Zöld kémia: a következő ipari forradalom?

Tárgyszavak: zöld kémia; szuperkritikus oldószerek; CO_2; szerves szintézisek.

A vegyipart gyakran minősítik környezetkárosító iparágnak. Ez a vélemény napjainkban lassan megváltozik, a vegyipari folyamatok tervezését és üzemeltetését jelentősen befolyásoló, „zöld kémia” néven ismert új eljárások kifejlesztése következtében.

Az ipari folyamatokban ellenőrizni kell a lehetséges veszélyforrásokat a munkásokat és a környezetet érő káros kibocsátások csökkentése érdekében. A zöld kémia támogatja a nyersanyagok tudatos kiválasztásának és a kapcsolódó veszélyeket csökkentő folyamatok tervezésének alternatív stratégiát. A veszély kiküszöbölésével ugyanakkor csökken a hatás ellenőrzésére vonatkozó igény. Ez nyilvánvalóan inkább ideális esetnek, mint azonnal elérhető célnak tekinthető, de a „zöld kémikusok” célja, hogy a lehető leggyorsabban elmozduljanak az ideális állapot felé. A zöld kémia 12 alapelve az *1. táblázatban* szerepel.

A zöld kémia mozgalma az 1990-es években kezdődött, és gyorsan terjedve jelentős befolyást gyakorolt a vegyiparra. Az Egyesült Királyságban együttműködés jött létre a vegyészek és a vegyészmérnökök között (pl. az IChemE és az RSC együttműködése a Crystal Faraday társulásban vagy a Nottinghami Egyetemen az első zöld kémikus képzés megszervezése).

A hagyományos szerves vegyipari folyamatokban sztöchiometrikus lépések sorozata megy végbe, amelyben a reakciómechanizmusok és a reagensek jellemzői ismertek. Ez a megközelítés alkalmazható a laboratóriumi reakciók során (pl. molekulaszintézis), nagyobb léptékű folyamatok esetén ugyanakkor jelentős mennyiségű nem kívánatos melléktermék és hulladék keletkezik (pl. a sav/bázis reakciókban keletkező szervetlen sók). Egy többlépéses folyamatban keletkező hulladék mennyisége többszöröse lehet a céltermék mennyiségének. A katalizátorok nem sztöchiometrikus mennyiségben történő alkalmazása a kémiai reagensek és a gyógyszerek gyártása során jelentősen csökkenti a nem kívánt melléktermékek mennyiségét, és ezáltal a kezelés és lerakás költségét.

1. táblázat

A zöld kémia 12 alapelve

• Jobb megelőzni a hulladékok keletkezését, mint kezelni azokat a keletkezésük után. • A technológiai folyamatokat úgy kell megtervezni, hogy a kiindulási anyagok a lehető legnagyobb mértékben kerüljenek be a végtermékbe. • A technológiai folyamatokat úgy kell megtervezni, hogy a termékek ne károsítsák az emberi egészséget és a környezetet. • A termékeket úgy kell kialakítani, hogy ne legyenek toxikusak. • Lehetőleg ki kell küszöbölni az oldószerek és az elválasztó szerek használatát. • Minimálisra kell csökkenteni az energiafelhasználást. A technológiai folyamatokat a környezetihez közeli nyomáson és hőmérsékleten kell végrehajtani. • A nyersanyagoknak inkább megújulónak mint kimerülő forrásúnak kell lennie, ha ez műszakilag és gazdaságilag lehetséges. • Kerülendő a folyamatok szükségtelen módosítása. • A katalitikus reagenseket előnyben kell részesíteni a sztöchiometrikus reagensekkel szemben. • A termékeket úgy kell megtervezni, hogy használaton kívül kerülésükkor ne szennyezzék a környezetet és ártalmatlan anyagokká bomoljanak le. • Analitikai eljárásokat kell kifejleszteni a valós idejű megfigyelésekre és a veszélyes anyagok ellenőrzésére. • A vegyipari folyamatokban felhasználásra kerülő alapanyagokat úgy kell megválasztani, hogy minimális legyen a vegyipari balesetek bekövetkezésének a veszélye.

A teljes folyamat

A zöld kémia mint tantárgy csak nemrég került be az egyetemek tanmenetébe. A diákok megismerik a teljes folyamatban gondolkodást, illetve azt, hogy nem elegendő többé csak megtalálni a hagyományos vagy a legolcsóbb reagenst – a teljes folyamatot kell vizsgálni. Ez az alábbi tényezők vizsgálatát foglalja magában:

– a vegyszerek elsődleges forrása (kitermelendő vagy megújuló),
– a reagensek előállítása,
– hatékony atomhasznosítás,
– oldószerek (mennyiségük minimálisra csökkentése vagy nem toxikus oldószerek alkalmazása),
– szelektivitás és kitermelés (kisebb kitermelés elfogadható, ha a reakcióban csak a céltermék keletkezik vagy a kiindulási anyag újrahasznosítható),
– a melléktermékek lerakásának költségei.

Egy kémiai folyamatnak a nyersanyagok kitermelésétől vagy leszüretelésétől a termék előállításáig történő megtervezése során életciklus, költség/haszon és energiamegtakarítás-elemzés végrehajtása, illetve a kivitelezésben

érintettek együttműködése szükséges. A nottinghami Tiszta Technológia Csoport kapcsolatba lépett helybeli, sheffieldi, finn, portugál és Egyesült Államokbeli vegyipari tanszékekkel és vezető szerepet töltött be a technológiák cseréjében.

Az oldószer helyettesítése

A zöld vegyészek folyamatosan vizsgálják az oldószereket helyettesítő technológiákat (oldószermentes reakciók, víz alkalmazása oldószerként, biológiailag lebontható oldószerek, ionos folyadékok, szuperkritikus állapotú folyadékok alkalmazása). Ezek a technológiák nem alkalmasak minden oldószer helyettesítésére, de az már biztosítható, hogy a hagyományos szerves oldószerek csak speciális célokra kerüljenek alkalmazásra.

Nottinghamben a szuperkritikus állapotú folyadékokkal (elsősorban CO_2, víz és propán) végeznek kísérleteket a szerves oldószerek helyettesítésére. Az oldószerek

- a szállítás során, a szennyeződések eltávolítására vagy a keverés elősegítésére
- vegyipari folyamatokban hőszállításra vagy elvezetésre, a keverés hatásfokának javítására vagy a kémiai reaktivitás ellenőrzésére

alkalmazhatók.

Az oldószerek legnagyobb része illékony szerves vegyület (főleg ásványolaj-származék). Üvegházhatást okozó gázként a légkörbe kerülve az ózonréteg kimerülését okozzák, ezen túlmenően toxikusak, valamint tűz- és robbanásveszélyesek.

A szuperkritikus állapotú folyadékok olyan gázok, amelyeket addig komprimálnak, amíg a sűrűségük el nem éri a folyadék sűrűségét. Az összenyomást a folyadék kritikus hőmérséklete felett valósítják meg. Ezeket a folyadékokat már 150 éve vizsgálják a fiziko-kémikusok, ipari alkalmazásuk azonban csak a közelmúltban kezdődött meg. Oldószer-tulajdonságuk gyakran felülmúlja a szerves oldószerek oldószer-tulajdonságait, ugyanakkor a szuperkritikus állapotú folyadékok nem károsítják a környezetet.

Az 1980-as évek elején intenzív kutatómunka folyt a szuperkritikus folyadékok alkalmazása terén, de a felhasználásukat támogatók értékükön felül adták el a termékeiket. Az eredmény: hatalmas csalódás a szuperkritikus állapotú oldószerek valós értékében. Napjainkban a Montreali Jegyzőkönyvben foglaltak és az általánosan megnövekedett környezeti tudatosság következtében a szuperkritikus állapotú folyadékok kezdik visszanyerni a valós értéküket. Nem elsősorban a környezetvédelmi szabályozások segítik elő ezt a visszatérést, hanem azok az új kutatások, amelyek eredményei szerint a szuperkritikus állapotú folyadékok ellenőrizhetően, jó hatásfokkal alkalmazhatók a vegyipari folyamatokban, ami a hagyományos oldószerekkel nehezen biztosítható.

A szuperkritikus állapotú CO_2 ($scCO_2$) tulajdonságai a hexánhoz hasonlóak, ezért elterjedten alkalmazzák az élelmiszeriparban. A zöld babkávét $scCO_2$-vel koffeinmentesítik: az $scCO_2$ az ízanyagok eltávolítása nélkül vonja ki a koffeint, és nem marad toxikus vegyület a kávéban, mint a hagyományos szerves oldószerek alkalmazása esetén. Hasonló technológiát alkalmaznak a komló kivonására a sörgyártásban, a nikotin eltávolítására a dohányból és az illatanyagok kivonására a kozmetikai iparban.

Kutatómunka folyik az $scCO_2$ alkalmazására a toxikus szerves oldószerek helyettesítésében egyéb vegyipari folyamatokban is. Ezek az oldószerek a legtöbb vegyipari folyamat alapvegyületei. Legtöbbjük újrahasznosítható, de általában elégetésre vagy lerakásra kerülnek. Az ipar azért szeretne áttérni a szuperkritikus állapotú folyadékok alkalmazására, mert az oldószerek lerakása költséges és a reakciók a CO_2 oldatban hatékonyabban és környezetkímélőbb módon mennek végbe.

A CFC-k jelentős veszélyt jelentenek az ózonrétegre, ezért alkalmazásuk beszüntetése folyamatban van. Az Észak-Karolinai Egyetem professzora szerint a CO_2 helyettesítheti a CFC-oldószereket a gyógyászati és az űrkutatási célokra alkalmazott fluorpolimerek gyártása során. A polimerek $scCO_2$-ben történő előállítása lehetővé teszi a polimerek fizikai megjelenésének és kémiai összetételének az ellenőrzését. A technológiát a DuPont cég már alkalmazza.

Számos vegyipari folyamat (pl. az etilén 50 éve alkalmazott nagynyomású polimerizációja) szuperkritikus körülmények között zajlik. Ígéretesek a kutatási eredmények a permanens gázokkal, különösen a hidrogénnel végzett reakciók esetében. A CO_2 kritikus hőmérséklete (31 °C) felett a hidrogén elegyíthető a CO_2-vel.

A zöld kémia igyekszik a vegyipari folyamatokat tisztábbá és környezetkímélőbbé tenni, ezért célja többek között a költséges „csővégi” tisztítási eljárás kiküszöbölése.

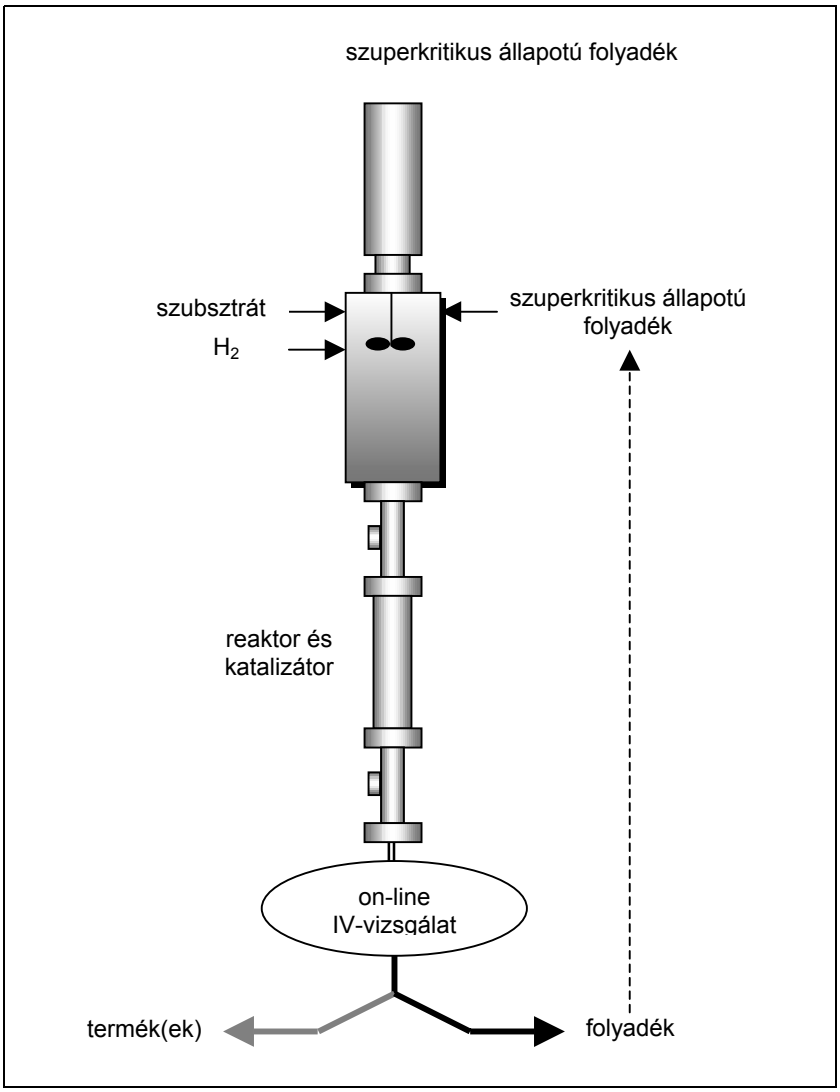
A kiindulási anyagok és a szintézis–eljárás átgondolt megválasztása tesz „zölddé” egy folyamatot, de bizonyos folyamatoknál (hidrogénezés, oxidáció) ennek a megvalósítása nem lehetséges.

A nottinghami Tiszta Technológia Csoport az $scCO_2$-t szerves kémiai reakciókban alkalmazza. A kivitelezés az átmeneti fémek szerves komplexeinek szuperkritikus állapotú xenonban (scXenon) történő *in situ* szintézisével indult. A Thomas Swan cég anyagilag támogatta Nottinghamben egy szakaszos, szerves fém fotokémiai szuperkritikus állapotú folyadékkal üzemelő reaktor folyamatos rögzített ágyas katalitikus reaktorrá történő átalakítását, amelyben többféle reakció – így a hidrogénezés is – végrehajtható.

A szakaszos katalitikus hidrogénezés korlátjainak egyike a hidrogén hagyományos oldószerekben való kis oldhatósága. Szuperkritikus állapotban az oldószer, a hidrogén és az alapanyag egyetlen fázisban van, így a szuperkritikus állapotú folyadékok lehetőséget adnak a folyamatok gyorsítására, a sza

kaszos üzemvitel folyamatossá átalakítására, és ezáltal a reaktorméret csökkentésére. A folyadék gázjellegű tulajdonságai csökkentik a reakcióelegy viszkozitását és növelik a tömegszállítást a katalizátor felületéhez. A szuperkritikus állapot sűrűsége lehetővé teszi a gázfázisnál jobb hőátadást.

Az $scCO_2$ alkalmazásának előnye a hagyományos szakaszos folyamatokkal szemben a változók (nyomás, hőmérséklet, áramlási sebesség, tartózkodási idő) egymástól független ellenőrizhetősége, amely nagy szelektivitást és kitermelést biztosít. A reakció optimalizálható, a hidrogénezés során funkciós csoportok alakulnak ki a molekulán. A CO_2 nem toxikus oldószer és lehetővé teszi a nyomás csökkentése mellett a termékek szétválasztását fázisszeparációval. A rendszerben egyéb reakciók is végrehajthatók a reakcióparaméterek és/vagy a katalizátor megváltoztatásával *(1. ábra)*.



1. ábra Szerves vegyületek hidrogénezése szuperkritikus állapotú folyadékban

Ismertek adatok a katalizátor összesülésének csökkenéséről szuperkritikus körülmények között. Svájcban a kitermelés 250-szeres növekedését tapasztalták egy hagyományos 800 t/év kapacitású szakaszos hidrogénező reaktorban. A Degussa cég és a Göteborgi Egyetem kutatási eredményei szerint a kenőanyagok szuperkritikus állapotú hidrogénezésének a szelektivitása jelentősen nagyobb volt, mint a hagyományos hidrogénezésé. Zürichi kutatók megállapították, hogy a reakciósebesség 3,5-szer nagyobb, mint a hagyományos oldatokban végrehajtott heterogén reakciók esetében, és a hidrogénezés szelektivitása még nagy katalizátor/reagáló anyag arány esetén is nagy marad.

Az izoforon hidrogénezése $scCO_2$-ben nagyobb szelektivitással, nagyobb sebességgel és a katalizátor hatékonyabb kihasználásával megy végre. Az áramló reaktor koncepcióját kiterjesztették az aromások folyamatos Friedel-Crafts alkilezésére és az éterek szilárd sav katalizátorral történő szintézisére is. Az alkilezés szelektívebb és tisztább, mint a hagyományos folyamatban, mert nem kerül sor alumínium-klorid vagy a környezetet károsító katalizátor alkalmazására.

A Thomas Swan cég jelenleg a nottinghami technológia elterjesztésén dolgozik. A társaság megbízást kapott egy 1000 t/év kapacitású, többcélú berendezés gyártására a Chematur Engineering svéd cégtől. Ez lesz az első többcélú, szuperkritikus folyadékkal üzemelő berendezés a világon. A reakció típusa a katalizátor cseréjével állítható be.

A zöld kémia elvei folyamatosan terjednek a vegyiparban, de még mindig kevés diák foglalkozik vele. A zöld kémia lehetőséget ad az új generáció számára, hogy tudatosan, környezetvédő módon legyenek vegyészek és mérnökök. 2001 őszén a témakörben posztgraduális képzés indult a Yorki Egyetemen, 2002-ben pedig a Nottinghami Egyetem vegyész és vegyészmérnök hallgatói vesznek részt hasonló kurzuson, amely első lesz a világon, és remélhetőleg kiemelt szerepe lesz az oktatás és a vegyipar kultúrájának megváltoztatásában is.

(Regősné Knoska Judit)

Hamley, P., Poliakoff, M.: Green chemistry: the next industrial revolution? = The Chemical Engineer, 2001. 721. sz. júl. p. 24–27.

Rustage, R.: Towards a cleaner environment. = The Chemical Engineer, 2001. 725. sz. nov. p. 38–39.

Berkel, R. V.: Cleaner production perspectives 1: CP and industrial development. = Industry and Environment, 24. k. 1–2. sz. 2001. jan.–jún. p. 28–32.

Kruse, A.; Dahmen, N.; Dinjus, E.: Möglichkeiten der Kombination von Extraktion und Oxidation mit überkritischem Kohlendioxid zur Schadstoffbehandlung. = Chemie Ingenieur Technik, 73. k. 11. sz. 2001. p. 1443–1447.

Hjeresen, D. L; Gonzales, R.: Can green chemistry promote sustainable agriculture? = Environmental Science & Technology, 36. k. 5. sz. 2002. márc. 1. p. 102A–107A.

Anastas, P. T.; Kirchhoff, M. M.; Williamson T. C.: Catalysis as a foundational pillar of green chemistry. = Applied Catalysis A: General, 221. k 1-2. sz. 2001. nov. 30. p. 3–13.

Collins, T: Green chemistry through the mill. = Nature, 414. k. 6860. sz. 2001 nov. 8. p. 161–163.

Chhiu-Tsu Lin: Green chemistry in situ phosphatizing coatings. = Progress in Organic Coatings, 42. k. 3-4. sz. 2001. szept. p. 226–235.