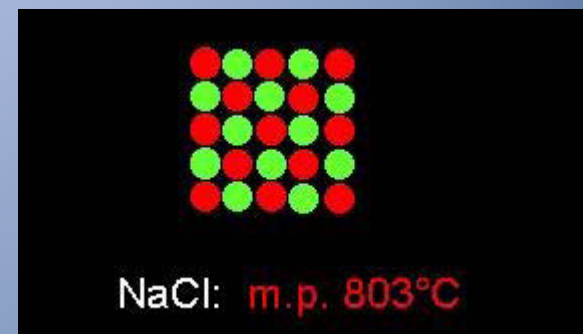
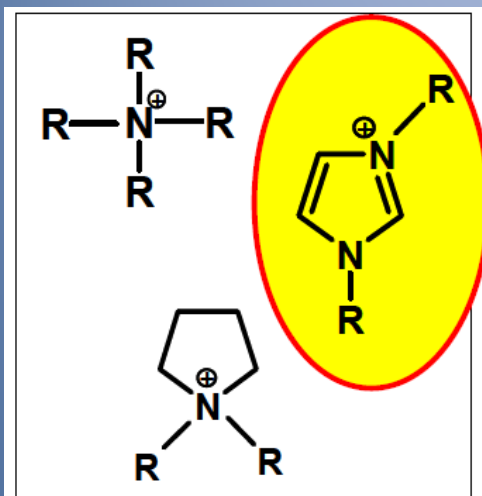
**68%** **51% (7h) batch**



# Примеры альтернативных технологий

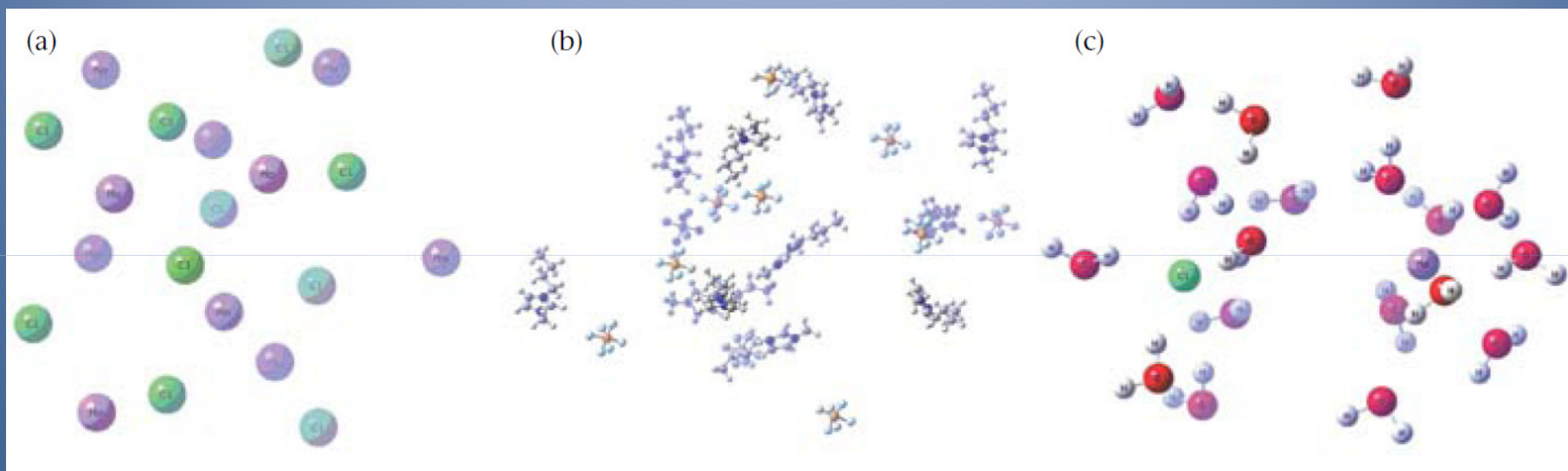
Новые среды	Новые физические реакционные условия	Реакции на границе раздела фаз	Новые подходы к работе с сырьем
Ионные жидкости	Микрореакторы	Твердость – твердость	Биомасса, отходы, атмосферный CO <sub>2</sub>
Жидкие полимеры	Микроволны	Пар – твердость (включая CO <sub>2</sub> )	Биосинтетические превращения
Водные системы	Электрохимия	Твердость – жидкость	Биополимеры
Сверхкритический CO <sub>2</sub>	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  $\text{bmim PF}_6$

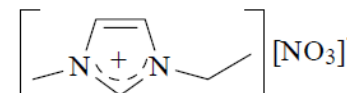
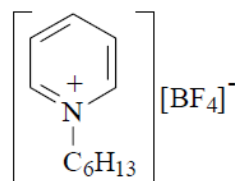
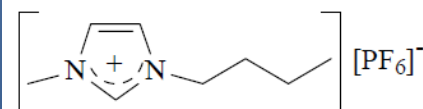
Раствор NaCl в воде

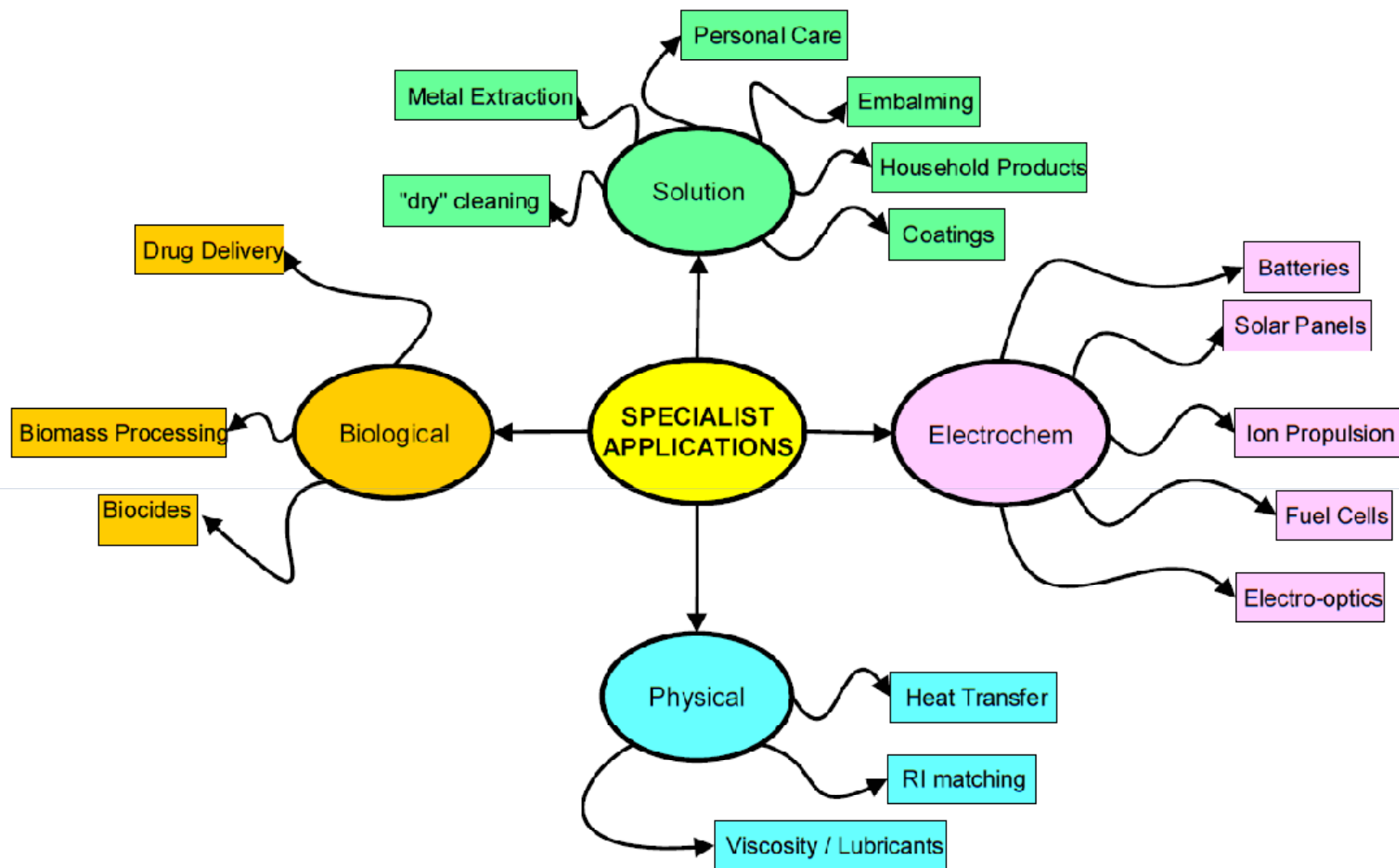


Соль	Очень большой катион или анион
Точка замерзания	Предпочтительно, <100оС
Жидкое состояние	Часто >200оС
Термическая стабильность	Обычно высока
Вязкость	Обычно <100 сР, пригодна для работы
Диэлектрическая константа	<30
Полярность	Умеренная
Проводимость	Хорошая (<10 S*cm <sup>2</sup> *mol <sup>-1</sup> )
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.**

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

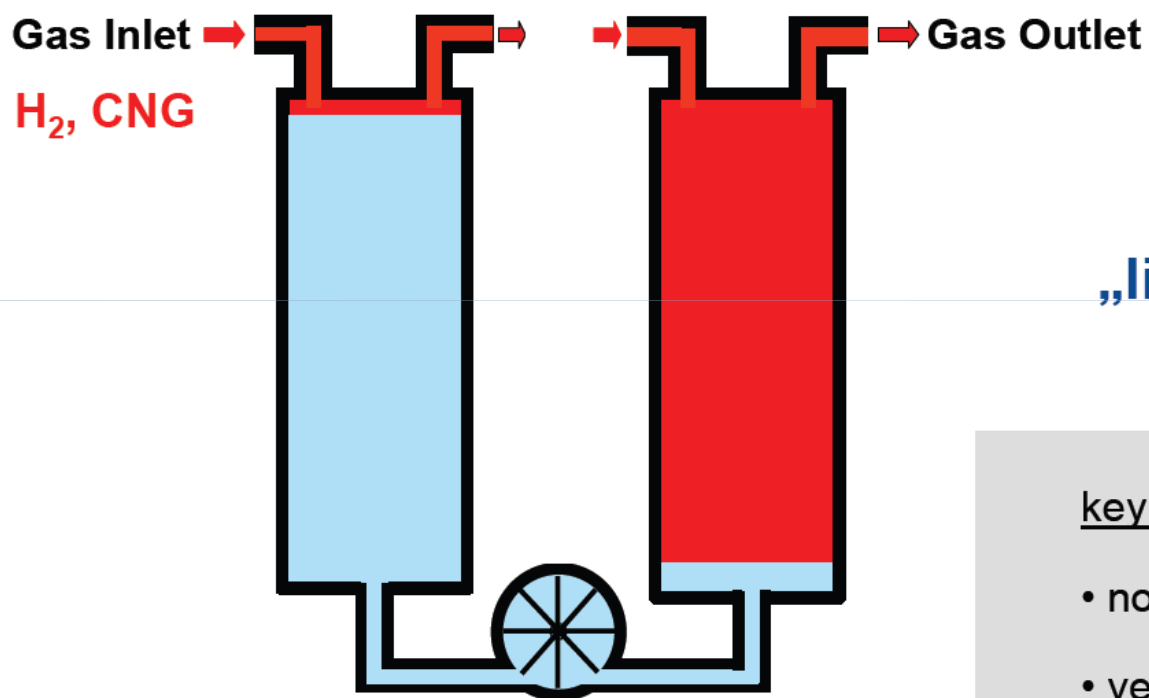
Реакция Дильса-Альдера

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

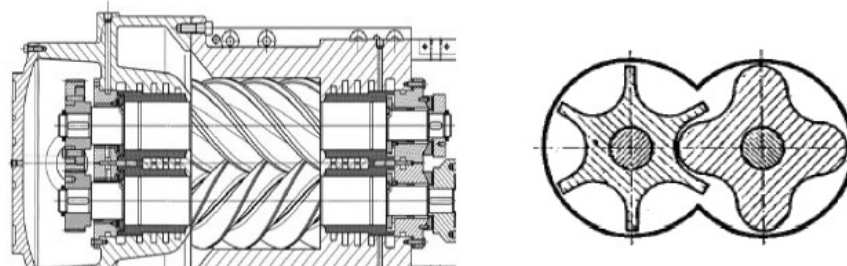
WO 2006/034.748 (LINDE)

## Example 2: Oxygen Compression (LINDE)

**O<sub>2</sub> compression today → labyrinth piston compressor**

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

### rotary screw compressor



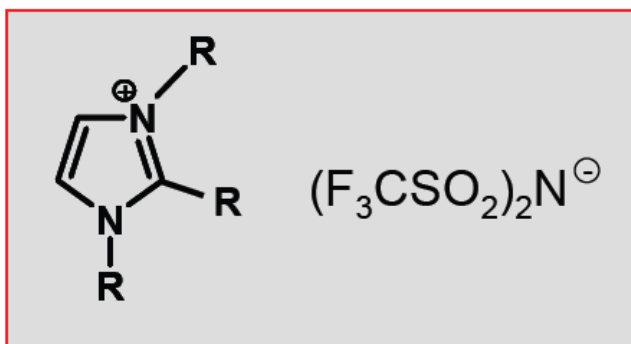
- lubricating fluid absolutely necessary !
- challenge: stability against O<sub>2</sub> under increased pressure & temperature

## Example 2: Oxygen Compression (LINDE)

### **Ionic Liquid as Lubricant in O<sub>2</sub> screw compressors:**

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

### **Imidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imides**



WO 2008/027.008 (LINDE)

#### key properties IL:

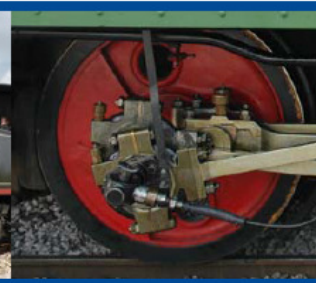
- very low O<sub>2</sub> solubility
- chemical stability against O<sub>2</sub> !!!
- tribological behaviour (lubrication)



## Example 3: Specialty Lubricants

### Lubrication ...

... important wherever  
motion counts



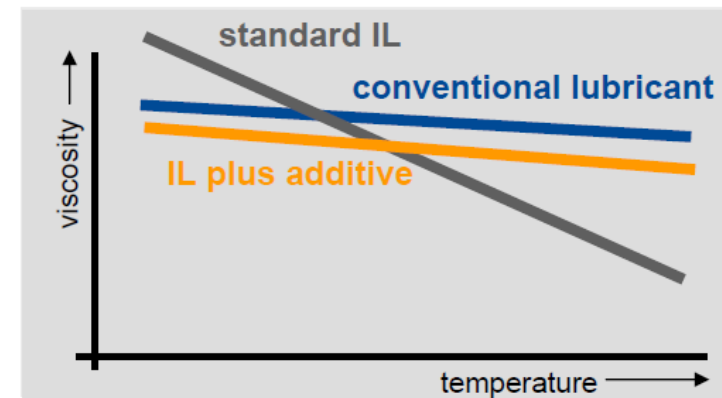
### What can IL's offer ?

- 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

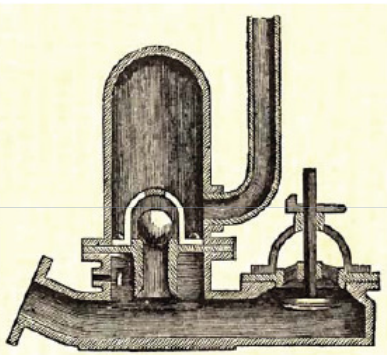


## Example 4: Specialty Hydraulic Liquids

oldest hydraulic liquid:

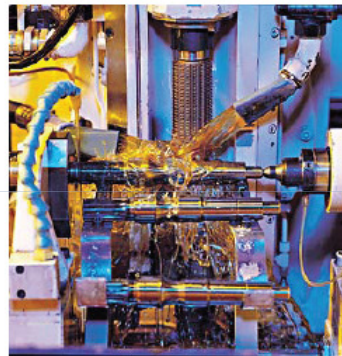
**water**

Hydraulic Ram  
Easton & Amos 1851



today mainly used:

**oil-based formulations**



new opportunity:

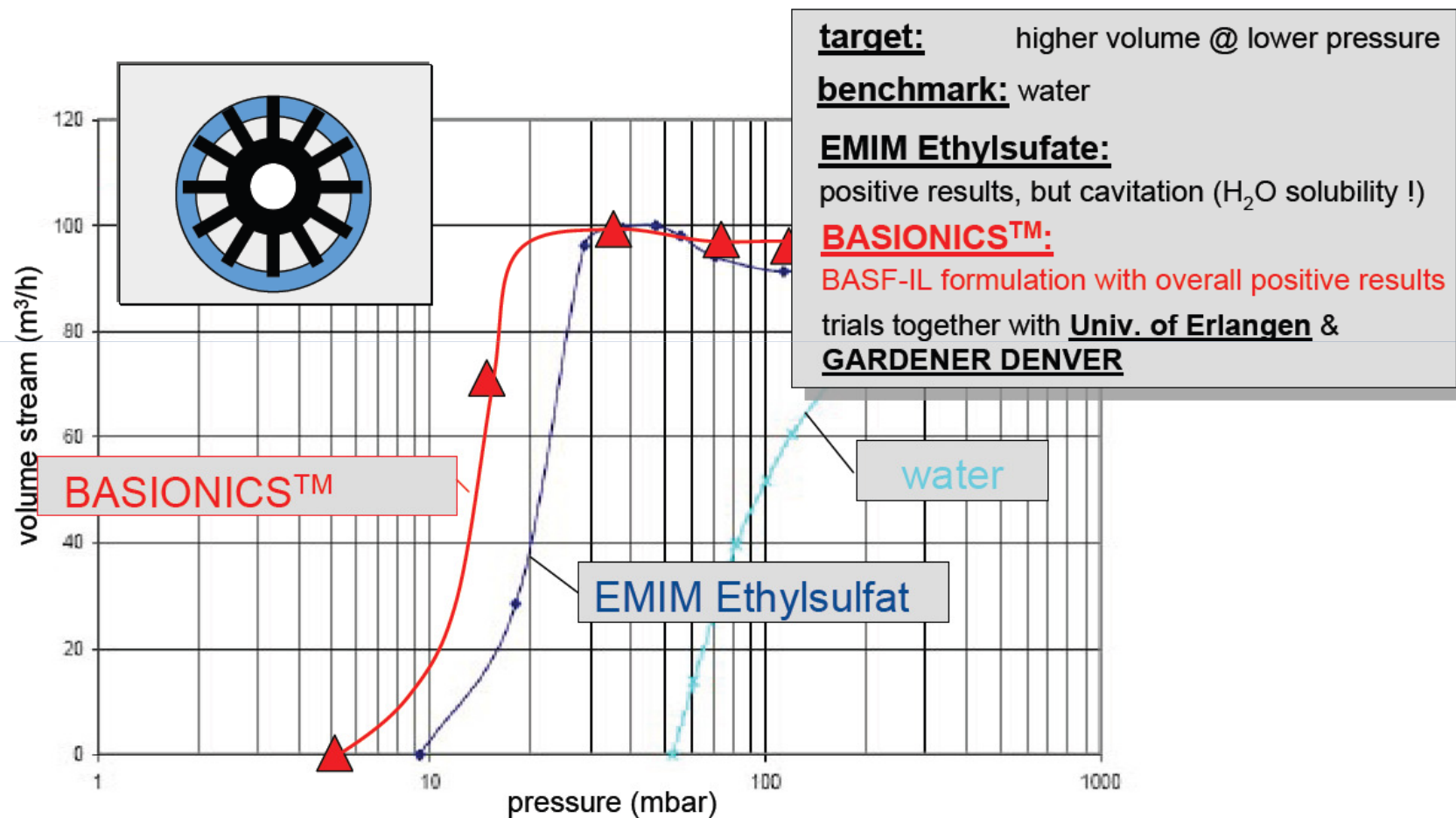
**Ionic Liquids**



still existing challenges - with Ionic Liquids offering solutions:

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

## Example 5: Liquid Ring Vacuum Pumps



WO 2006/029.884 (BASF)



VIDEO0017.mp4

23.07.2013

# 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 <sub>2</sub>
Жидкие полимеры	Микроволны	Пар – твердость (включая CO <sub>2</sub> )	Биосинтетические превращения
Водные системы	Электрохимия	Твердость – жидкость	Биополимеры
Сверхкритический CO <sub>2</sub>	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		

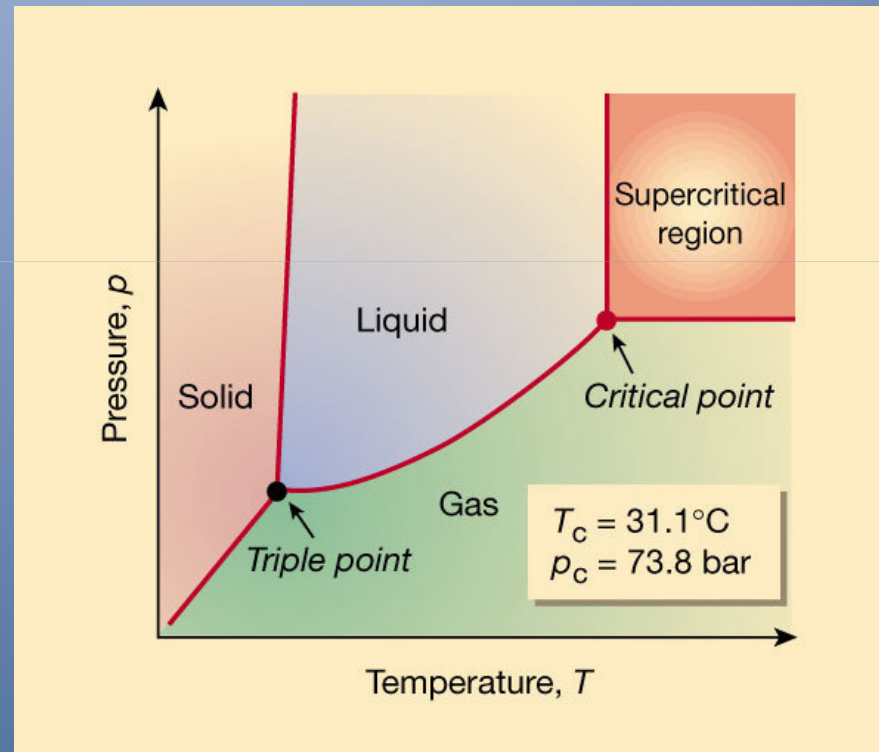
# Реакции в сверхкритическом CO<sub>2</sub>

Сверхкритический флюид – вещество, существующее выше критической точки – максимальных температуры и давления, при которых одновременно могут существовать и жидкость, и газ.

Для CO<sub>2</sub>:

CO<sub>2</sub> чаще всего используется в качестве сверхкритического флюида

Флюид сочетает текучесть жидкости, и низкую вязкость газа.



# Плюсы

- Низкая токсичность
- Экономичность
- Не горюч
- Не взрывоопасен
- Отлично смешивается с газами, не растворимыми в обычных растворителях
- Вблизи критической точки – легкое переключение из жидкости в газ, и обратно
- Высокий массоперенос из-за низкой вязкости
- Хороший теплоперенос
- Возможность использовать в постоянном потоке

# Применение

- Экстракция растительного сырья для получения пищевых продуктов или лекарств (например, экстракция кофеина из кофейных зерен).
- Пропитка древесины
- Очистка металлов от смазки
- Обработка полимеров
- Сухая химчистка
- Синтез





