«Green Chemistry» - новое мышление

Человечество, через два столетия развития современной химии и через сто лет промышленного ее применения, пришло к той незримой черте, когда очевидны стали две истины:

1) без химии (читайте: без новых материалов, эффективных лекарств, средств защиты растений, список можно продолжать до конца страницы) человек не может обойтись ;

2) химическое производство в современном виде дальше существовать не должно. Что-то должно быть сделано, чтобы превратить химию и химическую промышленность из монстра, которым пугают депутатов парламентов и маленьких детей, в отрасль с человеческим лицом. Однако, чем была бы наша жизнь без химии? Смогло ли без нее выжить человечество, развиваться цивилизация. Ответы на эти вопросы ясны: без современных материалов, красителей, средств защиты растений, лекарств это было бы невозможно.

Так появилась «зеленая» химия (в английском варианте — «green chemistry»; удивительно, но фактом остается неадекватность прямого перевода многих новых терминов). Здесь не должно быть ассоциаций с движением «зеленых», хотя деятельность российского «Зеленого Креста» не может не вызывать положительной реакции. На конференциях, посвященных «green chemistry», некоторые докладчики в новом сочетании усматривают тенденции к коммерциализации химии и связь с известной валютой идентичного цвета: дескать, «зеленая» химия — это те разработки химиков, которые хорошо продаются. В этой шутке, кстати, есть вполне рациональное зерно: чтобы сделать химию «зеленой», нужны новые технологии, новые материалы, новые энергоносители, так что разработки ученых-специалистов в области «зеленой» химии исключительно востребованы в настоящее время.

«Зеленая» химия — это не раздел химии, а новый способ мышления в химии. В общем, это и не только химия, хотя без глубоких знаний химии и химической технологии здесь не обойтись. Многие ошибочно считают, что «зеленая» химия и экология — это одно и то же. Напротив, конечная цель «зеленой» химии – свести на нет усилия экологов по удалению тех вредных выбросов, которые являются основной проблемой практически всех химических (и не только химических) производств. Если экологи пытаются обезвредить последствия, создаваемые химией, то задача «зеленой химии»– обеспечить такие производства, в которых такие последствия вообще отсутствуют.

«Зеленая» химия — это новая философия химии, новый язык, помогающий взглянуть на химическую отрасль не с позиций утилитарных (получение прибыли, производство продуктов, которые имеют спрос), хотя это тоже важно, но и с позиций гуманитарных. В этом смысле, принципы «зеленой» химии все чаще обсуждаются в контексте концепции устойчивого развития.

Основные положения концепции устойчивого развития базируются на простой и очевидной идее, высказанной Брундтландом: удовлетворение потребностей нынешнего поколения должно осуществляться таким образом, чтобы не ограничивать и не подвергать опасности возможности удовлетворения потребностей будущих поколений. В противном случае, нынешнее поколение, т.е. мы с вами, уподобимся Хроносу, который пожирал своих детей.

Что касается связи «зеленой» химии и устойчивости развития действительно, концепция устойчивого развития включает в список основных вопросов, которые должно будет решать человечество, следующие:

- — рост народонаселения;
- — источники энергии и новые топлива;
- — пища, включая питьевую воду;
- — истощение ресурсов;
- — глобальные климатические изменения;
- — проблема загрязнения воздуха, воды (мировой океан, моря, озера, реки, подземные источники) и почвы;
- — проблема ограничения производства и потребления токсических и вредных продуктов.

Из этого списка видно, что только проблема регулирования народонаселения остается в стороне от химии, хотя уровень жизни и здоровье населения, проблемы детства и старости так или иначе связаны с химией. Как не вспомнить Михайло Васильевича Ломоносова: «Широко распростирает химия руки свои в дела человеческие».

Так, поиск новых источников энергии, энергоносителей и топлив уже давно находится в центре внимания химии (переработка природного газа, особенно в жидкие продукты, диметиловый эфир как альтернатива дизельному топливу, фотоэлектрические преобразователи солнечной энергии, наконец, водородная энергетика). Проблемами питания и пищи химики занимаются с незапамятных времен, вспомним гидрогенизацию жиров, синтетические витамины, биологически активные добавки и синтетическую пищу, а проблема создания и потребления генетически модифицированных продуктов до сих пор не сходит с первых страниц газет и новостных программ. Глобальные изменения климата также, по сути, связаны с физико-химическими процессами, и научиться управлять этими процессами – ближайшая цель ученых. Ничего, кроме химии, не работает, когда стоят задачи очистки воздуха, воды или почвы от летучих и растворенных органических и неорганических веществ. Наконец, поиск новых безвредных (по меньшей мере, для человека, а по большей мере, для значительной части окружающей природы) средств защиты растений, стимуляторов роста и т.д. — это ли не задача химии?

Итак, «зеленая» химия -- это новая философия (стратегия, концепция) химии. Какие же ее основные принципы? Они были сформулированы **Полом Анастасом**, одним из руководителей Агентства защиты окружающей среды США.

Рассмотрим эти 12 принципов ниже с соответствующими примерами.

Принцип 1. ***Лучше предотвращать образование выбросов и побочных продуктов, чем заниматься их утилизацией, очисткой или уничтожением.***

Следует сказать, что использование каталитических технологий дает огромное число примеров, иллюстрирующих практически все 12 принципов, но поскольку катализ и его преимущества легли в основу отдельного принципа (принцип 9), не будем злоупотреблять этими выгодными примерами. Вместе с тем, первый принцип наглядно иллюстрируется многочисленными примерами процессов и производств, особенно органического синтеза, в которых вредные реагенты заменяются в последнее время на менее вредные, более эффективные, дающие меньше побочных продуктов, либо такие побочные продукты, которые легче утилизируются. Например, вместо фосгена ($COCl_2$) в качестве карбонилирующего агента в некоторых процессах используют диметилкарбонат $(CH_3O)_2C=O$, который получают по реакции:

- $\mathbf{4\ CH_3OH + 2\ CO + 0_2 \rightarrow 2(CH_3O)_2C{=}0 + 2\ H_2O}$

Тот же диметилкарбонат начали применять и как метилирующий агент альтернативный метилхлориду и диметилсульфату.

Точно также в процессах восстановления органических соединений использование водорода представляется экологически более оправданным, чем применение $LiAlH_4$, $NaBH_4$, муравьиной кислоты и др. восстановителей, которые дают побочные продукты, требующие утилизации.

Аналогичная ситуация возникает в процессах окисления: очевидно, что использование стехиометрических реагентов, таких как $КМпО_4$, $СгО_3$. $К_2CrO_4$, $К_2Сг_2О_7$, $NaClO_3$, NaClO, органические гидропероксиды и других, менее привлекательно, чем пероксида водорода, закиси азота или воздуха (кислорода). Другое дело, что не всегда удается получить желательный продукт, используя воздух для окисления. Примеры каталитических процессов с участием таких «зеленых» (хотя и бесцветных) окислителей будут рассмотрены далее (см. принцип 9).

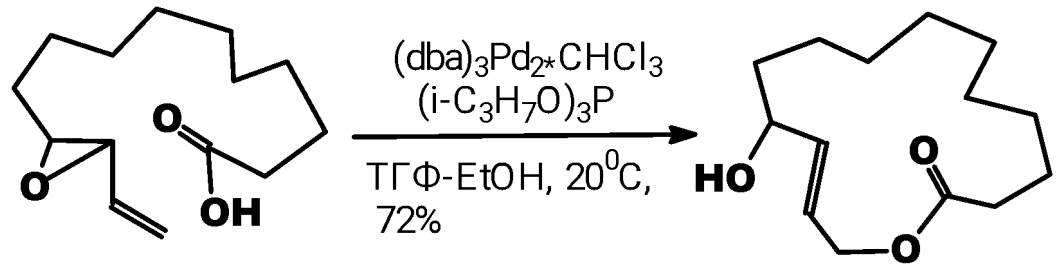
Даже замена хроматов и перманганатов в качестве окислителя на гипохлорит натрия в окислении спиртовой группы в некоторых стероидах в карбонильную группу является иллюстрацией вышеизложенного принципа, поскольку из гипохлорита в качестве побочного продукта образуется хлорид натрия, не являющийся, в отличие от соединений хрома, например, вредным веществом.

В принципе, любые варианты замены хлорсодержащих реагентов или полупродуктов бесхлорными соединениями как в химических процессах, так и в технологиях отбеливания (бумажная, текстильная промышленность) представляют собой «зеленое» решение, так как в конечном итоге приводят к снижению риска образования диоксинов и других хлорсодержащих токсикантов.

Принцип *2. Стратегия синтеза должна быть выбрана таким образом, чтобы ВСЕ материалы, использовавшиеся в процессе синтеза, в максимальной степени вошли в состав продукта.*

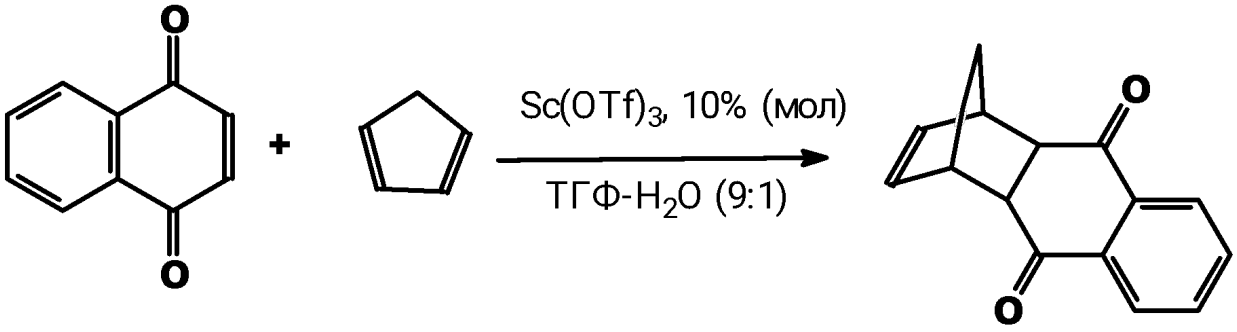
Здесь следует ввести понятие атомной экономии или атомной эффективности, предложенные в разных модификациях Б. Трестом и Р. Шелдоном, хотя эти понятия будут несколько более подробно рассмотрены ниже в разделе, касающемся количественных измерений в «зеленой» химии. В качестве примеров реакций с высокой атомной эффективностью можно привести реакции метатезиса (диспропорционирования олефинов, Дильса – Альдера, реакции конденсации и кросс-сочетания, алкилирования), поскольку исходные соединения (и вспомогательные вещества) по большей части включаются в состав конечного продукта. Действительно, в реакциях Дильса–Альдера и метатезиса атомная эффективность достигает 100%, а например, в реакции ацилирования она существенно ниже, так как образуется побочный продукт (свободная кислота, если ацилирующий агент – ангидрид, или HCl, если используется ацилхлорид).

Многочисленные реакции алкилирования, конденсации, образования циклов также имеют высокую атомную эффективность:

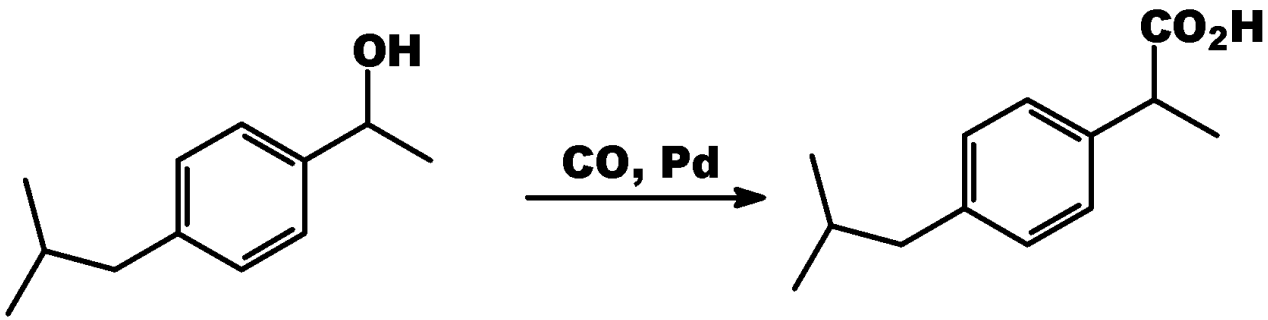


100% атомная эффективность

Аналогичная ситуация имеет место в реакции Дильса–Альдера, например, с использованием трифлатов (Tf) редкоземельных металлов, предложенных в качестве эффективных катализаторов:



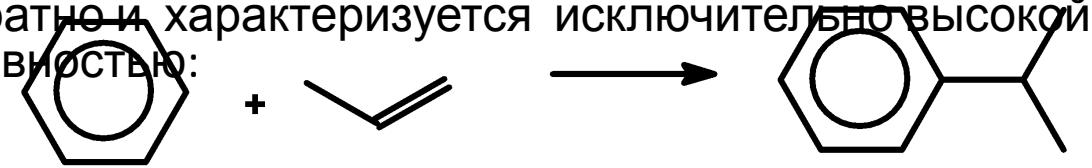
Сокращение числа стадий – также эффективный путь повышения атомной экономии. Так, например, традиционный синтез лекарственного препарата ибупрофена включает шесть стадий с обшей атомной эффективностью, не превышающей 40%. В последнее время разработан трехстадийный синтез этого анальгетика, последняя стадия которого приведена ниже, а общая атомная эффективность достигает 80% (или 99% в случае рецикла уксусной кислоты).



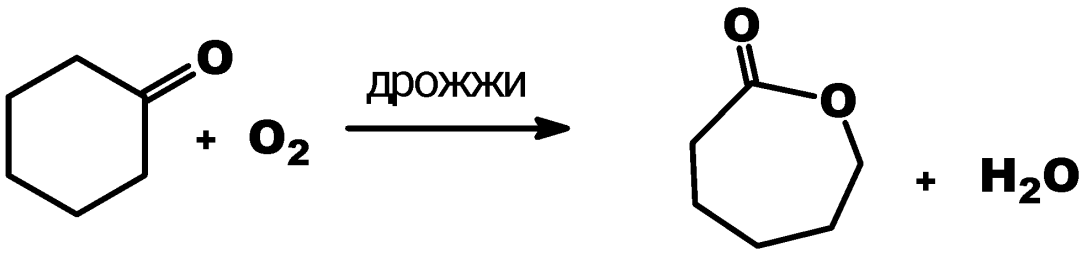
Ибупрофен

Принцип 3. ***По возможности должны применяться такие синтетические методы, которые используют и производят вещества с максимально низкой токсичностью по отношению к человеку и окружающей среде.***

Убедительной иллюстрацией этого принципа является технология получения кумола, который как самостоятельный продукт не нужен, но производится в огромных количествах, около 7 млн. т. в год, исключительно затем, чтобы из него получать фенол. Ранее для алкилирования бензола пропиленом использовался хлорид алюминия или твердая фосфорная кислота в качестве катализатора. В обоих случаях требуется последующая утилизация кислотных отходов и очистка сточных вод. Кроме того, поскольку хлорид алюминия фактически представляет собой катализатор одноразового действия, атомная эффективность процесса оставляла желать лучшего. Существенным шагом в повышении атомной эффективности и экологичности процесса стала разработка фирмой Мобил цеолитного катализатора для этого процесса, который может использоваться многократно и характеризуется исключительно высокой селективностью:



Конверсия кетона в лактон (реакция Байера— Виллигера) обычно протекает под действием *м*-хлор-пербензойной кислоты. Был предложен новый способ проведения этого процесса с использованием хлебопекарных дрожжей в качестве биокатализатора и кислорода воздуха в качестве окислителя. Этот пример содержит сразу два «зеленых» компонента — катализатор и воздух (вместо взрывоопасного и неэкономичного окислителя). Следует отметить, что применение биокатализаторов — экологически более приемлемый подход в сравнении с обычными катализаторами, так как позволяет использовать возобновляемое природное сырье (дрожжи), как требует принцип 7.



Принцип 4. *Производимые химические продукты должны выбираться таким образом, чтобы сохранить их функциональную эффективность при снижении токсичности.*

Этот принцип особенно важен в создании пестицидов и других средств зашиты растений узкоцелевого спектра действия. Если будет понят механизм защиты данного вида растений, то возможен целевой синтез продуктов, содержащих только ту функциональную группу или фрагмент структуры, который нужен для эффективного действия препарата, при этом общая токсичность соединения должна быть снижена.

С точки зрения защиты растений важен не столько процесс, сколько конечный результат, который может быть достигнут и другими путями, например, использованием феромонов вместо традиционных инсектицидов.

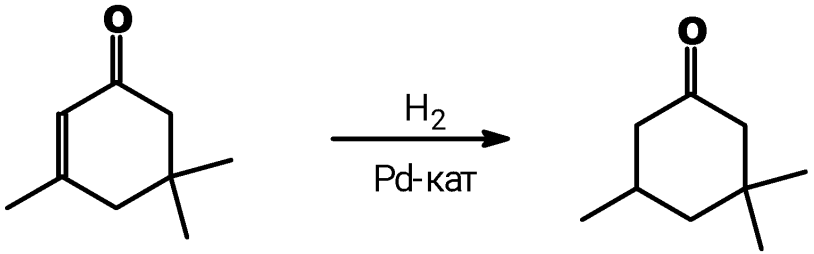
В последнее время широким фронтом ведутся также работы по получению биоразлагаемых полимеров для современных упаковок, в том числе и для пищевых продуктов. Например, компания Дау Кемикал разработала несколько лет назад полимер NatureWorks на основе молочной кислоты. В шутку говоря, конфеты в обертке из этого материма можно съесть вместе с оберткой — вреда не будет, хотя вкусовые качества пока не гарантируются. Другими примерами таких замен морально устаревших и экологически «недружественных» полимеров на биоразлагаемые материалы являются замена полиакриловой кислоты полиглутаминовой кислотой, использование хитозанов и производных целлюлозы. В этих примерах работает также **принцип 7** (возобновляемое природное сырье).

Принцип 5. ***Использование вспомогательных веществ (растворителей, экстрагентов и др.) по возможности должно быть сведено к минимуму (нулю).***

Этот принцип достаточно очевиден, так как растворители и экстрагенты ни одним атомом не входят в состав конечного продукта (атомная эффективность равна нулю), но, в то же время, составляют во многих процессах значительную и довольно дорогостоящую долю материального баланса и их использование и переработка требуют больших капиталовложений (экстракционные и дистилляционные колонны, осушка, очистка, рецикл или сжигание). Черный список недостатков обычно используемых растворителей непрерывно пополняется новыми позициями в дополнение к уже известным (горючесть, взрывоопасность, токсичность, канцерогенность и др.).

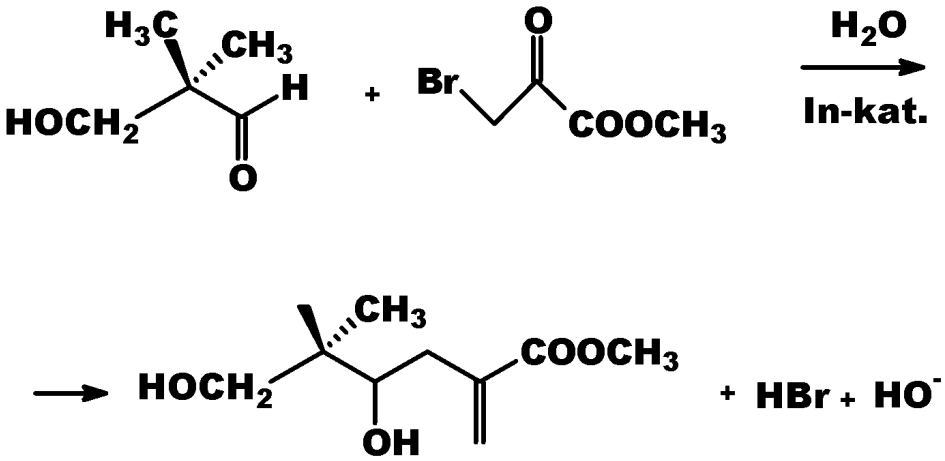
В качестве альтернативы в последнее время предлагаются новые растворители, обладающие определенными преимуществами по сравнению с традиционными растворителями, например, ионные жидкости, фторированные растворители, работающие в двухфазных системах , диоксид углерода (или легкие углеводороды и фреоны) в сверхкритических условиях, а также вода, в которой многие процессы органического синтеза могут быть достаточно эффективно осуществлены.

С использованием сверхкритического CO_2 был разработан промышленный процесс гидрирования изофорона с получением триметилциклогексанона (около 1000 т в год):



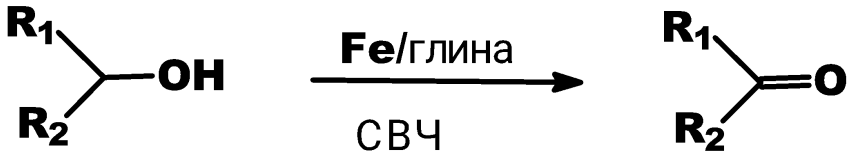
Изофорон

Процессы органического синтеза в воде, как экологически наиболее чистом растворителе, постепенно завоевывают свои позиции.
В качестве примера можно привести реакцию конденсации в присутствии индийсодержащего катализатора в водной среде:



Наконец, существует большое число работ, в которых процессы органического синтеза проводятся вообще без растворителя. Особую актуальность имеют исследования процессов в условиях микроволновой активации, которая обеспечивает селективный нагрев полярных фрагментов молекул и способствует проведению процессов в мягких условиях и их ускорению.

Так вторичные спирты с высокой селективностью могут быть конвертированы в кетоны в присутствии железосодержащего катализатора на глине:



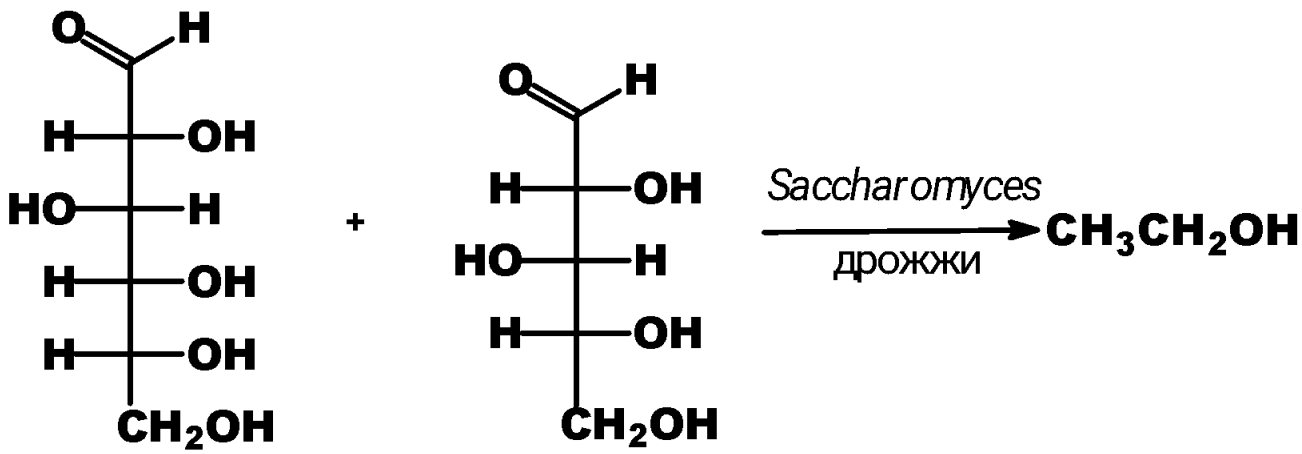
Принцип 6. ***Энергетические расходы должны быть пересмотрены с точки зрения их экономии и воздействия на окружающую среду и минимизированы. По возможности химические процессы должны проводиться при низких температурах и давлениях.***

Использование катализаторов, применение СВЧ (микроволнового облучения) для нагрева, использование параллельных схем, в которых тепло экзотермической реакции поглощается в параллельно протекающей эндотермической реакции (например, дегидрирование этилбензола в стирол и гидрирование нитробензола выделяющимся в первом процессе водородом), эффективное использование и рекуперация тепла (недаром в западной науке есть специальная дисциплина — heat management — управление теплом) — все эти подходы должны быть реализованы для превращения многих экологически малопривлекательных процессов в «зеленую» химию. Этим подходам в разработке новых технологий должна быть дана «зеленая улица» или «зеленый свет». Было показано на широком круге процессов, что использование всех этих инноваций дает возможность снизить энергонапряженность процесса (а цена энергии во многих, особенно крупнотоннажных, производствах сравнительно дешевых продуктов доходит до 20—30%). Напомним, что энергия — это эквивалент, измеряемый в кубометрах и тоннах природного газа или нефтепродуктов, а если посмотреть с другой стороны — эквивалент,

Принцип 7. *Сырье для получения продукта должно быть возобновляемым, а не исчерпаемым, если это экономически целесообразно и технически возможно.*

В контексте тенденции к исчерпанию до конца 21 века основных запасов нефти и природного газа, а спустя еще несколько сотен лет и угля, особое значение имеет стратегия перехода на возобновляемое (растительное, природное) сырье, среди которого наиболее привлекательны растительные масла (особенно пальмовое, которое гораздо дешевле и производится и большем объеме, чем привычное нам подсолнечное), целлюлоза, хитин и получаемый из него хитозан, биомасса и бытовой мусор, которые в скором времени также могут стать ценным сырьем и будут продаваться и покупаться как нефть и газ. CO_2 также рассматривается отчасти как возобновляемое сырье и поэтому новые идеи утилизации CO_2 и химических процессов с участием CO_2, например, получение поликарбонатов, целого класса биоразлагаемых полимеров, имеют исключительную ценность. В этой связи, некоторые крупные химические компании, большая часть продуктового портфеля которых получается в настоящее время из нефти и природного газа (через этилен и пропилен) всерьез рассматривают сценарии перехода на возобновляемое растительное сырье, например растительные масла, целлюлозу и другие углеводы, биомассу.

Примерами реализации такого подхода могут быть биокаталитические процессы получения пирокатехина из D-глюкозы, брожения с получением этанола под действием дрожжей



Принцип 8. *Вспомогательные стадии получения производных (защита функциональных групп, введение блокирующих заместителей, временные модификации физических и химических процессов) должны быть по возможности исключены.*

Многие процессы органического синтеза, особенно в фармацевтической, парфюмерной и пищевой промышленности, включают большое число стадий введения защитных и блокирующих групп, которые затем удаляются и не входят в состав конечного продукта (очень низкая атомная эффективность). Разработка мягких и высокоселективных, в том числе регио-, стерео- и энантиоселективных процессов и катализаторов — прямая дорога к устранению необходимости в таких неэффективных стадиях. Особенно впечатляют недавние достижения ферментативного катализа.

Принцип 9. ***Каталитические системы и процессы (как можно более селективные) во всех случаях лучше, чем стехиометрические.***

Этот принцип настолько очевиден, что не требует длительного обсуждения. Следует отметить несомненно перспективную тенденцию, заложенную еще 20—30 лет назад и давшую весомые плоды в последние годы, которая базируется на сочетании преимуществ гетерогенного и гомогенного катализа путем применения иммобилизованных металлокомплексных и биокаталитических систем. Основная идея «green chemistry» — учиться у природы. Комбинация различных подходов, например, сочетание биокатализа и электрохимии с проведением процессов в водной среде; сочетание СВЧ-активации, катализа и систем без растворителя; межфазный катализ, как вариант сочетания катализа и использования водных сред или ионных жидкостей оказываются весьма эффективными и демонстрируют многочисленные примеры синергизма и других неаддитивных эффектов. Привлекательны каталитические процессы в суперкритических субстратах (не в сверхкритическом CO_2, который требует рециркуляции, а непосредственно в субстрате каталитической реакции). В качестве таких субстратов могут быть использованы углеводороды (олефины, парафины, ароматические углеводороды), для которых критические условия достигаются при сравнительно низких давлениях и температурах (до 40–80 атм и до 200–300 °C).

Для справки: в 80-х годах сверхкритические жидкости начали применяться в промышленности (суммарная мощность установок – до 100 тыс. т в год) для экстракции кофеина из кофе и чая (патент 1974 г.), выделения отдушек в пивоваренном процессе, извлечения душистых веществ из трав и специй, деасфальтизации смазочных масел, тогда как в каталитических процессах использование сверхкритических сред пока еще не вышло на промышленный уровень, за исключением вышеупомянутого процесса гидрирования изофорона, который разработан фирмой Томас Сван и Ко.

В сверхкритических жидкостях достигается благоприятное сочетание полезных свойств газов и жидкостей: низкая вязкость и высокая диффузионная способность, как у газов, и высокая плотность, как у жидкостей; способность растворять неполярные вещества, в том числе и твердые, а также водород и др. неполярные газы, при этом растворимость является функцией давления; исключительная экологическая чистота и экономичность процессов, простота аппаратуры и химическая инертность. Критические параметры основного круга веществ, которые могут быть использованы в качестве сверхкритических сред, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Критические параметры различных веществ

Вещество	Критическая температура, ^{0}C	Критическое давление, атм
CO_2	31	73
C_2H_6	32	48
C_2H_4	9	50
Xe	17	58
N_2O	36	73
SF_6	46	38
C_3H_8	97	42
C_3H_6	92	46
Циклогексан	280	40
Метанол	239	81
Этанол	241	61
Изопропанол	235	47
Бензол	289	48
Толуол	319	41
Аммиак	133	111
Вода	374	218

Интересно, что суперкритическая вода неполярна и обладает сильными окислительными и кислотными свойствами!

Перспективным может также оказаться использование сверхкритического аммиака, например, в процессах аминирования спиртов, аммоксидирования олефинов и парафинов и др.

Потенциал ионизации веществ в суперкритических флюидах существенно снижается, поэтому можно ожидать увеличения реакционной способности многих органических веществ в сверхкритических средах. Известны примеры каталитических реакций в сверхкритических жидкостях (табл. 2): гидратация олефинов, аминирование спиртов, полимеризация и поликонденсация, реакции гидрирования различных субстратов, окисления, получения муравьиной кислоты из водорода и CO_2, который используется в качестве сверхкритической среды.

- *Таблица 2*
- ***Примеры положительных эффектов в каталитических процессах в сверхкритических средах***

Реакция	Влияние на активность	Селективность	Стабильность
Алкилирование олефинами ароматических углеводородов	+	+	+
Крекинг гептана			+
Этерификация	+		
Синтез Фишера-Тропша	-	+	+
Гидрирование жиров	+	+	+
Гидрирование ацетофенона	+	+	
Гидрирование этилпирувата	+	+	
Изомеризация 1-гексена	+	+	+
Изомеризация ксилолов	+		+
Окисление толуола в бензальдегид			+

- Некоторые данные для реакции $H_2 + CO_2 \rightarrow HCOOH$ приведены на рис. 1

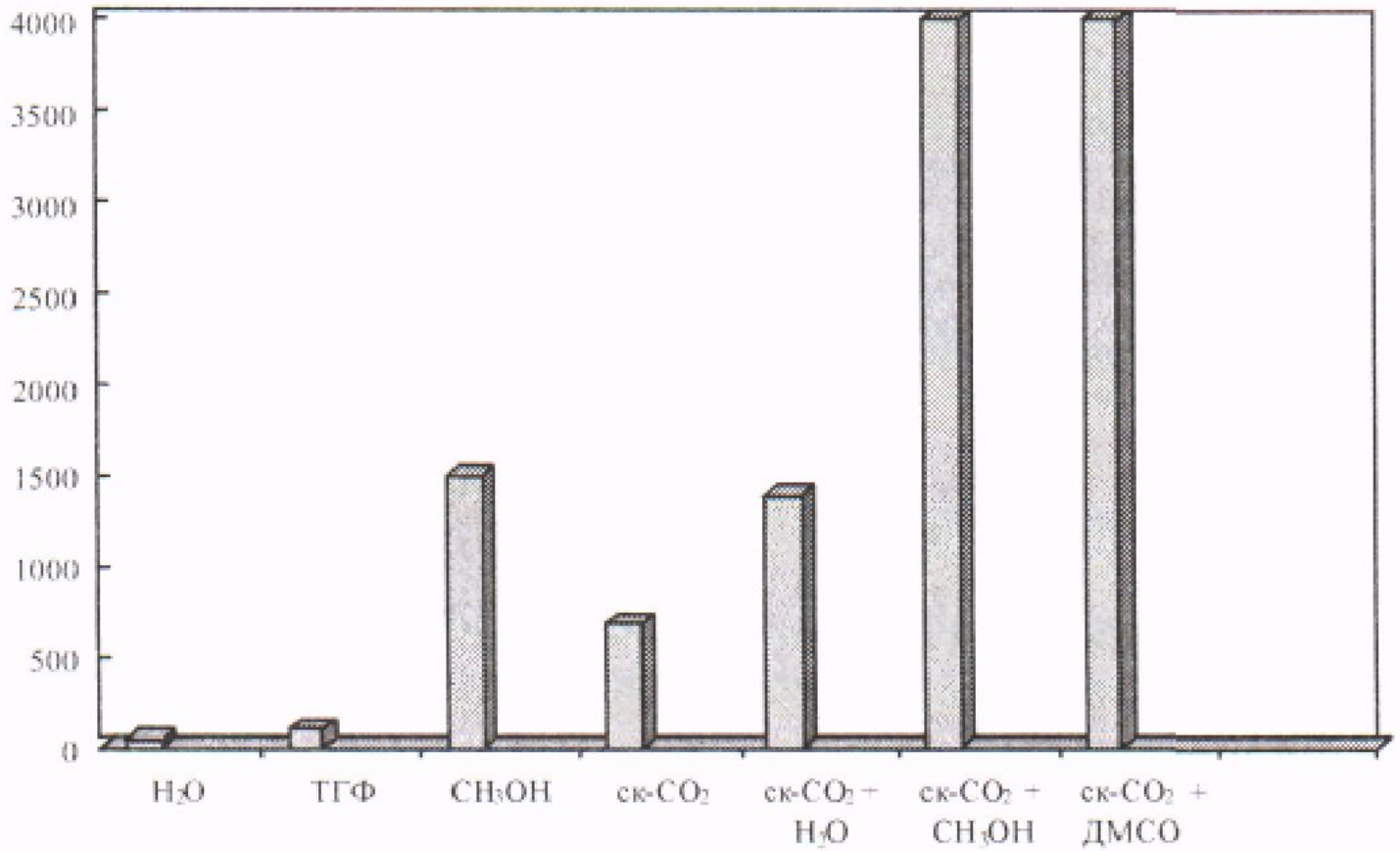


Рис. 1. Относительная активность в реакции получения муравьиной кислоты в зависимости от среды

Окисление в сверхкритических средах дает возможность устранить некоторые проблемы, которые осложняют проведение этих процессов в обычных условиях, в частности, проблему полного окисления высокореакционноспособного целевого продукта селективного окисления и проблему прочной адсорбции оксигенатов на поверхности гетерогенного катализатора и блокировки активных центров. Так, в окислении пропана кислородом в сверхкритических условиях селективность процесса возрастает с 5% (докритические условия) до 60% (сверхкритические условия) при конверсии пропана около 20%.

Описаны также примеры регенерации катализаторов с использованием сверхкритических сред. Так, цеолитный катализатор алкилирования бутиленов изобутаном, который обычно дезактивируется через 8–10 ч работы полностью регенерируется в сверхкритических условиях, причем последние могут быть реализованы непосредственно в процессе алкилироваиия (сверхкритические углеводороды). После 34 циклов реакция - регенерация активность составляет 90% от исходной, при этом значительно сокращается время регенерации, увеличивается срок жизни катализатора, и число рабочих циклов.

Синтез носителей и катализаторов (SiO_2, GeO_2, $A1_2O_3$, ZnO, $A1PO_4$, твердые суперкислоты SO_4/ZrO_2 и др.) также может быть осуществлен в сверхкритических средах (CO_2, вода). Объем пор оксидных носителей, полученных в сверхкритических условиях достигает 2—6 мл/г, тогда как лучшие из оксидов, приготовленных в обычных условиях, характеризуются объемом пор не более 1 — 1,5 мл/г (для сравнения цеолиты имеют $V_{пор}$ около 0,2—0,4 мл/г).

СВЧ-активации и низкотемпературной плазмы в катализе также имеет огромный потенциал. В катализе использование микроволн развивается по двум направлениям.

Первое направление связано с подготовкой, приготовлением или регенерацией катализатора с использованием СВЧ и дальнейшее его применение в традиционных реакторах, где нагрев осуществляется термическими методами – внешний *ex-situ* СВЧ катализ.

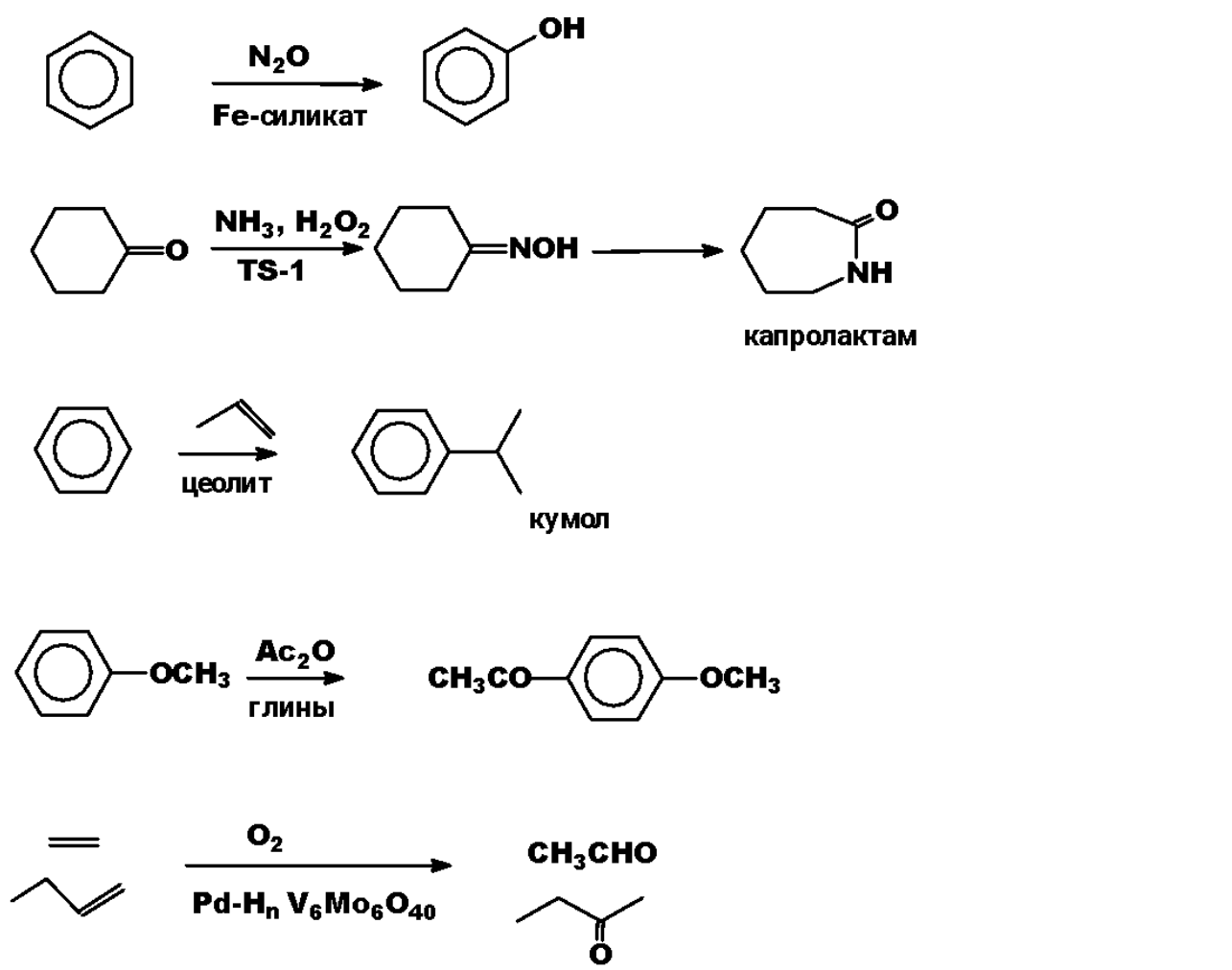
Второе направление – это воздействие на катализатор и реакционную среду (если она поглощает микроволны) в ходе химической каталитической реакции. Будем называть это СВЧ катализ *in situ*.

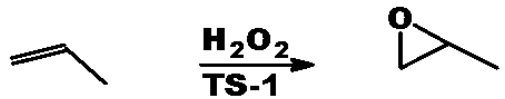
В первом случае происходит лишь предварительное преобразование свойств катализатора, а во втором — селективное воздействие на те компоненты системы, которые способны поглощать энергию микроволн.

С использованием СВЧ нагрева проводились следующие каталитические реакции:

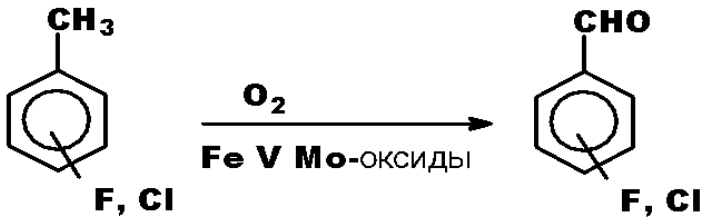
- — очистка отходящих газов двигателей автомобилей;
- — каталитические реакции в жидкой фазе с использованием СВЧ нагрева;
- — олигомеризация метана на никелевых катализаторах;
- — получение синтез–газа в реакции окисления метана на СВЧ-активированных никелевых и кобальтовых катализаторах;
- — гидрирование хлорзамещенных фенолов на Pt/C;
- — изомеризация 2-метилпентана на Pt/Al_2O_3;
- — эпоксидирование этилена на Ag/Al_2O_3;
- — гидрирование олефинов, гидрокрекинг циклических углеводородов;
- — окислительная димеризация метана на $Bi_2O_3–WO_3$;
- — арилирование по Хеку на палладиевых катализаторах, нанесенных на Al_2O_3, C, MgO и $CaC0_3$;
- — окисление толуола в бензойную кислоту на V_2O_5/TiO_2;
- — восстановление NO метаном на CoZSM–5;
- — ароматизация гексана на цеолите Zn/ZSM–5 и др.

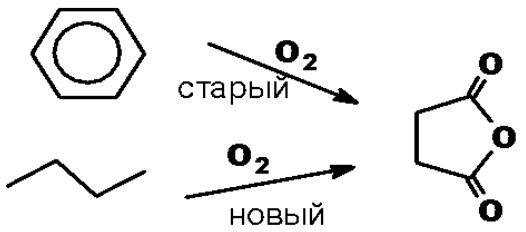
На схеме приведены каталитические процессы, для которых в максимальной степени реализованы идеи «зеленой» химии и которые в той или иной степени готовы к промышленному внедрению.

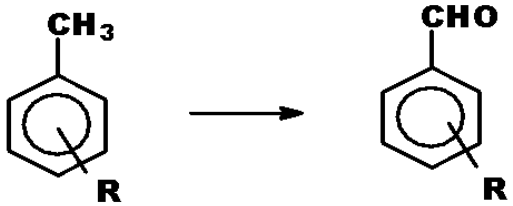


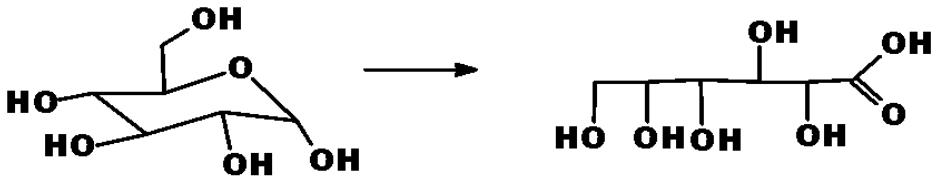


TS-1 - титаносиликат

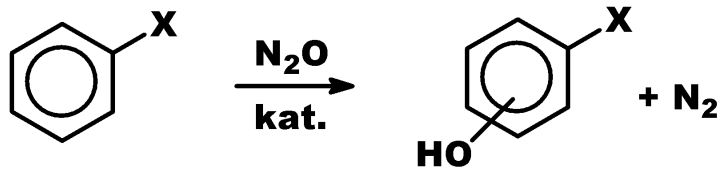








Особо следует отметить процесс окисления бензола закисью азота (N_2O), разработанный Г.И. Пановым и сотр. и доведенный до демонстрационной установки фирмой Solutia. Использование закиси азота в качестве мягкого и «экологически чистого» окислителя, побочным продуктом превращения которого является лишь азот, оказалось весьма эффективным для получения замещенных фенолов в присутствии дегидроксилированных высококремнистых цеолитов, практически не содержащих железа:



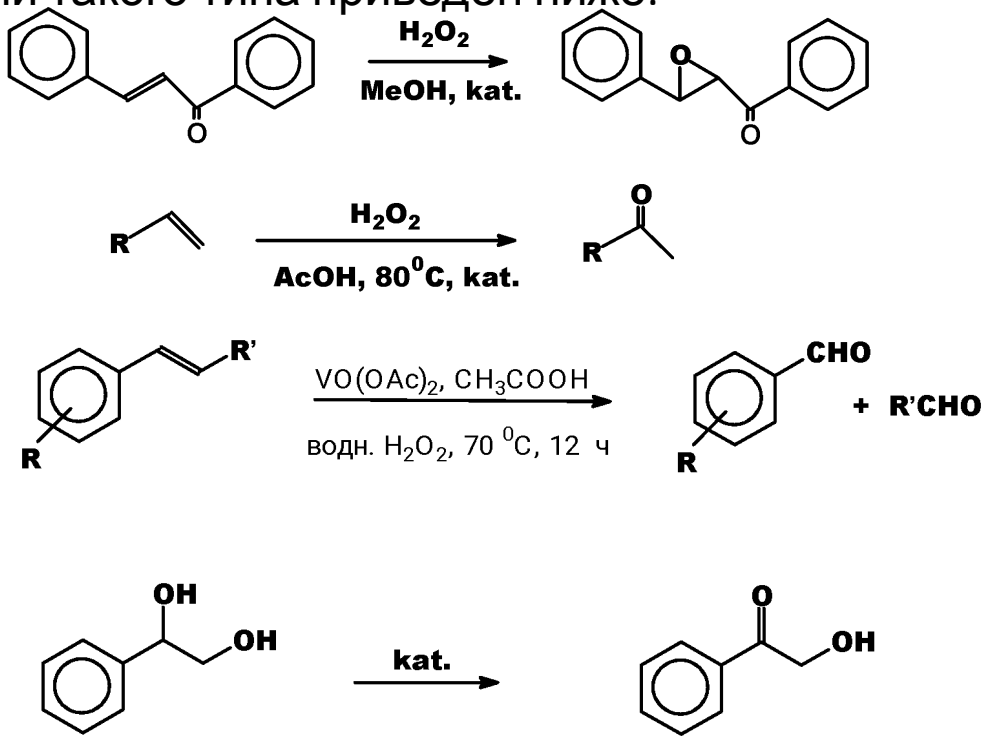
X= F, CH_3

Таблица 3

Окисление производных бензола на новых цеолитных катализаторах

Показатель	Известная система		Новая система	
	Толуол	Фторбензол	Толуол	Фторбензол
Выход фенола, %	<10	14	до 55	40-50
Селективность, %	20	90	85-90	90-95
Стабильность	Низкая	Необратимая дезактивация	Высокая	Высокая

В последнее время было разработано также несколько интересных каталитических систем для селективного окисления различных органических субстратов с использованием перекиси водорода в качестве мягкого, относительно дешевого (в сравнении со стоимостью получаемого продукта) и экологически безопасного окислителя. Во многих случаях достигнута исключительно высокая селективность по целевым продуктам, причем даже в тех случаях, когда в исходной молекуле субстрата имеется несколько возможностей для окисления. Ряд реакций такого типа приведен ниже:



Принцип 10. ***Производимые химические продукты должны выбираться таким образом, чтобы по окончании их функционального использования они не накапливались в окружающей среде, а разрушались до безвредных продуктов.***

Принципиально важным является вопрос, не образуются ли новые токсичные и вредные для окружающей среды продукты при использовании различных типов исходных реагентов, будет ли происходить разложение (гидролиз, фоторазложение) побочных газообразных, жидких или твердых отходов, в природе? В этой связи, особенно актуальны биоразлагаемые продукты.

Принцип 11. ***Вещества и их агрегатное состояние в химических процессах, должны выбираться таким образом, чтобы минимизировать вероятность непредвиденных несчастных случаев, включая утечки, взрывы и пожары.***

Этот принцип имеет исключительную важность, так как химия — это многовариантная наука и многие синтезы и технологии допускают использование различных реагентов для получения одного и того же продукта. Вспомним трагедию Бхопала на заводе компании Union Carbide: выброс метилизоцианата, производство которого основано на использовании фосгена, привел к гибели тысяч людей. Позже фирмой Du Pont был разработан новый экологически более приемлемый метод получения метилизоцианата (без фосгена). Особый интерес представляют также процессы, основанные на биокаталитических технологиях, осуществляемые в мягких условиях и с высокой селективностью.

Принцип 12. ***Нужны аналитические методы контроля в реальном режиме времени с целью предотвращения образования вредных веществ.***

Достаточно очевидна необходимость он-лайнового мониторинга процессов и всех входящих и исходящих потоков, в том числе выбросов в атмосферу, почву и воду. В последние годы разработано много новых и очень чувствительных экспресс-методов анализа для этих целей.

Количественные оценки в «зеленой» химии

До недавнего времени при обсуждении степени соответствия тех или иных процессов критериям «зеленой» химии использовались чисто качественные подходы: образуются ли отходы и вредные побочные продукты, насколько они вредны для окружающей среды, какое сырье используется в процессе и т.д.

В 1991 г. Б. Трост (B. Trost) предложил термин *«атомная экономия»* (atom economy) *для* количественной оценки доли от веса исходного соединения или реагента, которая входит в конечный продукт. В этом смысле, различные окислители и восстановители можно выстроить в следующие ряды в порядке уменьшения атомной экономии:

- $O_2 > H_2O_2 > N_2O > NaClO > KMnO_4 > K_2Cr_2O_7$ > органические гидропероксиды и N-оксиды
- $H_2 > LiH > NaBH_4 \sim LiAlH_4 > HCOONH_4$

Например, для реакции A + B → C, атомная экономия может быть рассчитана как отношение $M_C/(M_A+M_B)$, где M_i — молекулярные массы веществ. К сожалению, в случае многостадийного процесса суммарная атомная экономия не является произведением или суммой показателей атомной экономии, рассчитанных для отдельных стадий.

В некоторых случаях, как было предложено компанией GlaxoSmithKline, оценивается экономия только по углероду и используется отношение количества углерода в продукте к общему количеству углерода в исходных соединениях (в %), либо рассчитывается так называемая реакционная массовая эффективность (reaction mass intensity) — отношение массы продукта к суммарной массе исходных.

При использовании этих метрик имеются, однако, недостатки, связанные с учетом дополнительных расходных материалов и процедур (разделение

Р. Шелдон (R. Sheldon) предложил в качестве метрики так называемый *Е-фактор,* который определяется как отношение суммарной массы всех образующихся в процессе отходов к массе полезного продукта. Наименьшее значение *Е*-фактора характерно для процессов нефтепереработки (<0,1), несколько большие значения получаются для нефтехимии и основного органического синтеза (0,1 — 10), а наиболее «грязные» процессы фармацевтической и других отраслей, в которых используются процессы тонкого органического синтеза (многостадийные синтезы, большие объемы растворителей и вспомогательных веществ, стадии очистки), оказались аутсайдерами по *Е-фактору* (10—1000). Однако, основным недостатком этого подхода является неопределенность границ: где начинается и кончается процесс и являются ли отходами те побочные продукты, которые утилизируются разными способами (хотя бы в виде тепла, получаемого при их сжигании, которое при этом приводит к другому отходу — CO_2).

Еще одна не совсем удачная метрика была предложена Хадлики — *эффективный выход по массе,* представляющий собой отношение массы продуктов (полезных) к массе экологически неприемлемых (non-benign) реагентов в процентах. Главная проблема – оценить экологическую неприемлемость различных веществ, степень которой (например, токсичность, летучесть и т.д.) также может сильно различаться.

Была предложена мера *массовой интенсивности (MI,* mass intensity), которая рассчитывается как отношение суммарной массы всех исходных соединений, растворителей и других веществ, используемых в процессе (или отдельной стадии) к массе продукта. Массовая интенсивность связана с *E*-фактором выражением:

$$MI - 1 = E$$

Как производная от массовой интенсивности, может быть использована также величина массовой производительности:

$$MP = 1/MI.$$

В табл. 4 для сравнения даны значения разных метрик для ряда промышленных производств и технологий. Из этих данных следует, что основной вклад в экологичность технологии или процесса дает не выход целевого продукта или селективность, и даже не атомная экономия, а именно расходы вспомогательных материалов.

Таблица 4

Сравнение различных оценок экологичности химических процессов

Процесс	Выход, %	Атомная экономия, %	Эффективность по углероду, %	Реакционная массовая эффективность, %	Массовая интенсивность (без учета воды), кг/кг	Массовая производительность, %
Гидрирование	**89**	**84**	**74**	**74**	**18,6**	**6,3**
Сульфирование	**89**	**89**	**85**	**69**	**16,3**	**6,1**
Декарбоксилирование	**85**	**77**	**74**	**68**	**19,9**	**5,0**
Этерификация	**90**	**91**	**68**	**67**	**11,4**	**8,8**
Цианирование	**88**	**77**	**83**	**65**	**13.1**	**7,6**
Бромирование	**90**	**84**	**87**	**63**	**13,9**	**7.2**
N-Ацилирование	**86**	**86**	**67**	**62**	**18,8**	**5,3**
C-Алкилирование	**79**	**88**	**68**	**61**	**14,0**	**7,1**
Эпоксидирование	**78**	**83**	**74**	**58**	**17,0**	**5,9**
Циклизация	**79**	**77**	**70**	**56**	**21,0**	**4,8**

Продолжение таблицы 4

Сравнение различных оценок экологичности химических процессов

Процесс	Выход, %	Атомная экономия, %	Эффективность по углероду, %	Реакционная массовая эффективность, %	Массовая интенсивность (без учета воды), кг/кг	Массовая производи-тельность, %
Аминирование	**82**	**87**	**71**	**54**	**11,2**	**8,9**
Щелочной гидролиз	**88**	**81**	**77**	**52**	**26,3**	**3,8**
С-Ацилирование	**86**	**81**	**60**	**51**	**15,1**	**6,6**
Кислотный гидролиз	**92**	**76**	**76**	**50**	**10,7**	**9.3**
Хлорирование	**86**	**74**	**83**	**46**	**10,5**	**9,5**
Элиминирование	**81**	**72**	**58**	**45**	**33,8**	**3,0**
Синтез Гриньяра	**71**	**76**	**55**	**42**	**30,0**	**3,3**
Оптическое разрешение	**36**	**99**	**32**	**31**	**40,1**	**2,5**
N-Деалкилирование	**92**	**64**	**43**	**27**	**10,1**	**9,9**

В последние годы развивается также подход к измерению устойчивости (sustainability) процессов и отдельных продуктов, основанный на анализе потоков эксергии *(Ex)*. Как отдельные параметры вводятся:

– параметр возобновляемости ($\boldsymbol{\alpha}^{renew}$) — отношение суммы потоков эксергии, связанных с возобновляемыми видами сырья и энергии, к полным затратам эксергии:

$$\boldsymbol{\alpha}^{renew} = \frac{\Sigma\, E\chi_{in,renewable}}{\Sigma\, E\chi_{in}}$$

– параметр эффективности ($\eta^{overa11}$) — эксергетический кпд системы — отражает полезный эффект процесса и определяется как отношение суммы полезных потоков эксергии на выходе системы к полным затратам эксергии на входе:

$$\eta^{overa11} = \eta_{1*}\eta_2 = \frac{\Sigma\chi_{out,useful}}{\Sigma\, E\chi_{in,process} + \Sigma\, E\chi_{in,I} + \Sigma\, E\chi_{in,II}}$$

– общий параметр устойчивости *S:*

$$S = 1/2(\boldsymbol{\alpha}^{renew} + \eta^{overall})$$

– параметр устойчивости с учетом утилизации и переработки отходов (abatement):

$$\xi = \frac{E\chi_{in,process}^{total}}{E\chi_{in,process}^{total} + E\chi_{in,abatement}^{total}}$$

Эти параметры детально учитывают и энергетические потери и процессы переработки отходов при общей экономической и экологической оценке эффективности процесса.

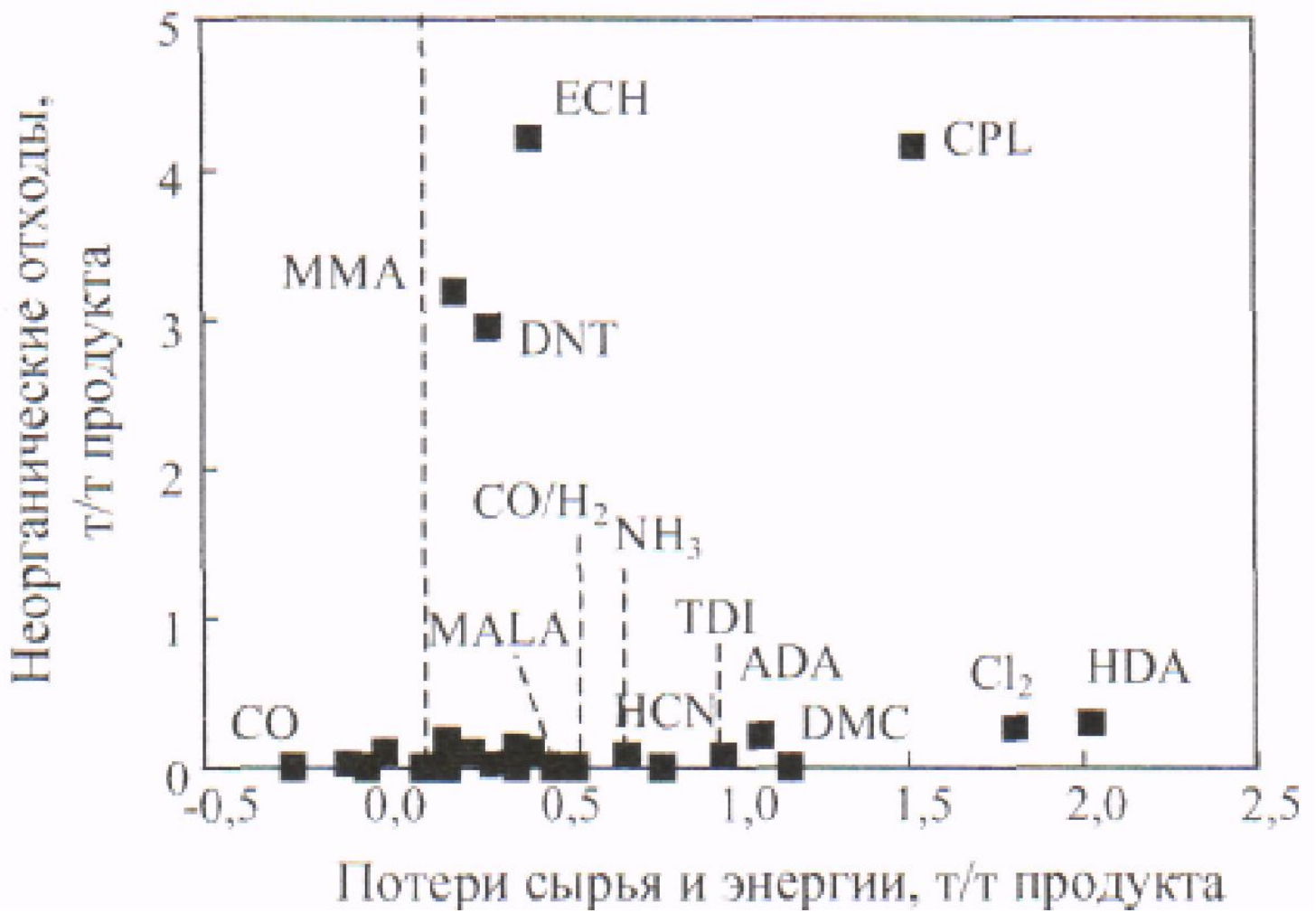


Рис. 2. Использование ресурсов и образование отходов в различных производствах

На рис. 2 приведены данные для процессов получения толуилендиизоцианата (TDI), адипиновой кислоты (ADA), гексаметилендиамина (HDA), капролактама (CPL), динитротолуола (DNT), диметилкарбоната (DMC), эпихлоргидрина (ECH), метилметакрилата (MMA) (из ацетона), малонового ангидрида (MALA), синтез-газа (CO/H_2), NH_3. HCN, хлора (электролизом NaCl). Достаточно очевидно, что в синтезе многих органических продуктов образуется огромное количество как неорганических, так и органических отходов.