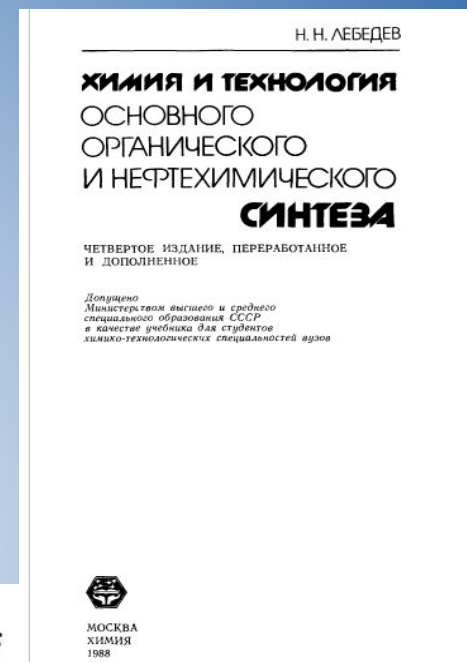
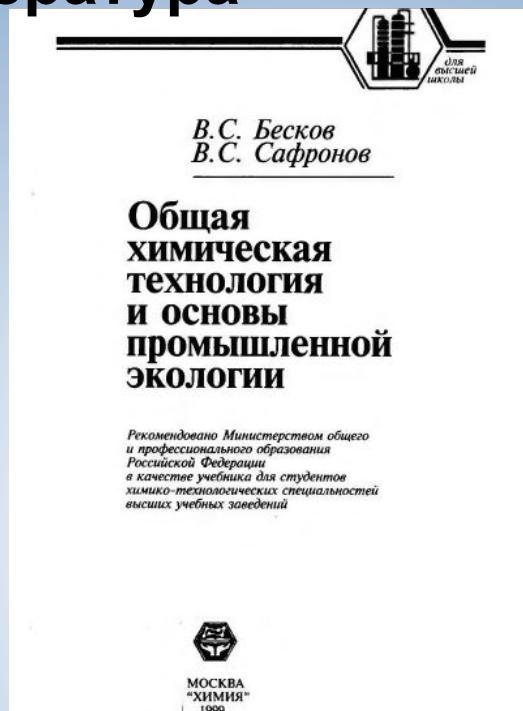
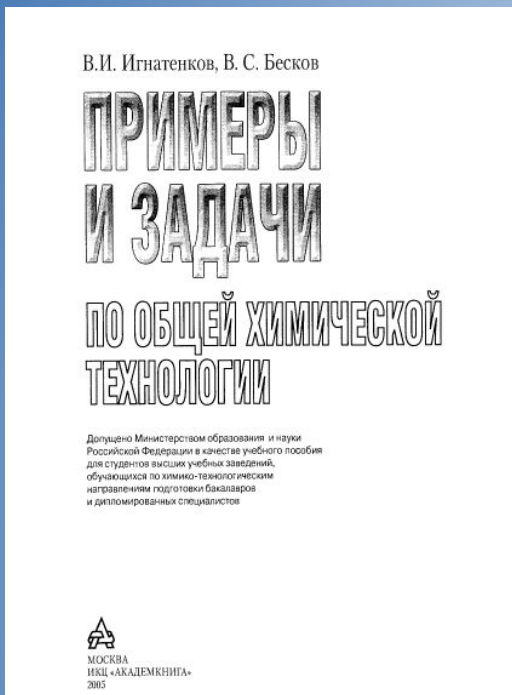


# ***Общая химическая технология***

Электронно-лекционный курс  
Вадим К. Хлесткин, к.х.н.

# Рекомендуемая литература



## Concepts of Chemical Engineering 4 Chemists

Edited by Stefaan J R Simons



RSCPublishing

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

# План курса ОХТ

- **Введение.**

- Что такое «химическая технология». Различия основного и тонкого синтеза. Компоненты химического производства. Сырье. Критерии оценки химической технологии.

- **Элементы теории.**

- Реакторы.
- Перемешивание, виды, практическая реализация.
- Неоднородные системы, классификация, методы разделения.
- Вязкость. Течение жидкостей.

- **Основной синтез.**

- Производство серы и серной кислоты. Параметры мирового и российского производства и потребления. Сырье. Технологии. Основные параметры процессов. Перспективы.
- Производство аммиака, азотной кислоты, азотных удобрений. Сырье. Технологии. Основные параметры процессов. Перспективы.
- Нефтепереработка. Продукты, основные процессы. Параметры мирового и российского производства и потребления. Сырье. Технологии. Основные параметры процессов. Перспективы.

# План курса лекций ОХТ (продолжение)

- **Тонкий синтез и альтернативные технологии (в том числе на примере разработок институтов СО РАН).**
- Новые среды (ионные и сверхкритические жидкости).
- Новые физические реакционные условия (микрореакторы, микроволновой нагрев, электромагнитный нагрев, механохимия).
- Новые подходы и работа с сырьем (растительное сырье, биопластики).
- Композитные материалы.
- Литий-ионные источники тока.
  
- **Стандартизация. Защита интеллектуальной собственности.**



# Общая химическая технология

**Химическая технология** — естественная прикладная наука о способах и процессах производства продуктов (предметов потребления и средств производства), осуществляемых с участием химических превращений, технически, экономически и социально целесообразным путем.



Химическая технология может быть такой



...и такой.

Химическая технология - не обязательно большие реакторы и значительные количества!

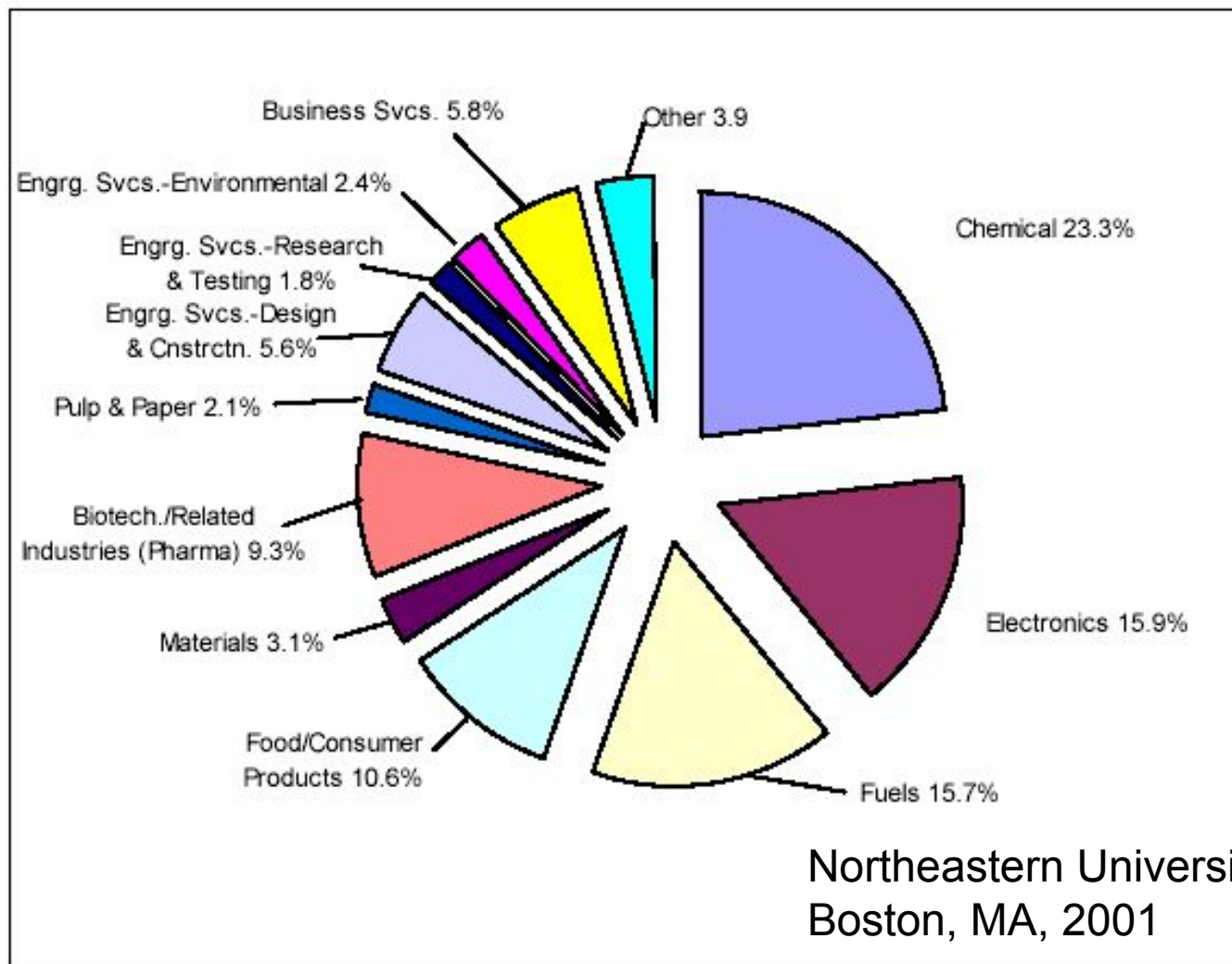
# Где сейчас растущий рынок работы для химических инженеров?

- Биотехнология входит в стадию реальной коммерческой активности
- Разработки биомедицинских устройств
- Выходят на рынок MEMS устройства
- Нанотехнологии в стадии поиска выхода на рынок
- «Продвинутые» материалы: полифункциональные материалы, проводящие полимеры, биоматериалы (например, инженерия органов) в процессе развития

**“Традиционная” нефтяная и химическая промышленность являются сложившимися отраслями, активность разработчиков смещается в сторону растущих отраслей.**



# Распределение выпускников – хим. инженеров в США



# Современная технология тонкого синтеза – совокупность знаний и навыков





# Общая химическая технология

Общий синтез  
(нефтепереработка,  
производство серы и серной  
кислоты, производство  
соединений азота)

Тонкий синтез,  
примеры технологий,  
внедренных в  
последнее время

Общая теория  
хим технологии

Мат  
моделирование  
(MATLAB)

Не затрагивается в данном  
курсе

# Различия основного и тонкого синтеза

	Основной синтез	Тонкий синтез
Объем (т\год)	>10000	<10000
Цена (руб\кг)	<200	>200
Добавленная стоимость	Низкая	Высокая
Жизненный цикл	Относительно долгий	Короткий
Обработка	Непрерывная	Периодическая загрузка
Тип производства	Специализированный	Мультицелевой
Сырье	Большой объем	Относительно малый объем
Трудоемкость на кг	Низкая	Высокая
Инвестиции на кг	Высокие	Еще выше
Гибкость производства	Низкая	Высокая
Отходы на кг	Относительно мало	Много

*Простор для приложения  
наиболее современных  
фундаментальной и инженерной  
науки, инноваций*

# 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		

## **Новая технология производства ибупрофена**

- Шестистадийный некаталитический синтез заменен трехстадийным каталитическим.
- На 20-40% сокращено потребление энергии.
- Почти исключены отходы.

□ Сейчас используется на заводе BASF в Техасе.

# Компоненты хим производства

## Переменные

- Сырье
- Вспомогательные материалы
- Продукты (основной и дополнительный)
- Отходы
- Энергия

## Постоянные

- Аппаратура
- Устройства контроля и управления
- Строительные конструкции
- Обслуживающий персонал



# Сырье



## Категории запасов сырья:

А – разведанные, опробованные, готовое к переработке

В – разведанные, протестированные только в лаборатории

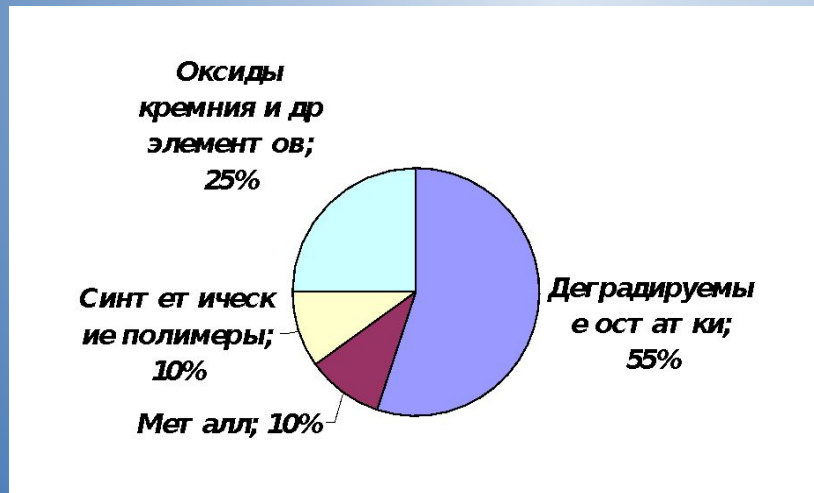
С – на основе данных георазведки, частично протестированные

# Отходы

Таблица 1

Категория отходов (% общей массы)	Тип страны		
	Развитые	Переходные	Слаборазвитые
Бумага	34	16	1,5
Органика	26	45	64
Другое	12	9	22
Стекло	11	1,5	4
Пластик	7	12	0,5
Металлы	7	1,5	1
Текстиль, резина, кожа	3	15	7

Россия  
и СНГ



Всего четыре основных группы



Новосибирск: 2.5 млн м<sup>3</sup>  
бытовых отходов в год

# Традиционные критерии оценки технологии

**1. Расходный коэффициент** - количество сырья или энергии, которое затрачивается на производство единицы массы или объема готовой продукции.

**2. Выход готового продукта** - отношение реально полученного количества продукта ( $n_r$ ) к максимально возможному его количеству, которое могло быть получено при данных условиях осуществления химических реакций. ( $n_{rmax}$ )

$$\Phi = n_r / n_{rmax}$$

**3. Селективность процесса.**

**Полная (интегральная) селективность F.**

Отношение количества исходного реагента, расходуемого на целевую реакцию, к общему количеству исходного реагента, пошедшего на реакцию.

**Мгновенная (дифференциальная) селективность F'.**

Отношение скорости превращения в целевой продукт к суммарной скорости расходования исходных реагентов.

$$F' = [w(A \rightarrow R)] / w(A)$$

**4. Производительность и интенсивность.**

**Производительность** – количество продукта, полученного в единицу времени.

$$\Pi = M_{пр} / t$$

**Интенсивность** – производительность, отнесенная к какой-либо величине, характеризующей размеры аппарата – его объем, площадь поперечного сечения, длину сектора.

$$I = \Pi / V$$

**Качество продукта** – совокупность технических, эксплуатационных и экономических свойств продукта, характеризующих его пригодность для потребления.



# Новые критерии оценки технологии

12 принципов «зеленой» технологии (Anastas, Warner, 1998):

## 1. **Предотвращение**

лучше не допустить отходы, чем уничтожать или очищать от них.

*Пример:* использование технологий без растворителей.

## 2. **Экономия атомов**

Синтетические методы должны быть подобраны так, чтобы обеспечить максимальное использование всего исходного материала при превращении в конечный продукт. *Пример:* восстановление карбоновых кислот в альдегиды на твердом катализаторе.

## 3. **Безопасный синтез**

Должны использоваться либо получаться вещества с как можно меньшей токсичностью для человека и окружающей среды. *Пример:* синтез адипиновой кислоты окислением циклогексена перекисью водорода.

## 4. **Безопасные продукты**

Продукты синтеза должны нести нужные свойства, при этом обладать минимальной токсичностью. *Пример:* новые, менее токсичные гербициды.



5. **Безопасные растворители и вспомогательные вещества**  
*Пример:* сверхкритические жидкости
6. **Энергетическая эффективность**  
Воздействие энергетики процесса на окружающую среду должно быть оценено и минимизировано. Идеальный процесс – при комнатной температуре и атмосферном давлении. *Пример:* ферментативный синтез
7. **Использование возобновляемых источников сырья**  
*Пример:* ПАВ из природных соединений (масел, аминокислот, сахаров)
8. **Минимизировать использование производных**  
Постараться обойтись без блокирующих групп, стадий защиты\снятия, временные изменения процессов.

## 9. **Катализ**

Каталитические процессы (как можно более селективные) для стехиометрических процессов.

## 10. **Разработка разлагающегося продукта**

Химические продукты разрабатываются так, чтобы после выполнения своей функции разлагались на безвредные вещества и не накапливались в окружающей среде. *Пример:* биоразлагаемые полимеры

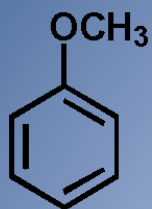
## 11. **Анализ в реальном времени**

Наблюдение и контроль должны проводиться в процессе производства, до возникновения опасных ситуаций\веществ. *Пример:* внедрение потоковых анализаторов сточных вод

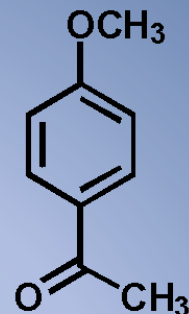
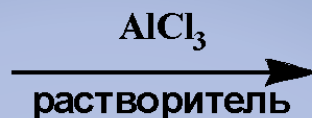
## 12. **Безопасный дизайн процесса для предотвращения аварий**

Вещества или формы веществ в химическом процессе подбираются так, чтобы минимизировать вероятность инцидентов, утечек, взрывов и возгораний. *Пример:* диметилкарбонат в качестве метилирующего агента более безопасен, чем диметилсульфат или галогениды.

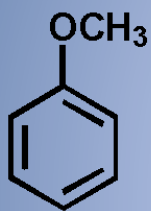
# Пример



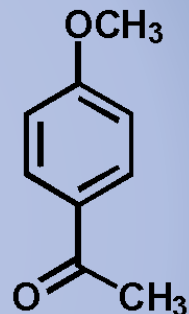
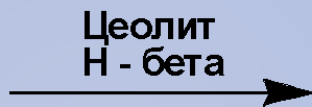
+



+



+



+



## Гомогенная

$\text{AlCl}_3 > 1$  экв

Растворитель

Нужна стадия гидролиза  
продукта

Разделение фаз

Перегонка продукта

Регенерация растворителя

Выход 85-95%

4.5 кг воды на кг продукта

## Гетерогенная

Цеолит – регенерируемый  
катализатор

Без растворителя

Не нужна вода

----

Перегонка продукта

----

Выход >95% и выше чистота

0.035 кг воды на кг продукта

# Количественные критерии оценки

E-  
фактор

$$\text{E-фактор} = \frac{\text{Всего отходов (кг)}}{\text{Продукт (кг)}}$$

- Применяется как к процессу производства, так и к отмывке
- Может разделяться на органические отходы и водные
- Меньше значение, меньше отходов

Технология	Тоннаж	E-фактор
Нефтепереработка	$10^6 - 10^8$	<0.1
Крупнотоннажный синтез	$10^4 - 10^6$	<1 – 5
Тонкий синтез	$10^2 - 10^4$	5 - >50
Фармацевтика	$10 - 10^3$	25 - >100



## Экономичность по атомам (atom economy)



$$\% \text{ Экономичность по атомам} = 100 \times \frac{\text{Мол вес продукта } C}{\text{Мол вес } A + \text{ мол вес } B}$$

- Показывает, какое количество вещества из исходных остается в продукте
- Не учитывает растворители, выход, избыток реагентов
- Чем ближе к 100%, тем лучше

## Эффективность по атомам (atom efficiency)

$$\% \text{ Эффективность по атомам} = \text{Выход реакции (0 – 1)} \times \% \text{ Экономичность по атомам}$$

- Может использоваться вместо выхода и экономичности по атомам
- Пример: экономичность по атомам может быть 100% и выход 5%, что делает процесс не очень «зеленым»

## Эффективность по углероду (carbon efficiency)

$$\% \text{ Эффективность по углероду} = \frac{\text{Масса углерода в продукте}}{\text{Масса углерода в реагентах}} \times 100$$

$$\text{ЭУ} = 100 \times \frac{\text{Число молей C} \times \text{число атомов углерода}}{(\text{Число молей A} \times \text{число атомов углерода в A}) + (\text{Число молей B} \times \text{число атомов углерода в B})}$$



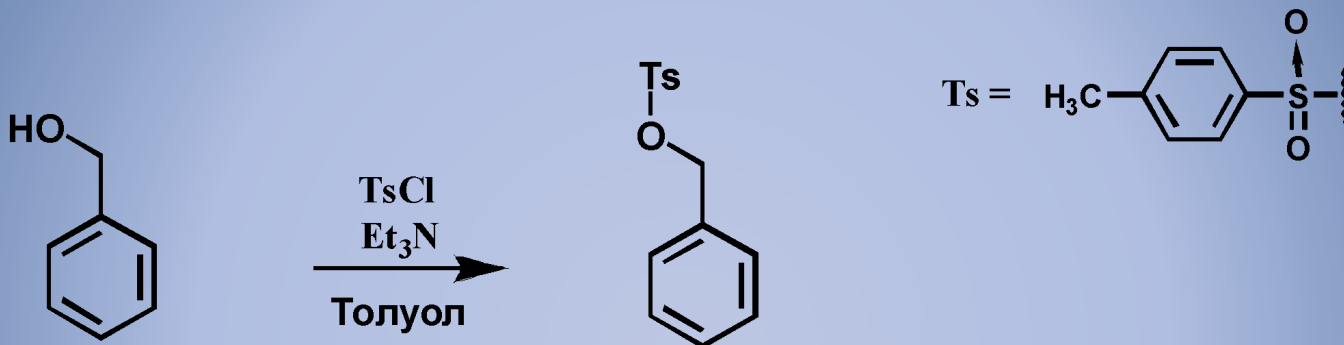
- Принимает во внимание выход и стехиометрию
- Напрямую связан с подсчетом парниковых газов

Эффективность всей реакционной массы (Reaction mass efficiency, RME)

$$\begin{aligned} \text{RME} &= 100 \times \frac{\text{Масса C}}{\text{Масса A (кг)} + \text{Масса B (кг)}} \\ &= \text{ВЫХОД} \times \frac{\text{Мол. вес C}}{\text{Мол. Вес A} + (\text{мол вес B} \times \text{мольное отношение B/A})} \end{aligned}$$

□ Учитывает экономичность по атомам, выход, стехиометрию реагентов

# Пример 1



Выход  
90%

Пример из Journal of Green Chemistry  
2002, 4, 521-7



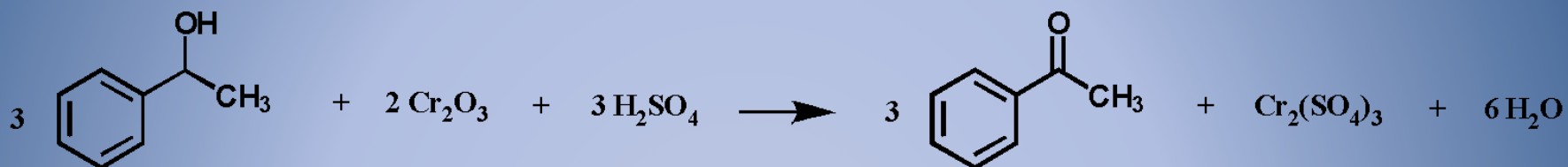
# Пример 1 - продолжение

Компонент	Название	Масса, г	Количество, моль	Молярная масса
Реагент	Бензиловый спирт	10.81	0.1	108.1
Реагент	Тозил хлорид	21.9	0.115	190.65
Растворитель	Толуол	500		
Вспомогательный	Триэтиламин	15		101
Продукт	Сульфонатный эфир	23.6	0.09	262.29

<b>Е-фактор</b>	=	$[(10.81 + 21.9 + 500 + 15) - 23.6] / 23.6$	=	22.2 кг отходов на 1 кг продукта
<b>Экономичность по атомам</b>	=	$262.29 / (108.1 + 190.65 + 101) \times 100$	=	65.8%
<b>Эффективность по атомам</b>	=	$65.8\% \times 0.9$	=	59.2%
<b>Эффективность по углероду</b>	=	$(0.09 \times 14) / ((0.1 \times 7) + (0.115 \times 7)) \times 100$	=	83.7%
<b>Эффективность реакции</b>	=	$23.6 / (10.81 + 21.9) \times 100$	=	70.9%

# Пример 2

Классический



Экономичность по атомам =  $360/860 = 42\%$

Каталитический



Экономичность по атомам =  $120/138 = 87\%$

# Пример 3

## Оптимизация химического процесса

