

«Зеленая» химия - новое мышление

д.х.н., проф. Галин Ф.З.
*Башкирский государственный
университет
Химический факультет*

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 (без новых материалов, эффективных лекарств, средств защиты растений и т.д.) 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 распространяет химия руки свои в дела человеческие».**

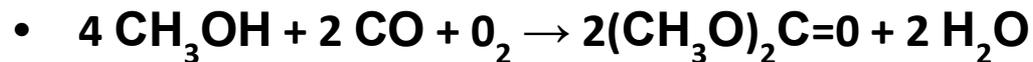
Так, поиск новых источников энергии, энергоносителей и топлив уже давно находится в центре внимания химии (переработка природного газа, особенно в жидкие продукты, диметиловый эфир как альтернатива дизельному топливу, фотоэлектрические преобразователи солнечной энергии, наконец, водородная энергетика). 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.*

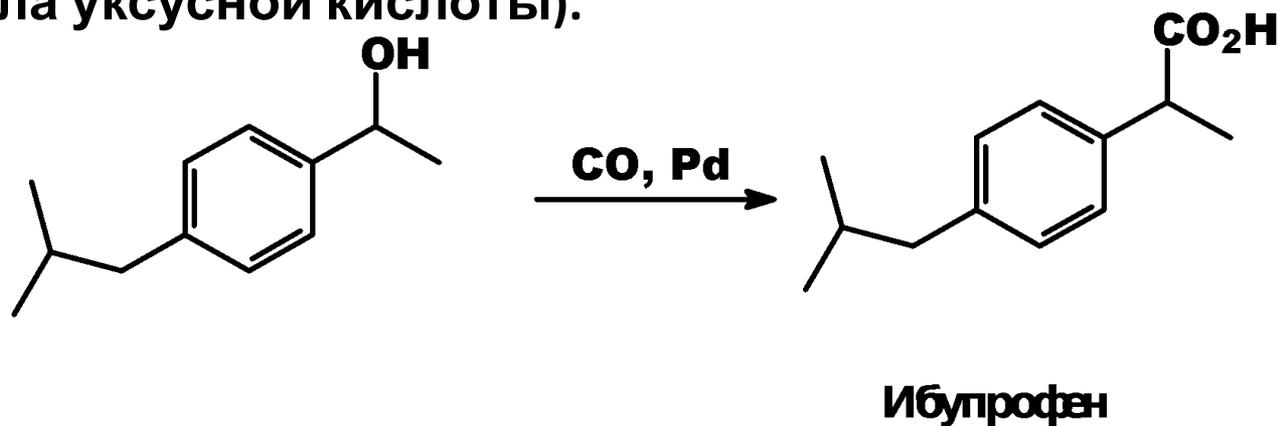
Следует сказать, что использование каталитических технологий дает огромное число примеров, иллюстрирующих практически все 12 принципов, но поскольку катализ и его преимущества легли в основу отдельного принципа (принцип 9), не будем злоупотреблять этими выгодными примерами. Вместе с тем, первый принцип 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 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}=\text{O}$, который получают по реакции:



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

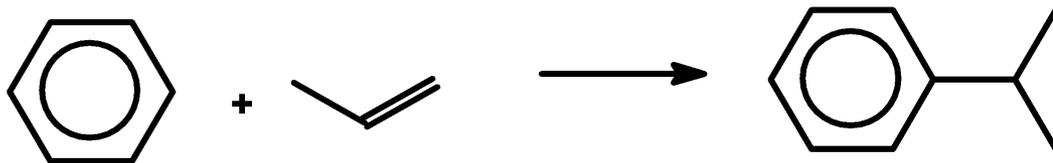
Здесь следует ввести понятие атомной экономии или атомной эффективности, предложенные в разных модификациях **Б. Тростом и Р. Шелдоном**. В качестве примеров реакций с высокой атомной эффективностью можно привести реакции метатезиса (диспропорционирования олефинов, Дильса – Альдера, реакции конденсации 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).

Сокращение числа стадий – также эффективный путь повышения атомной экономии. Так, например, традиционный синтез лекарственного препарата ибупрофена включает шесть стадий с общей 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).

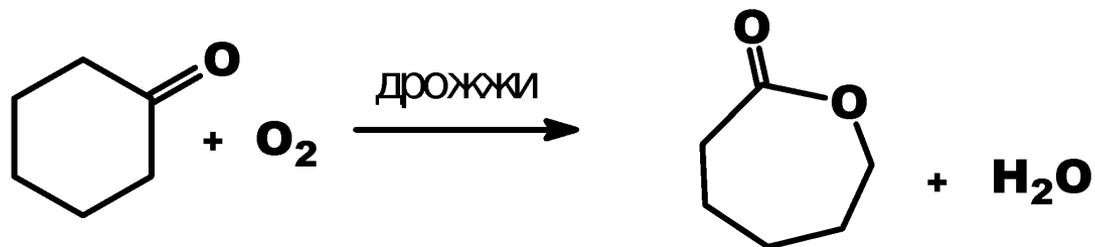


Принцип 3. По возможности должны применяться такие синтетические методы, которые используют и производят вещества с максимально низкой токсичностью по отношению к человеку и окружающей среде.

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 *m*-хлорпербензойной 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 защиты 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.

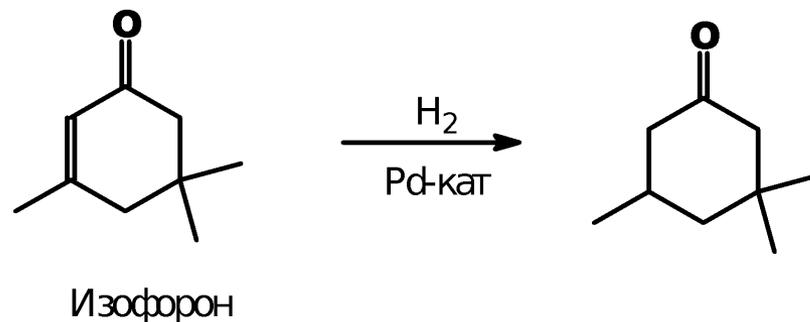
В последнее время широким фронтом ведутся также работы по получению биоразлагаемых полимеров для современных упаковок, в том числе и для пищевых продуктов. Например, компания Дау Кемикал разработала несколько лет назад полимер NatureWorks на основе молочной кислоты. В шутку говоря, конфеты в обертке из этого материала 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):



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, измеряемый в тоннах CO_2 , выбрасываемого в атмосферу.

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 в 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. CO₂ также рассматривается отчасти как возобновляемое сырье и поэтому новые идеи утилизации CO₂ и химических процессов с участием CO₂, 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.

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 °С).

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: 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.

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.

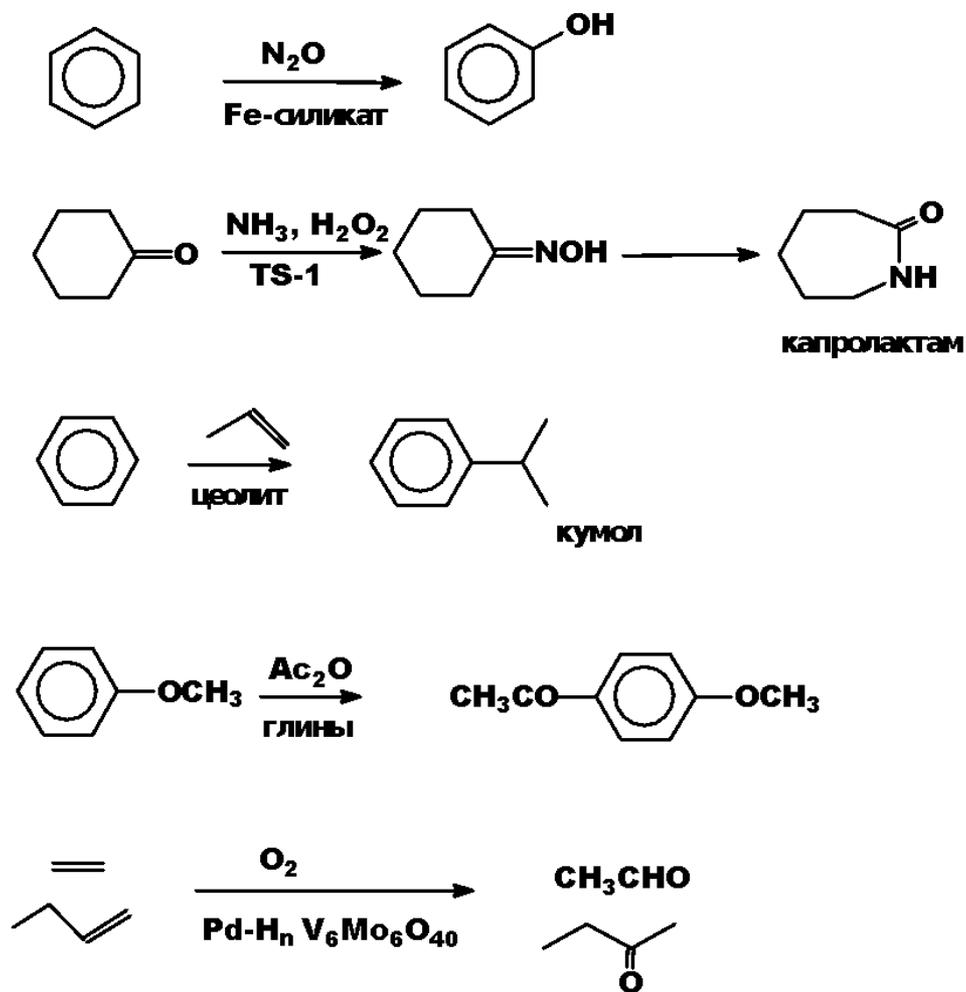
Второе направление – это воздействие на катализатор и реакционную среду (если она поглощает микроволны) в ходе химической каталитической реакции. Будем называть это СВЧ катализ *in situ*.

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

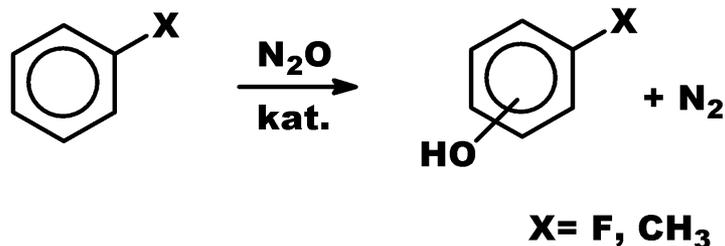
С использованием СВЧ нагрева проводились следующие каталитические реакции:

- — 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/Al₂O₃;
- — эпоксидование этилена на Ag/Al₂O₃;
- — гидрирование олефинов, гидрокрекинг циклических углеводородов;
- — окислительная димеризация метана на Bi₂O₃-WO₃;
- — арилирование по Хеку на палладиевых катализаторах, нанесенных на Al₂O₃, C, MgO и CaCO₃;
- — окисление толуола в бензойную кислоту на V₂O₅/TiO₂;
- — 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.

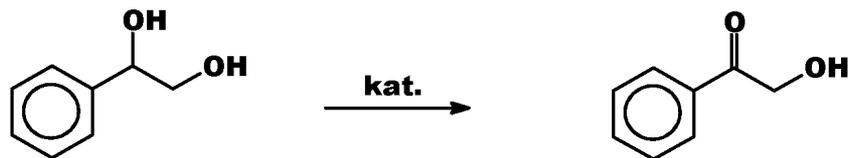
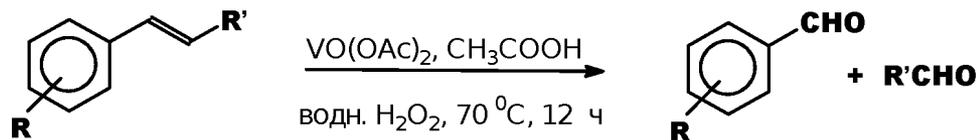
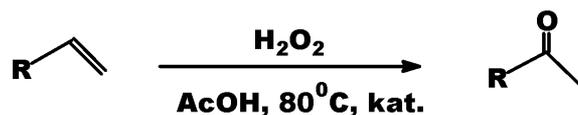
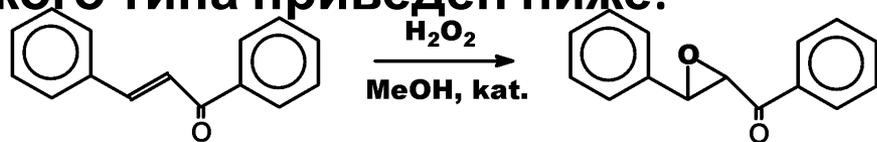


Особо следует отметить процесс окисления бензола закисью азота (N_2O), разработанный Г.И. Пановым и сотр. и доведенный до демонстрационной установки фирмой Solutia. Использование закиси азота в качестве мягкого и «экологически чистого» окислителя, побочным продуктом превращения которого является лишь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



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-лайнного 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.

***Благодарю
за внимание!***