

Лекция 11

ЗЕЛЕНАЯ ХИМИЯ И ПРОМЫШЛЕННАЯ ЭКОЛОГИЯ

Перминова И.В.

ПРОМЫШЛЕННАЯ ЭКОЛОГИЯ

2

КАК ПОМЕНЯТЬ ПЛОХИЕ ПРИВЫЧКИ?

Привычное старое: Из книги «История американской химической промышленности» (автор - W. Haynes, Van Nostrand Publishers, 1954):

“По определению, каждый побочный продукт химического производства, который нельзя продать, является отходом. Самым лучшим способом его утилизации является выброс в трубу или спуск в реку»

Такое отношение к производству создало много проблем загрязнения во всех сферах, а именно:

- Загрязненная вода
- Загрязненный воздух
- Вредные воздействия на биоту
- Опасные условия производства
- Нарушенная геосфера
- Захоронения опасных отходов

ОБРАЩЕНИЕ С ЗАГРЯЗНЕНИЕМ И ОТХОДАМИ

Законодательство и нормативные акты до 1970 по загрязнению и отходам:

- в основном, командно-запретительные меры
- преимущественно, устранение уже нанесенного ущерба

Это подходы были достаточно эффективны, но:

- **Не самые оптимальные и дорогие**

Необходим гораздо более эффективный и саморегулирующийся подход

- **Промышленная экология**
- **Зеленая химия**

Зеленая химия

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

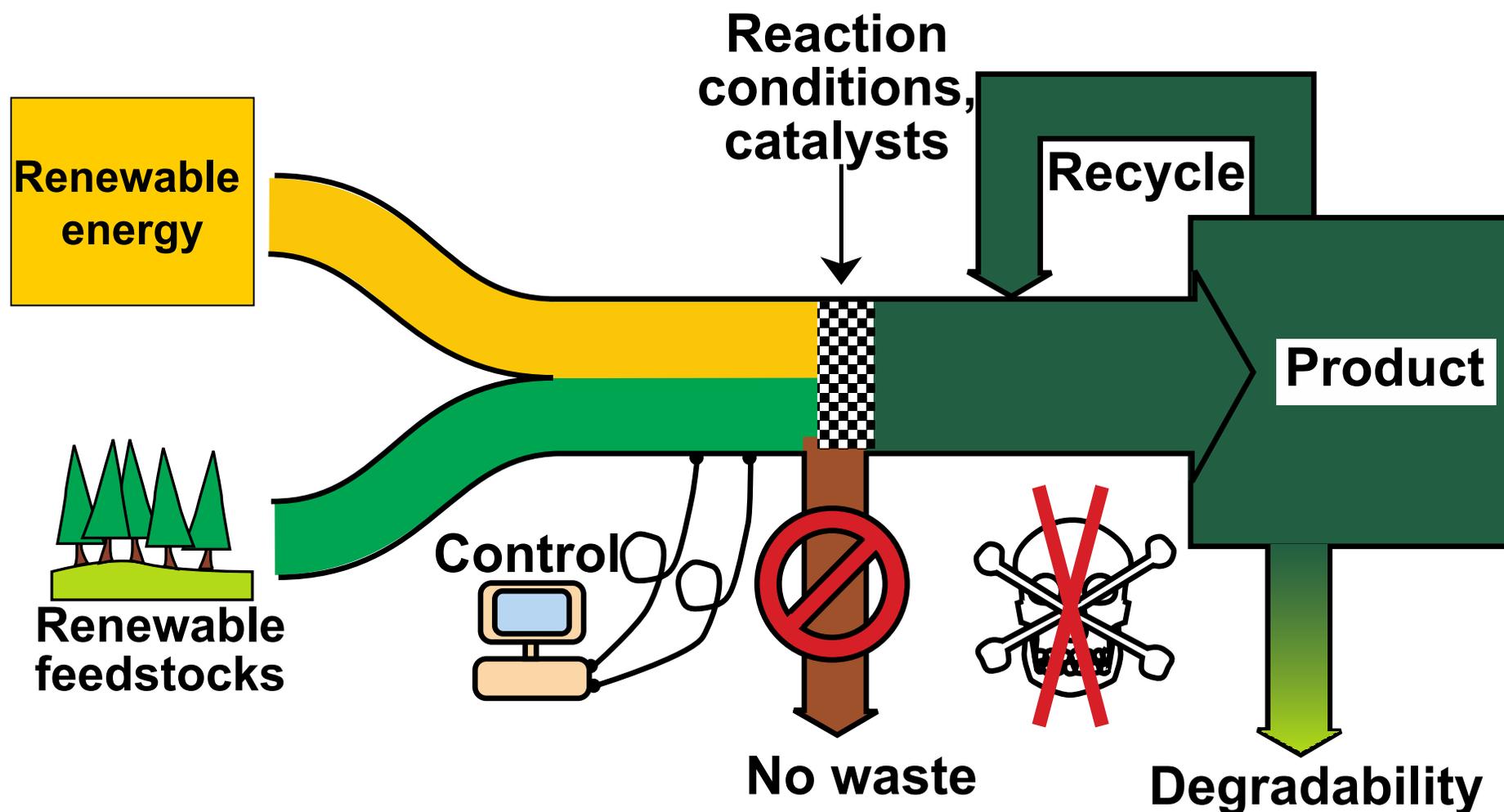
Зеленая химия – это разработка, производство и применение химических продуктов, основанные на принципах минимизации использования и генерации вредных веществ

ПРЕДМЕТ ЗЕЛеноЙ ХИМИИ

- Минимизация отходов «в зародыше»
- Использование катализаторов вместо реагентов
- Использование нетоксичных реагентов
- Использование возобновляемых ресурсов
- Создание безотходных процессов
- Использование систем без растворителей или с экологически чистыми растворителями

ЗЕЛЕНАЯ ХИМИЯ

Зеленая химия представляет собой подход к реализации химической науки и технологии в рамках промышленной экологии, который характеризуется безопасностью и минимизацией загрязнения, потребляет минимальные количества материалов и энергии путем мало – или безотходного производства, минимизирует использование и получение опасных веществ и не выбрасывает данные вещества в окружающую среду



Двенадцать принципов **зеленой химии**

6

1. **Минимизация отходов**
2. **Максимальная безопасность** химических продуктов
3. **Минимизация вреда** химического производства
4. Использование **возобновляемого сырья**
5. Использование **катализа** для оптимизации выхода и минимизации побочных реакций
6. Избегать получение **химических производных** (таких как блокирующие группы)
7. Максимальная **экономия атомов**
8. Использование **безопасных реакционных сред**
9. Максимальная **энергетическая эффективность**
10. Направленный дизайн **биоразложимых** химикатов и продуктов
11. **Непрерывный мониторинг и контроль** химических процессов для уменьшения отходов и загрязнения
12. **Минимизация опасности химических аварий** за счет использования процессов, которые основаны на применении взрыво- и пожаро-безопасных материалов

Минимизация Рисков: Опасность и Время Воздействия

Два фактора при оценке рисков:

- **Опасность** материала или процесса
- **Время воздействия**, которому подверглись люди или другие биологические объекты

Риск = F{опасность x время воздействия}

- Уменьшение опасности относится к более предпочтительному подходу

Избегайте или минимизируйте применение:

- Тяжелых металлов
- Персистентных органических соединений
- Летучих органических соединений

Риск от не принятия риска

- **Целый ряд процессов опасный, но важен для индустриального общества – ничего не предпринимается**

ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ ПРОИЗВОДСТВА ОТХОДОВ⁸ И ЗЕЛЕНАЯ ХИМИЯ

- **Фундаментальная задача зеленой химии – это сокращение отходов**
- **Гораздо лучше сократить отходы, чем заниматься очисткой после загрязнения**
- **Применение принципов зеленой химии на практике означает создание интегрированных систем, которые не производят отходов по природе своего дизайна**

Выход реакции и экономия атомов⁹

Yield (Выход) is the degree to which a chemical reaction or synthesis goes to completion

- Example: If a chemical reaction indicates 100 g product, but only 85 g produced, the yield is 85%
- A high-yield reaction may still generate significant quantities of byproduct

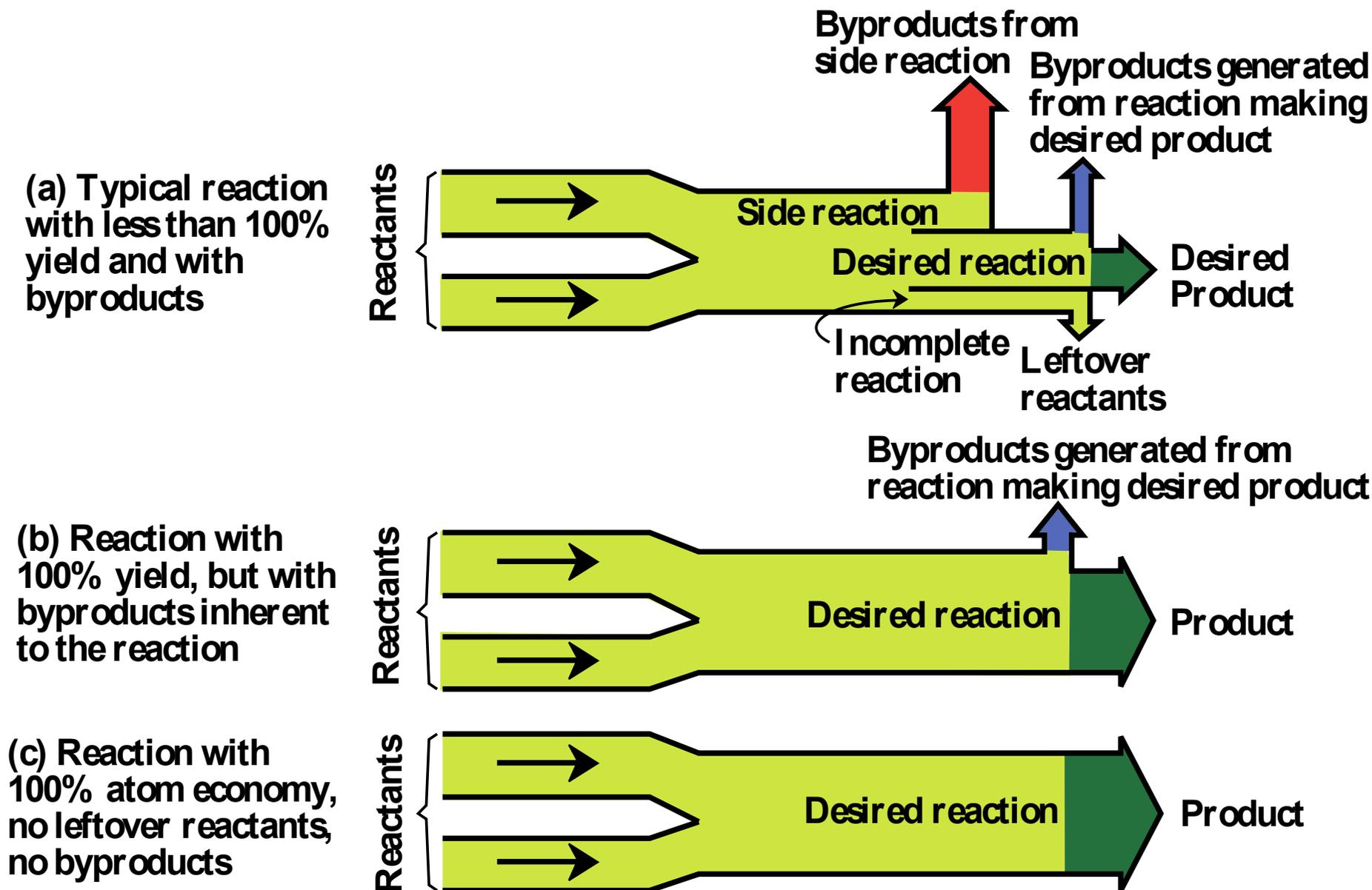
Green chemistry emphasizes **atom economy**

$$\text{Atom economy} = \frac{\text{Molar mass desired product}}{\text{Total molar mass of materials generated}}$$

The **E-factor (атомная эффективность)** regarding **amount of waste produced**

$$\text{E-factor} = \frac{\text{Total mass of waste}}{\text{Total mass of product}}$$

Illustration of Percent Yield and Atom Economy



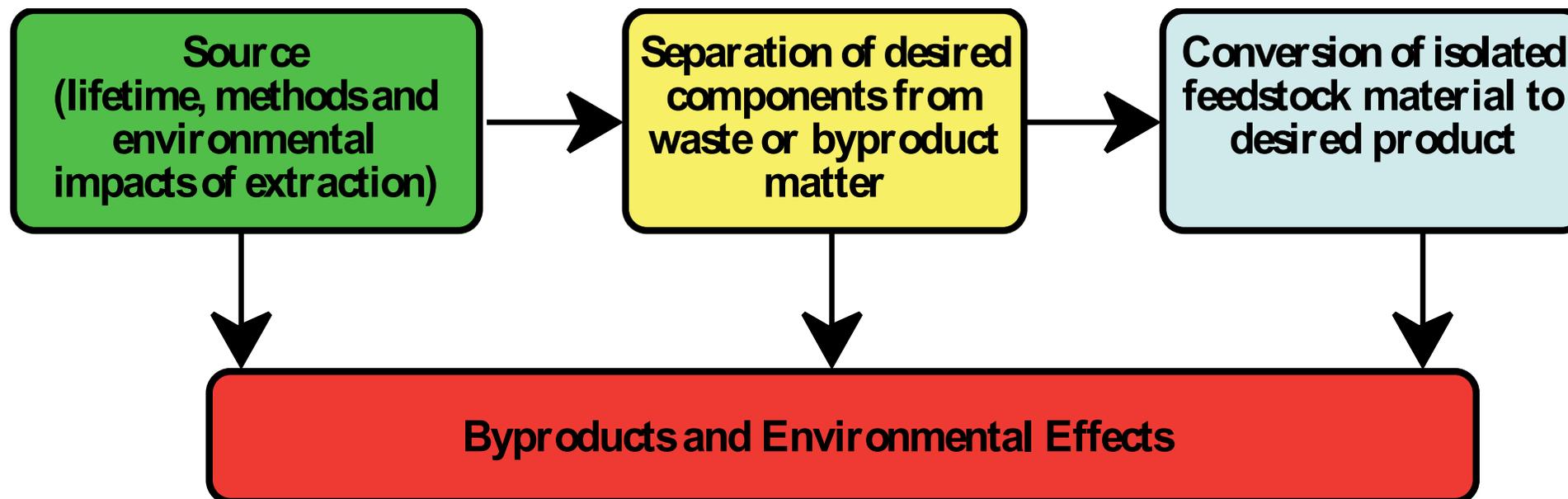
Feedstock (Исходные вещества, сырье)

Feedstock is material from which a product is made

Ideally feedstock is

- Safe material
- From renewable sources
- Safe to acquire
- Safe to refine and process

Основные этапы передела химического сырья
(Major steps in obtaining and utilizing feedstock)



БИОМАССА КАК СЫРЬЕ

Billions of tons of carbon fixed as biomass each year, which shows the potential of biomass feedstock as an alternative to petroleum

Biomass is a relatively complex feedstock

- **Advantage of providing diverse products**
- **Disadvantage of requiring separations**

In addition to cellulose, plants provide large quantities of

- **Hemicellulose**
- **Lignin**
- **Starch**
- **Lipids**
- **Proteins**

Plant sources of smaller molecules

- **Glucose**
- **Sucrose**
- **Amino acids**
- **Waxes**
- **Fats**
- **Oils**
- **Terpene hydrocarbons**

Complex biological feedstocks can be separated and refined in biorefineries operated according to green chemistry principles

- **Ethanol or supercritical CO₂ as solvents**
- **Avoidance of severe conditions**
- **Biocatalysts**
- **High energy efficiency**

БИОГЕННОЕ СЫРЬЕ

Что понимают под биогенным сырьем?

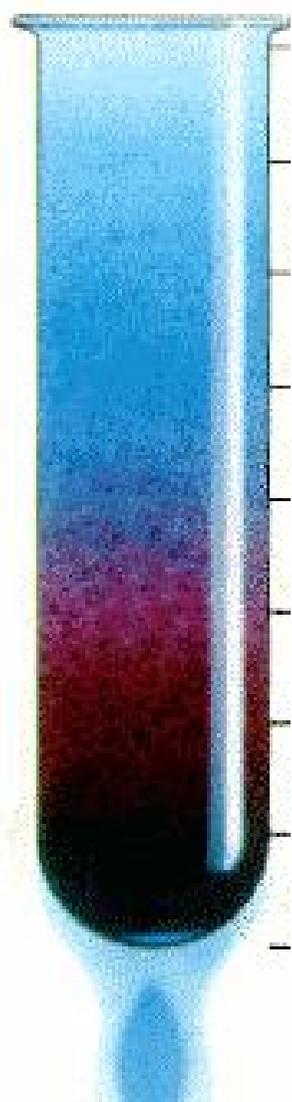
Растительная продукция и отходы сельского хозяйства, отходы деревообработки и ЦБК, быстрорастущие

виды деревьев



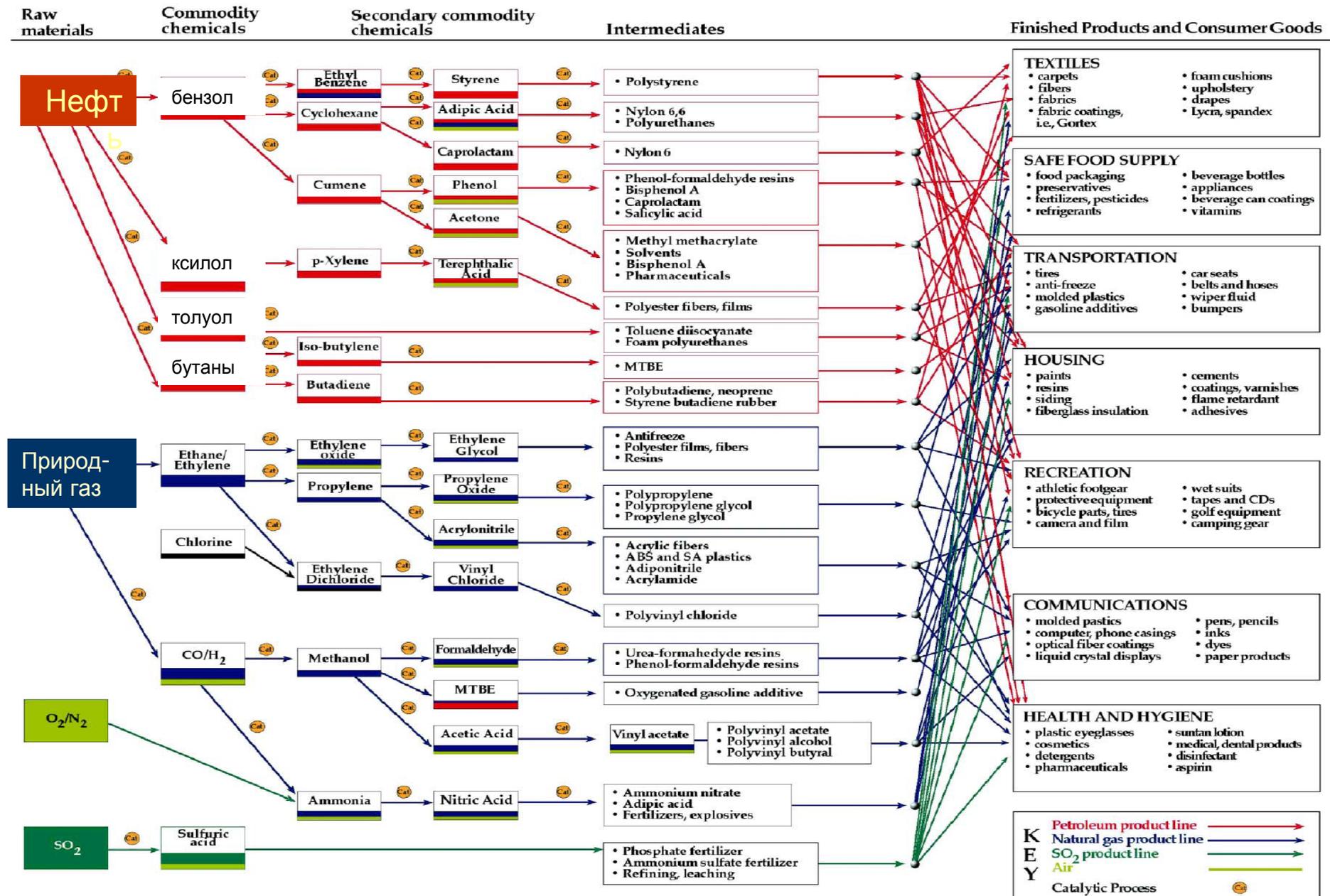
Именно на данный вид сырья ориентирована промышленность будущего – биомассо-перерабатывающие заводы (biorefineries)

НЕФТЕПЕРЕРАБОТКА

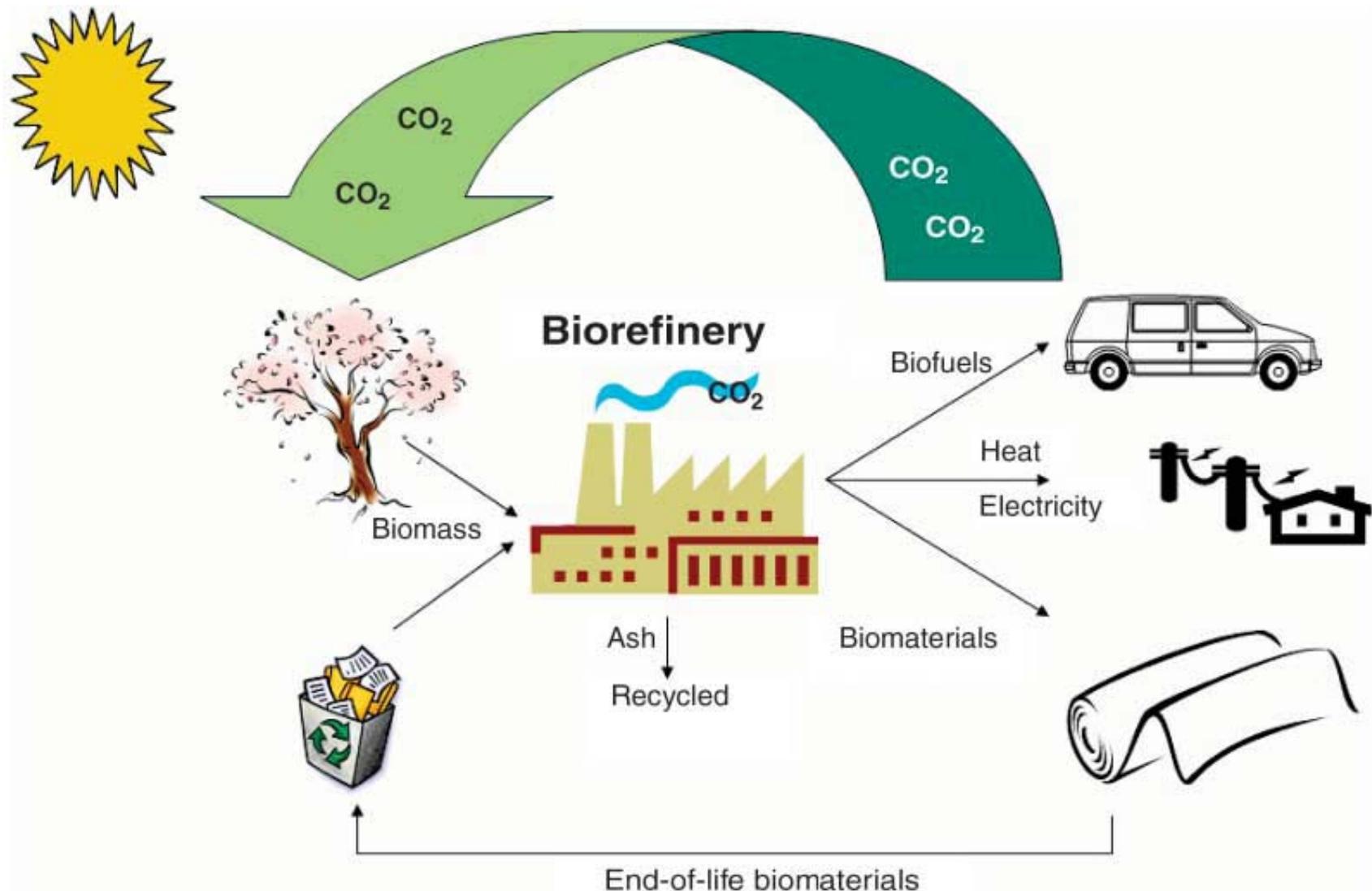


<90°C	➔ Бутан и легкие газы	➔ Газопереработка
90-220°C	➔ Бензин, газолин	➔ Моторные топлива
220-315°C	➔ Лигроин (нафта)	➔ Каталитический риформинг в бензин
315-450°C	➔ Керосин	➔ Горючее для реактивных самолетов
	➔ Газойль	➔ Дизельное топливо
450-650°C	➔ Легкая масляная фракция (Мазут)	➔ Жидкое топливо ➔ Смазочные масла
650-800°C	➔ Тяжелая масляная фракция (Гудрон)	➔ Цилиндровый дистиллят - крекинг
800+	➔ Кубовый остаток	➔ Битум, асфальт

ПРОДУКТЫ ИЗ НЕФТИ И ГАЗА (U.S DOE, 2004)



КОНЦЕПЦИЯ БИОМАССО- ПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕГО ЗАВОДА



ПРОДУКТЫ НА ОСНОВЕ БИОМАССЫ – ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОГО СЫРЬЯ

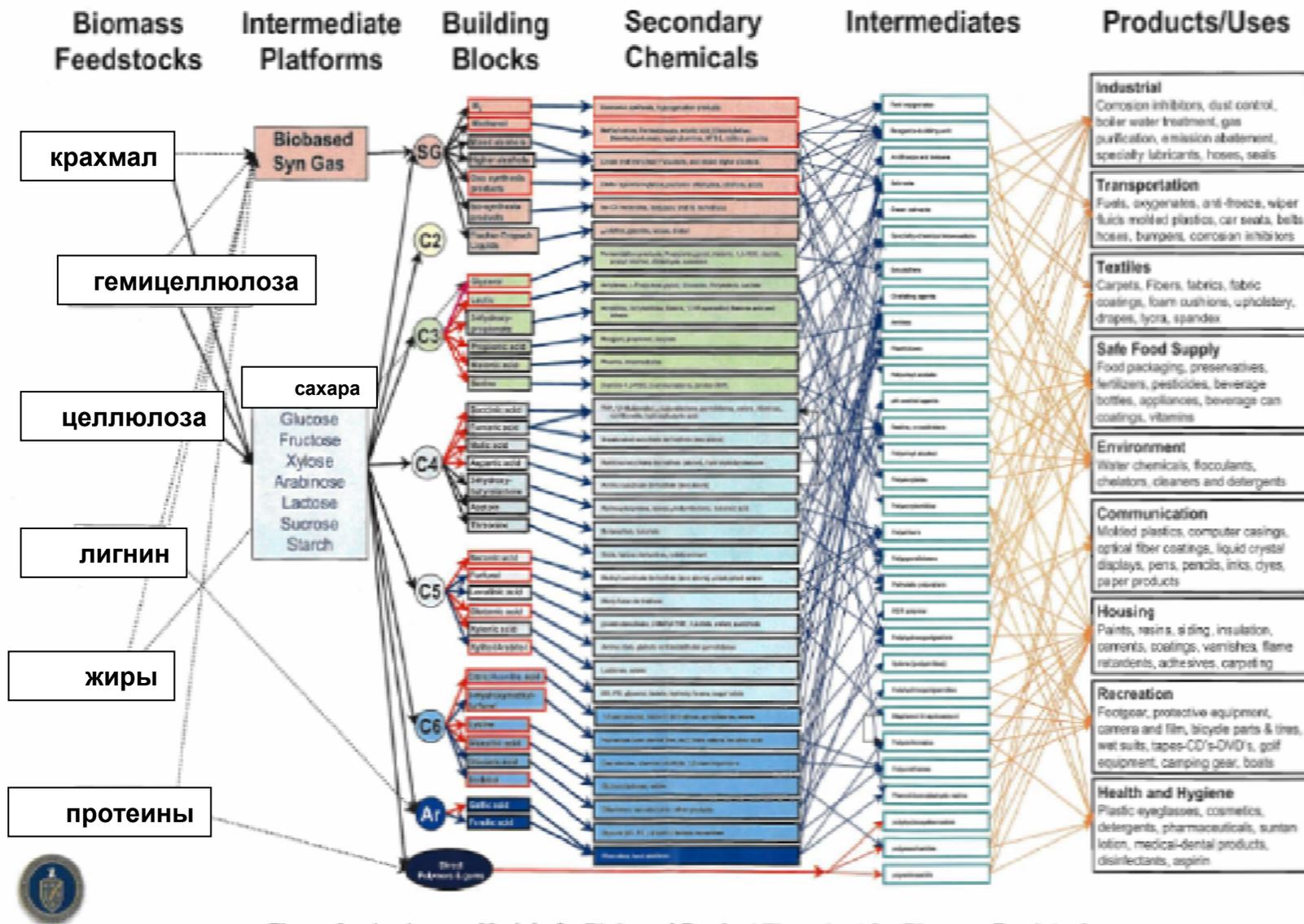
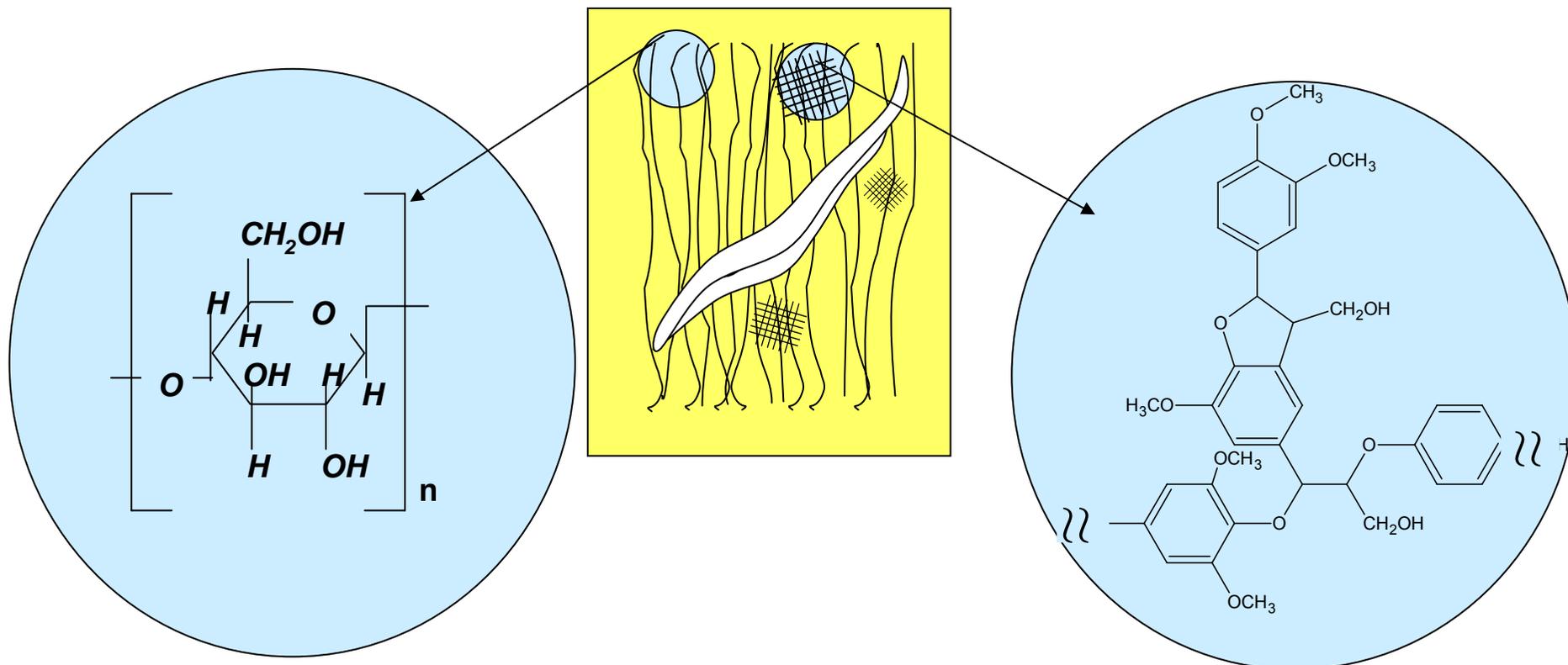


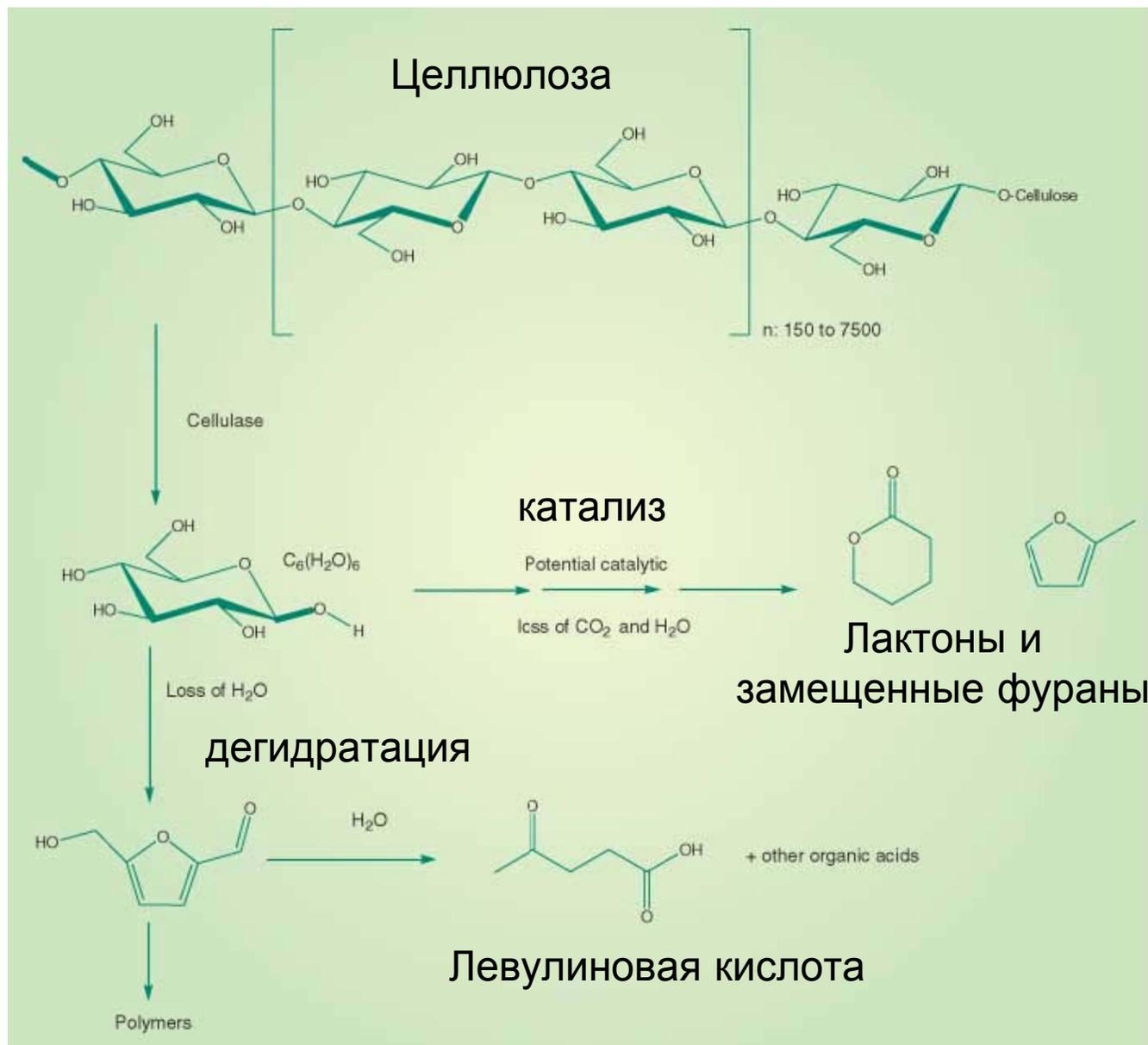
Figure 3 – Analogous Model of a Biobased Product Flow-chart for Biomass Feedstocks

ПРЕДЛАГАЕМЫЕ СТРАТЕГИИ



- Комплексы металлов с органическими лигандами
- Комплексы металлов с неорганическими лигандами
- Биокатализаторы
- Катализаторы в сверхкритических средах

ДЕГИДРАТАЦИЯ И ДЕКАРБОКСИЛИРОВАНИЕ ГЕКСОЗ



12 БАЗИСНЫХ ХИМИКАТОВ ИЗ САХАРОВ

1. **1,4-дикарбоновые кислоты**
(янтарная, фумаровая, малеиновая)
2. **2,5-фуран-дикарбоновые кислоты**
3. **3-гидроксипропионовая кислота**
4. **аспарагиновая кислота**
5. **глюкаровая кислота**
6. **глутамовая кислота**
7. **итаконовая кислота**
8. **левулиновая кислота**
9. **3-гидоксибутиролактон**
10. **глицерин**
11. **сорбит**
12. **ксилит**



СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Обобщенное стехиометрическое уравнение

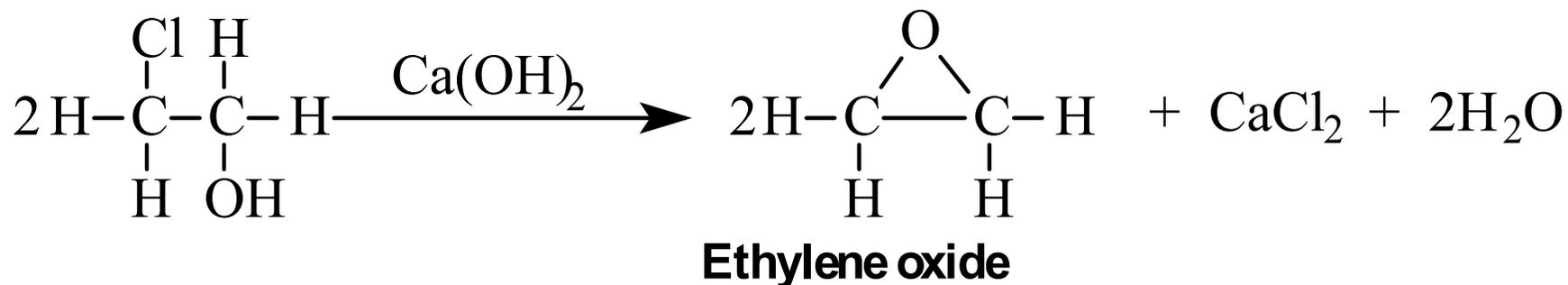
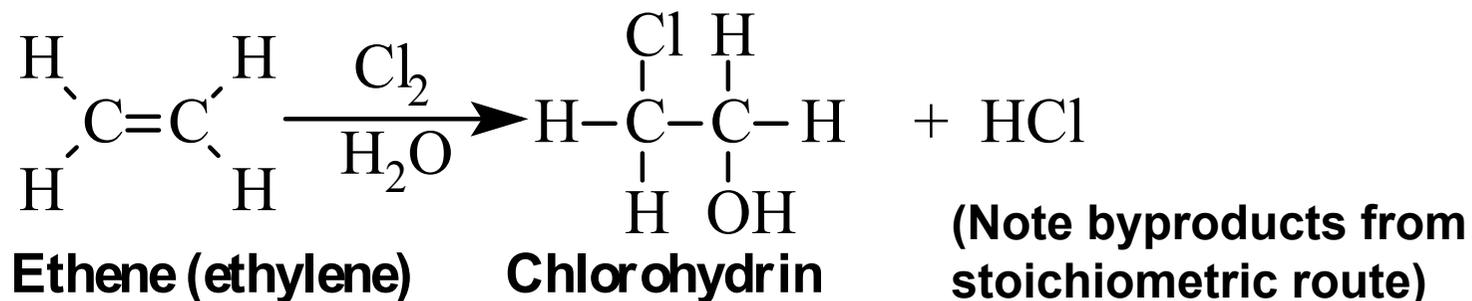
- $A + B + C \rightarrow \text{продукт} + D + E$
- 100% атомная эффективность, если все продукты реагируют и включаются в состав продукта
- **Практически не достижима**
 1. Либо А, либо В являются лимитирующими, и обязательно останется не прореагировавшее вещество
 2. Только часть реагента попадает в продукт
 3. Необходимо добавление других реагентов для протекания реакции

Альтернативные **каталитические реакции**, в которых катализатор не расходуется

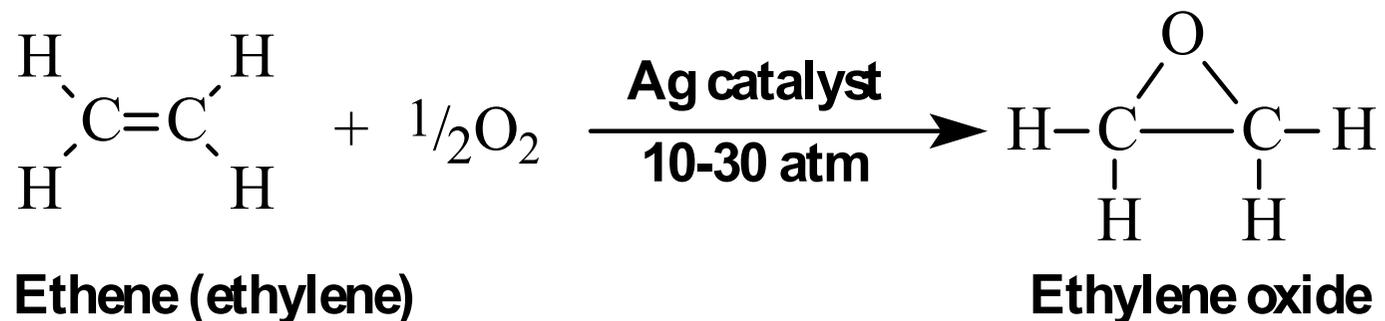
- быстрые реакции
- высоко специфические
- 100% атомная эффективность

Стехиометрические и каталитические реакции синтеза оксида этилена

Two Step Stoichiometric Route to Ethylene Oxide Synthesis



One Step Catalytic Route to Ethylene Oxide Synthesis



Реакционная среда и растворители

Реакционная среда определяет:

- тип реакции
- степень протекания
- скорость реакции

Обычно в качестве среды используется **растворитель**

- растворитель – это среда, в которой растворяют реагенты

Solvent uses other than reaction media

- Separation • Purification • Cleaning

Organic solvent as vehicle to enable

- Application • Spreading • Impregnation

of dissolved or suspended dyes and other agents in

- Paints • Coatings • Inks • Other materials

Environmental, waste, and toxicity problems with solvents

- Alternative safer solvents (see Table 16.1)
- Solvent-free reactions

Вода, самый зеленый растворитель

Water holds some reactants in suspension where they react

Water a good solvent for some biological materials that are favored feedstocks

Hydrophobic effect in which products come out of water solution can be an advantage for water media

СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ РАСТВОРИТЕЛИ

A **dense phase fluid** is a highly compressed relatively dense material that can be used as media

- Supercritical fluid
- Compressed gas
- Gas/liquid mixture

Dense phase fluids offer advantages including

- Low viscosity facilitating reactant contact
- Variable range of properties with
 - Temperature
 - Pressure
 - Composition of fluid mixtures

Supercritical carbon dioxide can offer advantages

- Good solvent for organic substances
- Cleaning metal parts and dry cleaning
- Potential vehicle for paints and coatings
- Readily removed by pressure release
- Readily recompressed for recycle