

Zelená chemie

Problematika rozpoštědel, separační techniky

Jaromír Literák



- Použití rozpouštědel:
 - Extrakce.
 - Krystalizace.
 - Reakční medium (rozpuštění látek, transport tepla).

Negativní aspekty užívání rozpouštědel:

- Podstatný zdroj emisí VOC, až 40 % emisí neprůmyslového původu.
- Často těkavé, vysoce toxické nebo jinak škodlivé látky.
- Nutnost separace a čištění složek roztoku.
- Při výrobě ve vsádkových reaktorech rozpouštědlo tvoří 80–90 % hmoty. Často až 2/3 nákladů na výrobu chemické látky jsou vynaloženy na separaci a čištění.

Strategie řešení:

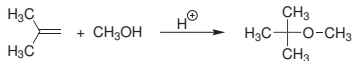
- Procesy **bez rozpouštědel**, možnost kombinovat s mikrovlnným ohřevem. Přístup problematický v aplikacích, které vyžadují velkou opakovatelnost (farmacie).
- Omezení **počtu rozpouštědel** – vyhneme se separaci směsí rozpouštědel, zjednoduší se požadovaná infrastruktura a složitost celého procesu.
- Snaha o provádění „**one-pot**“ reakcí v jedné směsi, bez nutnosti izolace látek mezi jednotlivými kroky.
- Využití **rozdílné rozpustnosti reaktantů a produktů** – oddělení produktu jako jiné fáze, krystalizace produktu z reakční směsi. Reaktant je jen částečně rozpuštěný v reakční směsi, vzniká z něj však rozpustný produkt.

Strategie řešení:

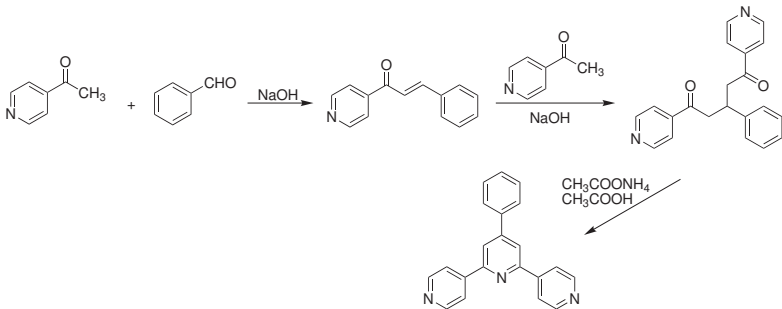
- Využití katalýzy fázového přenosu (PTC).
- Využití biotransformací, která probíhají ve vodě.
- Změnou tlaku nebo teploty můžeme zvýšit rozpustnost a tím snížit množství rozpouštědla (energie \times úspora rozpouštědla).
- Opětovné využití mateřských louhů (nebezpečí kontaminace a kumulace nečistot).
- Proces by neměl zahrnovat rozpouštědlo, které by dodávaným teplem vřelo!
- Užití benigních nebo netěkavých rozpouštědel.
 - Užití vody jako rozpouštědla.
 - Užití iontových kapalin.
 - Užití superkritických kapalin.
 - Využití perfluorovaných rozpouštědel.

Procesy bez rozpouštědel

- Většina **velkoobjemové chemické produkce** probíhá bez rozpouštědla, tuto funkci zastupuje obvykle jeden reaktant.



- Použití rozpouštědla je často jen zvyk, který je z laboratoře přenášen do produkce!



- Příprava chalkonu a Michaelova adice v ethanolu poskytuje **50% výtěžek**, produkt je potřeba před cyklizací rekrystalovat.
- Reakce bez rozpouštědla poskytuje **100% výtěžek**.
- Podobně transesterifikace, kondenzace.
- Obtížný přenos tepla kompenzován využitím **MW** a **US**.
- Mnohé reakce však vyžadují určité koncentrační rozmezí reaktantů.

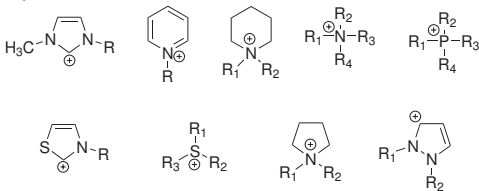
- Tavenina soli s teplotou tání do $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (neskladnost kationtu a aniontu).
- První iontovou kapalinu $\text{EtNH}_3^+ \text{NO}_3^-$ popsal v roce 1914 Paul Walden.
- **Atraktivní vlastnosti** iontových kapalin:
 - Nehořlavost.
 - Nízký tlak páry.
 - Laditelnost vlastností (polarita, mísitelnost, kat. vlastnosti).



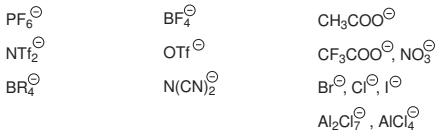
Iontové kapaliny

- Často kombinace organického kationtu a slabě koordinujících aniontů.

Kationty:



Anionty:

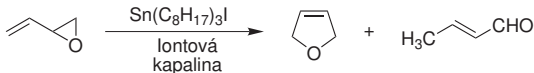


Roste rozpustnost v H_2O

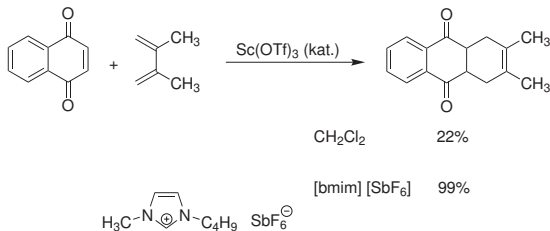
lontové kapaliny vs. organická rozpouštědla

	Organický solvent	lontová kapalina
Počet	>1000	>1.000.000
Katalytické vlastnosti	Vzácné	Časté, laditelné
Chiralita	Vzácná	Častá, laditelná
Tlak par	Clausiova-Clapeyronova r.	Nízký
Laditelnost	Omezená	Velmi dobrá
Cena	Obvykle nízká	2–100 × běžných rozpouštědel

- Volbou kationtu i aniontu lze výrazně ovlivnit vlastnosti iontové kapaliny.
- Rozpuštěním v iontové kapalině lze imobilizovat katalyzátor.
- Proces firmy Eastman:



- Iontová kapalina vedle imobilizace ovlivňuje **účinnost katalyzátoru**:



- Podstatou je zvýšení kyselosti Lewisovy kyseliny (kation kovu) díky výměně ligandu s iontovou kapalinou.

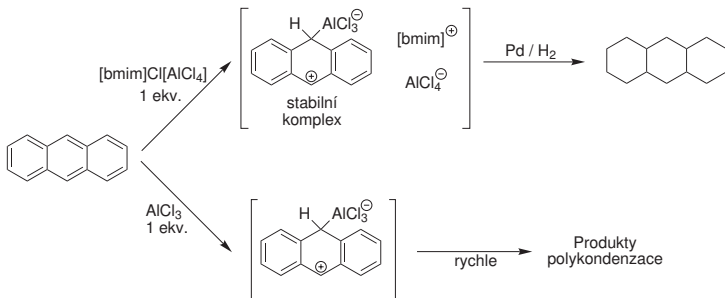


- Lze také připravit iontové kapaliny s aniontem vykazujícím **Lewisovu kyselost**, např.:



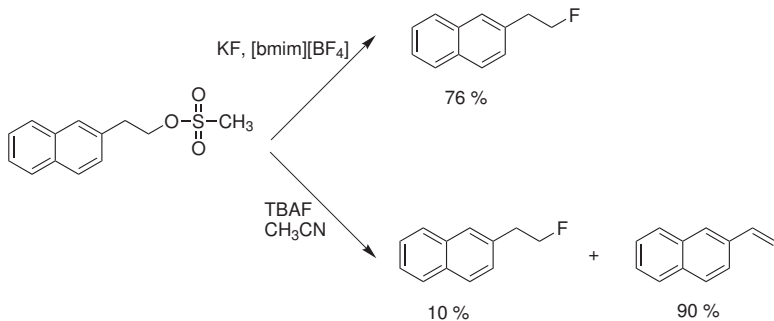
Ontové kapaliny s Lewisovou kyselostí

- Ontová kapalina se sama chová jako **katalyzátor**, silná **Lewisova kyselina**:
 - Alkylace aromátů alkyň za lab. teploty.
 - Katalytická hydrogenace aromátů.



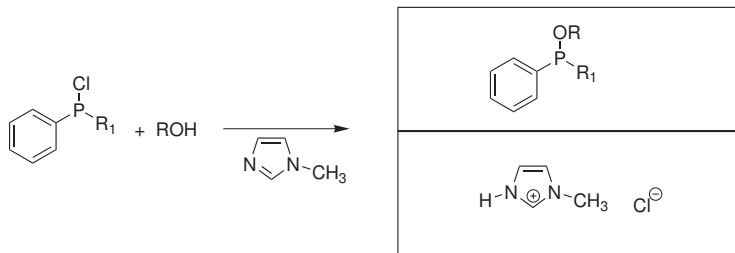
Aplikace iontových kapalin

- Iontové kapaliny mohou také **stabilizovat tranzitní stavy reakcí:**



Aplikace iontových kapalin

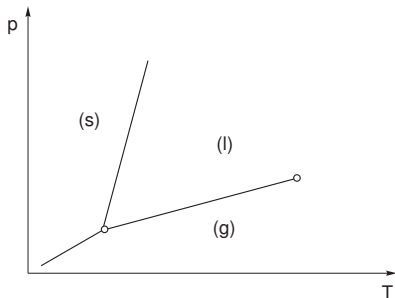
- Separace produktů reakce ve formě iontové kapaliny.
- **BASIL** (Biphasic Acid Scavenging Utilizing Ionic Liquids).



- Dříve se reakce prováděla v přítomnosti triethylaminu jako lapače HCl → obtížně dělitelná pastovitá směs produktu a solí.
- HCl s N -methylimidazolem tvoří druhou, snadno oddělitelnou fází, snadno recyklovatelnou.
- Zavedením procesu mnohonásobně **vzrostla kapacita**, zvýšila se **čistota produktu** (z 50 % na 98 %).

Superkritické kapaliny

- Kapalina při teplotě nad **kritickou teplotou** a **kritickým tlakem**.

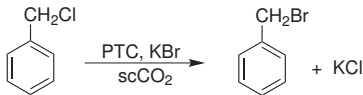


- **Hustota** podobná kapalině, **viskozita** a snadnost **difúze** připomíná plyn (snadný transport látky i energie).
- Vlastnosti lze měnit nastavením tlaku a teploty.
- Snadné odpaření roztoku.

Superkritické parametry kapalin

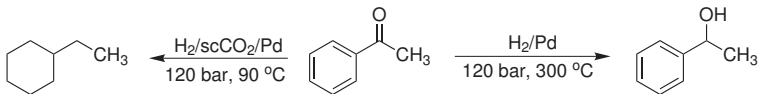
Solvent	T_c / K (°C)	p_c / MPa	ρ_c
Oxid uhličitý (CO ₂)	304,1 (31)	7,38	0,469
Voda (H ₂ O)	647,3 (374,1)	22,12	0,348
Methan (CH ₄)	190,4 (-82,7)	4,60	0,162
Ethan (C ₂ H ₆)	305,3 (-32,1)	4,87	0,203
Propan (C ₃ H ₈)	369,8 (96,6)	4,25	0,217
Ethen (C ₂ H ₄)	282,4 (9,2)	5,04	0,215
Propen (C ₃ H ₆)	364,9 (91,7)	4,60	0,232
Methanol (CH ₃ OH)	512,6 (239,5)	8,09	0,272
Ethanol (C ₂ H ₅ OH)	513,9 (240,7)	6,14	0,276
Aceton (C ₃ H ₆ O)	508,1 (234,9)	4,70	0,278

- **Nepolární**, špatně však rozpouští uhlovodíky, lépe **malé polární molekuly** (kvadrupólový moment molekuly CO₂).
- Hlavně **náhrada klasických rozpouštědel**, pokud je jejich použití problematické z environmentálních nebo toxikologických důvodů (extrakce kofeinu, PCE v čistírnách).
- Rozpustnost látek v scCO₂ vzroste o několik řádů přidáním **kosolventu**, který je schopen s látkou interagovat specifickým způsobem, např. vodíkovou vazbou v případě alkoholů.
- Použití scCO₂ a jiných scL umožňuje provádět reakci i následnou separaci v jednom zařízení.
- Lze také použít **PTC** pro přenos látky mezi pevnou fází a scL.



Superkritický CO₂

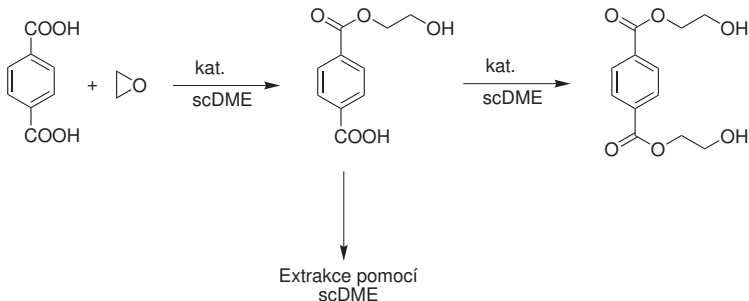
- Rozpouštědlo pro **polymerace**, hustota určuje stupeň polymerace.
- **Příprava polykarbonátů** z epoxidů, CO₂ je solventem i reagentem.
- Rozpouštědlo pro **katalytické hydrogenace** (vysoká rozpustnost H₂ v scCO₂, rychlost hydrogenace často limitována difúzí).



- Rozpouštědlo pro **oxidační reakce** – nehořlavý.

Superkritické kapaliny

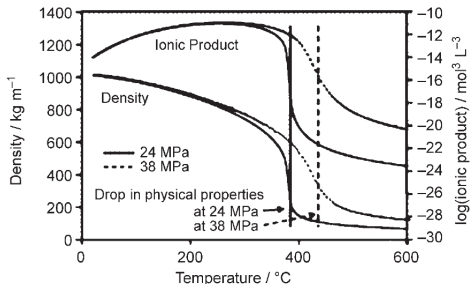
- **Dimethylether** ($T_c = 126,9^\circ\text{C}$, $p_c = 5,24\text{ MPa}$) lze použít při selektivní přípravě mono(2-hydroxyethyl)-tereftalátu, monomeru pro přípravu PET:



- Vlastnosti scDME jsou nastaveny tak, že rozpouští monoester a nerozpouští katalyzátor a kys. tereftalovou.

Podkritická voda jako rozpouštědlo

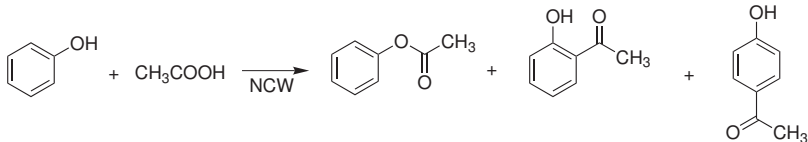
- Ideální rozpouštědlo pro **iontové** a **radikálové reakce**.
- NCW: oblast teplot **250–300 °C**.
- Polarita vody za těchto podmínek **srovnatelná s acetonem** (rozpuští soli i organické látky).



- Hustota asi **0,7 g/ml**, dielektrická konstanta **20** při **250 °C**.
- Podkritická voda i scH_2O je vysoce korozivní vůči oceli.

Podkritická voda jako rozpouštědlo

- Při 250 °C je o tři řády vyšší iontový součin vody K_W .
- Možnost provádět acidobazicky katalyzované reakce bez přídavku katalyzátoru!



- NCW může působit současně jako kyselý i bazický katalyzátor.

Podkritická voda jako rozpouštědlo



Voda jako rozpouštědlo

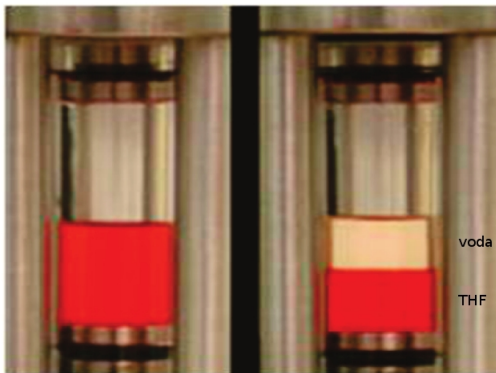
- Netoxická, nehořlavá, levná.
- Hydrofobní efekt může změnit průběh reakce.
- Velká tepelná kapacita (snadný odvod tepla, naopak však také pomalé zahřívání a chlazení).
- Destilace vysoce energeticky náročná.
- Obtížné čištění kontaminované vody.

- CO₂ je **špatné nepolární** rozpouštědlo, plynný CO₂ je za tlaku (3–8 MPa) dobře rozpustný v organických rozpouštědlech (alkoholy, ethery, estery, ketony).
- Rozpuštěním CO₂ lze **snížit** (nastavit) **polaritu** rozpouštědla.
- **GAS** (gas antisolvent crystalization) jehož výhodou je tvorba zárodečných jader krystalizace v celém objemu (čištění β -karotenu).
- CO₂ může sloužit jako **mísící činidlo** při převádění dvoufázového systému (uhlovodík/perfluoruhlovodík) do jedné fáze, snížením tlaku dojde k opětovnému oddělení fází.

Plynem expandované kapaliny (GEL)

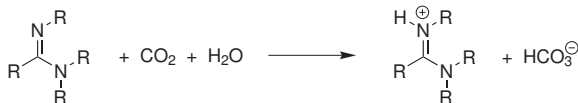
- CO_2 je lépe rozpustný ve vodě než v organických rozpouštědlech, nasycením jejich směsi opět dojde k oddělení fází.

3 MPa CO_2

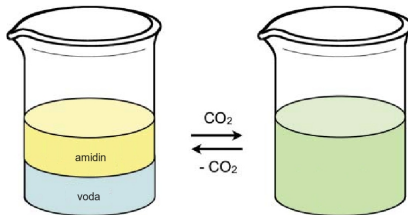


Rozpouštědlo s přepínatelnou hydrofilitou

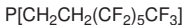
- Reakcí hydrofobního amidinu s oxidem uhličitým vzniká s vodou mísitelná kapalina, snížením tlaku dojde opět vyloučení neutrálního amidinu.



- Extrakce oleje ze sojových bobů amidinem, nasycením CO_2 a smísením s vodou se vyloučí vrstva čistého oleje, která se oddělí.

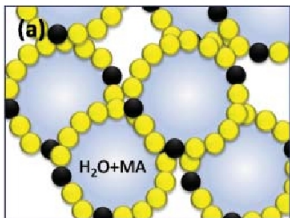


- Perfluorované alkany, ethery, trialkylaminy.
- Slabé mezimolekulové interakce. Nemísitelné s naprostou většinou organických a anorganických rozpouštědel.
- Spojení fází lze dosáhnout za vyšší teploty, nasycením CO₂.
- Katalyzátor může být imobilizován ve fluorovaném rozpouštědle pomocí perfluorované kotvy, např ligand v komplexu přechodného kovu:

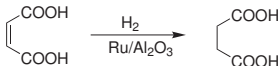


Použití suché vody

- Inverzní pěna vznikající smísením vodného roztoku se silikagelem modifikovaným na povrchu hydrofobními skupinami (5 %). Chování prachu.



- Významný **nárůst plochy rozhraní voda/vzduch**.
- Kolaps pěny centrifugací nebo přidáním methanolu.



- Reakce nevyžaduje míchání.

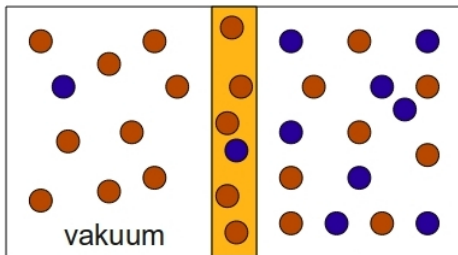
- Často velice **energeticky náročné**, **obtížné** a „drahé“ operace, **zdroj odpadů** a jiné zátěže.
- Dosud převládá **krystalizace** a **destilace**.
- Existují nové alternativní metody, nejsou však ještě plně optimalizovány.

Homogenní separační metody:

- Destilace
- Absorpce
- Chromatografie
- Krystalizace
- Membránové separace

Heterogenní separační metody:

- Extrakce
- Centrifugace
- Flotace
- Filtrace



- Membrána je **selektivní zábranou pro jednu složku**, dělení založeno na **rozdílu v rychlosti transportu** látek membránou.
- Metoda vhodná pro separaci látek ze zředěných roztoků.
- **Lipofilní membrána:** polydimethylsiloxany.
- **Hydrofilní membrány:** polyvinylalkohol.