

"Zelena" kemija otvara put čistim ekološki prihvatljivim kemijskim procesima

KUI 10/2004
Prispjelo 24. prosinca 2002.
Prihvaćeno 11. lipnja 2003.

M. Jukić*, S. Đaković*, Ž. Filipović-Kovačević* i J. Vorkapić-Furač**

Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Pierottijeva 6, 10000 Zagreb, Hrvatska

*Zavod za kemiju i biokemiju

**Zavod za biokemijsko inženjerstvo

Napredak znanosti i tehnologije uzrokovao je narušavanje prirodne okoline, što se očituje u klimatskim promjenama, nastajanju ozonskih rupa i nakupljanju nerazgradljivih organskih onečišćivača u svim dijelovima biosfere – atmosferi, vodi i zemljištu. Da bismo održali mogućnost življenja i djelovanja, potrebno je pronaći ravnotežu između primjene prirodnih resursa, ekonomskoga rasta i očuvanja okoliša. "Zelena" je kemija propulzivno područje istraživanja koje pokušava pronaći i održati tu ravnotežu, stvarajući novu generaciju znanstvenika i tehnologa koji će na ekonomskoj osnovi analizirati procese i materijale upotrijebljene u proizvodnji i razvoju da bi sačuvali prirodne resurse i okoliš. U ovom je pregledu prikazan niz osnovnih reakcija organske sinteze (nitriranje, halogeniranje, alkiliranje, oksidacija i sulfoniranje) zastupljenih u različitim industrijskim granama, a koje kao izvor zagađenja bitno utječu na okoliš. Navedeni su i "zeleni" pristupi tim izvorima zagađenja kao i najnovija dostignuća "zelenih" procesa od kojih se neki već primjenjuju u industriji, a neki će se tek početi primjenjivati.

Ključne riječi: "Zelena" kemija, reakcije organske sinteze, onečišćivači, očuvanje okoliša, industrijska primjena

Uvod

Razvoj industrijske proizvodnje u drugoj polovici 20. stoljeća donio je gospodarski razvitak koji se očituje u znatnom povećanju životnog standarda. Veći dio te industrijske proizvodnje čine procesi koji obuhvaćaju fizikalno-kemijske promjene tvari, a tradicionalno su osmišljeni i projektirani bez mnogo razmišljanja o proizvodnji otpada. Primjena tih procesa očitovale se u degradaciji prirode i narušavanju ekološke ravnoteže.

U Sjedinjenim Američkim Državama proizvodi se oko 12 milijuna tona otpada na godinu, a od toga je 300 milijuna tona otpada opasnog za ljudsko zdravlje i eko-sustave, tzv. opasni otpad.¹ Kemijska industrija proizvede 70 % od spomenute količine opasnog otpada, od čega je oko 150 000 tona organskog toksičnog otpada, u kojem prevladavaju metanol i ksilen.^{2,3} Na saniranje otpada troši se oko 2,2 % bruto proizvoda SAD-a, a troškovi i dalje rastu. U europskim zemljama proizvedeno je 1270 megatona čvrstog organskog otpada tijekom 1997. godine, što iznosi 150 do 200 kg po stanovniku na godinu, a 93 % ili 1180 megatona tog otpada izravno uzrokuje globalno zagrijavanje.⁴

Podaci praćenja onečišćivača u zraku (čestice, SO₂, NO_x, CO i Pb) dobiveni iz baze podataka nacionalnog inventara za otpad SAD-a i Aerometric Information Retrieval System (AIRS) mogu se naći na internetskim stranicama Agencije za zaštitu okoliša (Environmental Protection Agency-EPA) <http://www.epa.gov/airs/airs.html>, a informacije o toksičnom i

opasnom otpadu na internetskim stranicama Right-to-know <http://www.rtk.net>⁵

Organski otpad, škodljiv za ljude i okoliš, primarno nastaje pri proizvodnji u određenim stupnjevima sinteze, tzv. "prljavim reakcijama", tijekom kojih se upotrebljavaju toksični reaktanti i otapala, a zbog žestokih reakcijskih uvjeta, nastaje veliki broj toksičnih nusprodukata. To su najčešće osnovne reakcije organske sinteze (halogeniranje, oksidacija, alkiliranje, nitriranje i sulfoniranje) koje se primjenjuju u različitim industrijskim granama.

Utjecaj organske sinteze na okoliš može se znatno smanjiti uključujući "čistije" procese pripreme kemijskih produkata, pri kojima se može smanjiti ili čak isključiti nastanak nusprodukata i otpada. Pokret za zaštitu okoliša, temeljen na znanstvenim i ekonomskim načelima, a poznat kao "zelena" kemija (green chemistry) utemeljen je godine 1990. u SAD-u. Od godine 1995. pokrenut je program The Presidential Green Chemistry Challenge Awards Program s ciljem prepoznavanja i podupiranja fundamentalnih i razvojnih kemijskih industrijskih metodologija kojima se postiže prevencija onečišćivača kroz smanjenje izvora onečišćenja. Program su podržale brojne organizacije kao što su American Institute of Chemical Engineers, Council for Chemical Research, Department of Commerce, Department of Energy, Environmental Protection Agency i National Science Foundation.⁶ U Hrvatskoj je godine 1997. vlada Republike Hrvatske i Organizacija Ujedinjenih naroda za industrijski razvoj (United Nations Industrial Development Organization – UNIDO) pokrenula projekt "Stvaranje preduvjeta za čistiju proizvodnju" (Capacity Building for Cleaner Production), a godine 2000. utemeljen je Hrvatski centar za čistiju proizvodnju.⁷

"Zelena" kemija

Program "zelena" kemija obuhvaća promjene dosad primjenjivanih metoda i materijala u industrijskim procesima proizvodnje, a glavni je uvjet prihvaćanja tog programa stvaranje ekonomske dobiti. Procesi "zelene" kemije temelje se na 12 načela⁸ navedenih u tablici 1, koja govore o smanjenju, odnosno uklanjanju opasnih ili štetnih tvari iz sinteze, proizvodnje i primjene kemijskih produkata. Povijesno gledajući, ta načela kemičari mogu prepoznati u terminima kao što su iskorištenje procesa, broj potrebnih sintetskih stupnjeva, selektivnost itd. Prilikom osmišljavanja procesa "zelene" kemije nemoguće je istodobno maksimalno udovoljiti zahtjevima svih 12 načela "zelenog" procesa, ali se tijekom pojedinih stupnjeva sinteze pokušava primijeniti čim veći broj načela.

Tablica 1 – Dvanaest načela "zelene" kemije

Table 1 – The 12 principles of green chemistry

1. Bolje je spriječiti nastajanje otpada, nego ga obrađivati i uništavati nakon što je nastao.
It is better to prevent waste than to treat or to destroy it after it is formed.
2. Tok kemijske sinteze treba osmisliti tako da se maksimalno uključe ulazne sirovine u konačni proizvod.
The course of chemical synthesis should be designed to maximize the incorporation of all materials used in the process into the final product.
3. Sintetske procese, ako je to moguće, treba osmisliti tako da se u njima ne rabe i ne proizvode tvari toksične za ljude i okoliš.
Wherever practicable, synthetic methodologies should be designed such as to use and generate substances that possess little or no toxicity to human health and the environment.
4. Kemijske produkte treba osmisliti tako da im se smanji toksičnost, a zadrži djelotvornost.
Chemical products should be designed to preserve efficacy of function while reducing toxicity.
5. Uporabu pomoćnih kemijskih tvari (npr. otapala, sredstava za razdjeljivanje i sl.) treba izbjeći ili zamijeniti neškodljivim, gdje god je to moguće.
The use of auxiliary substances (e.g. solvents, separation agents, etc.) should be made unnecessary wherever possible and, innocuous when used.
6. Sintetske procese treba provoditi pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku tako da bi se energetska zahtjevi sveli na minimum.
Energy requirements should be recognized for their environmental and economic impacts and should be minimized. Synthetic methods should be conducted at ambient temperature and pressure.
7. Potrebno je upotrebljavati obnovljive sirovine gdje god je to s tehničke i ekonomske strane prihvatljivo.
A raw material of feedstock should be renewable rather than depleting wherever technically and economically practicable.

8. Treba izbjegavati nepotrebna proširenja procesa (npr. zaštićivanje funkcionalnih skupina, privremene modifikacije fizičko-kemijskih procesa itd.).

Unnecessary derivatization (blocking group, protection/ deprotection, temporary modification of physical/ chemical processes) should be avoided whenever possible.

9. Katalitički reagensi selektivni koliko je to moguće, prihvatljiviji su od reagenasa u stehiometrijskim količinama.

Catalytic reagents (as selective as possible) are superior to stoichiometric reagents.

10. Kemijski produkti moraju imati mogućnost pretvorbe u produkte neškodljive za okoliš nakon prestanka njihovog djelovanja.

Chemical products should be so designed that at the end of their function they do not persist in the environment and break down into innocuous degradation products.

11. Potrebno je primijeniti i razvijati analitičke metode za praćenje kemijskog, proizvodnog procesa s ciljem sprječavanja nastanka opasnih tvari.

Analytical methodologies need to be further developed to allow for real-time, in-process monitoring and control prior to the formation of hazardous substances.

12. U kemijskim procesima potrebno je smanjiti uporabu tvari koje mogu uzrokovati štetne posljedice (eksplozija, vatra i štetno isparavanje).

Substances and the form of a substance used in a chemical process should be chosen so as to minimize the potential for chemical accidents, including releases, explosions, and fires.

"Zelena" kemija u osnovnim reakcijama organske sinteze

Nitriranje

Nitriranje je klasičan proces organske sinteze, koji se najčešće izvodi djelovanjem smjese koncentrirane dušične (HNO_3) i sumporne kiseline (H_2SO_4) na organske spojeve, pri visokim temperaturama. Pored niza važnih spojeva kao što su nitroceluloza, nitrotolueni, nitroalkani u tim procesima nastaje i velika količina nusprodukata, koje kao potencijalne onečišćivače valja neutralizirati ili destilirati. U "zelenom" procesu nitriranja koncentrirane kiseline zamjenjuju se razrijeđenim kiselinama, odnosno problem se pokušava riješiti nitriranjem pomoću čvrstih, kiselih katalizatora.

U reakciji nitriranja benzena Choudary i sur.⁹ ispitali su velik broj čvrstih, kiselih katalizatora, glina i zeolita, od kojih je najveća konverzija u najkraćem vremenu postignuta sa željezovim(3+) ionom na montmorillonitu, a najveća *p*-selektivnost uporabom 60 %-tne HNO_3 i zeolita Beta 1.

Nitriranje aromatskih spojeva provedeno je uporabom iterbijeva trifluormetansulfonata u 69 %-tnoj $\text{HNO}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, pri čemu su dobiveni željeni produkti u visokom iskorištenju i voda kao jedini nusprodukt.¹⁰ Nitriranje aromatskih ugljikovodika provedeno je i s bizmutovim trinitratom pentahidratom uz anhidrid octene kiseline¹¹ ili u ionskim tekućinama¹² uz visoko iskorištenje.

Predložena je uporaba diduškova pentaoksida (N_2O_5) kao sredstva za nitiranje u inertnom organskom otapalu.^{13,14} U napregnutim heterocikličkim spojevima N_2O_5 potpuno se ugrađuje u produkt i time sprječava nastajanje nusprodukata, dok se u drugim vrstama spojeva nusprodukti recikliraju i ponovno upotrebljavaju. Prema objavljenim podacima uporaba N_2O_5 snažan je stimulans za buduću razvoj čistih reakcija nitiranja.

Katalitičko nitiranje fenola s peroksinitritnim anionom uz manganove- i željezove-porfirine kao katalizatore provedeno je uz visoku konverziju i selektivnost *p*-produkta.¹⁵

Uporaba ultrazvuka u organskim pretvorbama koje zahtijevaju žestoke reakcijske uvjete (povišena temperatura i tlak) dovodi do povećanja selektivnosti i konverzije, a reakcije se odvijaju pri sobnim uvjetima.^{16,17} Nitiranje fenola i supstituiranih fenola provedeno je ultrazvučno uporabom željezovog trinitrata u ionskoj tekućini (etilamonijev nitrat) tijekom 45 minuta uz *p*-selektivnost od 85%.¹⁸ Pri tim reakcijskim uvjetima ne nastaje *m*-izomer niti dinitroprodukt. Klasična reakcija traje od 5 do 15 sati, a postiže se manja selektivnost.

Nitiranje alifatskih spojeva (etil-acetoacetata) peroksinitritom uz ugljikov dioksid kao katalizator provedeno je uz visoko iskorištenje.¹⁹ Reakcija je zanimljiva kao mogući put za nitiranje amina, šećera, tiola i tioetera.

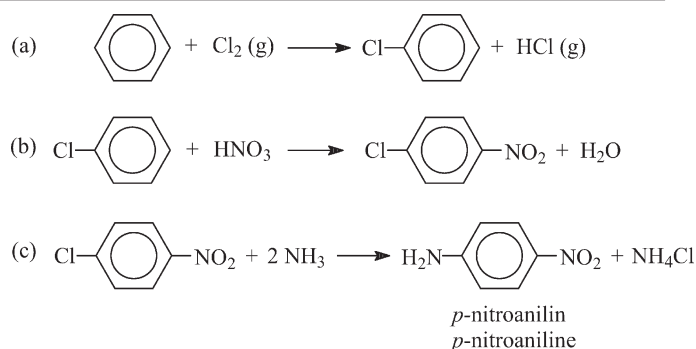
Halogeniranje

Reakcija organskih tvari s halogenom ili odgovarajućim halogenovodicima općenito se odvija posredstvom katalizatora. Ta je reakcija vrlo bitna u proizvodnim procesima niza komercijalnih proizvoda, kao što su otapala (tetraklorugljik, diklorometan), sredstva za čišćenje (trikloretan, tetrakloretan), sredstva za hlađenje (trifluorkloreten), pesticidi i herbicidi²⁰ (organoklorirani insekticidi, klortriazin i atrazin), deodoranti, farmaceutski proizvodi itd. Halogeniranje se često primjenjuje i u sintezi spojeva koji ne sadrže halogen (klorirani međuprodukti), a u tim procesima nastaju velike količine kloriranih nusprodukata koji onečišćuju okoliš. U procesu halogeniranja svi su reaktanti (halogen, vodikovi halogenidi, karbonil-kloridi) opasni i predstavljaju ozbiljne probleme u geološkim i ekosustavima, a neki su klorirani alifatski spojevi toksični i za "čovjekov ekološki lanac".²⁰

Proizvodnja *p*-nitroanilina, važne kemikalije u gumarskoj industriji, može se navesti kao primjer slabe iskoristivosti uporabljenih reaktanata uz nastajanje velike količine nusprodukata.²¹

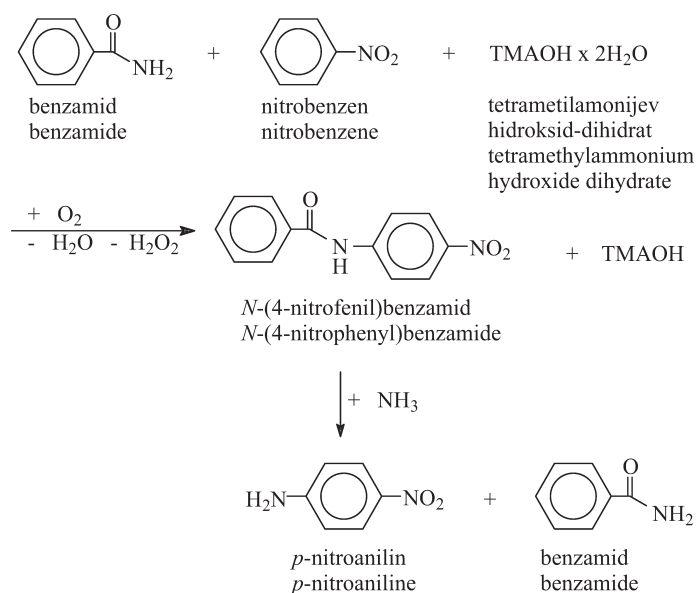
Klasična kemijska metoda za pripremu *p*-nitroanilina provodi se u tri stupnja (slika 1). U prvom stupnju sinteze klorira se benzen u monoklorbenzen, a kako reakcija nije selektivna, nastaje i nešto diklorbenzena. Izdvaja se monoklorbenzen, koji se potom nitrira (drugi stupanj) te nastaju *p*- i *o*-izomeri klornitrobenzena u omjeru 2:1. Izomer *p*-klornitrobenzena izdvaja se i u reakciji s amonijakom nastaje *p*-nitroanilin.

Prema novom "zelenom" procesu (slika 2) reakcijom nitrobenzena, benzamida i tetrametilamonijeva hidroksid-dihidrata (TMAOH) nastaje međuprodukt *N*-(4-nitrofenil)benzamid. Međuprodukt nakon izdvajanja reagira s amonija-



Slika 1 – Priprava *p*-nitroanilina klasičnim postupkom; (a) kloriranje benzena, (b) nitiranje klorbenzena, (c) amonoliza *p*-klornitrobenzena

Fig. 1 – Production of *p*-nitroaniline using the conventional technology; (a) chlorination of benzene, (b) nitration of chlorobenzene, (c) ammonolysis of *p*-chloronitrobenzene



Slika 2 – "Zelena" sinteza *p*-nitroanilina

Fig. 2 – Production of *p*-nitroaniline using the new ("green") technology

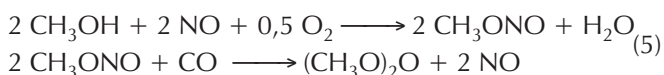
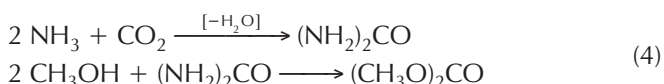
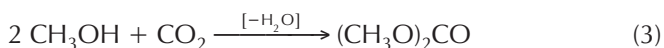
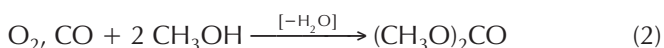
kom u metanolu, te se dobiva isključivo *p*-izomer nitroanilina i benzamid, koji se vraća kao sirovina na početak procesa.^{22,23} Tijekom "zelenog" procesa ne nastaje toksični klorbenzen kao međuprodukt.

Kao neželjeni nusprodukt u procesu halogeniranja često nastaje i HCl, koji se u "zelenom" procesu pokušava reciklirati u Cl_2 . Istraživači sa Sveučilišta u Južnoj Kaliforniji (University of Southern California)²⁴ objavili su 1995. pokusno testiranje modificiranog Deaconova procesa, u kojem HCl reagira s bakrovim(II) oksidom pri temperaturi od 200 °C i pritom nastaje kompleks bakra i klora. Nastali se kompleks oksidira kisikom pri temperaturi od 360 °C i dobiva Cl_2 u stehiometrijskim količinama. Cijena recikliranog Cl_2 iznosi 80 \$ po toni, za razliku od klasične proizvodnje u kojoj je cijena 200 \$ po toni, pa je modificirani Deaconov proces primjer ekonomski opravdane proizvodnje.

Dimetil-karbonat (DMC), koji u procesima "zelene" kemije zamjenjuje opasne i toksične tvari, pokazao se pogod-

nom zamjenom za karbonil-klorid u proizvodnji polikarbonata^{25,26} i izocijanata.²⁷

U klasičnoj sintezi DMC kao polazna sirovina upotrebljava se Cl_2 , a tijekom procesa nastaje puno halogeniranih nusprodukata, HCl i kloriranih soli (1). U zelenom procesu DMC nastaje oksidativnom karboksilacijom metanola (2), direktnom karboksilacijom metanola (3) ili indirektnom karboksilacijom ureom uz paladij kao katalizator (4).²⁸ Novi industrijski proces razvijen u Japanu uvodi metil-nitrit kao međuprodukt koji u reakciji s CO uz paladij kao katalizator daje željeni produkt DMC (5).²⁹



DuPont je razvio³⁰ proces katalitičko-oksidativne dehidrogenacije metil-izocijanata u agrokemijske produkte bez uporabe karbonil-klorida, te tako smanjio mogućnost ispuštanja metil-izocijanata koji je u Bhopalu (Indija) uzrokovao smrt nekoliko tisuća ljudi.

Tekući ugljikov dioksid industrijski se upotrebljava u procesu uklanjanja kafeina iz kave umjesto diklormetana i vode. Prednost je procesa s CO_2 u tome što on vrlo selektivno uklanja kafein iz sirovoga zrna kave ostavljajući aromu u zrnima, a ekstrakcija se odvija sa superkritičnim ugljikovim dioksidom (sc- CO_2) pri tlaku od 3×10^7 Pa.³¹

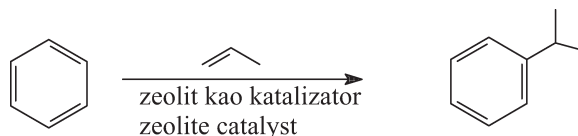
Alkiliranje

Alkiliranje je proces koji se često primjenjuje u proizvodnji sintetičke gume, bojila i mirisa te u naftnoj i farmaceutskoj industriji. Sredstva za alkiliranje obično su alkeni, alkoholi, alkil-sulfati, alkil-halogenidi, a katalizatori kiseline HF, H_2SO_4 i H_3PO_4 . Proces alkiliranja provode se pri temperaturama višim od 200 °C i povišenu tlaku, što rezultira nastajanjem niza nepoželjnih nusprodukata (otpadni alkil-halogenidi, sulfati i emisija plinova).

Za Friedel-Craftsove reakcije alkiliranja kao katalizatori upotrebljavaju se u stehiometrijskim količinama jake Brønstedove (H_2SO_4 i HF) ili Lewisove kiseline (AlCl_3 i BF_3), a kako je pri tom tipu reakcija konverzija svega 35 %, nastaje puno otpada. Friedel-Craftsovo alkiliranje trifenilmetanola s metoksibenzenom, potaknuto trifluorocetenom kiselinom, uspješno je provedeno u supkritičnom ugljikovu dioksidu ($\rho = 0,154, 0,146$ i $0,068$ g cm^{-3}) pa je dobiven *p*-metoksitetrafenilmetan (*p*-MTMP) u 83–87 %-tnom iskorištenju.³²

Trost i koautori³³ objavili su rezultate primjene paladija kao katalizatora u reakcijama alkiliranja, tj. sintetizirali su makrolaktone iz odgovarajućih karboksilnih kiselina u reakcijama kataliziranim paladijem, pri sobnoj temperaturi u 100 %-tnom iskorištenju.

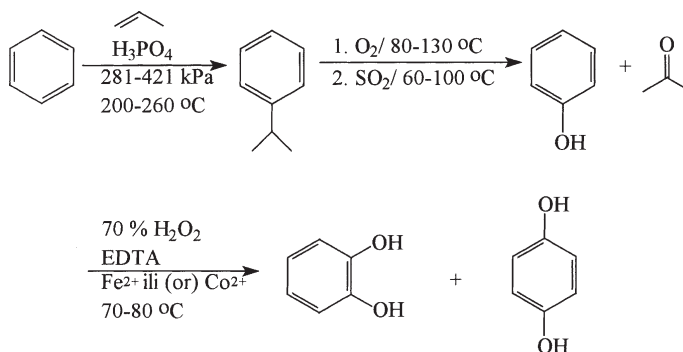
Primjenom zeolita kao katalizatora u Mobil/Badgerovom postupku alkiliranja benzena propenom pri proizvodnji kumena³⁴ izbjegnuta je uporaba opasnih i korozivnih katalizatora kao što su fosforna kiselina ili aluminijev klorid (slika 3). Zeolit kao katalizator inertan je prema okolišu, a željeni su produkti dobiveni u visokom iskorištenju.



Slika 3 – Mobile/Badgerova sinteza kumena uz zeolit kao katalizator

Fig. 3 – A zeolite catalyst in the Mobile/Badger cumene process

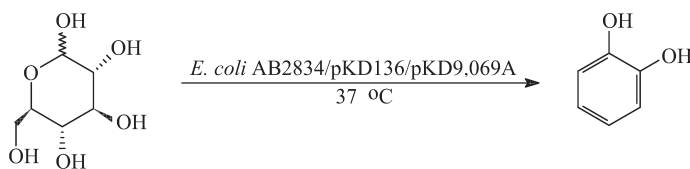
Priprava katehola tradicionalno se izvodi iz benzena (neobnovljive sirovine), u nekoliko reakcijskih stupnjeva koji zahtijevaju žestoke reakcijske uvjete, pri kojima nastaje niz neželjenih nusprodukata (slika 4).



Slika 4 – Klasična sinteza katehola

Fig. 4 – The traditional synthesis of catechol

Klasična sinteza zamijenjena je biokatalitičkom, koja polazi od D-glukoze (obnovljive sirovine) u prisutnosti genetički modificirane *Escherichia coli*^{35,36} a izvodi se u jednom reakcijskom stupnju (slika 5). Pri "zelenoj" biokatalitičkoj sintezi katehola ne nastaju nusprodukti, a proizvodnja je ekonomski isplativija.



Slika 5 – Biokatalitička sinteza katehola

Fig. 5 – The biocatalytic synthesis of catechol

Da bi se smanjilo neželjeno zagađenje okoliša pri procesima alkiliranja, "zeleno" kemija pronalazi nove putove kao što su:

- unapređenje tehnoloških rješenja za recikliranje zaostale sumporne kiseline
- zamjena tekućih kiselinskih katalizatora jakim kiselinama na čvrstoj podlozi tzv. "superkiseline", npr. antimonovim pentafluoridom na SiO_2 ³⁷ ili njegovim organo-

metalnim "solima", kao što je npr. trifluorometansulfonska kiselina na SiO_2 .³⁸

Primjenom nove "superkiseline" – Brønstedove kiseline obrađene oksidom prijelaznog metala prevodi se propen-izobutan $\text{C}_3\text{--C}_4$ u razgranati alkan $\text{C}_5\text{--C}_9$ pri temperaturi nižoj od 170°C i atmosferskom tlaku uz selektivnost veću od 96 %.³⁹

Oksidacija

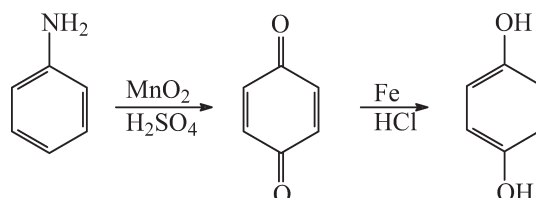
Proces oksidacije organskih tvari ima bitno ekonomsko i sintetsko značenje⁴⁰ jer se uvelike primjenjuje u industrijskoj proizvodnji alifatskih i aromatskih aldehida, ketona i kiselina te produkata djelomične oksidacije ugljikovodika. Reakcije oksidacije općenito se provode u tekućoj ili plinskoj fazi uz uporabu kisika, ozona, peroksida, dušične kiseline, dimeće sumporne ili kromne kiseline kao oksidacijskih sredstava, a katalizirane su toksičnim teškim metalima kao što su vanadij, krom, magnezij, bakar, itd. Oksidacija organskih spojeva smatra se jednim od najprikladnijih procesa kemijske industrije, koji je potrebno pažljivo kontrolirati radi daljnje neželjene oksidacije željenog produkta u CO_2 , nepoželjne plinove i tekućine te toksične nusprodukte.⁴¹

Pri oksidaciji primarnih i sekundarnih alkohola u kiseline i ketone razvijeni su novi "okolišu prijateljski" sustavi katalize.⁴² Sustav se sastoji od otopine vodikova peroksida, amonijeva hidrogen-sulfata i volframa kao katalizatora.

Aerobna oksidacija alifatskih i aromatskih alkohola u odgovarajuće aldehide i ketone provedena je uz rutenijev kompleks $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ kao katalizator u ionskim tekućinama (*N,N'*-dialkilimidazolijev kation, komercijalnog imena Aliquat[®] 336) (slika 6).⁴³

kumenu. U ovom "zelenom" procesu nusprodukt, štetni "staklenički" plin uporabljen je kao reaktant.

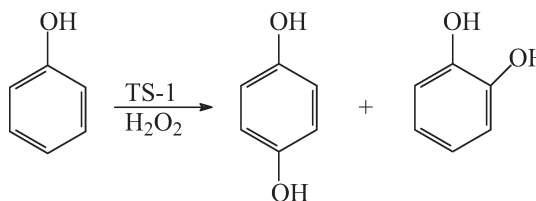
Hidrokinon, koji ima veliku primjenu u fotografskoj industriji, klasičnom metodom pripreme nastaje oksidacijom anilina uz manganov dioksid i H_2SO_4 te redukcijom nastalog međuprodukta s Fe/HCl (slika 7). Pri toj sintezi nastaje velika količina opasnog otpada jer proizvodnjom jednog mola hidrokinona nastaje ekvivalentna količina amonijeva sulfata i željezova oksida.⁴⁷



Slika 7 – Priprava hidrokinona iz anilina

Fig. 7 – The preparation of hydroquinone from aniline

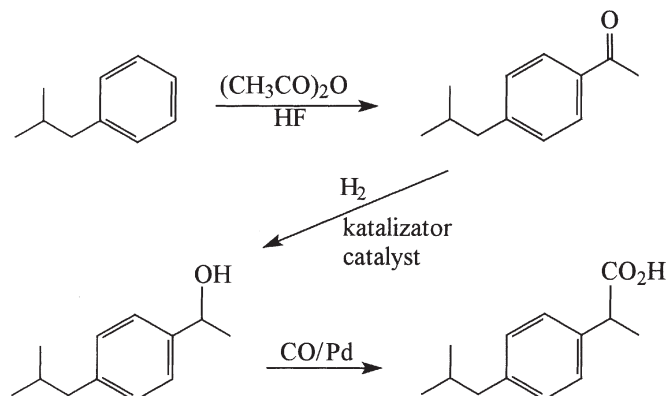
Novi "zeleni" TS-1 proces temelji se na direktnoj proizvodnji hidrokinona iz fenola i vodikova peroksida uz upotrebu katalizatora iz skupine titanovih silikata TS-1 (slika 8).⁴⁸



Slika 8 – Hidroksiliranje fenola uporabom TS-1 i vodikovog peroksida

Fig. 8 – Hydroxylation of phenol using TS-1 and hydrogen peroxide

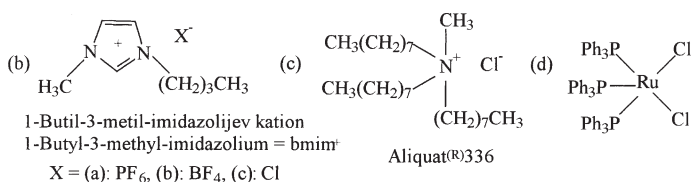
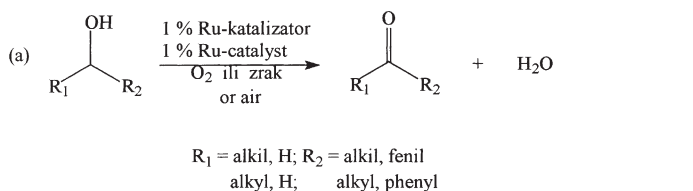
Analgetik ibuprofen tradicionalno se sintetizira u šest reakcijskih stupnjeva uporabom velikih količina otapala, konverzijom reaktanata od svega 40 %, dok je sintezom u "zelenom" procesu, uporabom paladija kao katalizatora, sintetiziran u samo tri reakcijska stupnja uz 80 %-tnu konverziju (slika 9).⁴⁹



Slika 9 – Zelena sinteza ibuprofena

Fig. 9 – BHC synthesis (green) of Ibuprofen

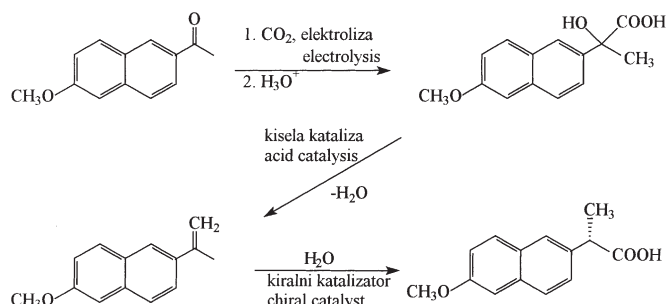
Uporabom kiralnog katalizatora s prijelaznim metalom koji sadrži 2,2'-bis(diarilfosfeno)-1,1'-binaftil (BINAP) sintetizira



Slika 6 – (a) Aerobna oksidacija alkohola, (b) i (c) Komercijalno dostupne ionske tekućine, (d) Rutenijev katalizator za oksidacije

Fig. 6 – (a) Aerobic oxidation of alcohols, (b) and (c) Commercially available ionic liquids, (d) Ruthenium catalysts for oxidation

Grupacija Monsanto^{44,45} izvješćuje o gradnji tvornice za proizvodnju fenola u jednom stupnju, katalitičkom oksidacijom benzena dušikovim monoksidom nusproduktom nastalim u proizvodnji adiponitrila pri sintezi najlona, primjenom $\text{Fe}/\text{ZSM-5}$ zeolita kao katalizatora.⁴⁶ Prinos je produkta u novom, čistom procesu 98 %, nasuprot 93 %-tnom prinosu dobivenom u klasičnom procesu koji se temelji na

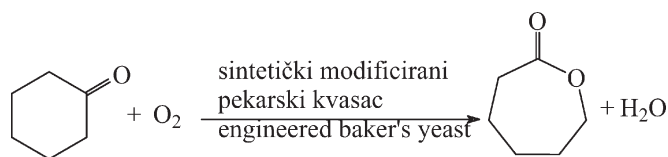


Slika 10 – Sinteza naproxena

Fig. 10 – Synthesis of Naproxene

ran je lijek za smirenje, naproxen, u 97 %-tnom enantiomernom višku (slika 10).⁵⁰ Visoka selektivnost katalizatora prijelaznih metala pripisana je steričkom faktoru koji otežava rotaciju, a njihova uporaba smanjuje ili uklanja otapalo kao sredstvo za razdvajanje.

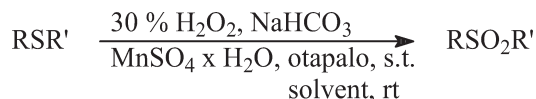
Uspješno je proveden i "zeleni" proces oksidacije ketona u laktone atmosferskim kisikom s pomoću genetički modificiranog pekarskog kvasca u vodenom mediju (slika 11).⁵¹ Proces je zamijenio klasičnu Baeyer-Villigerovu reakciju, koja se izvodi uz eksplozivnu *m*-klorperoksibenzojevu kiselinu osjetljivu na udarce.



Slika 11 – Biokatalitička sinteza laktone

Fig. 11 – The biocatalytic synthesis of lactone

Brza "zelena" kemoselektivna oksidacija sulfida u sulfone provedena je uz katalitičke količine manganova sulfata monohidrata i 30 % vodikovog peroksida u prisutnosti pufera natrijeva hidrogen karbonata (slika 12). Reakcija je provedena uz kvantitativnu konverziju.⁵²



Slika 12 – Kemoselektivna oksidacija sulfida

Fig. 12 – The chemoselective sulfur oxidation

Sulfoniranje

Sulfoniranje je jedan od najraširenijih organskih procesa za dobivanje alkil sulfonata koji nalaze raznovrsnu primjenu kao anionski tenzidi. Za sulfoniranje alkilbenzena (sulfonirani prekursori za detergente) rabi se oleum (dimeća H₂SO₄) ili H₂SO₄ množinskog udjela većeg od 75 %. Višak sumporova trioksida (SO₃) u oleumu uklanja vodu nastalu u reakciji i pridonosi većem iskorištenju produkta. Oleum je jako oksidacijsko sredstvo, a njegovom uporabom nastaje kao nusprodukt ljepljivi katran koji se mora ukloniti.

Sulfoniranje oleumom nije idealno rješenje jer matičnica što zaostaje nakon odjeljivanja produkta čini velik problem

za okoliš, a i zbog nastalih emisija aerosola H₂SO₄ koje pridonose globalnom zagrijavanju.

Primjena i konstrukcija novih reaktora u kojima dolazi do razdvajanja produkta iz reakcijske smjese s pomoću membrana otpornih na kiseline (tanke, porozne keramičke membrane) pokazala je zadovoljavajuće rezultate pri direktnom sulfoniranju organskih spojeva sa SO₃ i pridonijela razvoju čistih sintetskih putova.⁵³

β -Naftalensulfonska kiselina važna je sirovina pri proizvodnji farmaceutskih kemikalija, bojila i polimera. Sulfoniranjem naftalena dobiva se smjesa α - i β -naftalensulfonske kiseline, di-, tri- i tetra sulfonske kiseline i sulfona u iskorištenjima koja odgovaraju uvjetima sulfoniranja. Odnos α - i β -naftalensulfonske kiseline opada s povećanjem koncentracije H₂SO₄ i povišenjem temperature (izomerni je odnos 6 za 75 %-tnu H₂SO₄, a za 95 %-tnu je 4 na temperaturi od 25 °C). "Zelenu" reakciju nitiranja naftalena i antrakina u uvjetima mikrovalnog zračenja prvi je izveo Abramovich,^{54,55} pri čemu se pokazalo da je moguće kontrolirati i omjer nastalih izomera koji je proporcionalan snazi zračenja. Pri snazi zračenja od 600 W postignuta je velika selektivnost, omjer izomera β : α = 87,7 : 4,7, a reakcija je trajala svega nekoliko minuta.⁵⁶

Zaključak

Iz navednih primjera vidi se da je zadatak "zelene" kemije osmišljavanje kemijskih procesa i produkata neškodljivih za ljudsko zdravlje i okoliš. U "zelenom", čistom, pristupu kemijskim procesima primjenjuju se katalitičke reakcije (u vodenom mediju, ionskim tekućinama i superkritičnim tekućinama) te biokatalitičke i mikrovalne reakcije, koje otvaraju put ekološki i ekonomski prihvatljivom razvoju tih procesa. Razvrstavajući kemijske procese u osnovne reakcije organske sinteze, pokušale su se prikazati promjene i područja novih razvoja u usporedbi s klasičnim procesima, te naznačiti smjernice za buduće osmišljavanje i primjenu čistih procesa, što je imperativ kemijske industrije u 21. stoljeću.

Literatura References

1. S. K. Sikdar, S. G. Howell, *J. Clean. Product* **6** (1998) 253.
2. Pollution Prevention 1997, A National Progress Report, EPA 742-R-97-00, 1997, str. 49.
3. T. T. Shen, *Industrial pollution prevention*, Springer, Berlin, 1995, str. 5–17.
4. M. Hofman, in: *Current Studies of Biotechnology, Volumen II Environment*, Published by Croatian Society of Biotechnology, Zagreb, 2001, str. 13–33.
5. D. T. Allen, K. Sinclair Rosselot, *Pollution prevention for chemical processes*, John Wiley & Sons, Inc, New York, NY, 1997, str. 3–47.
6. P. T. Anastas, J. J. Breen, *J. Clean. Product* **5** (1997) 97.
7. O. Šćedrov, *Kem. Ind.* **50** (2001) 108.
8. P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, 1998, str. 30–58.
9. B. M. Choudary, M. Sateesh, M. L. Kantam, K. K. Rao, K. V. R. Prasad, K. V. Raghavan, J. A. R. P. Sarma, *Chem. Commun.* **1** (2000) 25.

10. Air Products and Chemicals and the Imperial College, London, *Chem. Eng. News* **75** (1997) March 31, 23.
11. A. Cornelis, L. Delaude, A. Gerstmans, P. Laszlo, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 5909.
12. K. K. Laali, V. J. Gettwert, *J. Org. Chem.* **66** (2001) 35.
13. R. W. Millar, Eng. Fondation Conf. On Clean Products and Processes, San Diego, CA, 1997, str. 12–18.
14. R. W. Millar, *Chem. Eng. News* **74** (1996) December 23, 7.
15. G. G. A. Balavoine, Y. V. Geletti, D. Bejan, *Nitric oxide* **1** (1997) 507.
16. J. L. Luche, *Synthetic Organic Sonochemistry*, Plenum Press, New York, 1998, str. 23–31.
17. T. J. Mason, *Advances in Sonochemistry*, JAI Press, London and Greenwich, CT, 1990, str. 14–29.
18. R. Rajagopal, K. V. Srinivasan, *Ultrason. Sonochem.* **10** (2003) 41.
19. R. M. Uppu, W. A. Pryor, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **229** (1996) 764.
20. J. Kniewald, *Kem. Ind.* **50** (6) (2001) 343.
21. J. F. Brennecke, M. A. Stadtherr, *Comput. Chem. Eng.* **26** (2002) 307.
22. M. K. Stern, B. K. Cheng, *J. Org. Chem.* **58** (1993) 6883.
23. M. K. Stern, Nucleophilic aromatic substitution for hydrogen: New halide-free routes for production of aromatic amines. In *Benign by Design*, ACS Symposium Series 577, P. T. Anastas and C. A. Farris (eds.), American Chemical Society, Washington, DC 1994, 82–97.
24. University of Southern California, *Chem. Eng. News* **73** (1995) September 11, 9.
25. F. Rivetti, in: P. T. Anastas, P. Tundo (Eds.), *Green Chemistry: Challenging Perspectives*, Oxford University Press, 2000, str. 201–218.
26. EniChem SpA., *Chem. Week* **161** (11) (1999) March 24, 22.
27. F. Rivetti, F. Mizia, G. Garone, U. Romano (Enichem Synthesis) U. S. Patent 4 659 845, 1987.
28. F. Rivetti, *C. R. Acad. Sci. Paris, Série IIc, Chimie/Chemistry* **3** (2000) 487.
29. T. Maturaki, A. Nakamura, *Catal. Surv. Japan* **1** (1997) 77.
30. L. E. Manzer, in: P. T. Anastas, C. A. Farris (Eds.), *Benign by Design: Alternative Synthetic Design for Pollution Prevention*, Vol. 12, American Chemical Society, Washington, DC, 1994, str. 144–162.
31. M. McHugh, V. Krukons, *Supercritical fluid extraction*, Butterworth-Heinemann, Stoneham, MA, 1994, str. 6–74.
32. J. E. Chateaufneuf, K. Nie, *Advan. Environ. Res.* **4** (2000) 307.
33. B. M. Trost, in: P. T. Anastas, T. C. Williamson (Eds.), *Green Chemistry: Frontiers in Benign Chemical Syntheses and Processes*, Ch. 6, Oxford University Press, New York, 1998, str. 101–122.
34. Mobil Technology Company, The Presidential Green Chemistry Challenge Awards Program, Summary of 1997 Award Entries and Recipients, EPA 744-S-97-001, US Environmental Protection Agency, Office of Pollution Prevention and Toxics, Washington, DC, 1997, str. 33–58.
35. K. M. Draths, J. W. Frost, in: P. T. Anastas, T. C. Williamson (Eds.), *Green Chemistry: Frontiers in Benign Chemical Syntheses and Processes*, Ch. 9, Oxford University Press, New York, 1998, str. 150–182.
36. K. M. Draths, J. W. Frost, The Presidential Green Chemistry Challenge Awards Program, Summary of 1998 Award Entries and Recipients, EPA 744-R-98-001, US Environmental Protection Agency, Office of Pollution Prevention and Toxics, Washington, DC, 1998, str. 3.
37. C. S. Crossland, A. Johnson, J. Woods, E. G. Pitt (Chemical Research and Licensing Co.), U. S. Patent 5157196, 20 October 1992.
38. S. I. Hommeltoft, H. F. A. Topsoe (Haldor Topsoe A/S), U. S. Patent 5220095, 15 Juny 1993.
39. Hydrocarbon Technologies, Inc. of Lawrenceville, New Jersey, *Chem. Eng. News* **74** (1996) January 23, 17.
40. R. A. Sheldon, *Chemtech.* **21** (1991) 566.
41. J. S. Rafelt, J. H. Clark, *Catal. Today* **57** (2000) 33.
42. Nagoya University, *Chem. Eng. News* **75** (1997). December 22, 37.
43. A. Wolfson, S. Wuyts, D. E. De Vos, I. F. J. Vankelecom, P. A. Jacobs, *Tetrahedron Lett.* **43** (2002) 8107.
44. Monsanto Ind., *Chem. Eng. News* **75** (1997) February 15, 32.
45. Monsanto Ind., *Chem. Week* **159** (8) (1997) 11.
46. G. Panov, A. Khovitonov, V. Sobolev, *Appl. Catal. A: Gen.* **98** (1993) 1.
47. R. A. Sheldon, *Chemtech.* **24** (9) (1994) 38.
48. M. B. D'Amore, S. Schwarz, *Chem. Commun.* (2) (1999) January 21, 121.
49. BHC Company, The Presidential Green Chemistry Challenge Awards Program, Summary of 1997 Award Entries and Recipients, EPA 744-S-97-001, US Environmental Protection Agency, Office of Pollution Prevention and Toxics, Washington, DC, 1997, str. 2.
50. M. S. Simmons, in: P. T. Anastas, T. C. Williamson (Eds.), *Green Chemistry: Designing Chemistry for the Environment*, American Chemical Society, Washington, DC, 1996, Vol. 10, str. 121–136.
51. J. D. Stewart, The Presidential Green Chemistry Challenge Awards Program, Summary of 1998 Award Entries and Recipients, EPA 744-R-98-001, US Environmental Protection Agency, Office of Pollution Prevention and Toxics, Washington, DC, 1998, str. 12.
52. D. A. Alonso, C. Nájera, M. Varea, *Tetrahedron Lett.* **43** (2002) 3459.
53. SRI Ind., *Chem. Eng. News* **75** (1997) February 23, 36.
54. R. A. Abramovitch, *Org. Prep. Proced.* **23** (1991) 685.
55. R. A. Abramovitch, D. A. Abramovitch, K. Iyanara, K. Tanarselvy, *Tetrahedron Lett.* **32** (39) (1991) 5251.
56. D. Stuerger, K. Gonon, M. Lallemand, *Tetrahedron* **49** (1993) 6229.

SUMMARY

Green Chemistry Opens the Way for Clean, Ecologically Acceptable Chemical Processes*M. Jukić*, S. Đaković*, Ž. Filipović-Kovačević* and J. Vorkapić-Furač***

Chemical industry is generally responsible for an array of environmental and health related problems, contamination and bioaccumulation of toxic and nonbiodegradable materials. Organic waste products, harmful to the human health and environment, are produced in the synthesis stage of manufacturing processes. Synthetic unit processes such as halogenation, alkylation, nitration, oxydation and sulfonation are common to large number of organic chemical manufactures in several different industrial sectors. Most of these reactions are dirty on account of unwelcome by-products, and waste products that can not be reused. Incorporating cleaner unit processes can reduce the environmental impact of these processes. Green chemistry is science-based, nonregulatory, economically driven approach toward sustainable development that has grown substantially, since the concept fully emerged a decade ago. Green chemistry begins as a program of the U. S. Environmental Protection Agency in the early 1990s. with the goal of achieving pollution prevention. Green chemistry is defined as the design, development, and implementation of chemical products or processes, which reduce or eliminate the use of generation of hazardous and toxic substances, as well as replace non-renewable feedstocks with renewable materials. This program utilises a set of principles which were developed by EPA's organic chemist Paul T. Anastas, and chemistry prof. John C. Warner, entitled "The 12 Principles of Green Chemistry". These principles identify catalysis as one of the most important tools for implementing green chemistry. New environmentally benign catalysts such as clays and zeolites may replace more hazardous catalysts currently in use. In the center of green chemistry are alternative reaction media such as: supercritical carbon dioxide, and supercritical water which enable large degree of control over product selectivity and yield by adjusting the temperature and pressure. Ionic liquids, as another alternative reaction media, have been found useful for a wide range of chemical reactions and processes. Green technologies can be approached by use of alternative feedstocks, solvents, reagents, new catalysts etc. being a pathway to reduced hazard impact on human health and environment. Their adoption will improve the future of industrial science and technology. This paper focuses on the examples of the synthetic unit processes, which demonstrate the procedures that have been effectively implemented to accomplish several of green chemistry principles simultaneously. Wastes and by-products can be minimised or avoided by developing these cleaner synthesis routes. These examples encompass the full range of green chemistry trends such as catalysis, biocatalysis, microwave assisted organic synthesis, and photocatalytic reactions from scientific research to full industrial commercialization. The adoption of green chemistry by industry uses basic science and engineering to redesign chemical processes and products in the manner that enhances, both, the environmental and economic performance, being the connection that motivates the implementation of green chemistry technologies.

*Faculty of Food Technology and Biotechnology,
University of Zagreb, Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb, Croatia*

**Department of Chemistry and Biochemistry*

***Department of Biochemical Engineering*

Received December 24, 2002

Accepted June 11, 2003