

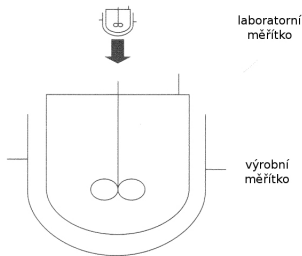
# Zelená chemie

Zelená chemie a chemické technologie

Jaromír Literák



- Vývoj nového procesu začíná v chemické laboratoři.
- Provedení reakcí se často liší v laboratorním a v průmyslovém měřítku.
- Přechod do větších měřítek není lineární proces a má svá určitá specifika.
- Laboratorní experimenty jsou především zdrojem informací nezávislých na velikosti:
  - Kinetika chemické reakce
  - Termodynamické charakteristiky reakce
  - Fyzikální vlastnosti látek
  - Data o fázových rovnováhách



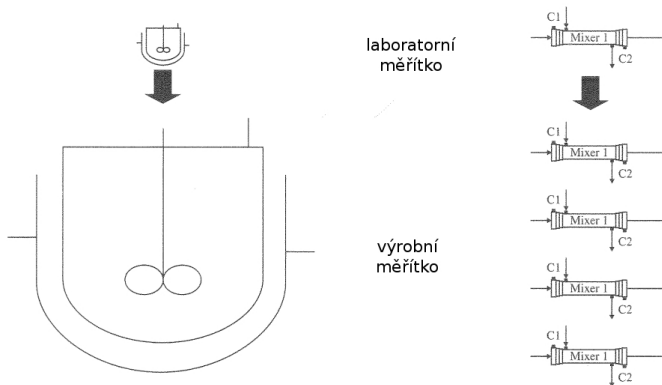
Přechod do větších měřítek („scaling-up“) má některá specifika:

- Zpomalení **přenosu látky**. Míchání makroskopické a míchání na molekulární úrovni, které je klíčové např. u:
  - Krystalizace (rychlost růstu krystalů)
  - Reakcí citlivých na změnu stechiometrických poměrů a teplotu
  - Heterogenní reakce, oddělení fází
- Míchání se může stát faktorem limitujícím rychlost reakce v případě rychlých reakcí!
- **Heterogenní katalýza** – celková rychlost přeměny látky v reaktoru (a selektivita) může být limitována:
  - rychlostí **samotné chemické reakce**. Zlepšení přinese pouze nový typ katalyzátoru.
  - rychlostí **difúze látek** k povrchu katalyzátoru. Zlepšení přinese katalyzátor s lepšími fyzikálními vlastnostmi (tvar, aktivní povrch, velikost pórů) a zrychlení průtoku směsi kolem katalyzátoru.

- Zpomalení **přenosu tepla** (zmenší se plocha pro přenos tepla – 1l baňka  $5 \times 10^{-2} \text{ m}^2$ ,  $10\text{m}^3$  reaktor  $20 \text{ m}^2$  –  $25 \times$  menší povrch na jednotku objemu).
- Možnost lokálního přehřátí, vznik lokálních horkých míst.
- **Vícefázové systémy**, které jsou časté:
  - Krystalizace
  - Reakce s plyny
  - Fázové rovnováhy s vodou
- Přítomnost **nečistot**, často jsou v laboratoři používány chemikálie čistější než ve výrobě, nebo chemikálie pocházející z jedné šarže, jejichž složení se na rozdíl od výroby nemění.
- Zacházení s (problematickými) látkami je snazší v malém měřítku

# Specifika zvětšování měřítka

Řešení spočívá v **intenzifikaci** chemické výroby, případně ve **znásobení** počtu malých reaktorů místo zvětšování jejich velikosti.



Období	Popis
1960–1970	Návrhy nových procesů se zabývají pouze chemickou reakcí a dělením směsi
1970–1980	Zahrnutí navíc přenosu tepla a energie
1980–1990	Přístup end-of-pipe, začínají snahy o prevenci znečištění a vzniku odpadů
21. století	Dále rozvinutí otázek přenosu tepla, úspornosti, prevence znečištění, uvažování o celém životním cyklu výrobku

**Rychlost a pořadí přidávání látek do reakční směsi** má velký dopad na rychlost reakce a výsledek (výtěžek a selektivitu) a její říditelnost.

- Cílem je dosáhnout optimálního kinetického řízení reakce
- Důležité ve vícefázových systémech
- Musí být spojeno se známou rychlostí míchání reakční směsi

**Míchání reakční směsi** může omezovat celkovou rychlost reakce

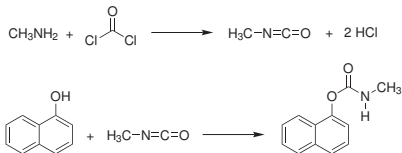
- Heterogenní komponenty by měly být rovnoměrně rozptýleny ve směsi
- Nemělo by vést ke vzniku emulzí
- Intenzita míchání by měla zaručit optimální růst krystalů při krystalizaci

# Návrh inherentně bezpečných procesů

Cesty k **inherentně bezpečným** procesům:

- „Škodlivá látka, kterou nemám, nemůže uniknout“
- **Minimalizace:** minimalizovat množství nebezpečných látek, jejichž použití se nelze vyhnout ( $\text{COCl}_2$ ,  $\text{HCN}$ ). Výroba *in situ* těsně před použitím.

Bhopal, 1984:



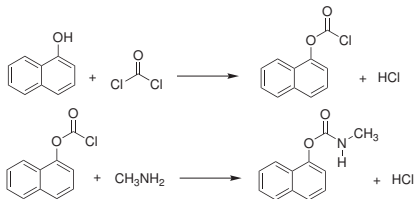
V zásobníku o obsahu 42 tun methylisokyanátu došlo k reakci:





# Návrh inherentně bezpečných procesů

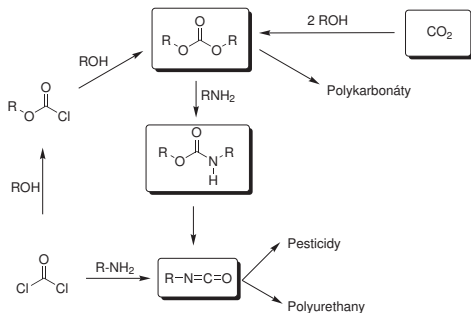
Dnes:



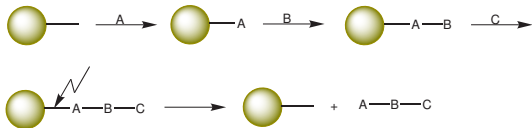
- **Bezpečné vedení procesu:** stlačené plyny (Cl<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>) při porušení nádoby rychle unikají do okolí, skladováním chlazeného kapalného plynu za atmosferického tlaku omezíme rychlost úniku.
- Provádění reakce v několika menších paralelních reaktorech omezí velikost úniku při havárii ve srovnání s jedním velkým reaktorem.

# Návrh inherentně bezpečných procesů

- **Zjednodušení:** omezením počtu spojů, přírub, potrubí, ventilů, vývodů, které mohou potenciálně selhat, omezím riziko havárie. Omezení přebytečných látek (rozpouštědel usnadňujících chlazení), se kterými je potřeba manipulovat.
- **Náhrada škodlivých látek** méně škodlivými (např.  $\text{COCl}_2$  lze nahradit  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}(\text{OR})_2$ ).



- **Mikrovlnné reaktory** – rychlé zahřívání, bez rozpouštědel
  - V současnosti i reaktory o objemu 42 l
- **Elektrochemie** – vhodná pro oxidace a redukce
  - Jednoduché provedení
  - Rychlé reakce
  - Jednoduchá zařízení
- **Fotochemie** – radikálová chemie bez dalších činidel
- **Syntézy na pevné fázi** jednoduché provedení, separace a izolace, **kombinatoriální postupy**



- Technologie a strategie směřující k **omezení fyzické velikosti** výrobní jednotky (zmenšení 100–1000 ×).
- Jen asi 20 % ceny výrobní jednotky tvoří cena samotného chemického reaktoru, destilačních kolon atd. Zbytek tvoří cena dalšího doprovodného zařízení (potrubí, instrumentace), lidská práce.
- Původně motivována ekonomickými důvody, téměř vždy také vede k omezení negativních dopadů na životní prostředí.
- Intenzifikace je doprovázena zlepšením:
  - transportu látek v reakční nádobě
  - zlepšením přenosu tepla
  - umožňuje dobře odhadnout optimální reakční dobu
  - umožňuje snížit spotřebu rozpouštědel
  - umožňuje dobře odhadnout optimální reakční dobu
  - usnadňuje čištění

## Směry intenzifikace:

- Multifunkční a hybridní reaktory
- Hybridní separace
- Alternativní způsoby aktivace reakcí (MW, US, plazma)
- Omezení mechanického pohybu zařízení
- Využití multifunkčních metod (reaktivní extrakce, reaktivní destilace)
- Využití odstředivé síly místo gravitace

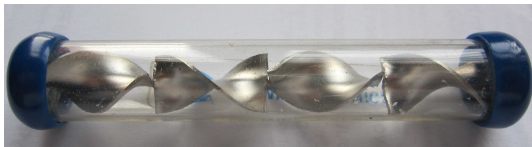
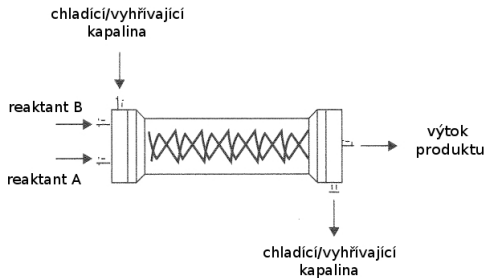
**Míchadla** brání vzniku koncentračních a teplotních gradientů, tím omezují možnost nežádoucího vývoje reakční směsi a vedlejších reakcí.

Výhodná jsou míchadla bez potřeby mechanické energie.

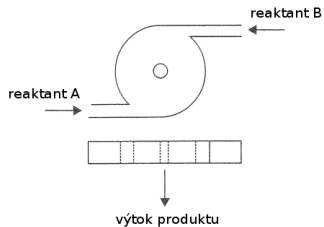
Míchání lze podpořit aplikací ultrazvuku.

# Nové typy míchadel

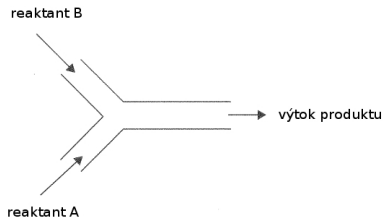
**Statické míchadlo** – vnitřní prvky mohou být převodníkem tepla, jejich povrch může být modifikován katalyzátorem.



## Vírové míchadlo



## Y míchadlo

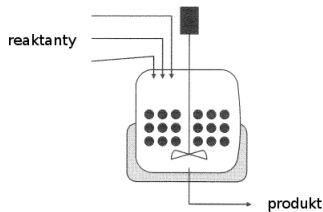


# Základní typy chemických reaktorů

**Vsádkové** – přetržité fungování, produkce menších objemů.

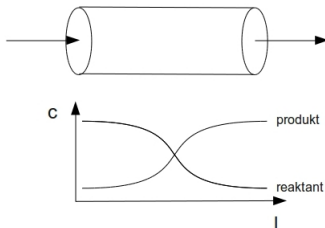


**Průtočný míchaný reaktor** – díky průtoku dochází k ustálení stacionárního složení reakční směsi.



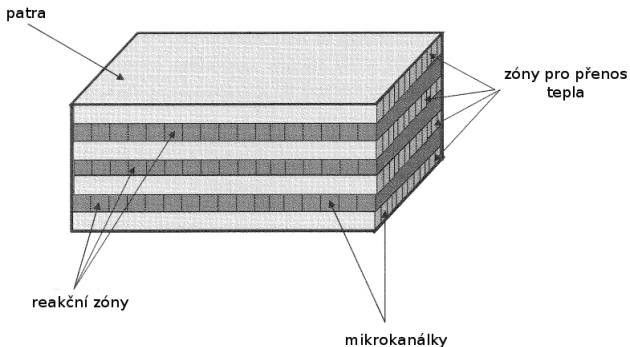


- **Trubkový reaktor s pístovým tokem** – velkoobjemové výroby, často v plynné fázi.  
Dochází k ustálení stacionárního složení reakční směsi, koncentrace látek v místě se nemění, mění se ale se vzdáleností.



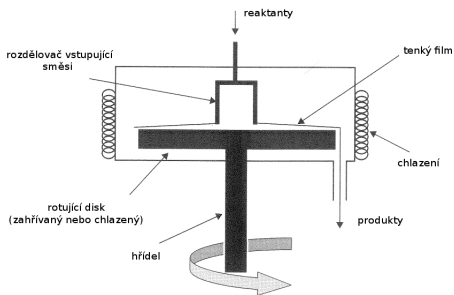
# Mikroreaktory

- Reakce probíhá v mikrokanálcích o průměru řádově  $\mu\text{m}$ .
- V jednotlivých patrech mohou probíhat exothermní a endothermní reakce.
- Vhodné pro rychle probíhající reakce.



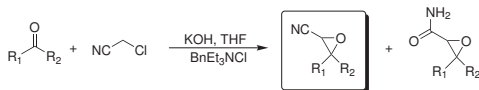
# Reaktor s rotujícím diskem

- Rychlost otáčení  $600\text{--}1.200\text{ min}^{-1}$ .
- Film na povrchu rotujícího disku tloušťce  $50\text{--}200\text{ nm}$ .
- Snadné míchání látek, přenos tepla, povrch může být modifikován katalyzátorem.
- Nevýhoda: menší kapacita, přítomnost mechanického pohybu.



# Reaktor s rotujícím diskem

Darzensova reakce:

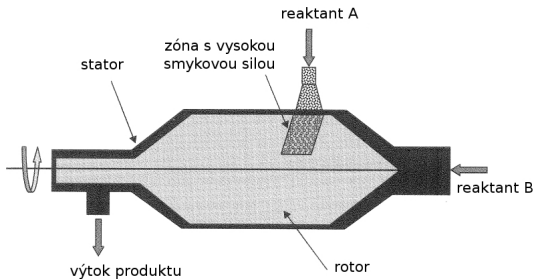


Parametr reakce	Vsádkový reaktor	Reaktor s rotujícím diskem
Čas	0,5–2 h	1 s
Teplota	0 °C	20 °C
Obsah nečistot	1,5 %	0,1 %

**Kompaktnost:** reaktor má stejnou kapacitu jako reaktor 100 × větší.

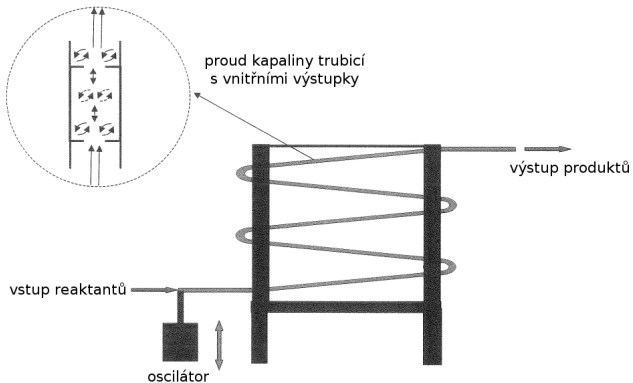
# Reaktor s rotující tyčí

- Pohyb spojený s pohybem plochy rotoru.
- Vhodné pro viskózní směsi.
- Rychlé míchání na molekulární úrovni.



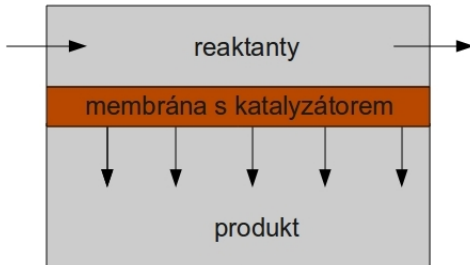
# Oscilující průtokový reaktor

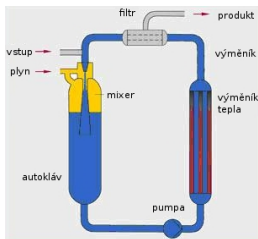
- Oscilace o frekvenci 0,5–15 Hz, amplituda 1–100 mm.



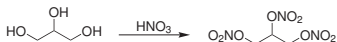
# Reaktor s katalytickou membránou

Příklad **hybridního reaktoru** – rocháží ke katalyzované reakci a současně k separaci.





## Výroba nitroglycerinu

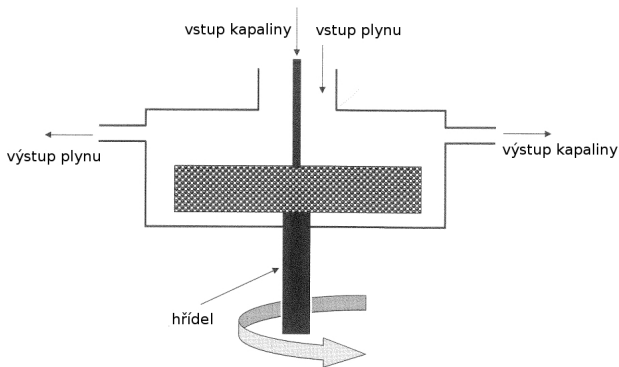


- Exotermní reakce, potřeba intenzivního chlazení.
- Velká reakční nádoba je potřeba jen kvůli pomalému průběhu reakce, který je výsledkem nedostatečné kontroly reakce.
- Nový reaktor umožňuje snížit množství produktu, který je v reaktoru až na 1 kg a snížit reakční dobu z 2 hodin na 2 minuty.



# Separátor s rotujícím plněným ložem

- Síla spojená s rotací 1.000 g.
- Intenzivní styk kapalné a plynné fáze.



# Odstředivé extraktory kapalina-kapalina

- Vysoká kapacita.
- Rychlá extrakce – vhodná pro nestabilní látky.
- Vhodná pro systémy se sklonem k tvorbě emulzí.

