



# Научные основы и технологии «зеленой» химии

Автор: доцент кафедры «Химические и пищевые  
технологии»

Белоусов Артем Сергеевич



- ✓ **Зелёная химия (Green Chemistry)** — научное направление в химии, к которому можно отнести любое усовершенствование химических процессов, которое положительно влияет на окружающую среду. Как научное направление, возникло в начале 1990 гг.
- ✓ **Зеленая, или экологически рациональная, химия** изучает развитие процессов и технологий, которые являются результатом более эффективных химических реакций с наименьшим количеством вредных отходов и выбросов, по сравнению с традиционными химическими реакциями.
- ✓ **Зеленая химия** охватывает все аспекты и типы химических процессов, которые сокращают негативное влияние на человеческое здоровье и окружающую среду, в соответствии с реальными технологическими процессами.
- ✓ **Сокращая использование или создание вредных веществ**, связанных с особым синтезом или процессом, химики смогут во многом снизить риск как для здоровья человека, так и для экологии.

Цель «зеленой» химии – **предотвращение** загрязнения в процессе создания химических продуктов, т.е. предотвращение загрязнения на самых начальных стадиях планирования и осуществления химических процессов.

Организация химических процессов в соответствии с принципами зеленой химии предусматривает:

- получение необходимых веществ и потребительских товаров;
- оценку возможных последствий для здоровья и окружающей среды.



За прошедшие годы в США и Европе были созданы сотни организаций, которые реализуют программы, проекты, а также выделяют гранты в области «зеленой» химии:

- Президентский проект по «зеленой» химии (США): программа включает исследовательские гранты, образовательные курсы, ежегодные премии и финансовую поддержку компаниям и ученым, заинтересованным вопросами зеленой химии.
- Организация по проблемам «зеленой» химии (Великобритания). Позднее подобные организации были также созданы в Италии, Германии и Австралии.
- Создание научного журнала «Green Chemistry» (издательство – Royal Society of Chemistry, RSC).
- «Зеленую» химию как часть деятельности признали следующие организации: «Организация по экономическим отношениям и развитию» (OECD), «Международный союз теоретической и прикладной химии» (IUPAC), «Европейский совет по химической промышленности» (CEFIC), «Федерация европейских сообществ по



# Президентский проект по «зеленой» ХИМИИ

- ✓ За 23 года с момента основания премии награды были вручены 118 победителям в различных номинациях.
- ✓ Благодаря внедрению технологий победителей удалось достичь следующих результатов:
  - Отказ от использования каждый год **400 тыс. т** вредных химических веществ и растворителей. Такого количества достаточно, чтобы заполнить почти 3800 железнодорожных цистерн (поезд длиной почти 75 км).
  - Каждый год экономится **79 миллиардов литров воды** – количество, которое суммарно используют 820 000 человек ежегодно.
  - Выбросы углекислого газа в атмосферу сократились на **3 млн т**, что эквивалентно уменьшению автопарка на 810000 автомобилей.

# Глобальные проблемы биосферы

- **увеличение численности населения Земли** – по прогнозам специалистов, в 2050 году численность населения Земли достигнет 9,2 млрд. человек;
- **сокращение невозобновляемых ресурсов Земли**, в том числе энергетических;
- **разрушение озонового слоя Земли**;
- **сокращение в мире запасов пресной вод** – примерно 75 % мировых запасов пресной воды заключено в ледниках и айсбергах; почти вся остальная вода, в основном, находится под землей в водоносных слоях;
- **загрязнение Мирового океана**;
- **загрязнение атмосферы и эрозия почвы**;
- **сокращение площади лесов**, особенно тропических и опустынивание этих территорий;
- **сокращение биоразнообразия** в природе.

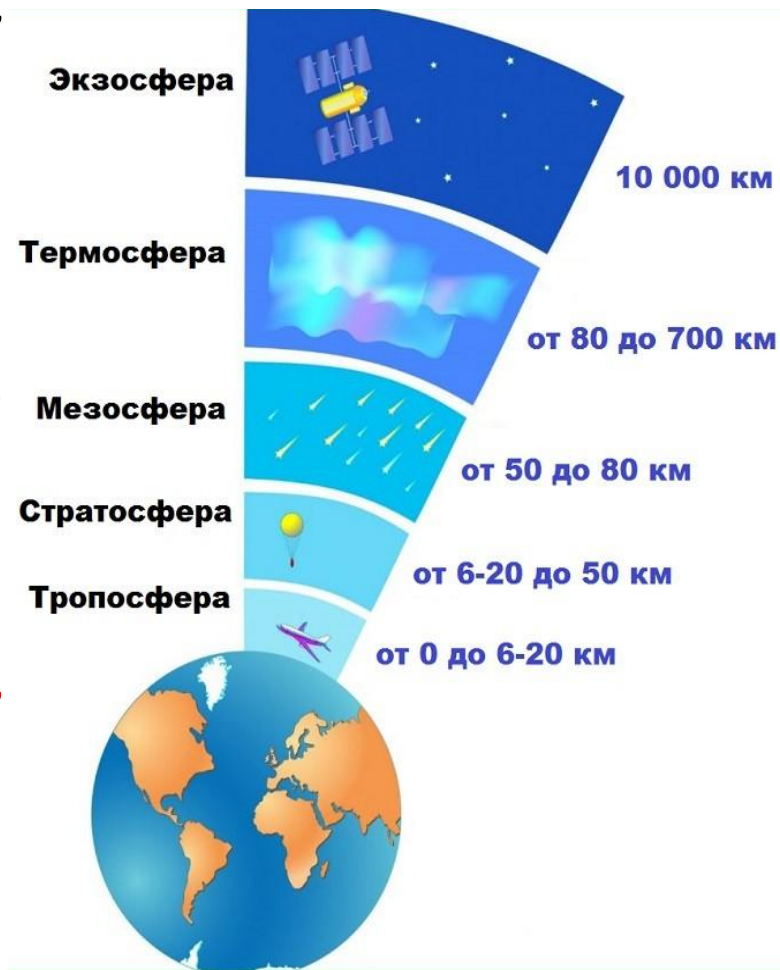
# Химия и загрязнение атмосферы Земли

**Загрязнение атмосферы Земли** – принесение в атмосферный воздух новых, нехарактерных для него физических, химических и биологических веществ или изменение их естественной концентрации.

Согласно данным Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) за 2014 год, ежегодно в мире примерно **3,7 миллионов человек умирает из-за загрязнения атмосферного воздуха.**

Общее количество смертей, связанных с воздействием загрязненного воздуха как в помещениях, так и в атмосфере, достигает **7 миллионов в год.**

По данным ученых Техасского университета в Остине глобальное загрязнение воздуха **сокращает продолжительность жизни человека в среднем на один год.**



# Виды загрязнения атмосферы Земли

- ☐ **физическое** – механическое (пыль, твердые частицы), радиоактивное (радиоактивное излучение и изотопы), электромагнитное (различные виды электромагнитных волн, в том числе радиоволны), шумовое (различные громкие звуки и низкочастотные колебания) и тепловое загрязнение (например, выбросы тёплого воздуха и т. п.);
- ☐ **химическое** – загрязнение газообразными веществами и аэрозолями. На сегодняшний день основные химические загрязнители атмосферного воздуха это: оксид углерода (IV), оксиды азота, диоксид серы, углеводороды, альдегиды, тяжёлые металлы (Pb, Cu, Zn, Cd, Cr), аммиак, пыль;
- ☐ **биологическое** – в основном загрязнение микробной природы. Например, загрязнение воздуха вегетативными формами и спорами бактерий и грибов, вирусами, а также их токсинами и продуктами жизнедеятельности.





# Источники загрязнения атмосферы Земли

- ❑ **Природные** (естественные загрязнители минерального, растительного или микробиологического происхождения, к которым относят извержения вулканов, лесные и степные пожары, пыль, пыльцу растений, выделения животных и др.)
- ❑ **Искусственные** (антропогенные), которые можно разделить на несколько групп:
  - ❑ **Транспортные** – загрязнители, образующиеся при работе автомобильного, железнодорожного, воздушного, морского и речного транспорта;
  - ❑ **Производственные** – загрязнители, образующиеся как выбросы при технологических процессах, отоплении;
  - ❑ **Бытовые** – загрязнители, обусловленные сжиганием топлива в жилище и переработкой бытовых отходов.

По составу антропогенные источники загрязнения атмосферы также можно разделить на несколько групп:

- ❑ **Механические** загрязнители – пыль цементных заводов, пыль от сгорания угля в котельных, топках и печах, сажа от сгорания нефти и мазута, стирающиеся автопокрышки и т. д.;
- ❑ **Химические** загрязнители – пылевидные или газообразные вещества, способные вступать в химические реакции;
- ❑ **Радиоактивные** загрязнители.



# Основные загрязнители атмосферы Земли

- **Оксид углерода ( $\text{CO}$ )** – бесцветный газ, не имеющий запаха, известен также под названием «угарный газ». Образуется в результате неполного сгорания ископаемого топлива (угля, газа, нефти) в условиях недостатка кислорода и при низкой температуре. При вдыхании угарный газ за счёт имеющейся в его молекуле двойной связи образует прочные комплексные соединения с гемоглобином крови человека и тем самым блокирует поступление кислорода в кровь.
- **Двуокись углерода ( $\text{CO}_2$ )** – бесцветный газ с кисловатым запахом и вкусом, продукт полного окисления углерода. Является одним из парниковых газов.
- **Диоксид серы ( $\text{SO}_2$ )** (диоксид серы, сернистый ангидрид) образуется в процессе сгорания серосодержащих ископаемых видов топлива, в основном угля, а также при переработке сернистых руд. Он, в первую очередь, участвует в формировании кислотных дождей. Общемировой выброс  $\text{SO}_2$  оценивается в 190 млн т в год.



# Основные загрязнители атмосферы Земли

**□ Оксиды азота** – газообразные вещества: монооксид азота  $\text{NO}$  и диоксид азота  $\text{NO}_2$  объединяются одной общей формулой  $\text{NO}_x$ . При всех процессах горения образуются окислы азота, причем большей частью в виде оксида. Чем выше температура сгорания, тем интенсивнее идет образование окислов азота.

Другим источником окислов азота являются предприятия, производящие азотные удобрения, азотную кислоту и нитраты, анилиновые красители, нитросоединения. Количество окислов азота, поступающих в атмосферу, составляет 65 млн т в год. От общего количества выбрасываемых в атмосферу оксидов азота на транспорт приходится 55 %, на энергетику – 28 %, на промышленные предприятия – 14 %, на мелких потребителей и бытовой сектор – 3 %.

# Основные загрязнители атмосферы Земли

- **Озон ( $O_3$ )** – газ с характерным запахом, более сильный окислитель, чем кислород. Его относят к наиболее токсичным из всех обычных загрязняющих воздух примесей. В нижнем атмосферном слое озон образуется в результате фотохимических процессов с участием диоксида азота и летучих органических соединений.
- **Углеводороды и другие летучие органические соединения** – к ним относят тысячи различных загрязняющих атмосферу веществ, содержащихся в несгоревшем бензине, жидкостях, применяемых в химчистке, промышленных растворителях и т. д.
- **Свинец (Pb)** – серебристо-серый металл, токсичный в любой известной форме. Широко используется для производства красок, боеприпасов, типографского сплава и т. п. Около 60 % мировой добычи свинца ежегодно расходуется для производства кислотных аккумуляторов. Однако основным источником (около 80 %) загрязнения атмосферы соединениями свинца являются выхлопные газы транспортных средств, в которых используется этилированный бензин.

# Предотвращение загрязнения



**Предотвращение загрязнения** заключается в:  
сокращении или устранении отходов путем  
усовершенствования производственных  
процессов;  
использования нетоксичных или менее  
токсичных веществ;  
повторного использования материалов вместо  
образования отходов.

✓ REUSE  
✓ REDUCE  
✓ RECYCLE

# Концепция устойчивого развития

**Устойчивое развитие (Sustainable Development), также гармоничное развитие, сбалансированное развитие**

– процесс экономических и социальных изменений, при котором эксплуатация природных ресурсов, направление инвестиций, ориентация научно-технического развития, развитие личности и институциональные изменения согласованы друг с другом и укрепляют нынешний и будущий потенциал для удовлетворения

человеческих потребностей. Проведение в 1972 году в Стокгольме Конференции ООН по окружающей человека среде и создание Программы ООН по окружающей среде (ЮНЕП) ознаменовало

**включение международного сообщества на государственном уровне в решение экологических проблем.**

Главное беспокойство относительно устойчивого развития доставляет выброс опасных веществ в окружающую среду. Зеленая химия может оказать существенное влияние в этой области.

Концепция устойчивого развития стала базой для создания **двенадцати принципов зеленой химии.**



# Двенадцать принципов зеленой химии

**Сформулированы:** Anastas, P. T.; Warner, J. C. Green Chemistry: Theory and Practice, Oxford University Press: New York, 1998.



**Пол Анастас** – Директор Центра Зеленой Химии Йельского университета



**Джон Уорнер** – президент и главный технолог Института зеленой химии Уорнера Бэбкока, Массачусетс



# Двенадцать принципов зеленой химии

## Принцип 1. Упреждение.

Лучше не допускать образования отходов, чем заниматься их переработкой или уничтожением.

- Например, в США ежегодно производится около 12 млрд т отходов, причем около 300 млн т из них опасны для здоровья человека и окружающей среды.
- Химическая промышленность производит 70 % от общего количества опасных отходов, а также наиболее токсичные органические отходы (около 150 000 т) с содержанием метанола и ксилолов.
- Органические отходы, которые вредны для человека и окружающей среды, в основном образуются на промежуточных стадиях органического синтеза.
- Наиболее «грязными» процессами основного органического и нефтехимического синтеза являются процессы галогенирования, окисления, алкилирования, нитрования и сульфирования.
- Предотвращения образования отходов в конечном итоге должно снизить себестоимость производства, чем их переработка или утилизация.





# Двенадцать принципов зеленой химии

## Принцип 2. Экономия атомов.

Методы синтеза должны разрабатываться таким образом, чтобы в состав конечного продукта включалось как можно больше атомов реагентов, использованных в ходе синтеза.

**Атомная эффективность** – полнота использования исходного вещества.

**Атомная эффективность** = (масса целевого продукта)/(масса целевого продукта + масса отходов)

Атомную эффективность часто выражают через **Е-фактор**, который можно определить как отношение массы всех побочных продуктов (которые формально являются отходами производств) к массе целевого продукта.

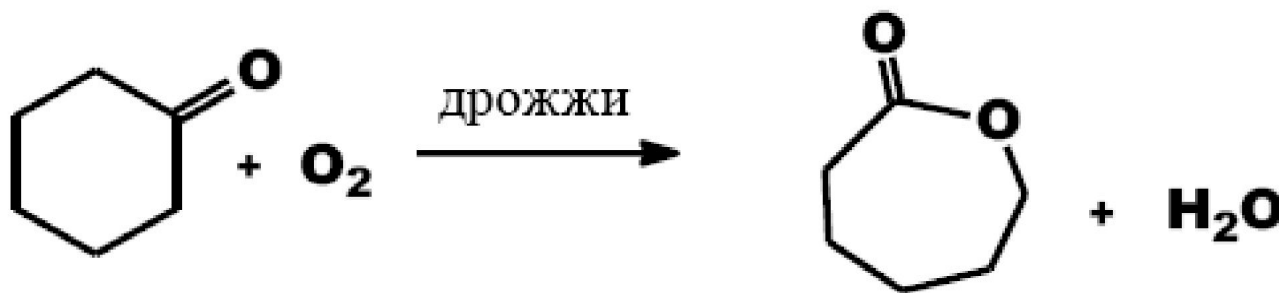
## Величины Е-фактора для различных отраслей промышленности

| Промышленность                 | Объем производства, т/год | Е-фактор |
|--------------------------------|---------------------------|----------|
| Нефтехимическая                | $10^6$ – $10^8$           | 0.1      |
| Крупнотоннажная основная химия | $10^4$ – $10^6$           | 1–5      |
| Тонкий химический синтез       | $10^2$ – $10^4$           | 5–50     |

# Двенадцать принципов зеленой химии

## Принцип 3. Снижение опасности процессов и продуктов синтеза.

Методы синтеза по возможности следует выбирать так, чтобы используемые и синтезируемые вещества были как можно менее вредными для человека и окружающей среды.



- Конверсия кетона в капролактон (реакция Байера-Виллигера) обычно протекает под действием *m*-хлорнадбензойной кислоты.
- Предложен новый способ проведения процесса с использованием хлебопекарных дрожжей в качестве биокатализатора и кислорода воздуха в качестве окислителя.
- Пример содержит сразу два «зеленых» компонента – катализатор и воздух (вместо взрывоопасного и неэкономичного окислителя).
- Подавляющее большинство капролактона используется в качестве прекурсора для получения капролактама.



# Двенадцать принципов зеленой химии

## Принцип 4. Конструирование «зеленых» материалов.

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

- Примером может служить замена биоцидов для морских противообрастающих красок, используемых в судостроении и морских сооружениях на основе токсичных органических соединений олова и ртути на экологичный и биоразлагаемый биоцид SEA-NINE.
- Ведутся работы по получению биоразлагаемых полимеров для современных пищевых упаковок. Например, компания DowChemical разработала несколько лет назад полимер NatureWorks на основе полимолочной кислоты.

## Принцип 5. Снижение опасности процессов и продуктов синтеза.

Вспомогательные вещества при производстве, такие как растворители или разделяющие агенты, лучше не использовать совсем, а если это невозможно, их использование должно быть безвредным.

- Растворитель должен быть химически стабильным, обладать низкой летучестью и легко регенерироваться.

Зеленая растворимость: более высокие температуры, сверхкритический



# Двенадцать принципов зеленой химии

## Классификация растворителей по степени их «зелености»

| Зеленые              | Относительно зеленые               | Нежелательные            |
|----------------------|------------------------------------|--------------------------|
| Метанол              | Циклогексан                        | Пентан                   |
| Этанол               | Метилциклогексан                   | Гексан                   |
| Пропанол-1           | Гептан                             | Диизопропиловый эфир     |
| Пропанол-2           | Изооктан                           | Дихлорметан              |
| Бутанол-1            | Метил- <i>трет</i> -бутиловый эфир | Хлороформ                |
| <i>трет</i> -Бутанол | Ацетонитрил                        | Бензол                   |
| Этилацетат           | Тетрагидрофуран                    | Диметилацеталь           |
| Изопропилацетат      | Уксусная кислота                   | Четыреххлористый углерод |
| Ацетон               | Ксилолы                            | Диметоксиэтан            |
| Метилэтилкетон       | Толуол                             | Пиридин                  |

# Двенадцать принципов зеленой химии

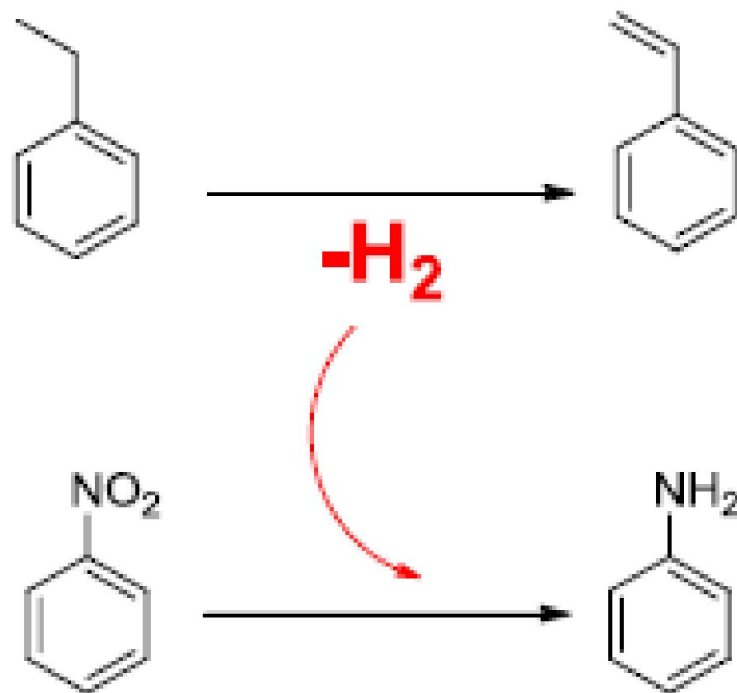
## Принцип 6. Энергосбережение.

Обязательно следует учитывать энергетические затраты и их влияние на окружающую среду и стоимость продукта. Синтез по возможности надо проводить при температуре, близкой к температуре окружающей среды, и при атмосферном давлении.

- катализаторы;
- микроволновое излучение для нагрева;
- параллельные схемы.

Эффективное использование перечисленных методов и рекуперация – все эти подходы должны быть реализованы для превращения многих экологически малопривлекательных процессов в **«зеленую» химию**.

Рекуперация тепла – возвращение части материала ил энергии, расходуемых при проведении того или иного технологического процесса, для



# Двенадцать принципов зеленой химии

## **Принцип 7. Использование возобновляемого сырья.**

Исходные и расходуемые материалы должны быть возобновляемыми во всех случаях, когда это технически и экономически выгодно.

- ▮ Производство биоэтанола из сахарного тростника. Использование биоэтанола в качестве топлива позволяет снизить выбросы диоксида углерода.
- ▮ Производство биодизеля из рапсового масла. Биодизель – жидкое моторное биотопливо, представляющее из себя смесь моноалкильных эфиров жирных кислот.
- ▮ Использование пищевой упаковки NatureWorks на основе полимолочной кислоты.

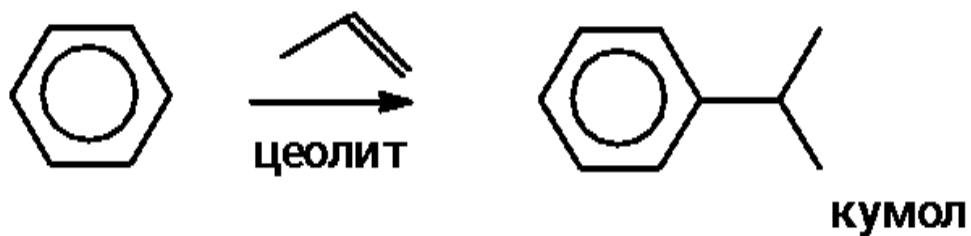
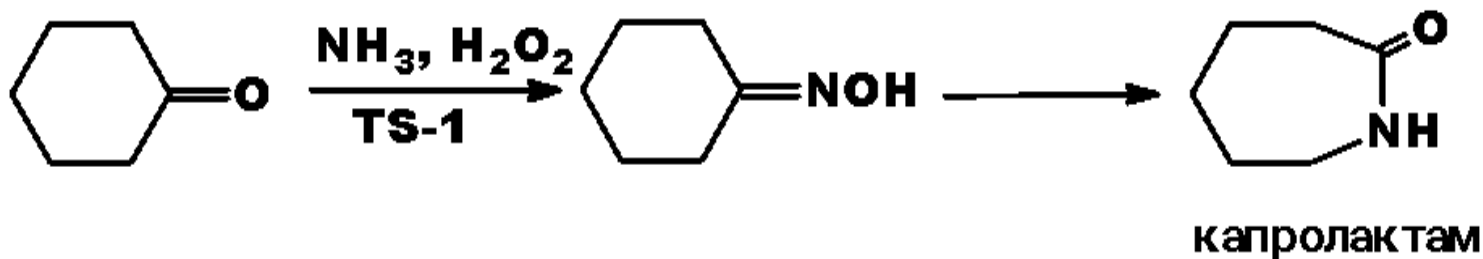
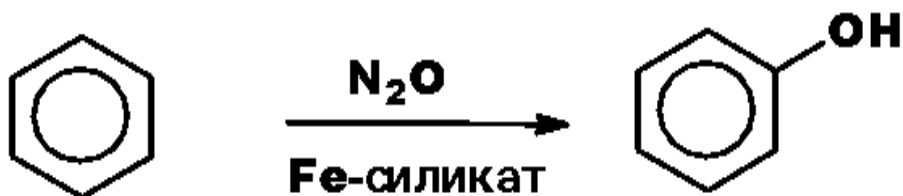
## **Принцип 8. Уменьшение числа промежуточных стадий.**

Где возможно, надо избегать получения промежуточных продуктов (блокирующих групп, присоединение и снятие защиты и т.д.).

# Двенадцать принципов зеленой химии

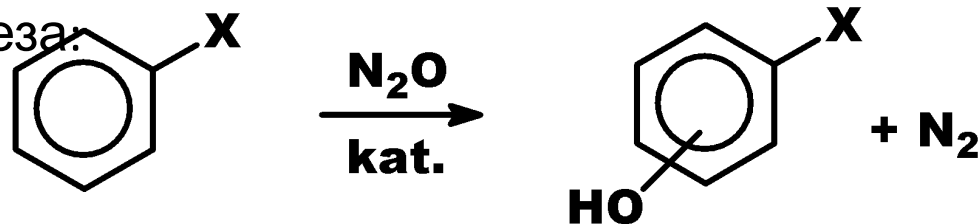
## Принцип 9. Использование каталитических процессов.

Всегда следует отдавать предпочтение каталитическим процессам (по возможности наиболее селективным).



# Двенадцать принципов зеленой химии

Особо следует отметить **процесс окисления бензола закисью азота ( $N_2O$ )**, разработанный 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<sub>3</sub>**

| 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    |





# Двенадцать принципов зеленой химии

## **Принцип 10. Биоразлагаемость.**

Химический продукт должен быть таким, чтобы после его использования он не оставался в окружающей среде, а разлагался на безопасные продукты.

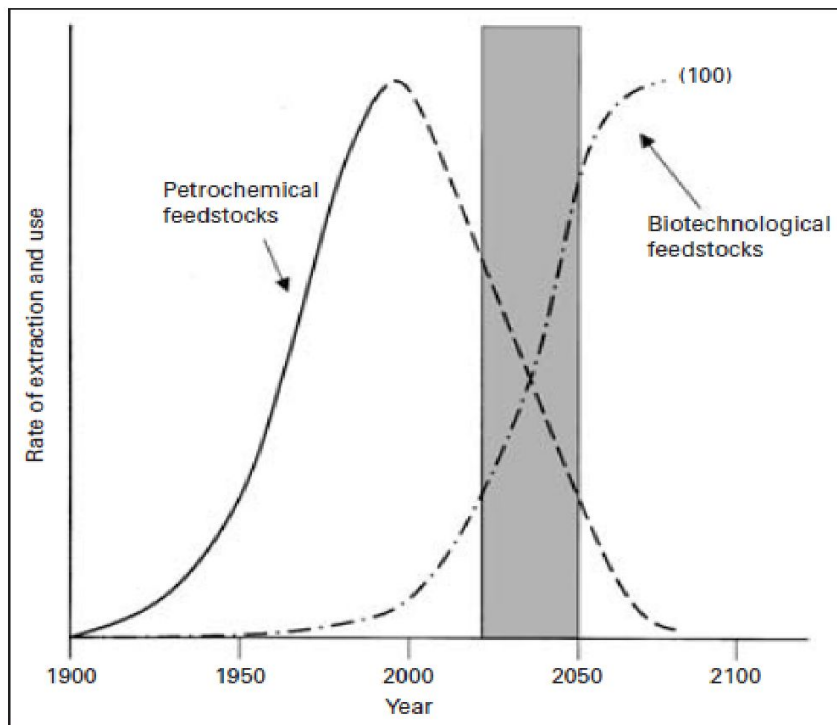
## **Принцип 11. Обеспечение аналитического контроля в реальном масштабе времени.**

Нужно развивать аналитические методики, чтобы можно было следить в реальном времени за образованием опасных продуктов.

## **Принцип 12. Предотвращение возможности аварий.**

Вещества и формы веществ, используемые в химических процессах, нужно выбирать таким образом, чтобы риск химической опасности, включая утечки, взрыв и пожар, были минимальными.

| Год  | Возобновляемые ресурсы (масс%) | Нефтехимические ресурсы (масс%) |
|------|--------------------------------|---------------------------------|
| 2000 | 0                              | 100                             |
| 2020 | 25                             | 75                              |
| 2035 | 50                             | 50                              |
| 2050 | 75                             | 25                              |
| 2065 | 100                            | 0                               |



# Использование возобновляемых и невозобновляемых ресурсов в органическом синтезе

# Устойчивое использование энергии

## Использование различных видов энергии в химическом секторе

| Год  | Энергия ископаемого топлива<br>(невозобновляемые источники) (%) | Возобновляемые источники (%) |
|------|-----------------------------------------------------------------|------------------------------|
| 2000 | 77                                                              | 23                           |
| 2025 | 60                                                              | 40                           |
| 2050 | 40                                                              | 60                           |
| 2075 | 20                                                              | 80                           |
| 2100 | 0                                                               | 100                          |

В настоящее время существует тенденция на переход на **возобновляемую («зеленую», неисчерпаемую) энергию** – энергию из источников, которые, по человеческим масштабам, являются неисчерпаемыми (энергия ветра, волн, солнечного света, геотермальная энергия).

Это связано с тем, что использование любого источника энергии, который включает сжигание и образование  $\text{CO}_2$ , должно быть ограничено из-за проблемы глобального потепления (**Киотский протокол**).

**Киотский протокол** – международное соглашение, дополнительный документ к Рамочной конвенции ООН об изменении климата (1992), принятое в Киото (Япония) в декабре 1997 года. Оно обязывает развитые страны и страны с переходной экономикой сократить или стабилизировать выбросы парниковых газов. Вступил в силу 16 февраля 2005 года после того, как его ратифицировали страны, суммарная квота которых по выбросам парниковых газов превышает 55 % (по состоянию на 1990 год). Киотский протокол был ратифицирован 191 страной и одним региональным содружеством – Европейским союзом.

**Рамочная конвенция ООН об изменении климата (РКИК)** – соглашение, подписанное более чем 180 странами мира, включая все страны бывшего СССР и все промышленно развитые страны, об общих принципах действия стран по проблеме изменения климата. Конвенция была принята на «Саммите Земли» в Рио-де-Жанейро в 1992 году и вступила в силу 21 марта 1994 года (Россия ратифицировала РКИК в 1994).

- ✓ Подписавшие документ страны договорились о **необходимости сокращения выбросов парниковых газов**, которые вызывают глобальное потепление.
- ✓ Согласно документу, в период с 2008 года по 2012 год **общий объем выбросов в атмосферу двуокиси углерода, метана и других промышленных газов должен быть сокращен на 5,2%** по сравнению с уровнем 1990 года.
- ✓ Согласно Протоколу, Евросоюз должен сократить выбросы на 8 %, Япония и Канада – на 6 %, страны Восточной Европы и Прибалтики— в среднем на 8 %, Россия и Украина – сохранить среднегодовые выбросы в 2008-2012 годах на уровне 1990 года.
- ✓ Страны Евросоюза в одностороннем порядке обязались сократить на 20% выбросы парниковых газов к 2020 году.
- ✓ Развивающиеся страны, а также Китай и Индия обязательств на себя не брали.
- ✓ Соединенные Штаты Америки заявили о неучастии в протоколе до 2013 года.

# Возобновляемые ресурсы

## Ресурсы

Возобновляемые  
(биомасса)

Невозобновляемые  
(нефть, газ, уголь)

## Возобновляемое сырье:

**Углеводы**, которые можно разделить на моносахариды, дисахариды, олигосахариды и полисахариды.

**Лигнин** является сложным (сетчатым) ароматическим природным полимером, который входит в состав наземных растительных организмов, продуктом биосинтеза.

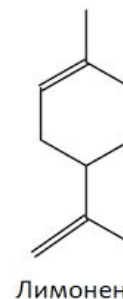
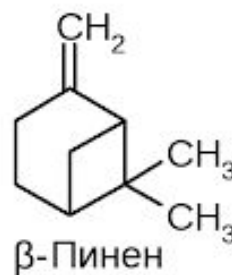
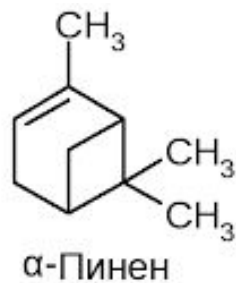
**Масла и жиры** – органические вещества, продукты этерификации карбоновых кислот и трёхатомного спирта глицерина.

**Глицерин (пропантриол-1,2,3)**, образующийся при гидролизе, омылении или переэтерификации натуральных жиров и масел в качестве побочного продукта.

**Терпены** продукты биосинтеза общей формулы  $(C_5H_8)_n$  с углеродным скелетом, формально являющиеся производными изопрена.

**Диоксид углерода**

**Монотерпены**  $C_{10}H_{16}$  – природные углеводороды, образованные сочетанием двух изопреновых фрагментов и, соответственно, общей формулой  $C_{10}H_{16}$ : пинены, лимонен, фенхены, мирцен, сабинен.

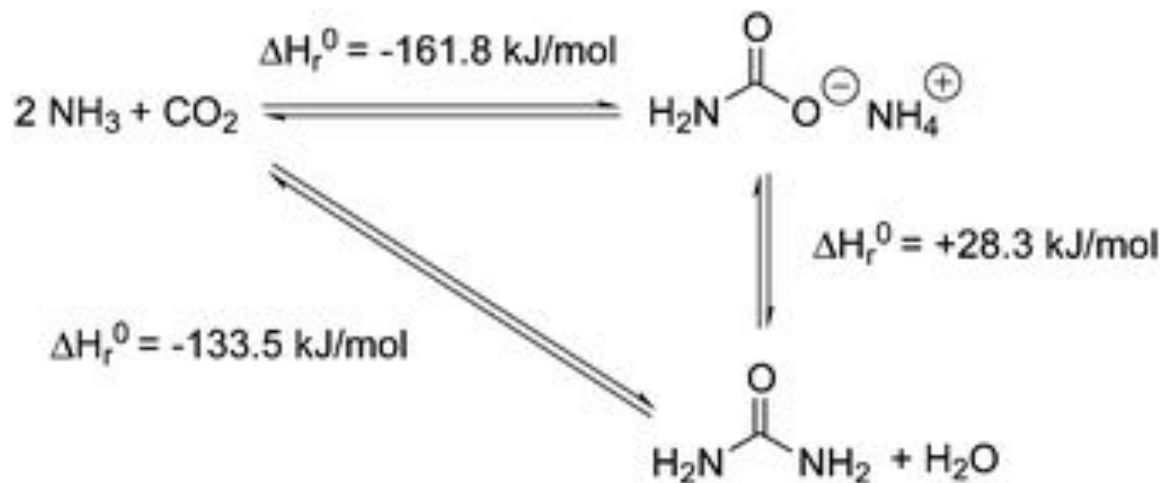


**Сесквитерпены** – группа органических соединений класса терпенов, в состав которой входят углеводороды от  $C_{15}H_{24}$  до  $C_{15}H_{32}$ , а также их кислородные производные – спирты, альдегиды, кетоны: фарнезол, фарнезены, кадинены, кариофиллен.

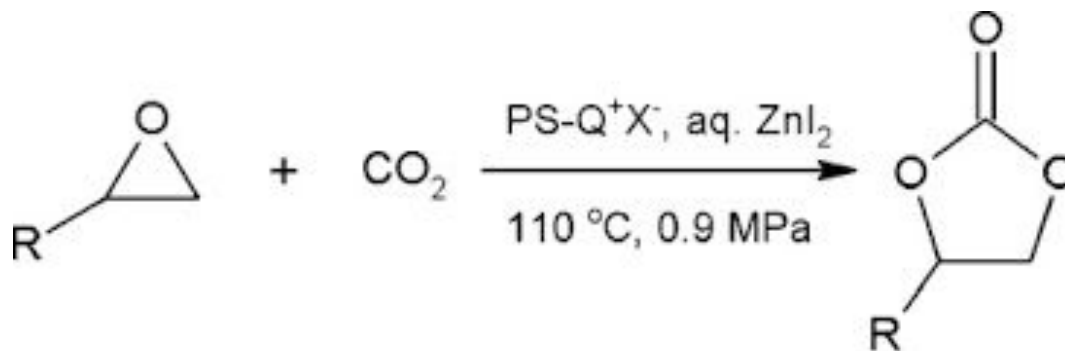
**Дитерпены** – органические соединения группы терпенов, состоящие из 4 изопреновых звеньев, с общей формулой  $C_{20}H_{32}$ : фитол, ретинол, андромедотоксин.

**Тритерпены** – органические соединения группы терпенов, состоящие из 6 изопреновых звеньев, с общей формулой  $C_{30}H_{48}$ : лупеол.

## Синтез карбамида из аммиака и диоксида углерода



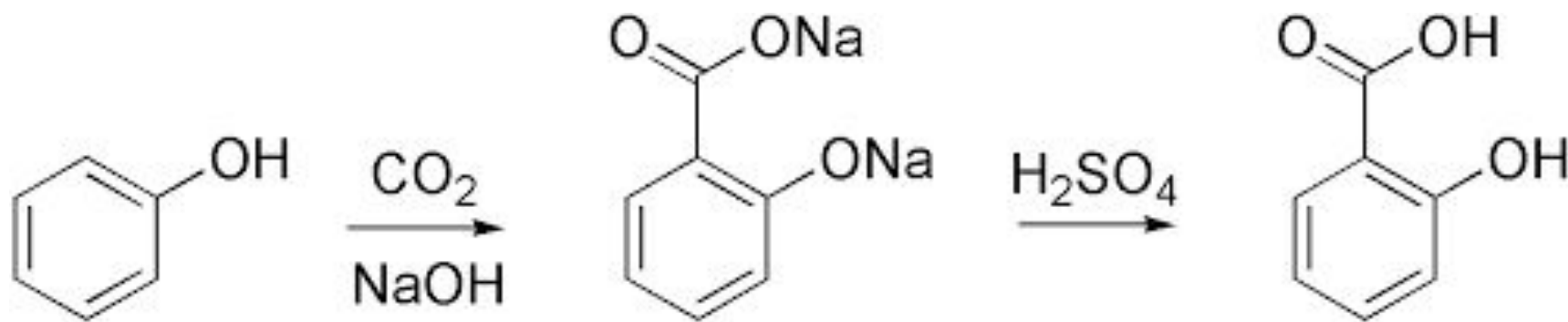
## Синтез циклических карбонатов



PS-Q<sup>+</sup>X<sup>-</sup> - polymer-supported quaternary onium salt



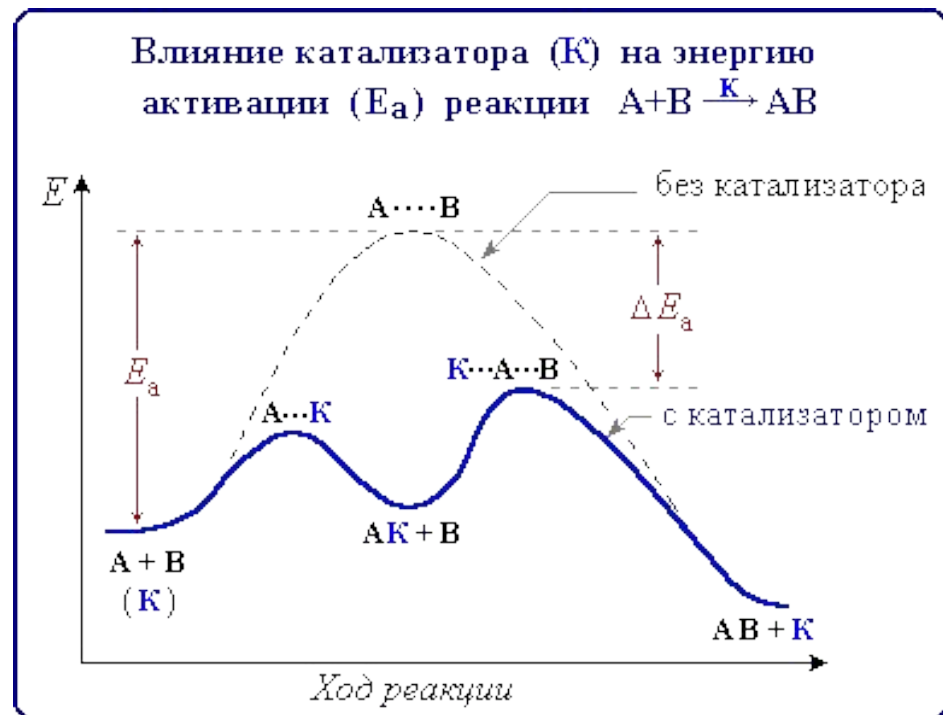
**Процесс Кольбе** – синтез ароматических *o*-оксикислот действием  $\text{CO}_2$  на щелочную соль соответствующего фенола. В промышленности используется для получения салициловой кислоты из фенола, аминосалициловой кислоты из *m*-аминофенола,  $\beta$ -оксинафтойной кислоты из  $\beta$ -оксинафтола и др.



# Катализ и зеленая химия

**Катализ** – химическое явление, суть которого заключается в изменении скоростей химических реакций при действии некоторых веществ (их называют катализаторами).

**Катализатор** – вещество, которое многократно вступает в промежуточное химическое взаимодействие с участниками реакции и восстанавливает свой химический состав после каждого цикла промежуточных взаимодействий.



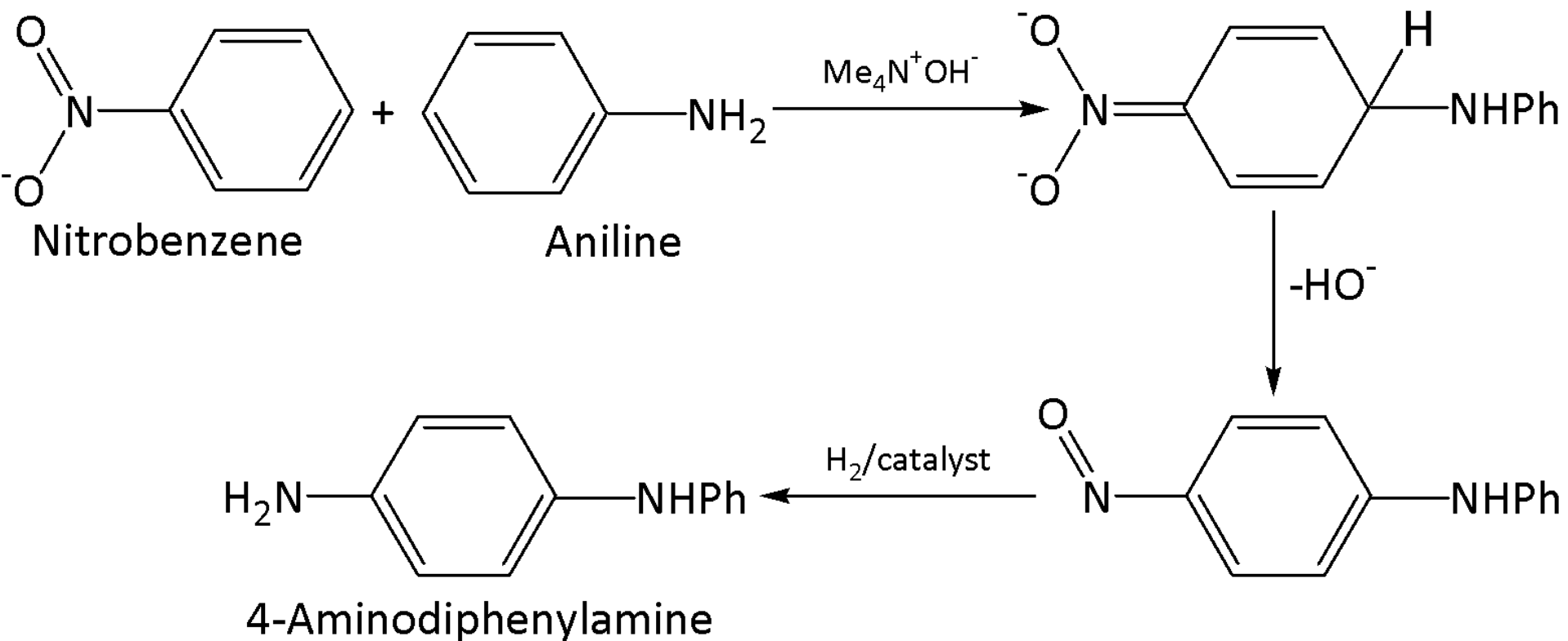
## Основные характеристики катализа:

- Катализаторы уменьшают энергию переходного состояния, таким образом, уменьшая потребление энергии, требуемой для процесса.
- Катализаторы требуются в небольших количествах. В случае биокатализаторов необходимое количество катализаторов (чаще ферментов) очень мало, по сравнению с количеством реагентов.
- Регенерируемые и обратимые катализаторы эффективны для «зеленых» процессов.

## Особенности гомогенного и гетерогенного катализа:

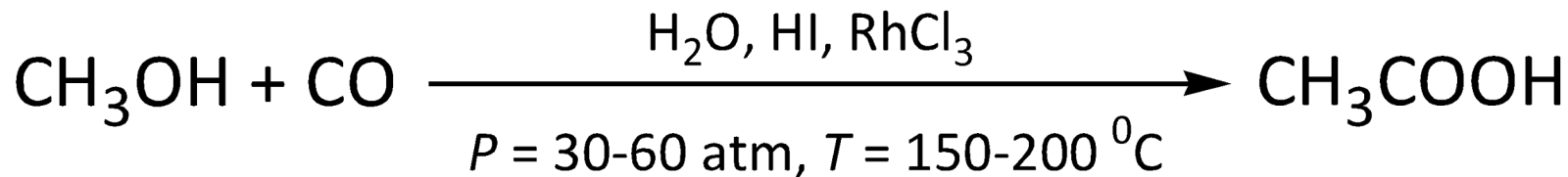
| Показатель                             | Гомогенный катализатор | Гетерогенный катализатор |
|----------------------------------------|------------------------|--------------------------|
| Активность                             | Высокая                | Различная                |
| Селективность                          | Высокая                | Различная                |
| Срок службы                            | Различный              | Длительный               |
| Условия проведения процесса            | Мягкие                 | Жесткие                  |
| Чувствительность к каталитическим ядам | Низкая                 | Высокая                  |
| Стоимость регенерации катализатора     | Высокая                | Часто не требуется       |
| Диффузионные затруднения               | Отсутствуют            | Могут играть важную роль |

# Гомогенный катализ и зеленая химия

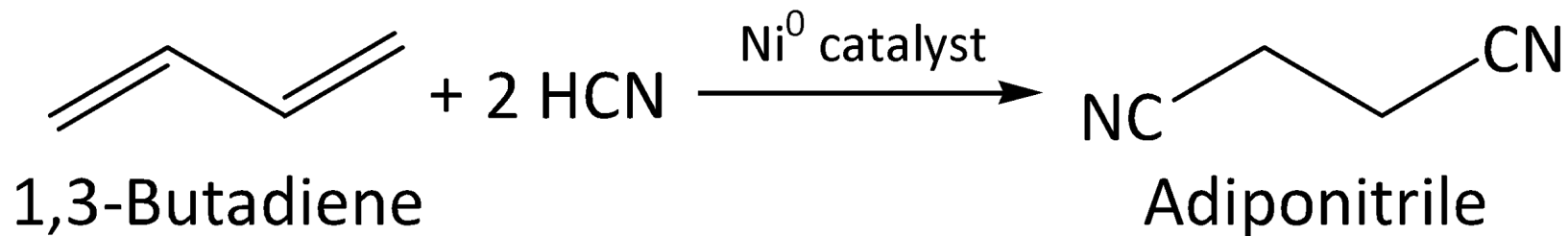


**Новый процесс синтеза 4-АДФА**

# Гомогенный катализ и зеленая химия

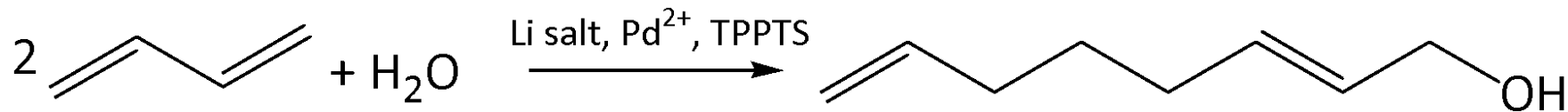


## Процесс Monsanto: производство уксусной кислоты



## Процесс DuPont: производство адипонитрила

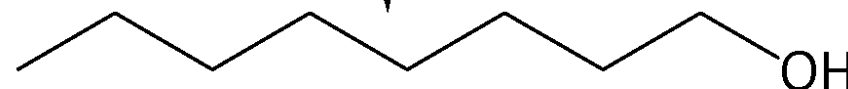
# Гомогенный катализ и «зеленая» химия



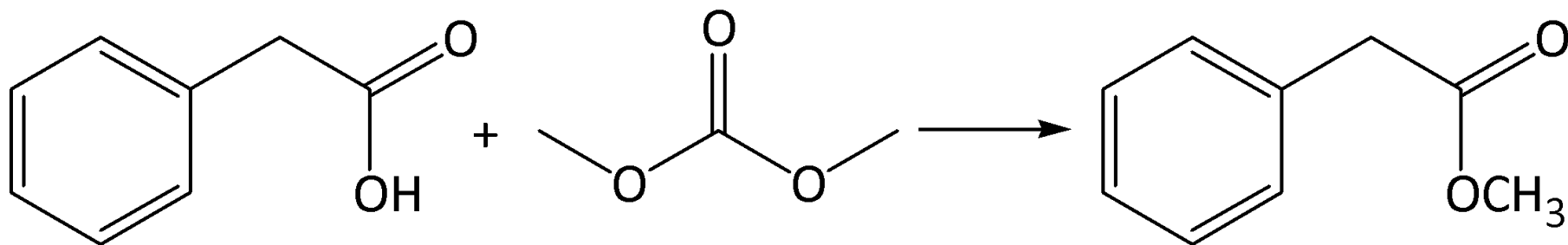
1,3-Butadiene

**Новый процесс  
получения октанола-1**

+H<sub>2</sub> Ni



1-Octanol



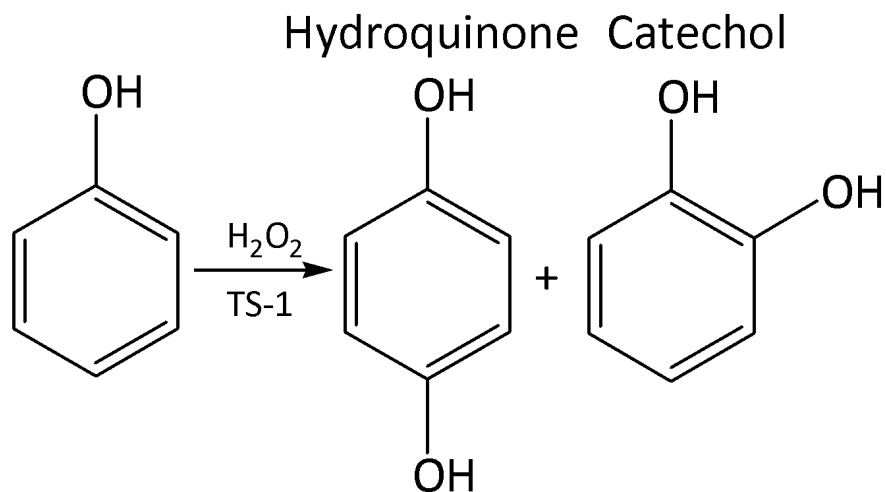
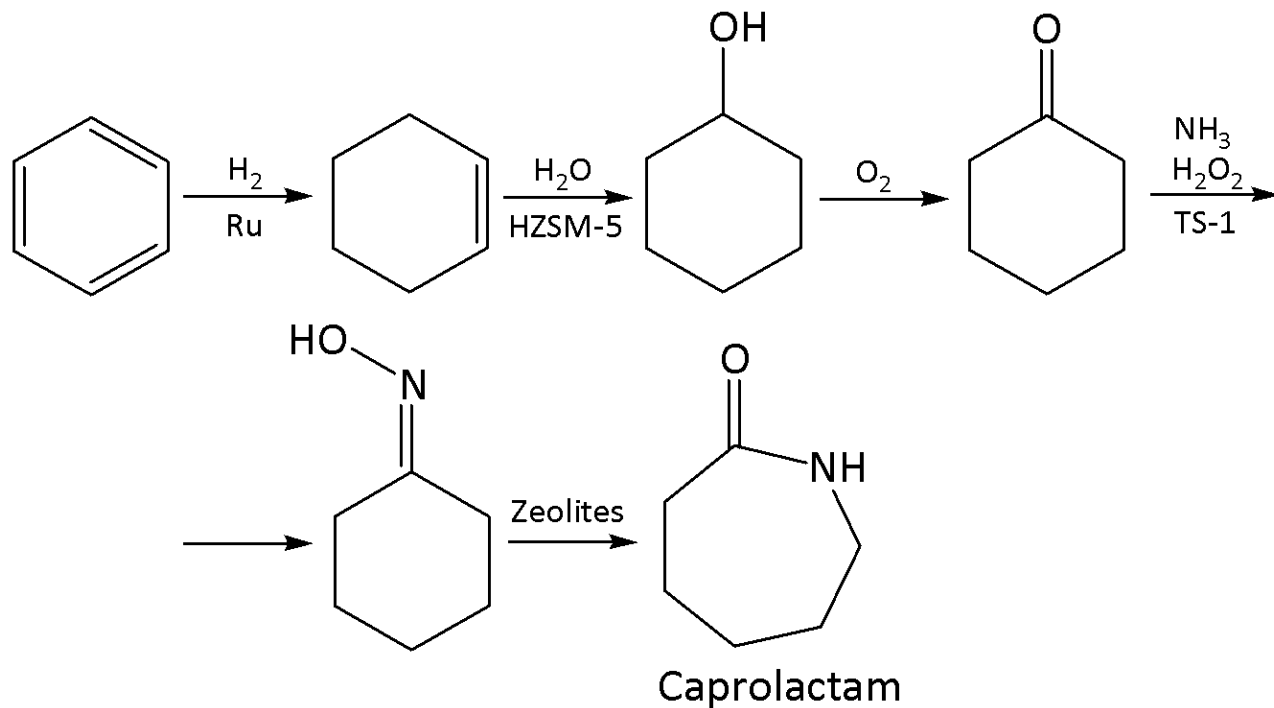
Dimethylcarbonate

Yield = 98 %

**Использование диметилкарбоната в качестве  
карбонилирующего агента**

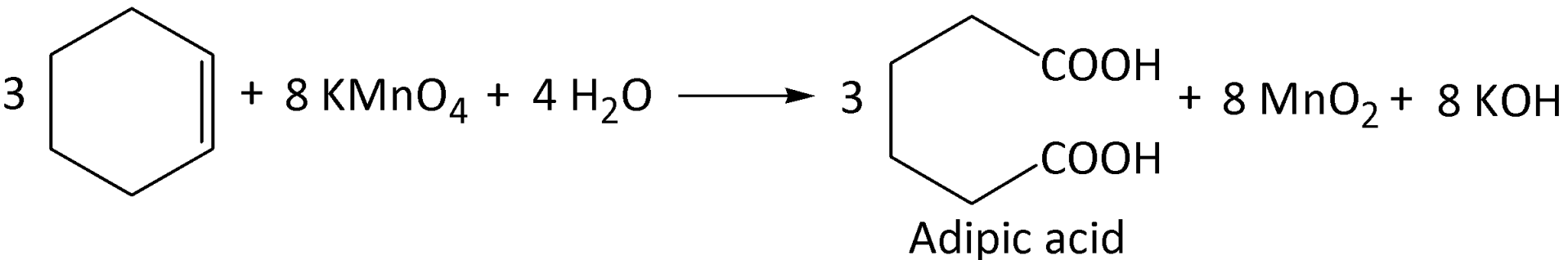
# Гетерогенный катализ и «зеленая» химия

## Производство о капролактама

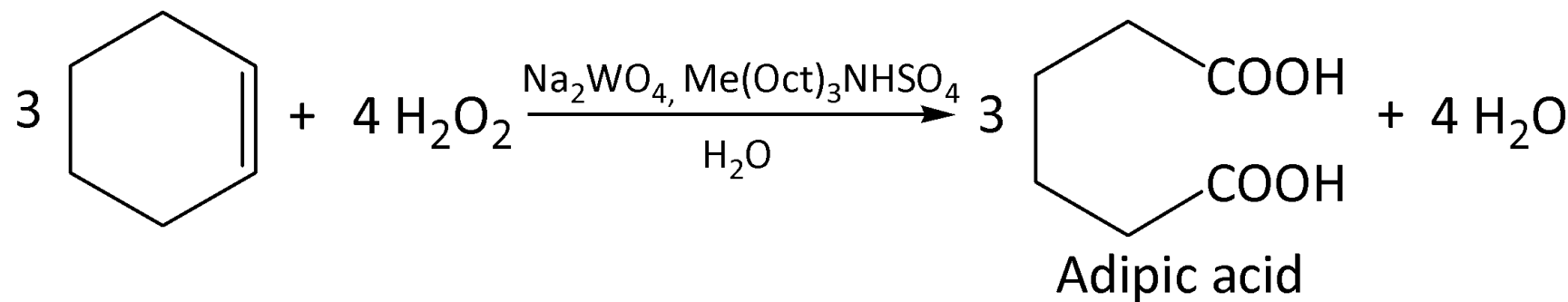


## Производство гидрохинона

# Зеленые растворители: Вода



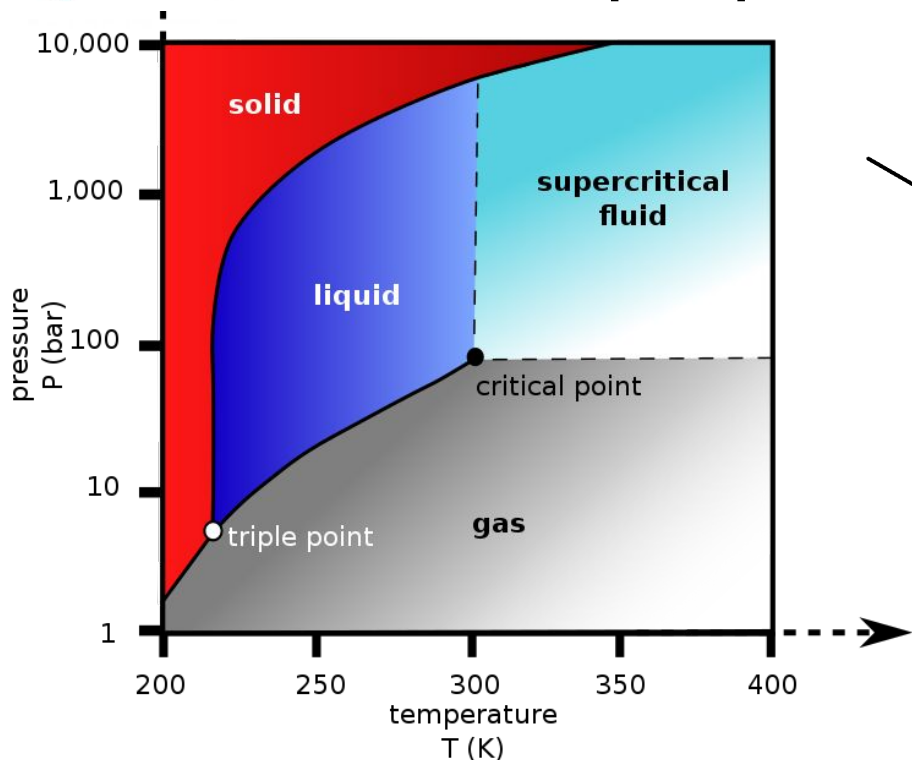
**Синтез адипиновой кислоты окислением циклогексена перманганатом калия**



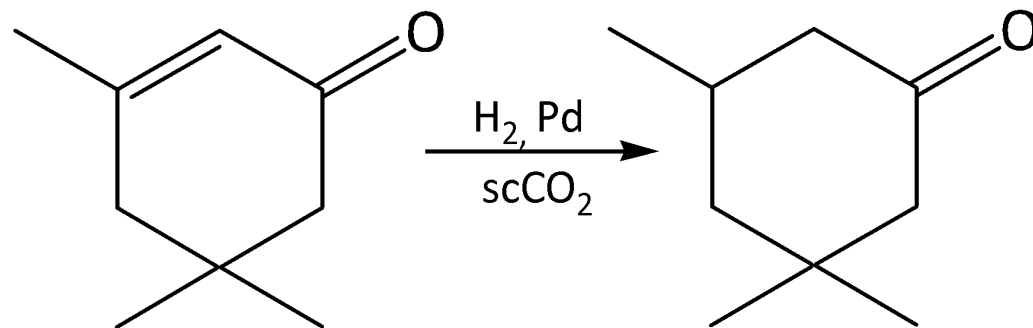
**Синтез адипиновой кислоты окислением циклогексена пероксидом водорода**



# Зеленые растворители: Сверхкритический диоксид углерода



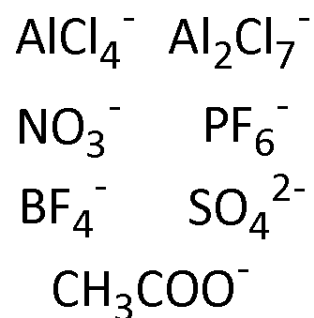
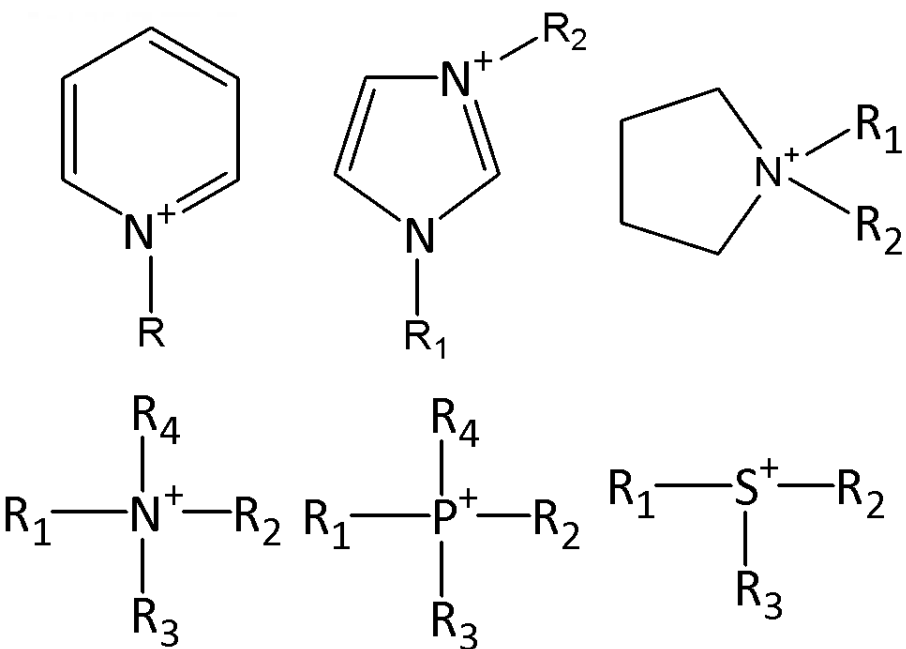
Фазовая диаграмма  
CO<sub>2</sub>



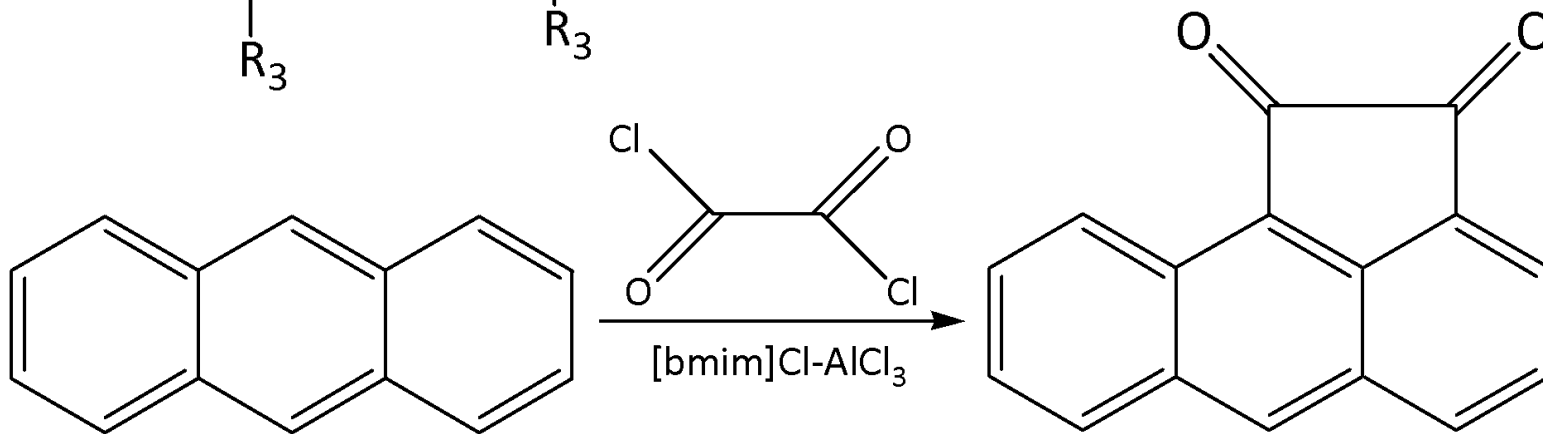
Синтез триметилциклогексанона  
гидрированием изофорона

**Применение scCO<sub>2</sub>:** растворитель; сверхкритическая флюидная экстракция; вспенивающая добавка; хроматография; стерилизация медицинских инструментов и др.

# Зеленые растворители: Ионные жидкости



**Компоненты  
ионных жидкостей**



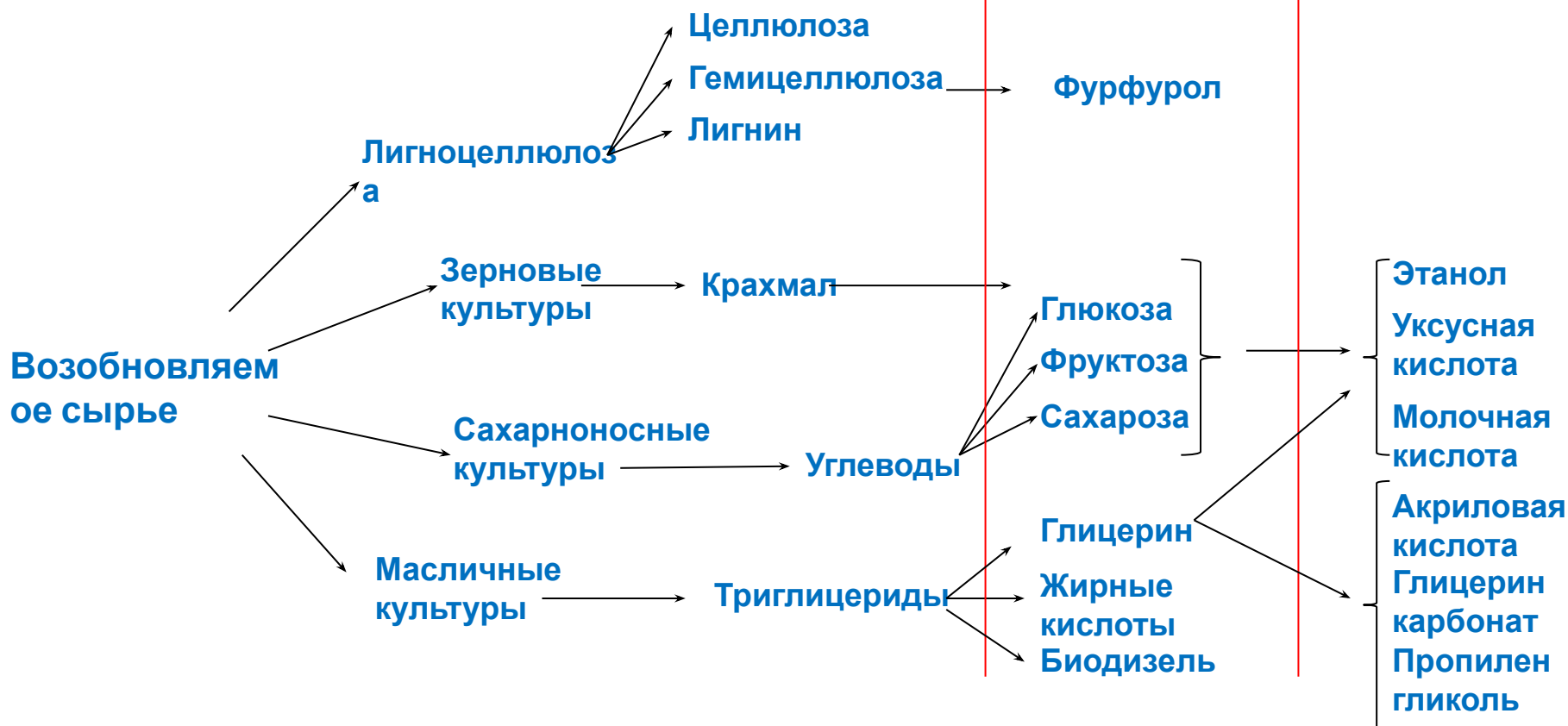
**Ацилирование  
оксалилхлоридом**

**антрацена**

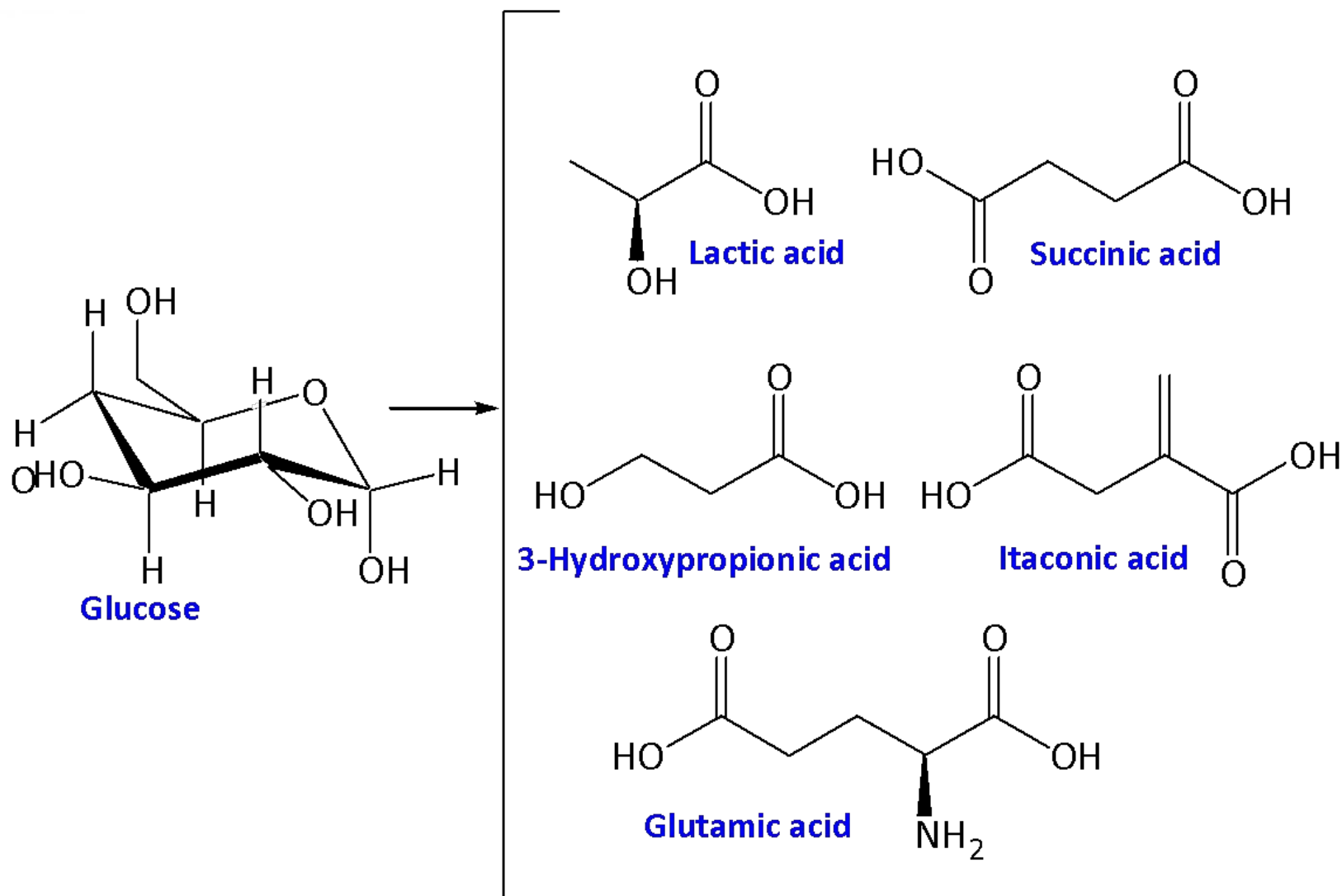
# Использование возобновляемого сырья для получения важных химических веществ

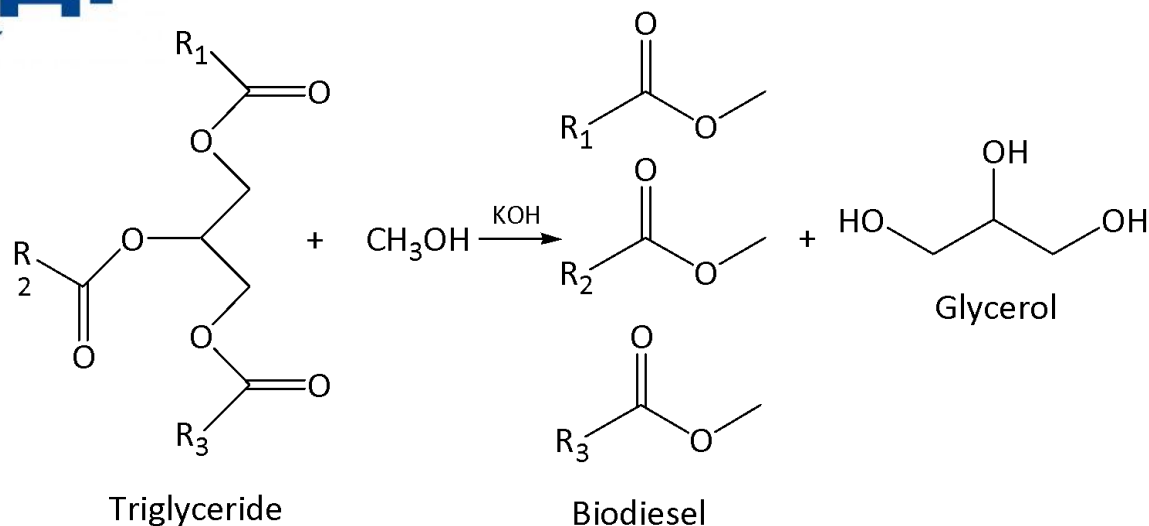
## Первичная обработка

## Первичное превращение Последующее превращение

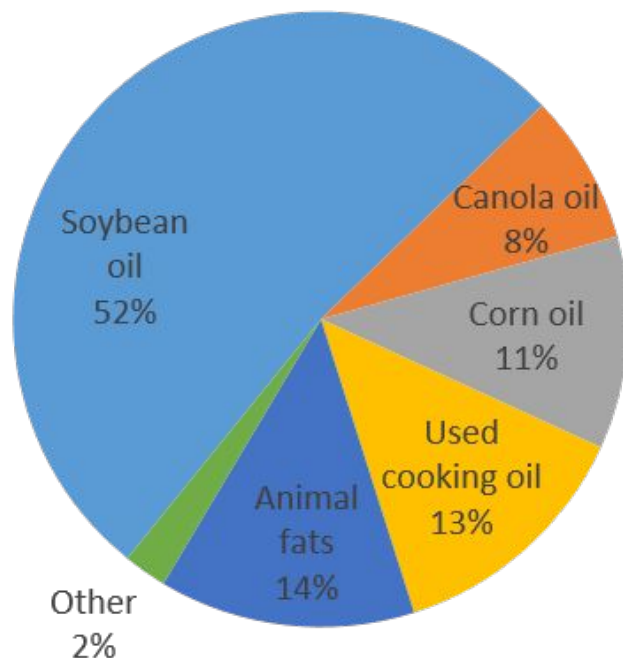


# Продукты ферментации глюкозы





**Получение биодизеля  
перезэтерификацией  
триглицеридов  
жирных кислот**

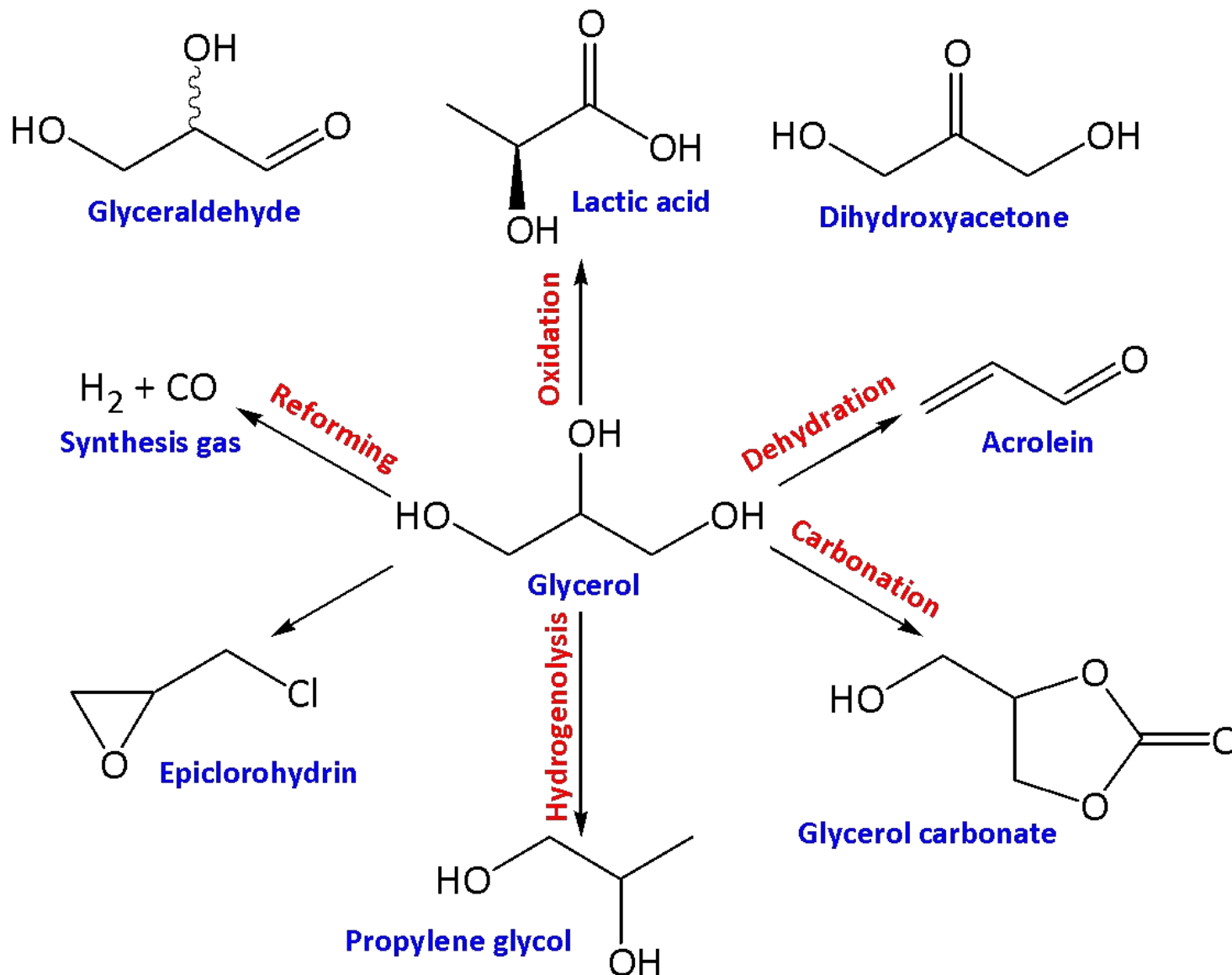


**Наиболее распространенные  
растительные масла,  
используемые при  
производстве биодизеля**

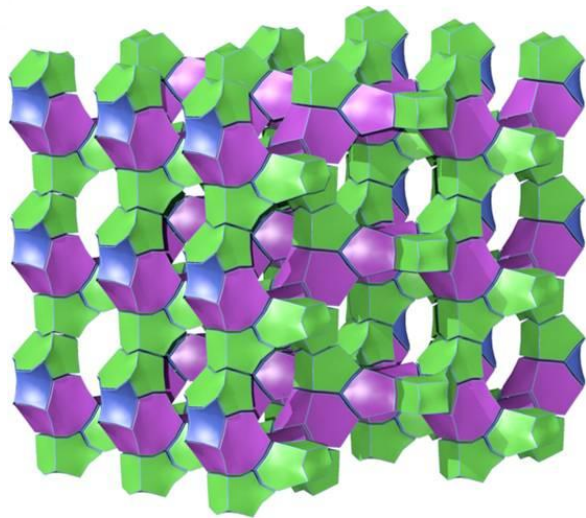
## Объем производства глицерина в различных отраслях промышленности

| Сектор промышленности        | Объем производства глицерина, тыс. тонн в год |      |      |      |      |      |      |      |
|------------------------------|-----------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
|                              | 1992                                          | 1995 | 1999 | 2003 | 2005 | 2006 | 2008 | 2015 |
| Мыловарение                  | 208                                           | 208  | 198  | 188  | 167  | 146  | 125  | 83   |
| Производство жирных кислот   | 271                                           | 292  | 313  | 333  | 396  | 438  | 479  | 521  |
| Производство биодизеля       | 0                                             | 42   | 42   | 167  | 375  | 521  | 1125 | 1583 |
| Производство жирных спиртов  | 83                                            | 104  | 125  | 104  | 125  | 167  | 250  | 250  |
| Суммарный объем производства | 676                                           | 729  | 781  | 917  | 1125 | 1271 | 2000 | 2458 |

# Новые способы использования глицерина



# Использование гетерогенного катализа в промышленных процессах «зеленой» химии



Цеолит

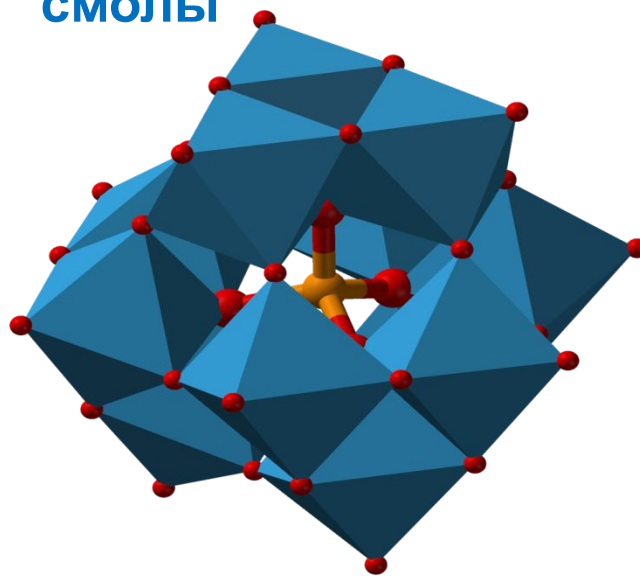
...



Ионообменные  
смолы



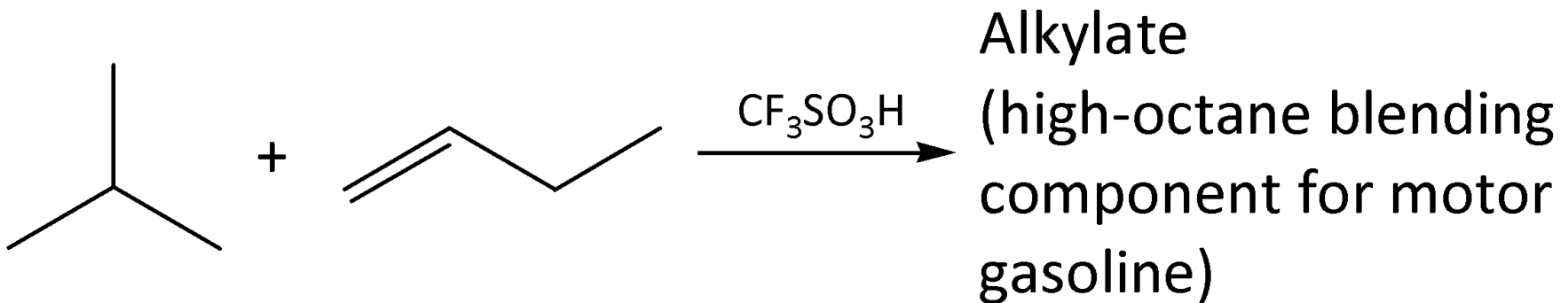
Оксиды металлов



Гетерополиокислоты

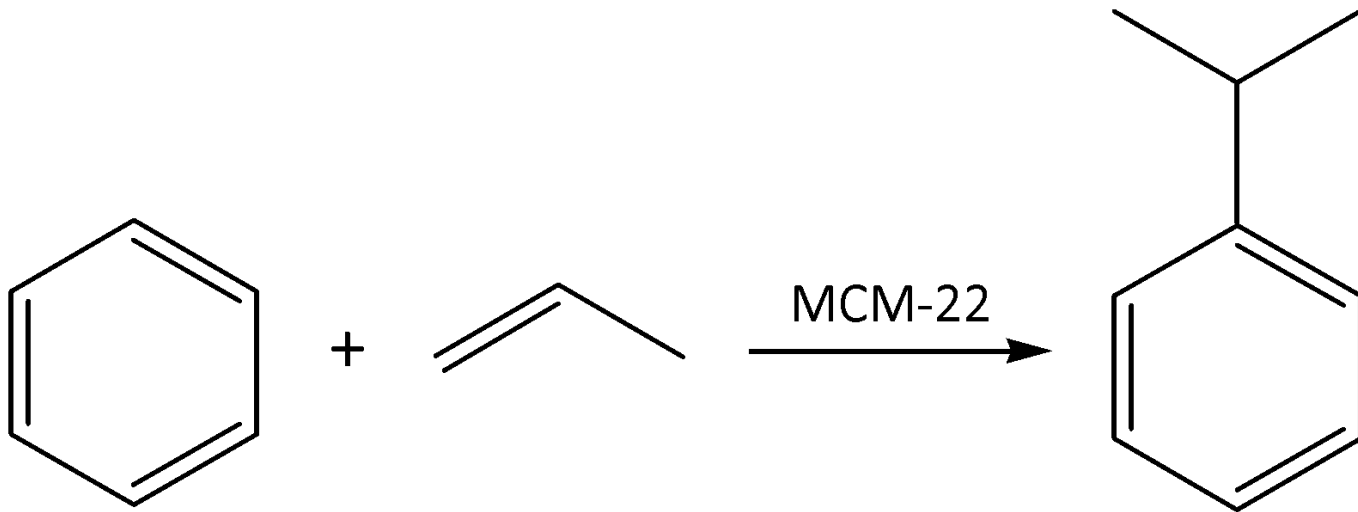


# Получение высокооктановых компонентов моторных топлив (Haldor-Topsoe Alkylation Process)



- ✓ В **классическом процессе алкилирования** катализатором является плавиковая или серная кислота. HF очень токсичен, а серная кислота более дорогая по сравнению с плавиковой.
- ✓ Компания Haldor-Topsoe разработала **новую технологию алкилирования** с неподвижным слоем катализатора (**нанесенная «суперкислота» – трифторметансульфоновая кислота**). Конверсия исходного сырья составляет 100%. Состав алкилата – 80% октанов, остальное – углеводороды C5, C6, C7 и C9.

# Получение кумола (Mobil-Badger Cumene Process)



- ✓ Кумол **традиционно получают** с использованием твердой фосфорной кислоты или трихлорида алюминия. Оба этих катализатора характеризуются низкой экологичностью. Например, твердая фосфорная кислота приводит к коррозии оборудования и не обладает высокой стабильностью.
- ✓ Компания **Mobil** разработала новый **цеолит MCM-22**, характеризующийся высокой активностью в процессе получения кумола. Катализатор, в отличие от нанесенной фосфорной кислоты и трихлорида алюминия, является экологически безвредным, не требует специальной обработки, может быть легко удален из реактора и регенерирован. Чистота получаемого кумола составляет 99,97% и выше.