

Зеленая химия: почему нужно следовать ее принципам

Голубина Е.В.

В начале 1990-х годов по инициативе администрации Б. Клинтона отдел по токсикологии и предотвращению загрязнений Агентства США по Охране окружающей среды (U.S. EPA Office of Pollution Prevention and Toxics) организовал деятельность в рамках Программы президента по Зеленой химии. Взаимодействие между разработками Агентства США по Охране окружающей среды и технологиями устойчивого развития привело к возникновению понятия «Зеленая химия», которое представляет собой своего рода философию. В то время как многие национальные и международные программы направлены на предотвращение загрязнения и решения проблем окружающей среды, зеленая химия делает уникальный акцент на предотвращении загрязнений на самых начальных стадиях планирования и осуществления химических процессов.

В 1998 году П.Анастас и Дж.Уорнер в книге «Зеленая химия: Теория и практика» [*Anastas, P. T.; Warner, J. C. Green Chemistry: Theory and Practice, Oxford University Press: New York, 1998*] сформулировали 12 принципов Зеленой химии. Эти принципы отражают деятельность научного сообщества, промышленности и государственных органов, направленную на снижение или устранение использования опасных материалов и химических процессов.

12 принципов Зеленой химии:

- 1.** Лучше предотвратить потери, чем перерабатывать и чистить отходы.
- 2.** Методы синтеза надо выбирать таким образом, чтобы все материалы, использованные в процессе, были максимально переведены в конечный продукт.
- 3.** Методы синтеза по возможности следует выбирать так, чтобы используемые и синтезируемые вещества были как можно менее вредными для человека и окружающей среды.
- 4.** Создавая новые химические продукты, надо стараться сохранить эффективность работы, достигнутую ранее, при этом токсичность должна уменьшаться.

5. Вспомогательные вещества при производстве, такие, как растворители или разделяющие агенты, лучше не использовать совсем, а если это невозможно, их использование должно быть безвредным.
6. 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.
7. Исходные и расходуемые материалы должны быть возобновляемыми во всех случаях, когда это технически и экономически выгодно.
8. Где возможно, надо избегать получения промежуточных продуктов (блокирующих групп, присоединение и снятие защиты и т. д.).
9. Всегда следует отдавать предпочтение каталитическим процессам (по возможности наиболее селективным).
10. Химический продукт должен быть таким, чтобы после его использования он не оставался в окружающей среде, а разлагался на безопасные продукты.
11. Нужно развивать аналитические методики, чтобы можно было следить в реальном времени за образованием опасных продуктов.
12. Вещества и формы веществ, используемые в химических процессах, нужно выбирать таким образом, чтобы риск химической опасности, включая утечки, взрыв и пожар, были минимальными.

Так что же такое Зеленая химия? Зеленая химия является революционной философией, которая стремится объединить государственные, научные и промышленные сообщества, уделяя особое внимание контролю экологического воздействия на самых начальных стадиях научной разработки и изобретения. Этот подход требует новых открытий и междисциплинарного подхода к разработке материалов, основой которого должен быть основополагающий принцип: лучше сразу не производить отходы, чем впоследствии тратить средства на их захоронение и обработку. Экологически благоприятные альтернативы современным материалам и технологиям должны быть внедрены во всех отраслях промышленности.

В настоящее время доказано, что экологически благоприятные альтернативы технологиям экономически также выгоднее и функциональнее токсичных

традиционных аналогов. Когда опасные материалы выводятся из производства, все затраты, связанные с этими соединениями, также отпадают, что ведет к значительному снижению расходов на обработку токсичных материалов, их транспортировку, утилизацию и соответствие техническим условиям.

Если есть выбор между традиционным и «зеленым» решением, приоритеты последнего очевидны. К сожалению, пока создано немного технологий, отвечающих требованиям зеленой химии. Как ученые, так и специалисты других направлений могут начать заполнять этот технологический пробел, если они осознают взаимосвязь между конструированием материалов и защитой окружающей среды. Здесь таятся огромные неиспользованные возможности для изобретательного ума, которые будут по достоинству вознаграждены.

Так почему же надо следовать принципам Зеленой химии? Вот небольшой список вопросов, которые могут возникнуть у читателя. Ответы на эти вопросы, надеюсь, позволят глубже понять подходы, свойственные Зеленой химии.

В чем заключается разница между наукой об окружающей среде и Зеленой химией?

Оба этих направления устремлены на поиски путей, которые сделают мир лучше. Они взаимосвязаны друг с другом. Наука об охране окружающей среды устанавливает источники, разъясняет механизмы и оценивает проблемы окружающей среды. Зеленая химия ищет пути решения этих проблем, создавая безопасные альтернативные технологии. Зеленая химия и химия об окружающей среде – это разные науки. Цель зеленой химии – предотвращение загрязнения в процессе создания химических продуктов или процессов, т.е. предотвращение загрязнения еще до того, когда оно начинается.

Я – химик. Как мне понять, следую ли я путем Зеленой химии?

Основная идея Зеленой химии заключается в снижении или полном устранении образования ядовитых химических отходов. Существует много примеров, когда новые усовершенствованные процессы наносят меньший вред природе и человеку, потому что в них используются нетоксичные соединения, не образуются побочные продукты. Если Вы работаете над созданием такого процесса, совершенствуете

старый, или уже создали подобный процесс, Вы смело можете называть себя «зеленым» химиком.

Если подход Зеленой химии настолько хорош, то почему ее не выделяют в отдельную область науки?

Синтетическая химия и химия окружающей среды существовали много лет изолированно друг от друга, практически не пересекаясь. По сути своей Зеленая химия возникла пересечении этих двух областей науки. Сама по себе Зеленая химия не может создать новую технологию, она лишь указывает путь движению современной науки. Она открывает многим областям науки возможности новых направлений развития: создание процессов без использования токсичных соединений, без побочных продуктов, предотвращение загрязнения окружающей среды и др. «Зеленая» химия является скорее новым способом мышления химиков, а не новой областью химии.

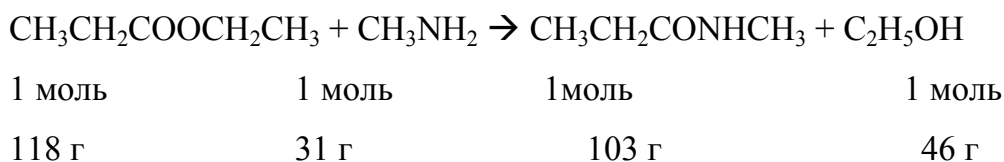
Процессы, отвечающие требованиям Зеленой химии, являются более затратными или менее затратными по сравнению с традиционными?

Конечно, «зеленые» процессы менее затратны. Наиболее простой анализ затрат на химический процесс включает стоимость реагентов, оборудования и труда. Но в реальности существуют затраты на утилизацию отходов и побочных продуктов, обработку и очистку реагентов и целевого продукта и другие, иногда скрытые затраты. Использование даже не очень токсичных соединений существенным образом увеличивает затраты на процесс, начиная со стадии их покупки, расходов на транспортировку, обеспечение хранения и специального оборудования, расходы на обеспечение дополнительных мер предосторожности и т.д.

Переход в химических технологиях к нетоксичным реагентам, несомненно, является выгодным как с экологической, так и с экономической точек зрения.

Почему в зеленой химии используют величину атомной эффективности (и E-фактор), а не используют для оценки реакции выход целевого продукта?

Понятие *выход продукта* очень важно для описания химической реакции, но оно не дает описания полной картины реакции, а характеризует только количество целевого продукта. Для более понятного объяснения рассмотрим понятия *выход* и *E-фактор* на примере реакции:



Полагая, что реакция проходит с 100% выходом целевого продукта, можно рассчитать, что из 118 г и 31 г исходных соединений ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ и CH_3NH_2 , соответственно) образуется только 103 г целевого продукта. Атомы, входящие в состав молекулы $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, фактически входят в состав отходов, которые только в некоторых случаях можно использовать с выгодой, а чаще необходимо утилизировать. Значение *атомной эффективности* позволяет анализировать количество превращенных атомов. Для рассмотренной реакции величина атомной эффективности равна:

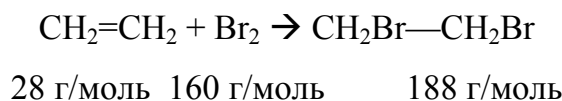
$$\text{Атомная эффективность} = \frac{\text{Масса целевого продукта}}{\text{Суммарная масса всех продуктов}}$$

$$\text{Атомная эффективность} = \frac{103}{149} \times 100\% = 69,1\%$$

Таким образом, 30,9% от исходных веществ необходимо утилизировать.

Анализируя различные типы реакций, не сложно заметить, что некоторые из них проходят без потери атомов исходных компонентов. К таким реакциям относятся, например, реакции присоединения и перегруппировки:

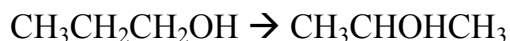
Для реакции присоединения:



Фактор атомной эффективности равен 100%:

$$\text{Атомная эффективность} = \frac{188}{(28 + 160)} \times 100\% = 100\%$$

Аналогично для реакции перегруппировки



$$\text{Атомная эффективность} = \frac{60}{60} \times 100\% = 100\%$$

Для некоторых типов реакций фактор атомной эффективности никогда не может быть равен 100%. К таким реакциям относятся, например, замещение и элиминирование.

Таким образом, понятия E-фактор и атомная эффективность гораздо лучше оценивают экологическое воздействие процессов, чем выход целевого продукта.

Что означает термин "технология в интересах устойчивого развития"?

Многие ученые отмечают неточность русского перевода зарубежного термина «sustainable». Действительно, определение "устойчивое развитие" означает просто устойчивый, постоянный рост. В тоже время в европейских языках sustainable development, nachhaltige Entwicklung, developement durable имеют более узкий смысл. Это - развитие "продолжающееся" (можно сказать "самодостаточное"), то есть такое, которое не противоречит дальнейшему существованию человечества и развитию его в прежнем направлении. Поэтому термины "sustainable chemistry" или "sustainable technology" более правильно переводить, используя термины «химия в интересах устойчивого развития» и «технология в интересах устойчивого развития».

Понятия «устойчивое развитие» и «технология в интересах устойчивого развития» включают в себя идею замены ископаемых ресурсов на возобновляемые, т.е. использование биомассы.

Толчок к разработке этой идеи дал нефтяной кризис в 70-х годах XX века, когда в первый раз резко увеличились цены на нефть. Тогда-то в США и разработали биотехнологию получения топливного спирта из кукурузы. Биотехнология оказалась

столь рациональной, что сегодня цена топливного спирта вдвое ниже, чем цена спирта, получаемого по классической схеме.

Диоксид углерода (CO_2) является парниковым газом. Почему его называют «зеленым» растворителем и широко используют?

Диоксид углерода используют в процессах в качестве растворителя не случайно. Во-первых, он является побочным продуктом многих химических процессов и его дальнейшее использование снижает выбросы CO_2 в атмосферу.

Кроме того, использование CO_2 позволяет заменить вредные для здоровья органические растворители. Таким образом, одновременно решаются несколько проблем.

В-третьих, энергетические затраты при проведении реакции с использованием диоксида углерода в качестве растворителя значительно ниже, чем при использовании других растворителей. Так, если реакция проводится в воде, необходимо затратить большое количество энергии на ее выпаривание.

Как можно использовать газообразный диоксид углерода для растворения жидких или твердых органических веществ?

Диоксид углерода – одна из наиболее простых молекул, она хорошо известна в течение многих веков. Однако интерес к использованию CO_2 в качестве растворителя возник не так давно, причем используют его не в газообразном состоянии, а сверхкритическом.

Всем хорошо известно, что вещества могут находиться в твердом, жидком и газообразном состояниях. Но помимо них существует сверхкритическое состояние, в котором свойства жидкости и газа перестают различаться. Критической точке на диаграмме состояния вещества соответствуют предельная точка на кривой равновесия жидкости и пара (Рис.1). В этом состоянии свойства веществ меняются по сравнению с жидким состоянием. Например, вода в сверхкритическом состоянии становится неполярной и хорошо растворяет органические соединения, нерастворимые в жидкой воде.

Если сравнить параметры критической точки для различных веществ, видно, что для CO_2 величины критических температуры и давления намного ниже, чем для воды (см. Таблицу).

Таблица. Величины критических параметров

Вещество	$T_k, ^\circ\text{C}$	$p_k, \text{атм}$	$V_k \cdot 10^6, \text{м}^3/\text{моль}$
Вода	374	218,3	56
Гелий	-267,7	2,26	57,8
Водород	-240	12,8	61,8
Кислород	-118,2	50,1	74,4
Азот	-146,8	33,5	90,1
Диоксид углерода	31,2	72,9	94,0
Пропан	96,9	42,0	200
Этиловый спирт	243,3	63,0	167

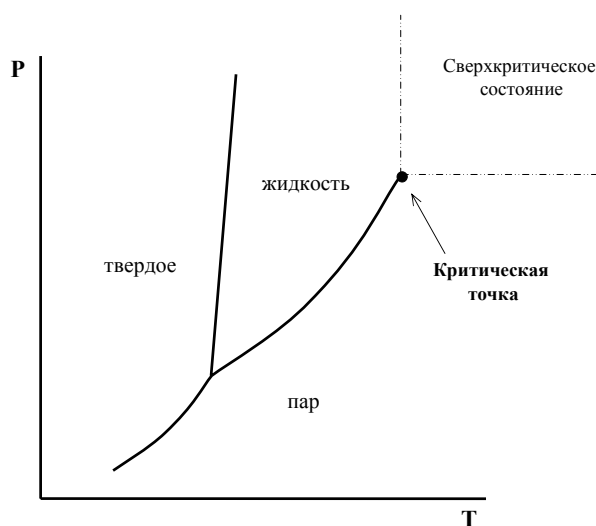


Рис. 1. Диаграмма состояния CO_2 ; линии отвечают равновесию между состояниями.

Видно, что для достижения сверхкритического состояния воды необходимо давление 218 атм. и температура $374 ^\circ\text{C}$. Для создания таких условий требуется специальное дорогостоящее оборудование. Достичь сверхкритического состояния

диоксида углерода намного проще. Кроме того, CO_2 имеет некоторые преимущества по сравнению с водой и другими соединениями:

- дешевизна
- Относительная нетоксичность
- Низкая вязкость
- Маленькая теплота испарения, что исключает перегрев
- Легкость выделения из реакционной среды в виде газа при сбросе давления

Все эти преимущества сделали диоксид углерода привлекательным для промышленности реагентом, который широко используют, например, для изготовления растворимого кофе и картофельных чипсов.

Вода – это “универсальный растворитель”. Почему же ее не считают более безвредным экологически растворителем, чем CO_2 ?

Как бы это ни казалось противоречивым, вода не относится к самым «зеленым» растворителям. Растворимость соединений в воде обычно выше, чем, например, в CO_2 . В результате увеличивается риск загрязнения окружающей среды в случае выброса такой загрязненной воды в атмосферу.

Автор надеется, что теперь многие вопросы стали понятными, и все сомнения относительно необходимости применения подходов Зеленой химии полностью сняты.