

Zöld kémia és katalízis

Veszélyben a JÖVŐ

A tradicionális felfogás szerint egy kémiai eljárás hatékonyságát a hozam jellemzi, más kevésbé érdekes.

A fenntartható fejlődés hívei azt az elvet vallják, hogy a jelen igényeit nem lehet a további generációk rovására kielégíteni: olyan vegyi folyamatokra van szükség, amelyek a megfelelő hozam mellett a környezetet is óvják → ZÖLD KÉMIA

ZÖLD KÉMIA

A kémiai termékek tervezését, termelését és felhasználását irányító elvek egységes alkalmazása, melyek eredményeként csökken vagy megszűnik a környezetre veszélyes anyagok előállítása és felhasználása.

A zöld kémia főbb jellemzői

- Hatékony nyersanyag- és energiafelhasználás**
- Megújuló forrásból származó nyersanyag és energia használatának elsődlegessége**
- Mérgező és veszélyes nyersanyagok (vagy oldószerek) kerülése**
- A hulladék képződésének minimalizálása**
- Káros hatás nélküli (lehetőleg biológiai úton lebomló) végtermékek előállítása**

A ZÖLD KÉMIA 12 ALAPELVE

- 1. Jobb megelőzni a hulladék keletkezését, mint keletkezése után kezelni azt (E-faktor minimalizálása).**
- 2. Szintézisek tervezésénél törekedni kell a kiindulási anyagok maximális felhasználására, azaz a minél nagyobb atomhatékonyságra.**
- 3. Lehetőség szerint már a szintéziseknél olyan reakciókat célszerű választani, melyekben az alkalmazott és a keletkező anyagok nem mérgező hatásúak és a természetes környezetre nem ártalmasak.**
- 4. Kémiai termékek tervezésénél törekedni kell arra, hogy a termékkel szembeni elvárások teljesítése mellett mérgező hatásuk minél kisebb mértékű legyen.**
- 5. Segédanyagok (oldószerek, elválasztást elősegítő reagensek stb.) használatát minimalizálni kell, s ha ezek elkerülhetetlenek, akkor válasszunk zöldeket!**
- 6. Az energia felhasználásának csökkentésére kell törekedni (atmoszférikus nyomás és szobahőmérséklet)!**
- 7. Megújuló nyersanyagokból válasszuk a vegyipari alapanyagokat!**
- 8. A felesleges származékképzést kerülni kell!**
- 9. Reagensek helyett szelektív katalizátorok alkalmazását kell előtérbe helyezni!**
- 10. A kémiai termékeket úgy kell megtervezni, hogy használatuk végeztével ne maradjanak a környezetben, és bomlásuk környezetre ártalmatlan termékek képződéséhez vezessen.**
- 11. Új és érzékeny analitikai módszereket kell használni a vegyipari folyamatok in situ ellenőrzésére, hogy a veszélyes anyagok képződését időben észleljük.**
- 12. A vegyipari folyamatokban olyan anyagokat kell használni, amelyek csökkentik a vegyipari balesetek (kémiai anyagok kibocsátása, robbanás, tűz) valószínűségét!**

Az ideális szintézis jellemzői

- könnyen elérhető, megújuló nyersanyagot használ
- egyszerű
- biztonságos
- egylépéses
- **100 % hozamú**
- **hulladékmentes (környezeti faktor)**
- **minimális környezeti terheléssel jár**
- **maximális atomhatékonyságú**

GAZDASÁGOSSÁGI SZEMPONTOK

HOZAM = a termék tényleges és az elméletileg maximálisan elérhető anyagmennyiségének aránya (% - ban kifejezve)

A 100 % hozamú folyamat is lehet gazdaságtalan, ha pl. nagyon sok a melléktermék (nagy az E-faktor), azaz rossz az atomhatékonyság** sok energiát emészt (magas hőmérséklet, nagy nyomás).*

*E-faktor = 1 kg termékre eső hulladék tömege

A termék árában mindig megjelenik a hulladék kezelésének (szállítás, megsemmisítés stb.) költsége is!

**Atomhatékonyság: a céltermék molekulatömegének és a kiindulási anyagok molekulatömegének aránya (%-ban kifejezve)

A gazdaságos szintézishez minél olcsóbb nyersanyagra, minél nagyobb átalakulási sebességre, minél rövidebb reakcióidőre, minél nagyobb szelektivitásra, minél kevesebb energia felhasználására van szükség!

Környezeti faktor (E-faktor)

Definíció: 1kg termékre eső hulladék tömege

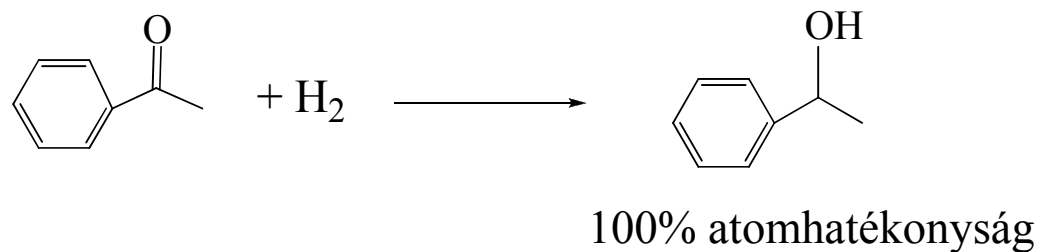
IPARÁG	Termék (t)	Környezeti faktor
Ásványolajipar	10^6 - 10^8	kb. 0.1
Vegyipari alapanyaggyártás	10^4 - 10^6	<1-5
Finomvegyszer-gyártás	10^2 - 10^4	5-50
Gyógyszeripar	10 - 10^3	25-100

A hulladék tényleges mennyiségét az E-faktoron kívül befolyásolja a termelés volumene is. Pl. az olajipar lényegesen nagyobb tömegű hulladékot termel, mint a sokkal nagyobb E-faktorú gyógyszeripar.

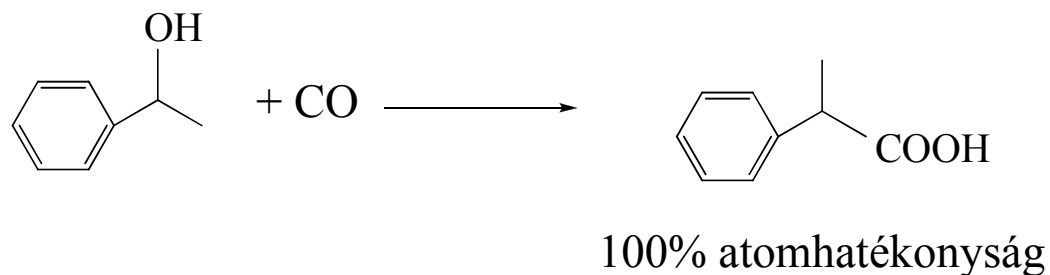
Atomhatékony eljárások

Jelentése: a kiindulási anyagok atomjai milyen mértékben épülnek be a termékbe

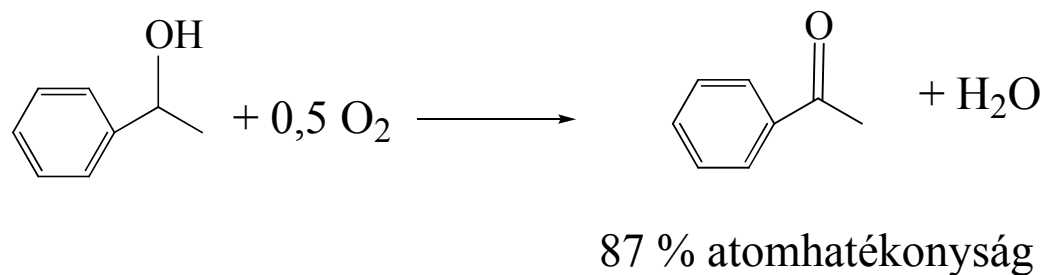
HIDROGÉNEZÉS



KARBONILEZÉS



OXIDÁCIÓ

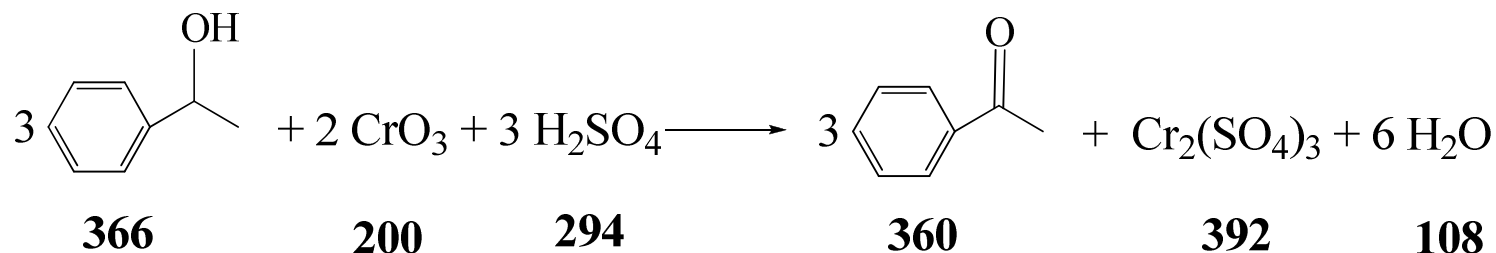


A ZÖLD KÉMIA 12 ALAPELVE

1. alapelv: Jobb megelőzni a hulladék keletkezését, mint keletkezése után kezelni azt
(E-faktor minimalizálása).

2. alapelv: Szintézisek tervezésénél törekedni kell a kiindulási anyagok maximális felhasználására, azaz a minél nagyobb atomhatékonyságra.

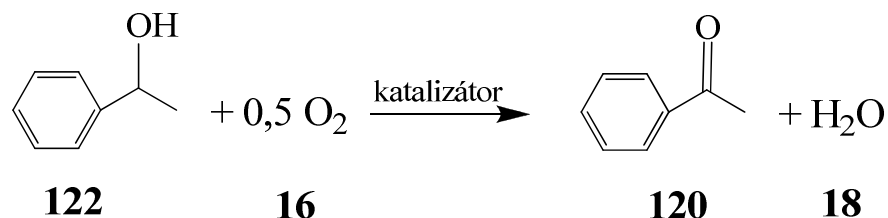
Feniletanol sztöchiometrikus oxidációja toxikus Cr(VI)-oxiddal (Jones –oxidálószer):



Atomhatékonyság: $\{360/(366+200+294)\}100\% = 42\%$

E-faktor: $(392+108)/360 = 1,42$

Feniletanol katalitikus oxidációja:



katalizátor: [(batofenantrolin)Pd(OAc)₂]

Atomhatékonyság: $\{120/(122+16)\}100\% = 87\%$

E-faktor: $18/120 = 0,1$

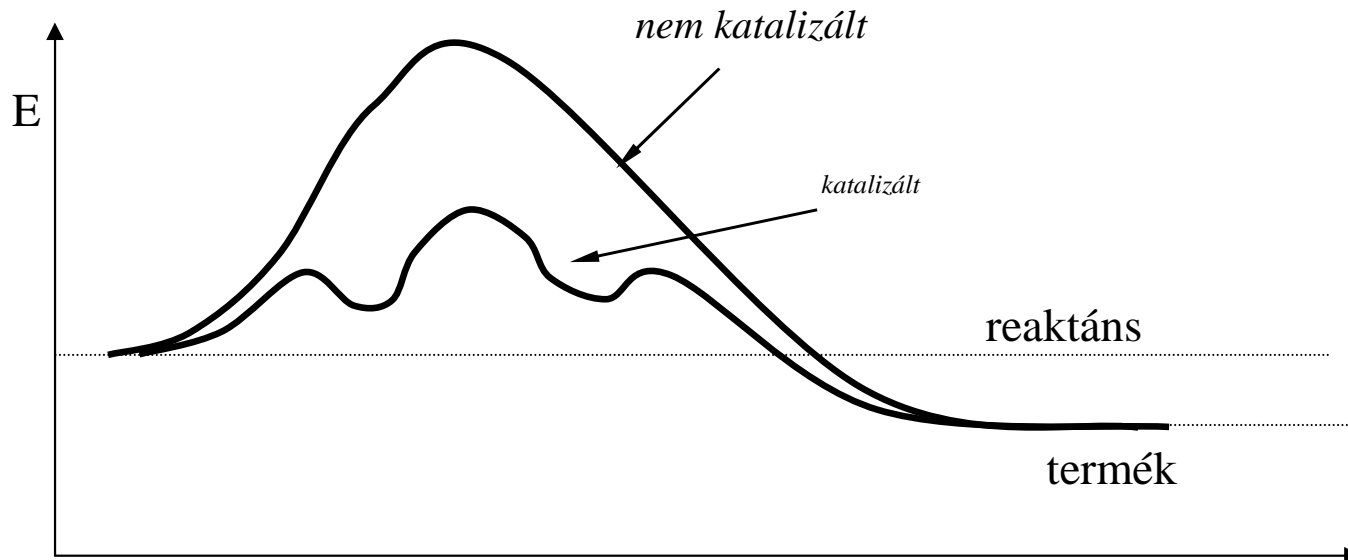
A KATALÍZIS JELENTŐSÉGE

9. alapelv: Reagensek helyett szelektív katalizátorok alkalmazását kell előtérbe helyezni.

A 100 %-os atomhatékonyságú izomerizációs ill. addíciós reakcióktól eltekintve a sztöchiometrikus reakciók „hulladékot” termelnek. További hulladék képződik a termékbe be nem épülő reagens elválasztása során (pl. segédanyagok alkalmazása miatt)

6. alapelv: Az energia felhasználásának csökkentésére kell törekedni (atmoszférikus nyomás és szobahőmérséklet)

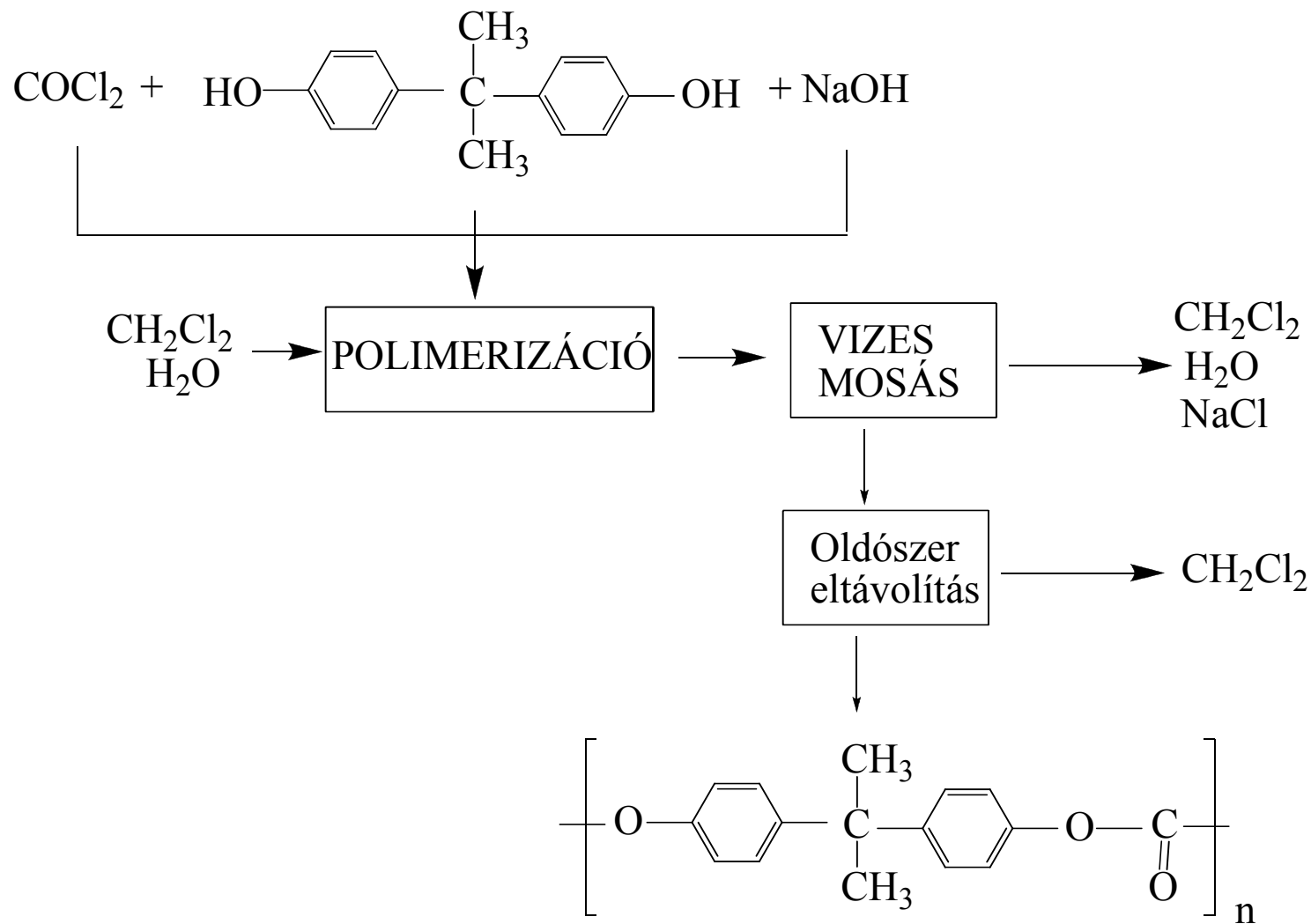
A katalizátor csökkenti az aktiváláshoz szükséges energiát.



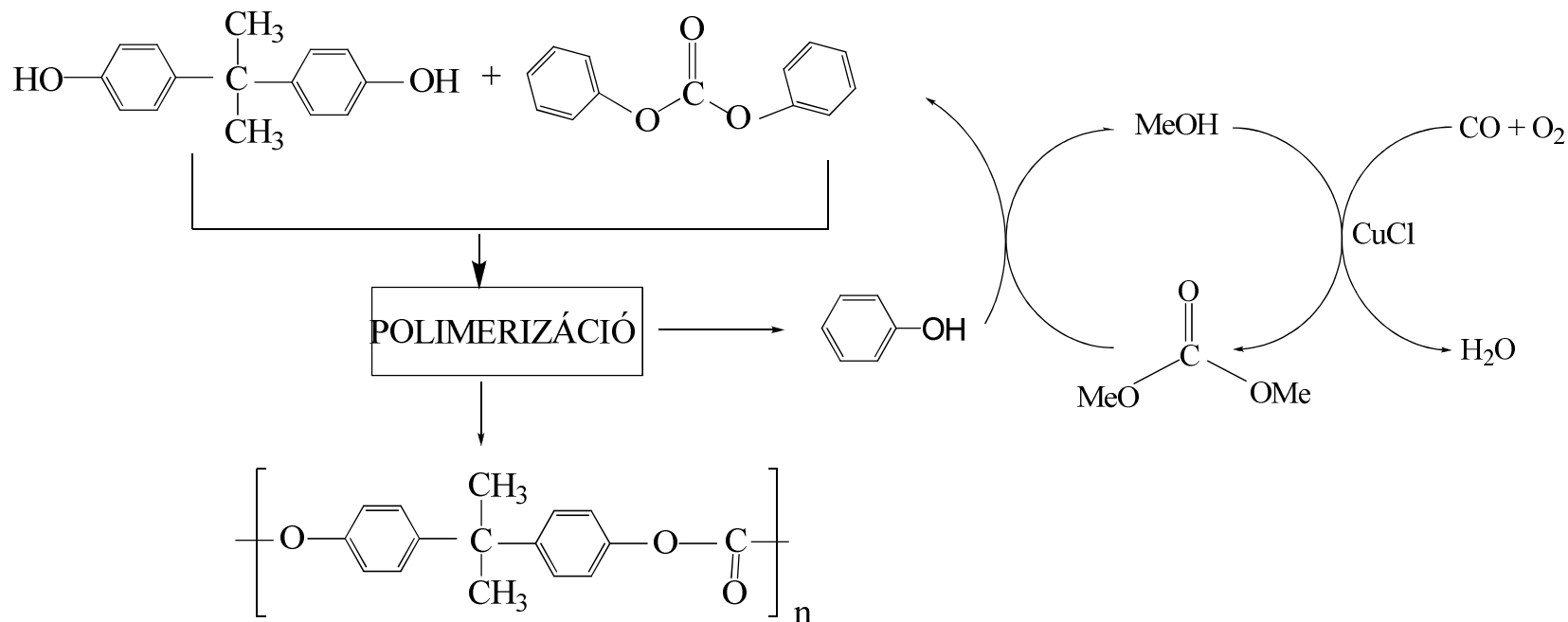
MÉRGEZŐ ANYAGOK MELLŐZÉSE I.

3. alapelv: Lehetőség szerint már a szintéziseknél olyan reakciókat célszerű választani, melyekben az alkalmazott és a keletkező anyagok nem mérgező hatásúak és a természetes környezetre nem ártalmasak.

Polikarbonát előállítása foszgénnel (nyersanyag: Biszfenol-A)



A polikarbonátok zöld* előállítása difenilkarbonáttal



*A minősítéshez meg kell vizsgálni azt is, hogy a melléktermékként keletkező fenol difenilkarbonáttá való átalakítása mennyire környezetbarát.

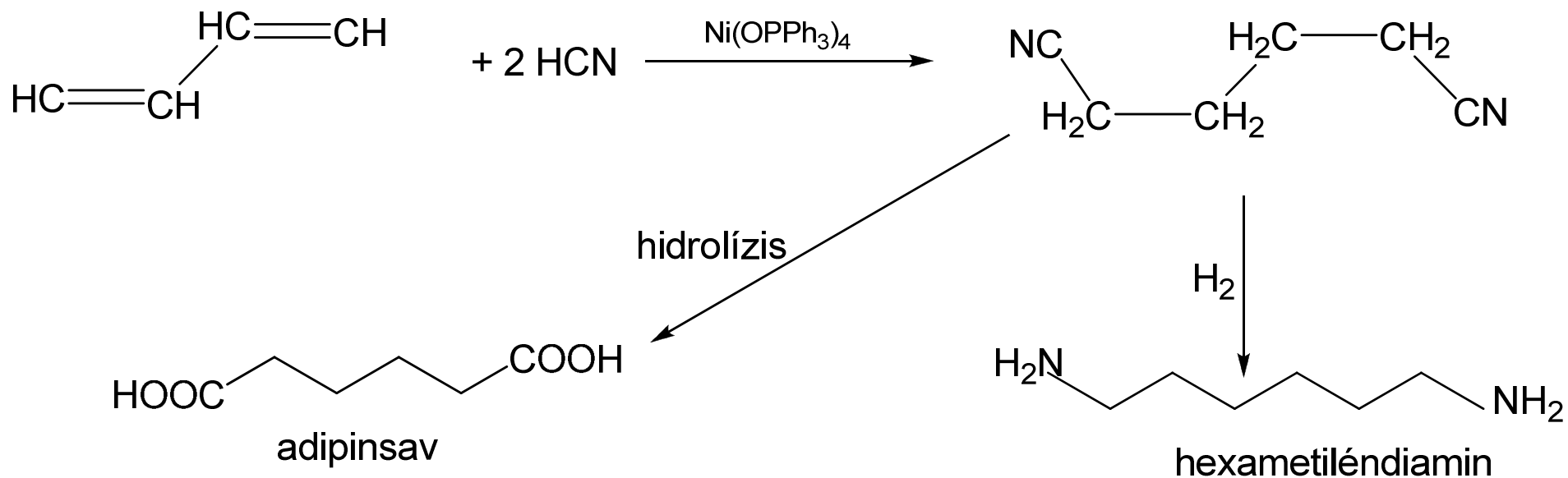
A folyamathoz szükséges dimetilkarbonátot a metanol közepes nyomáson végrehajtott oxidatív karbonilezésével állítják elő. A katalizátorként használt CuCl regenerálásakor HCl képződik, amely káros, mert 1./ korróziót okoz 2./ dimetil-karbonátot és ezen keresztül a polikarbonát is halogénnel szennyezheti.

Következtetés: a kapcsolódó folyamatot, azaz a dimetilkarbonát előállítását klórmentes katalizátorral kellene megoldani ahhoz, hogy a teljes folyamatot („bölcsőtől a temetőig”) környezetbarátnak lehessen tekinteni.

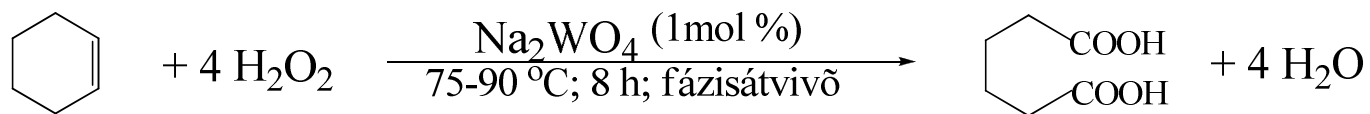
MÉRGEZŐ ANYAGOK MELLŐZÉSE II.

3. alapelv: Lehetőség szerint már a szintéziseknél olyan reakciókat célszerű választani, melyekben az alkalmazott és a keletkező anyagok nem mérgező hatásúak és a természetes környezetre nem ártalmasak.

Adipinsav és 1,6-hexametilén-diamin előállítása (toxikus HCN alkalmazásával)

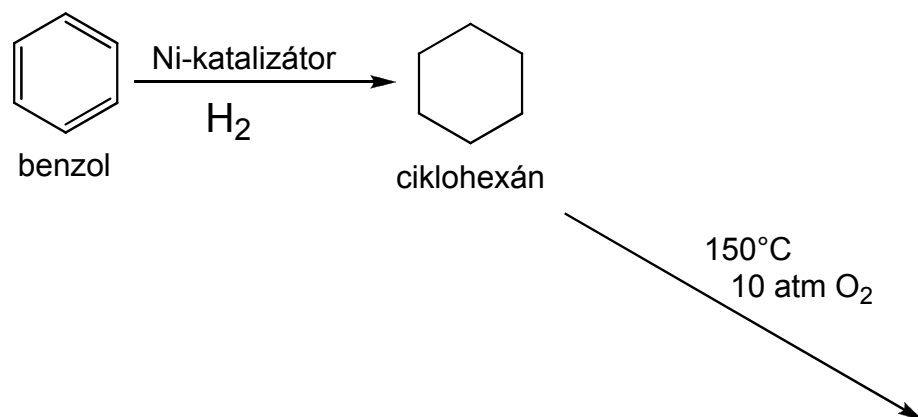


Adipinsav előállítása ciklohexén oxidációjával (zöld eljárás)

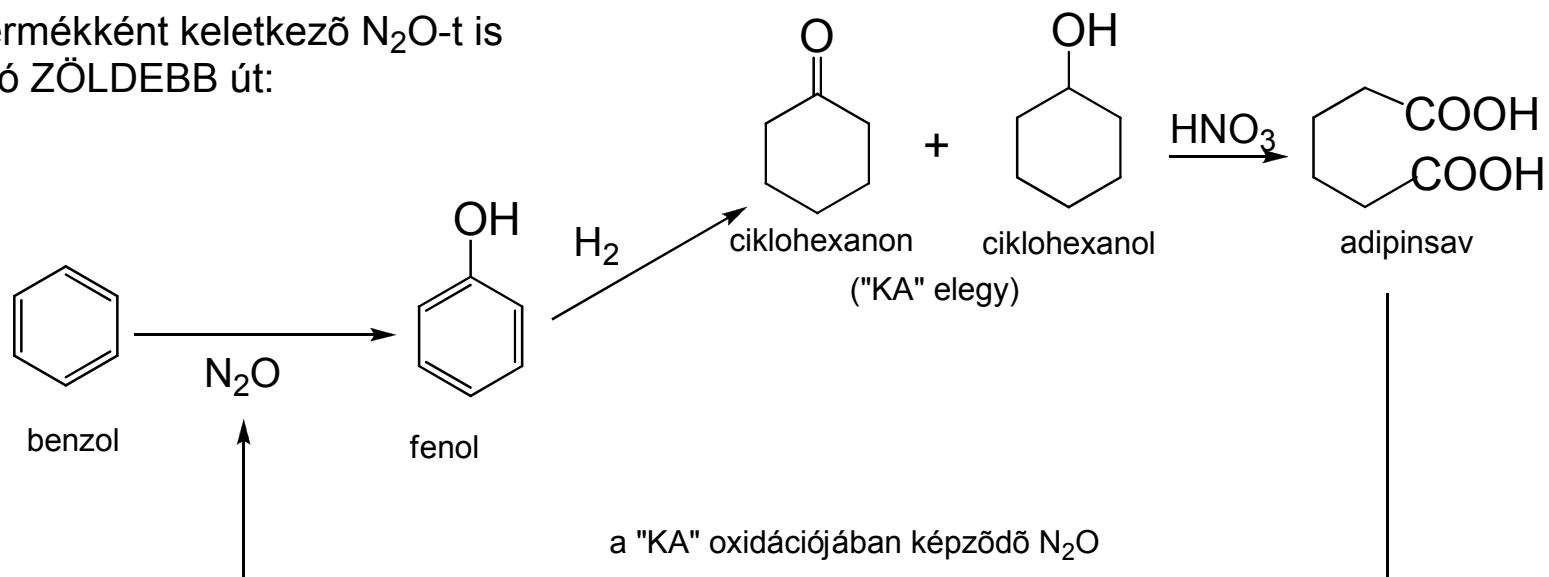


A benzol alapú adipinsav gyártásának hagyományos és zöldebb módja

Ciklohexánon keresztül vezető HAGYOMÁNYOS út:



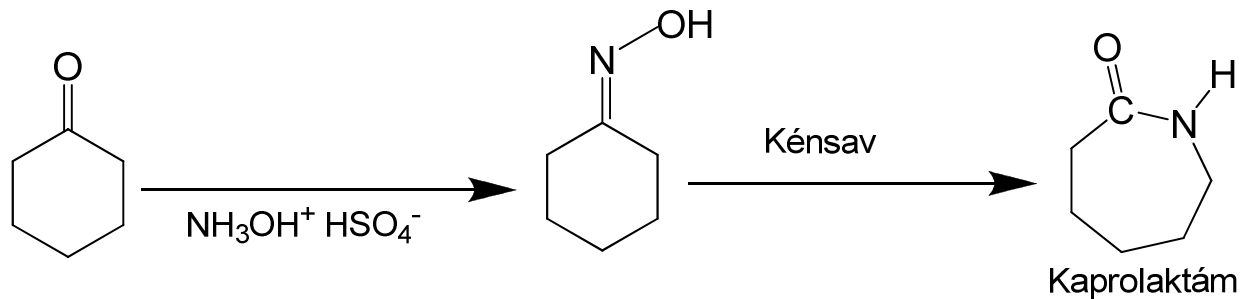
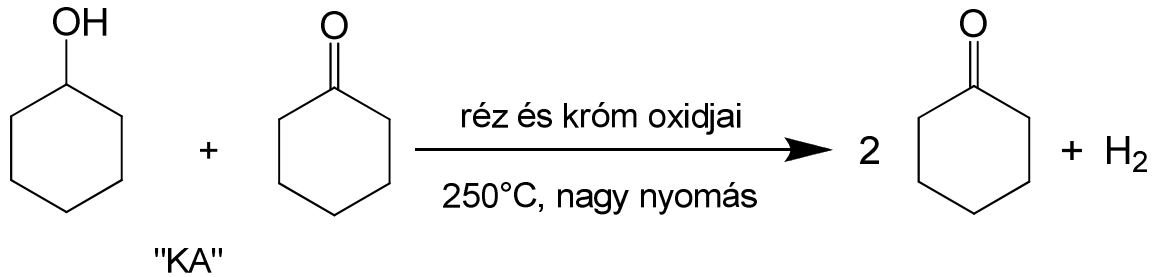
A melléktermékként keletkező N₂O-t is felhasználó ZÖLDEBB út:



Ugyanabból másfélét!

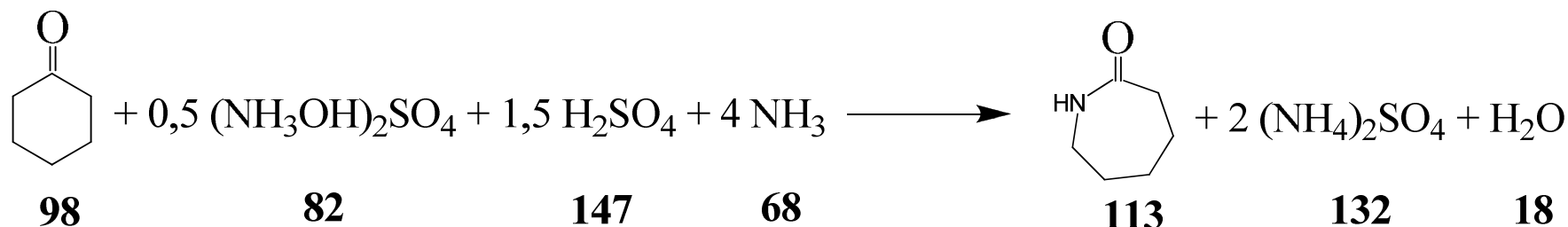
7. alapelv: *Reagensek helyett szelektív katalizátorok alkalmazását kell előtérbe helyezni!*

Kaprolaktám (Nylon 6 alapanyaga) előállítása



A kaprolaktám előállításának jelenlegi, valamint a zöldebb eljárására vonatkozó mutatók összehasonlítása

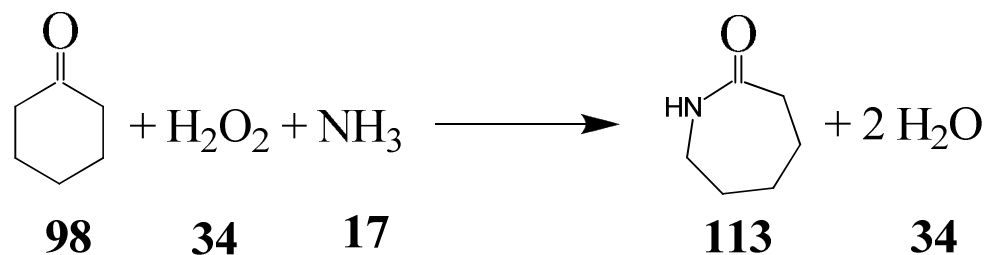
Jelenlegi eljárás:



Atomhatékonyság: $\{113/(98+82+147+68)\}100\% = 29\%$

E-faktor: $(264+18)/113 = 2,5$

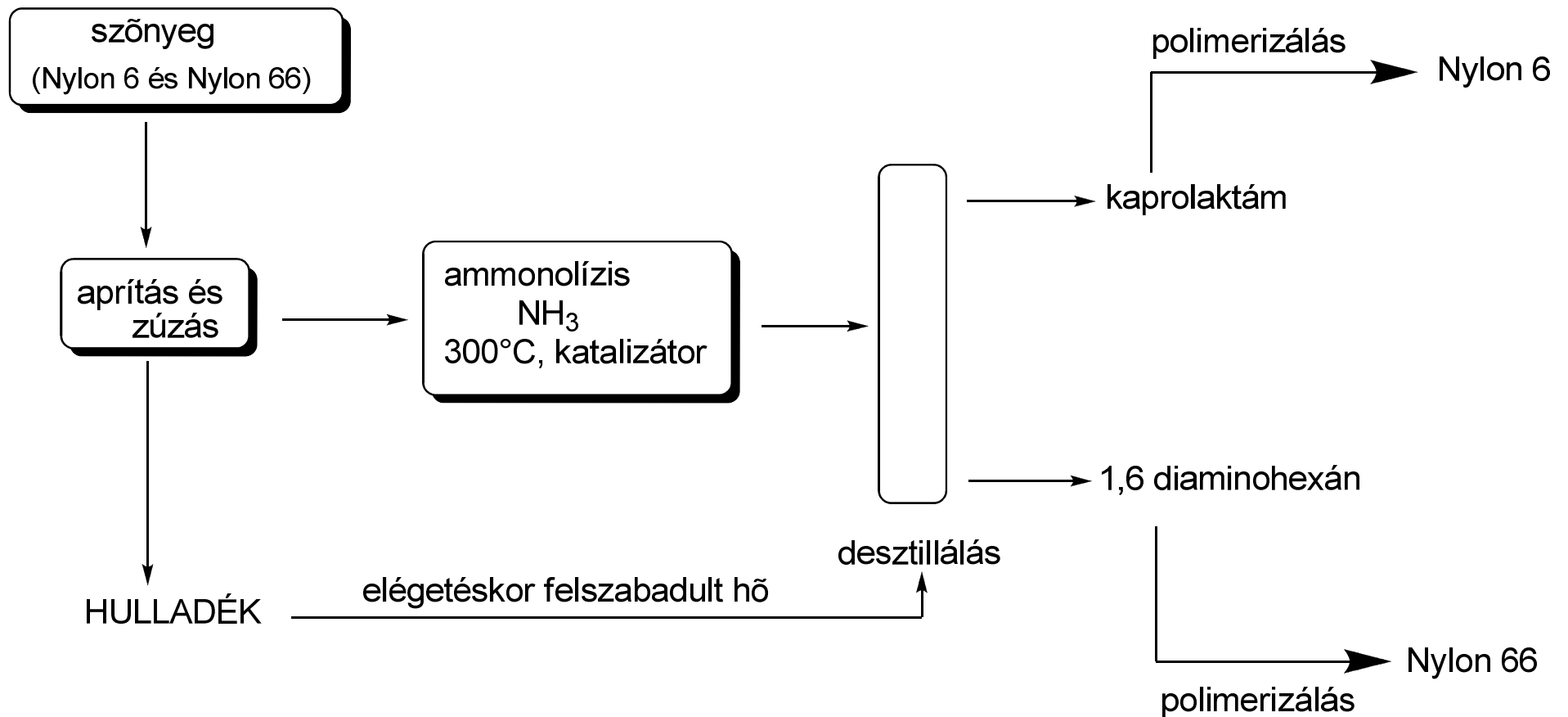
Zöld eljárás:



Atomhatékonyság: $\{113/(98+34+17)\}100\% = 75\%$

E-faktor: $34/113 = 0,32$

Nylon alapanyagú szőnyegek újrahasznosítása



Nylon 6 : 1./ A kaprolaktám gyűrűfelhasadása víz hatására (hidrolízis)

2./ A képződő α,ω -amino-karbonsav további kaprolaktámmal víz kilépése mellett reagál

Nylon 66: Adipinsav és 1,6-hexametilén-diamin polikondenzációja

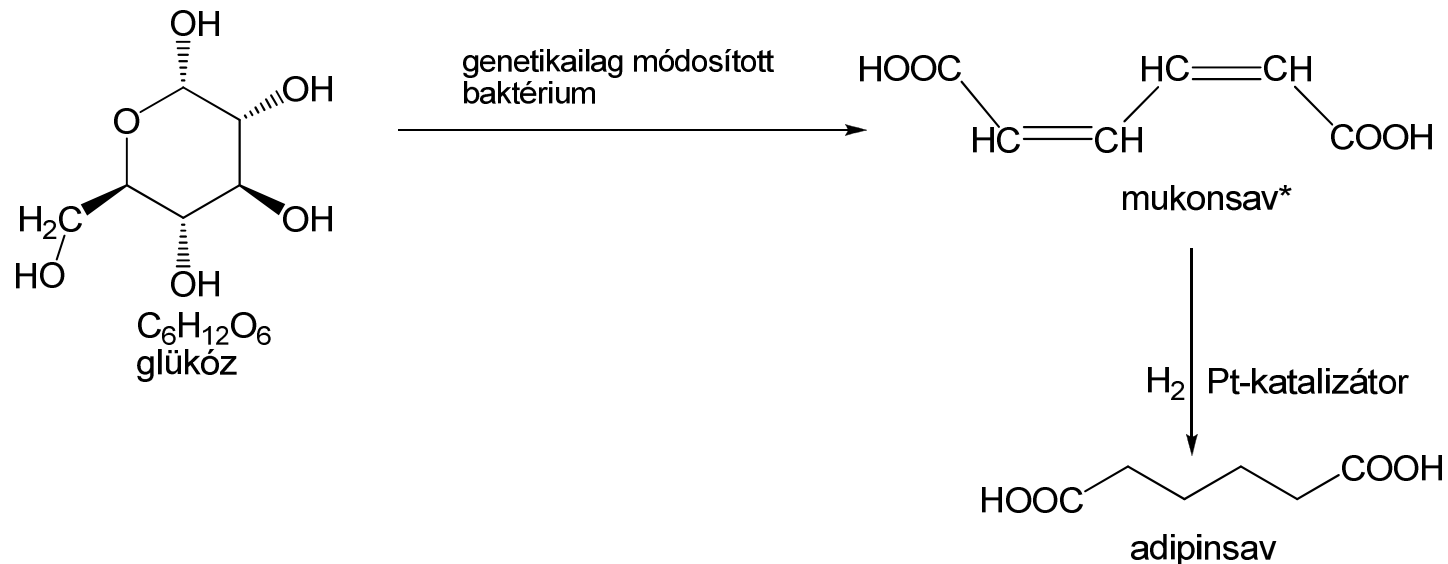
Adipinsav előállítása biomasszából

(Draths-Frost Synthesis)

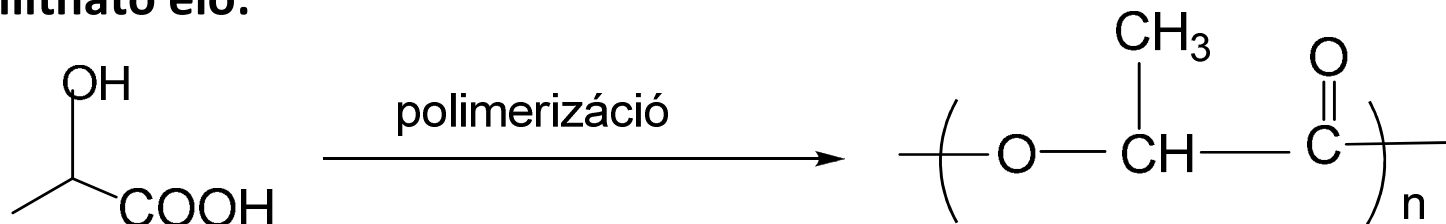
7. alapelv: Megújuló nyersanyagokból válasszuk a vegyipari alapanyagokat!

9. alapelv: Reagensek helyett szelektív katalizátorok alkalmazását kell előtérbe helyezni!

6. alapelv: Az energia felhasználásának csökkentésére kell törekedni (atmoszférikus nyomás és szobahőmérséklet)



A glükózból fermentáció révén tejsav is nyerhető, melyből biológiai úton lebomló politejsav állítható elő:



UGYANAZT MÁSKÉPPEN

7. alapelv: Reagensek helyett szelektív katalizátorok alkalmazását kell előtérbe helyezni!

(Metanolból ecetsav előállítása)

A bor MEGECETESÉDÉSE:

az etilalkohol oxidálódása levegőn ('vin aigre' = savanyú bor)

Fontos vegyipari alapanyag:

A világ 6,4 millió tonnát,

Európa 1,42 millió tonnát

gyártott 2000-ben

1970-es évekig: bután vagy kőolaj oxidációjával (Co-acetát jelenlétében)

hátrány: csak 35 %-ban képződik ecetsav

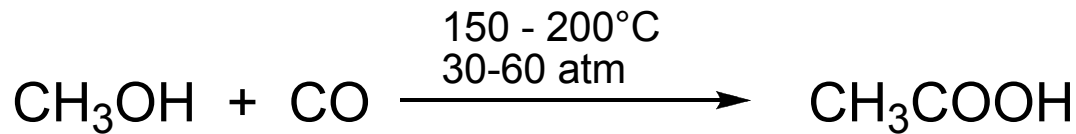
(15 % propánsav, 20% hangyasav, 30 % aceton)

1970-től: metanol karbonilezésével Rh-katalizátorral (Monsanto eljárás)

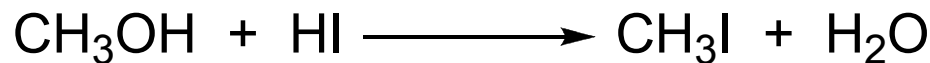
1997-től: metanol karbonilezésével Ir-katalizátorral (Cativa eljárás)

A jövőben: biomasszából (biokatalízis)

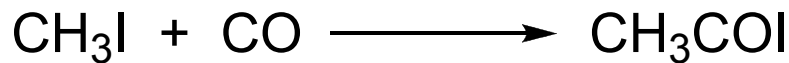
METANOL KARBONILEZÉSE Rh- ill. Ir-katalizátorral



MECHANIZMUS:



katalizált lépés:



**MONSANTO-
eljárás**

**Katalizátor:
[Rh(CO)₂I₂]**

Hátrány:

1. A Rh igen drága
2. RhI₃ válhat ki
3. CO + H₂O → CO₂ + H₂
is lejátszódhat

CATIVA-eljárás

**Katalizátor:
[Ir(CO)₂I₂]**

Előny:

1. Az Ir ára 1/5-e a Rh-énak
2. Gyorsabb és hatékonyabb (kevesebb Ir kell)
3. Szelektívebb (kevesebb a melléktermék, kisebb a tisztítási költség, csökken a hulladék mennyisége)

Milyen hátrányos tulajdonsága lehet egy hagyományos oldószernek?

- **VESZÉLYES**

illékony, gyúlékony, robbanékony, toxikus

- **GAZDASÁGTALAN**

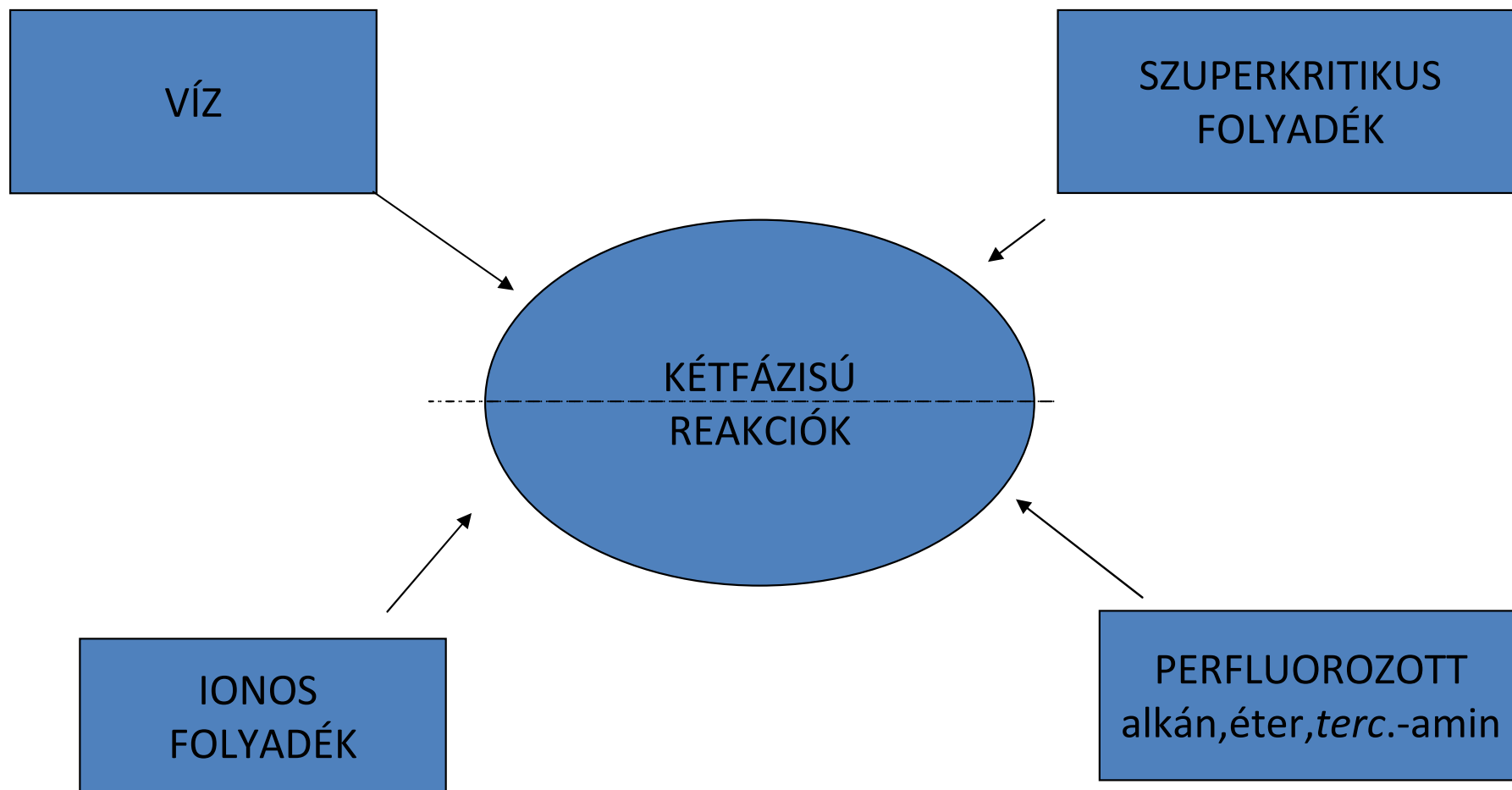
a terméktől való elválasztás energiaigényes és veszteséges

- **KÖRNYEZETI ÁRTALMAKAT OKOZ**

(ózonlyuk, üvegházhatás)

Zöld oldószerek

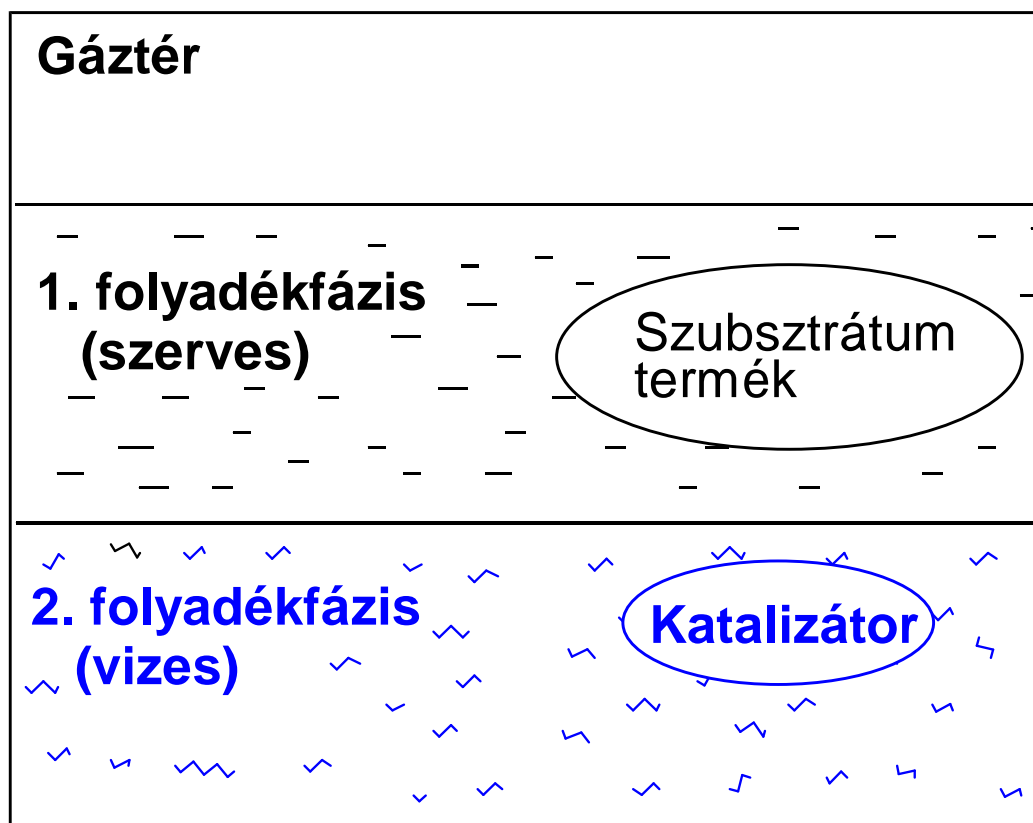
5. alapelv: Segédanyagok (oldószerek, elválasztást elősegítő reagensek stb.) használatát minimalizálni kell, s ha ezek elkerülhetetlenek, akkor válasszunk zöldeket!



Folyadék-folyadék kétfázisú katalízis

A homogén katalizátorok nagy hátránya, hogy nehezen választhatók el a reakció végén a terméktől.

Az elválaszthatóság érdekében különböző módszerekkel szilárd fázishoz kötik a katalizátorokat, de gyakran alkalmazzák a kétfázisú módszert is.



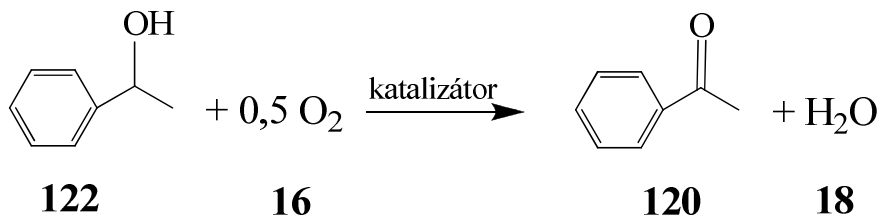
A víz, mint alternatív oldószer

Gazdaságossági és környezetvédelmi előnyök:
olcsó és nagy mennyiségben előforduló
nem toxikus, nem illékony színtelen és
szagtalan

Vizes-szerves kétfázisú reakciók

újfajta fémorganikus reakciók játszódhatnak le
könnyen elválasztható a katalizátor a terméktől
csökken a termék szennyezettsége
ismételten felhasználhatóvá válik a katalizátor

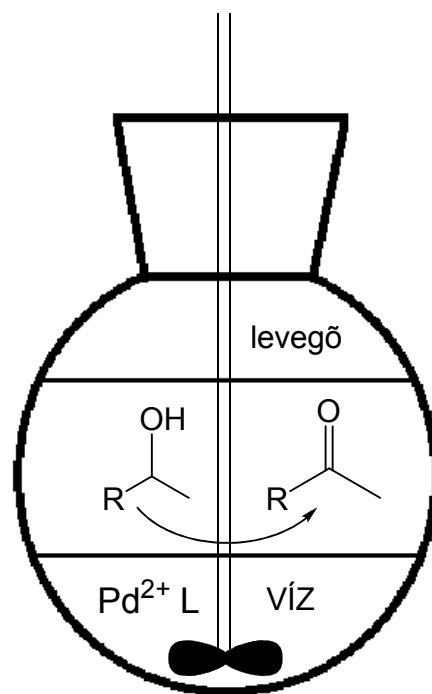
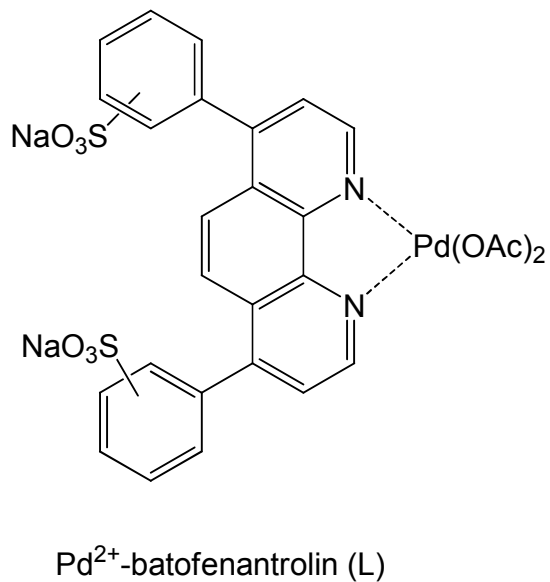
Alkoholok ZÖLD katalitikus oxidációja



Atomhatékonyság: $\{120/(122+16)\}100\% = 87\%$

E-faktor: $18/120 = 0,1$

katalizátor:

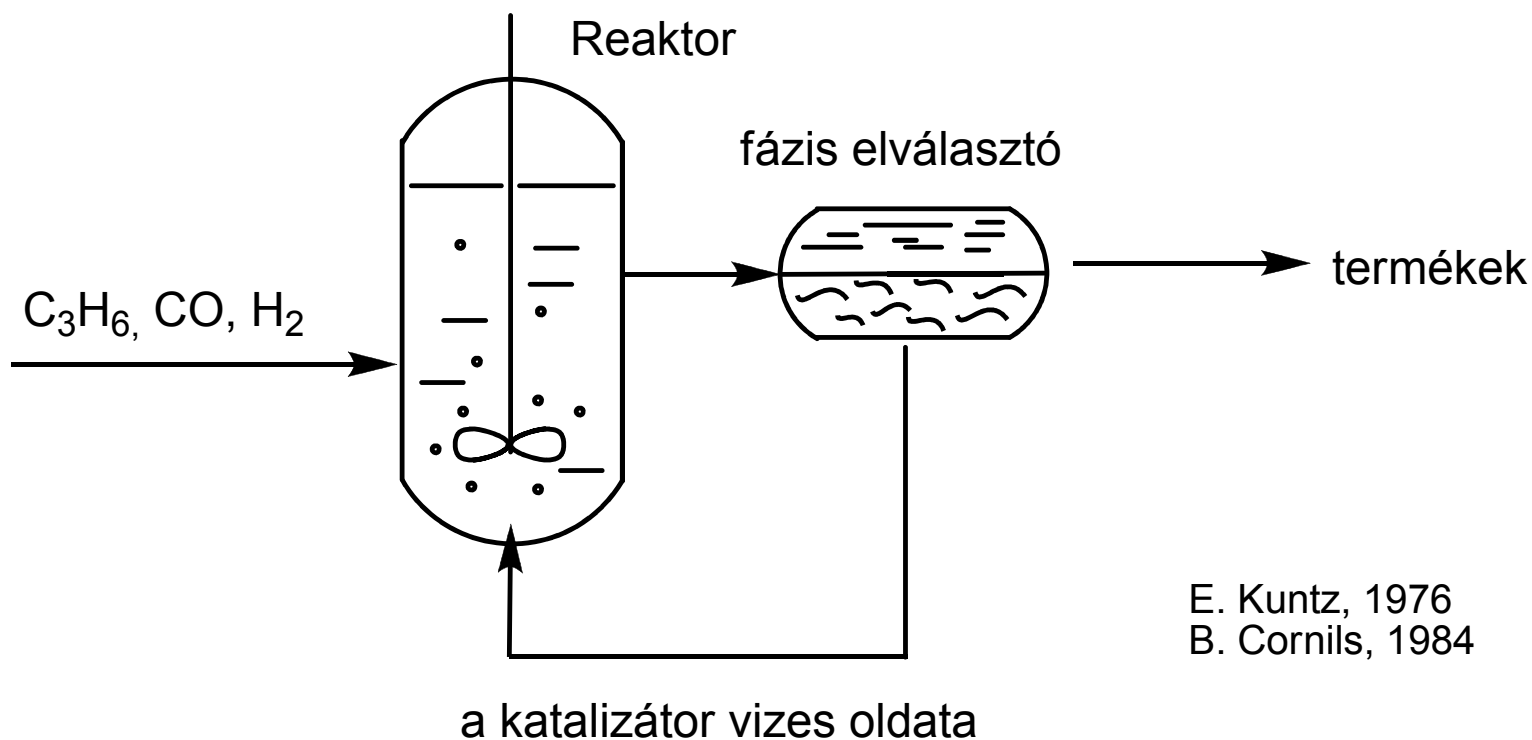
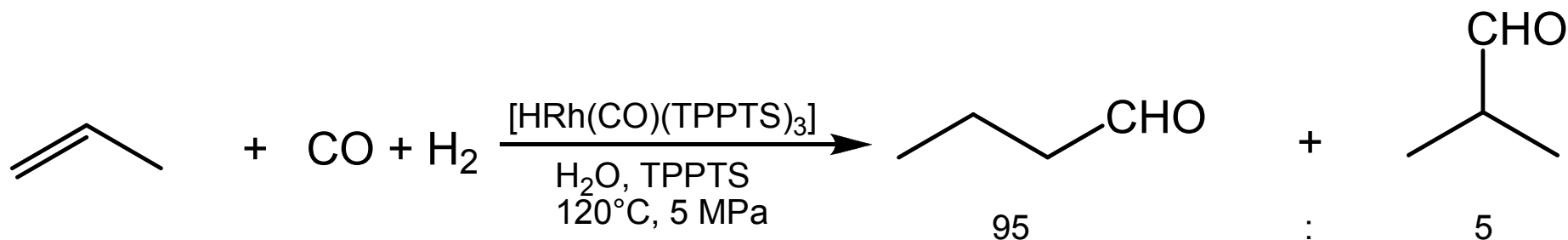


Előnyök:

1. A levegő O₂-je a reaktáns
2. Nincs szerves oldószer
3. A fázisok elválasztása után a katalizátor ismét felhasználható

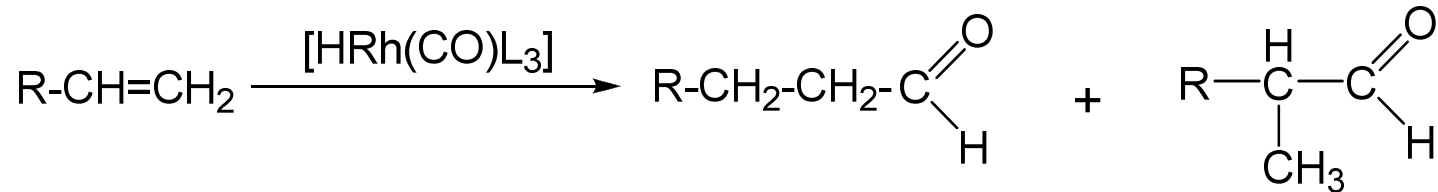
VIZES-SZERVES KÉTFÁZISÚ KATALÍZIS AZ IPARBAN

Propén hidroformilezése a Rhone Poulenc-Ruhrchemie kétfázisú eljárással



E. Kuntz, 1976
B. Cornils, 1984

A hidroformilezésre használt Rh-katalizátorok módosításai



L:



gáz
szénhidrogén fázis
$[\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$



gáz
szénhidrogén fázis
vizes fázis
$[\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3]$



gáz
szénhidrogén fázis
fluoros fázis
$[\text{HRh}(\text{CO})\text{L}_3]$

Korlátok

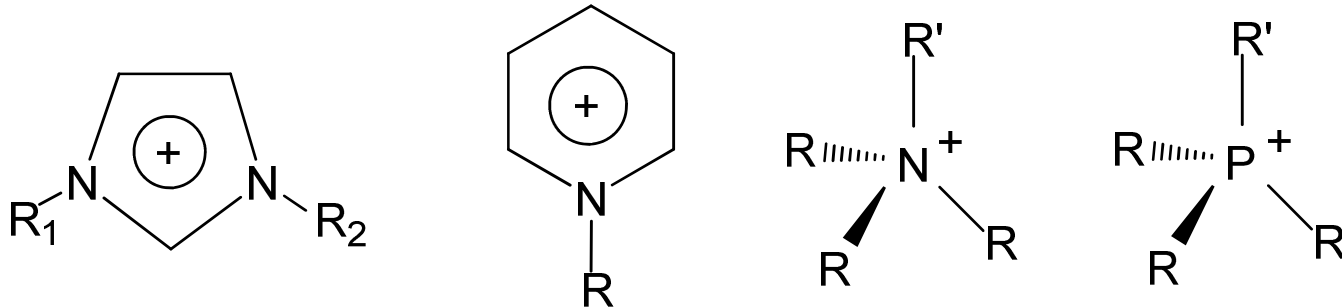
A katalizátor nehezen választható el.
Mellékreakciók vannak.

A hosszabb C-láncú olefinek oldékonysági problémái.
Mellékreakciók a víz hatására.

A ligandum és az oldószer nagyon drága.

IONOS FOLYADÉKOK

Kationok:



Anionok: X^- ; BF_4^- ; PF_6^- ; NO_3^- ; CF_3COO^- stb.

Az ionos folyadékok előnyei:

viszonylag alacsony az olvadáspontjuk

magas a forráspontjuk

tenziójuk gyakorlatilag zérus

nem gyúlékonyak

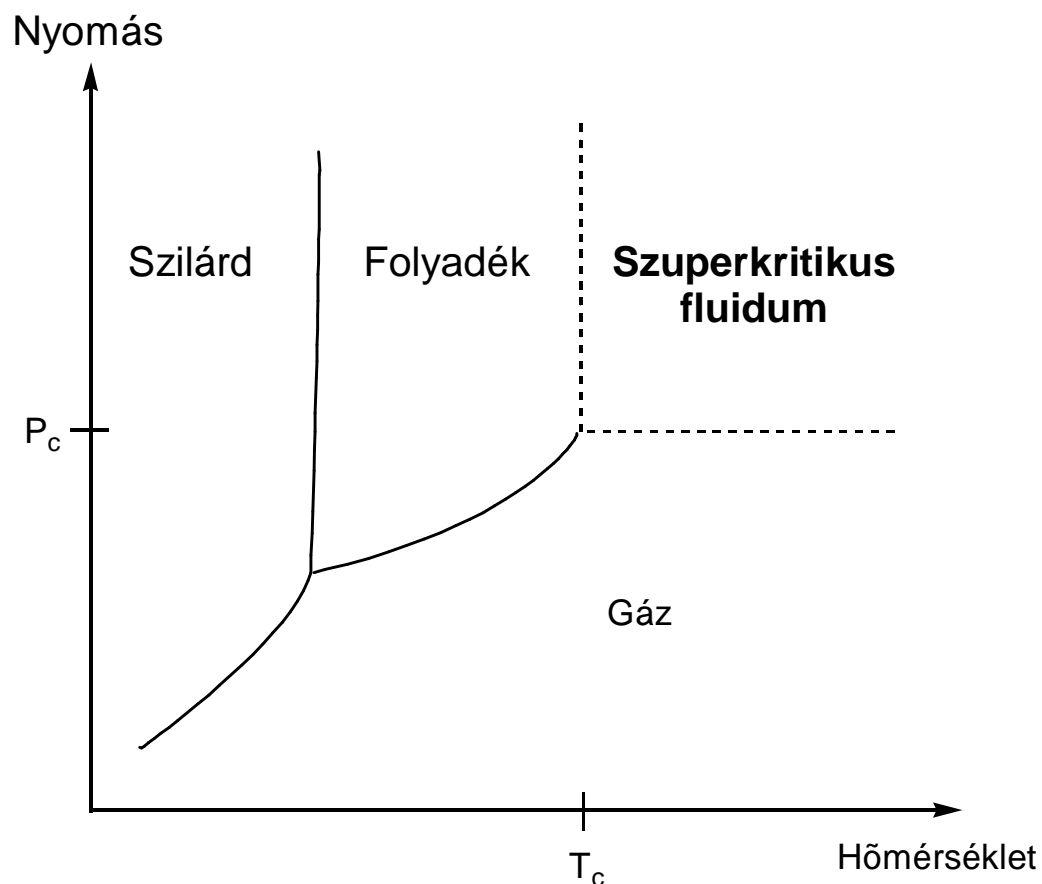
tulajdonságaik (pl. a vízzel való elegyedésük) függ az anionok minőségétől

toxicitás??? **nincs elegendő adat**

SZUPERKRITIKUS FOLYADÉKOK

A nyomás és hőmérséklet emelésével a folyadék és a gázállapot közötti különbség eltűnik (kritikus pont).

Egy egykomponensű rendszer fázisdiagramja

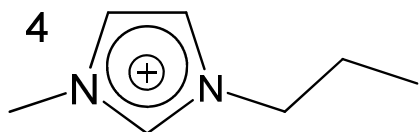
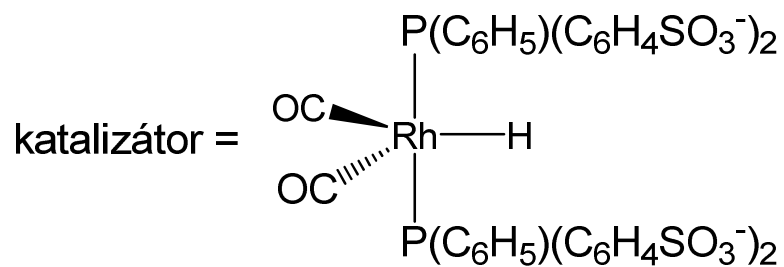
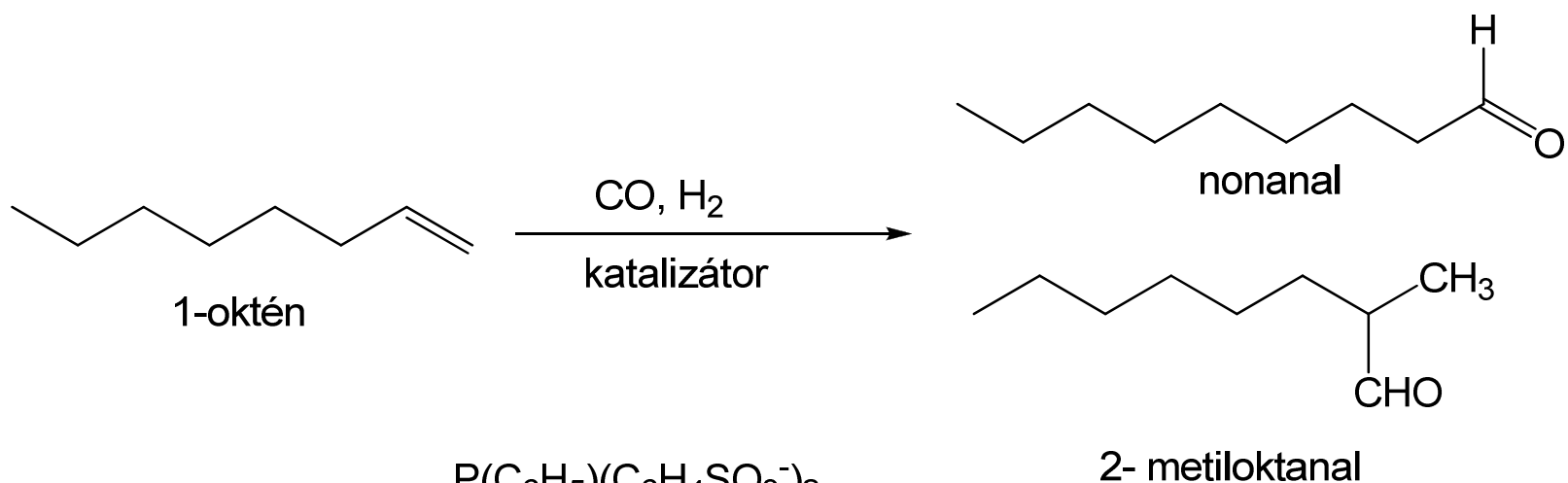


	$T_c/^\circ\text{C}$	P_c/bar
C_2H_6	32,4	48,8
NH_3	132,5	112,8
H_2O	374,2	220,5
CO_2	31,1	73,8

Hosszabb szénláncú olefinek hidroformilezése scCO_2 -ionos folyadék kétfázisú rendszerben

Az $n > 5$ szénláncú olefinek vízben nem, de szuperkritikus CO_2 -ben jól oldódnak

Katalizátorként ionos folyadékban oldódó, szulfonált trifenilfoszfánt tartalmazó Rh-komplexet alkalmaztak



Ajánlott irodalom

- 1./ Horváth I. és mts-i: Magy. Kém. Lapja 173. oldal (2000)
- 2./ <http://www.ed406.upmc.fr/cours/sheldon.pdf>
- 3./ <http://academic.scranton.edu/faculty/cannm1/gctripp.ppt> 754k
- 4./ http://www.c2p2online.com/documents/Robert_Singer.pdf