СӘТБАЕВ УНИВЕРСИТЕТІ SATBAYEV UNIVERSITY

Экологическая безопасность в технологии экстракции. Утилизация отходов, зелёная химия.

Лектор:

PhD, ассоц. профессор

Оңалбек Дамира Дүйсембекқызы

Введение

Экстракция — один из важнейших процессов получения биологически активных веществ (БАВ), экстрактов, лекарственного растительного сырья, ароматических, пищевых и косметических ингредиентов. В классической химико-фармацевтической промышленности она часто связана с использованием **летучих органических растворителей** (гексан, хлороформ, бензол, толуол, ацетон и др.), что создаёт экологические и токсикологические риски.

Современная фармацевтическая и биотехнологическая индустрия стремится внедрять процессы, соответствующие принципам **Green Chemistry (Зелёной химии)**, направленным на снижение:

- токсичности используемых растворителей,
- энергозатрат,
- выбросов летучих органических соединений,
- образования опасных отходов.

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*



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



12 принципов Зеленой химии:

В 1998 году **П.Анастас и Дж.Уорнер** в книге «Зеленая химия: Теория и практика» сформулировали **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.

- ✓ Зеленая химия взаимодействует с различными отраслями науки и инженерии, включая микробиологию, биотехнологию, инженерную химию, синтетическую органическую химию, ферментные технологии, токсикологию, аналитическую химию, катализ, экологическую химию, инженерное проектирование и инженерную механику.

- ✓ Ключевыми понятиями являются знания о биотрансформациях, безопасность, экологический риск, токсичность химических веществ.

Проблемы, находящиеся в компетенции зеленой химии, делят на два основных направления.

- ✓ Первое связано с переработкой, утилизацией и уничтожением экологически опасных побочных и отработанных продуктов химической промышленности.
- ✓ Второе, более перспективное, связано с разработкой новых промышленных процессов, которые позволяли бы обойтись без вредных для окружающей среды продуктов (в том числе побочных) или свести их использование и выделение к минимуму.



Современная зеленая химия – это (а) философия и (б) раздел науки.

• Безопасные (нетоксичные) химические вещества в промышленности;

• «Зеленые» пути синтеза химических веществ (включая каталитические);

• Экологические растворители (сверхкритические флюиды, вода, реакции без растворителей);

• Химические продукты из возобновляемых источников;

• Новые источники энергии (биотопливо, водород, химические источники тока и др.);

• Использование распространенных на Земле элементов вместо редких и рассеянных



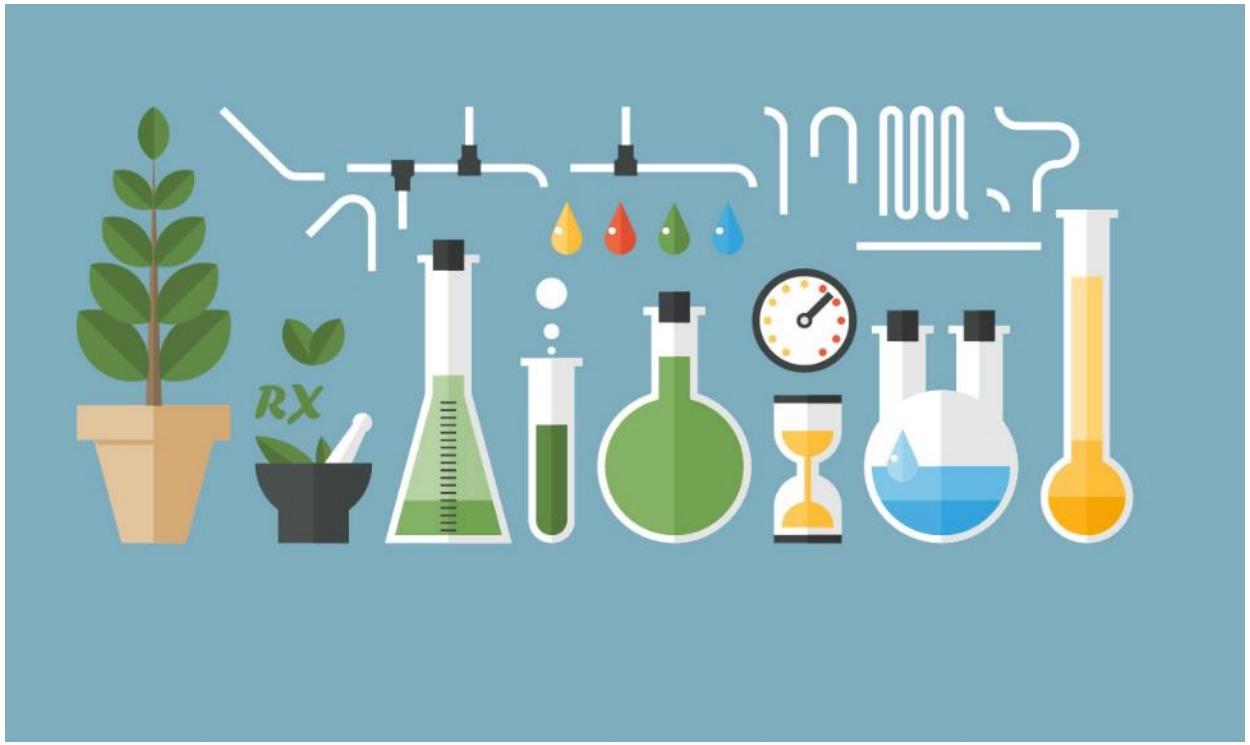
Экологические проблемы традиционной экстракции

• Особенную опасность представляют хлорсодержащие растворители (дихлорметан, хлороформ), относящиеся к веществам с доказанной токсичностью и канцерогенностью.

Проблема	Потенциальные последствия
Использование токсичных растворителей	Отравление персонала, взрывоопасность, канцерогенное действие
Высокая энергозатратность (нагрев, ректификация)	Увеличение выбросов CO_2, повышение себестоимости
Образование жидких и твёрдых отходов	Загрязнение водных ресурсов, почв, нарушение экосистем
VOC выбросы	Фотохимический смог, влияние на качество воздуха
Опасные выбросы при утилизации	Вторичное загрязнение атмосферы

Пути, по которым уже сейчас движется зеленая химия, можно сгруппировать в три большие направления:

1) новые пути синтеза (часто это реакции с применением катализатора);
2) возобновляемые исходные реагенты (т.е. полученные не из нефти);
3) замена традиционных органических растворителей.



Атомная эффективность - полнота использования исходного вещества этот показатель можно использовать как меру «зелености» химического производства.

$$\text{Атомная эффективность, \%} = \frac{\text{масса целевого продукта}}{\text{масса целевого продукта + масса отходов}} \cdot 100\ \%$$

или по формуле:

$$\text{Атомная эффективность, \%} = \frac{\text{масса целевого продукта}}{\text{общая масса реактантов}} \cdot 100\ \%$$

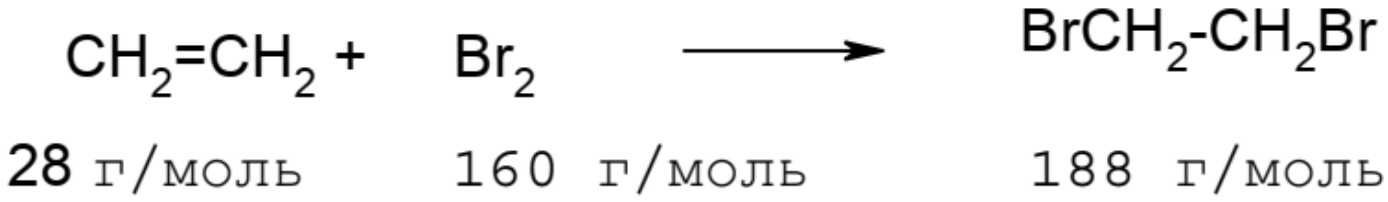
Атомную эффективность Р. Шелдон выражал через Е-фактор, который показывает количество потерь на килограмм продукта (таблица)

Соотношение побочный продукт / нужный продукт в основных отраслях химической промышленности

Промышленность	Кол-во тонн продуктов	Соотношение, кг (Е) побочный продукт / нужный продукт
Нефтехимическая	106–108	-0,1
Крупнотоннажная основная химия	104–106	< 1–5
Тонкая химия	102–104	5–50
Фармацевтическая	101–103	25–100+

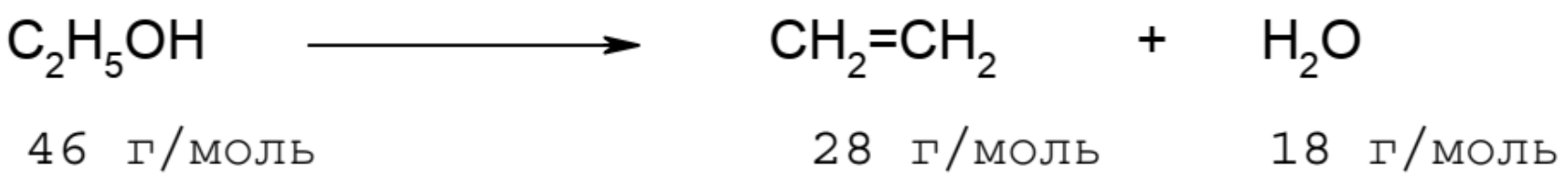
Атомная эффективность (АЭ) различных типов реакций неодинакова

Реакции присоединения:



$$АЭ = 188 /(28+160) \cdot 100 = 100\%$$

Реакции элиминирования:



$$АЭ = 28/46 \cdot 100 = 60{,}9\%$$

Реакции замещения:



78,5 г/моль 46 г/моль 88 г/моль 36,5 г/моль

$$АЭ = 88 / (78,5 + 46) \cdot 100 = 70,7\ \%$$

Перегруппировки:



60 г/моль 60 г/моль

$$АЭ = 60 / 60 \cdot 100 = 100\%$$

Замена растворителей

Растворители выполняют несколько функций:

- ✓ они играют роль транспорта (разведение краски, удаление грязи) или помогают смешивать компоненты.
- ✓ используют для того, чтобы доставить или убрать тепло, более эффективно смешать реагенты или контролировать их реакционную способность.



Экологичные растворители нового поколения

Тип экологичного растворителя	Примеры	Особенности
Вода и водные смеси	Горячая вода (SWE), вода с ПАВ	Доступность, нетоксичность, дешёвизна
Биорастворители	Этанол (биоэтанол), этиллактат, глицерин	Возобновимый источник, низкая токсичность
Сверхкритический CO_2 (SFE CO_2)	$scCO_2$ + ко-растворители (этанол)	Высокая селективность, отсутствие растворителя на выходе
Ионные жидкости (IL)	Холиниевые, аммониевые соли	Низкое давление паров, высокая растворяющая способность
Глубокоэвтектические растворители (DES/NADES)	Холин-хлорид + мочевина/молочная кислота	Имитируют клеточную среду, биоразлагаемы

При выборе растворителя нужно обращать внимание на следующие факторы:

 область применения;

 растворяющую способность и возможность повторного использования растворителя с минимальной потерей растворяющих качеств;

 устойчивость, низкую себестоимость, доступность и безопасность воздействия на окружающую среду;

 физические и химические свойства чистого растворителя(ей);

 взаимодействие различных растворителей, используемых в многостадийных процессах.



Самыми известными альтернативными реакционными средами являются:

- использование более безопасных растворителей;
- использование воды как растворителя;
- реакции без растворителя;
- сверхкритический углекислый газ (31,1 °С, 73 атм.);
- сверхкритическая вода (374 °С, 218 атм.);
- ионные жидкости.



Сверхкритические жидкости – это газы, сжатые до такого состояния, что они почти становятся жидкостями , т.е. их плотность приближается к плотности жидкости.

Такое состояние возможно только при температурах более высоких, чем так называемые критические, поскольку ниже этого порога газ под давлением просто превратится в жидкость.

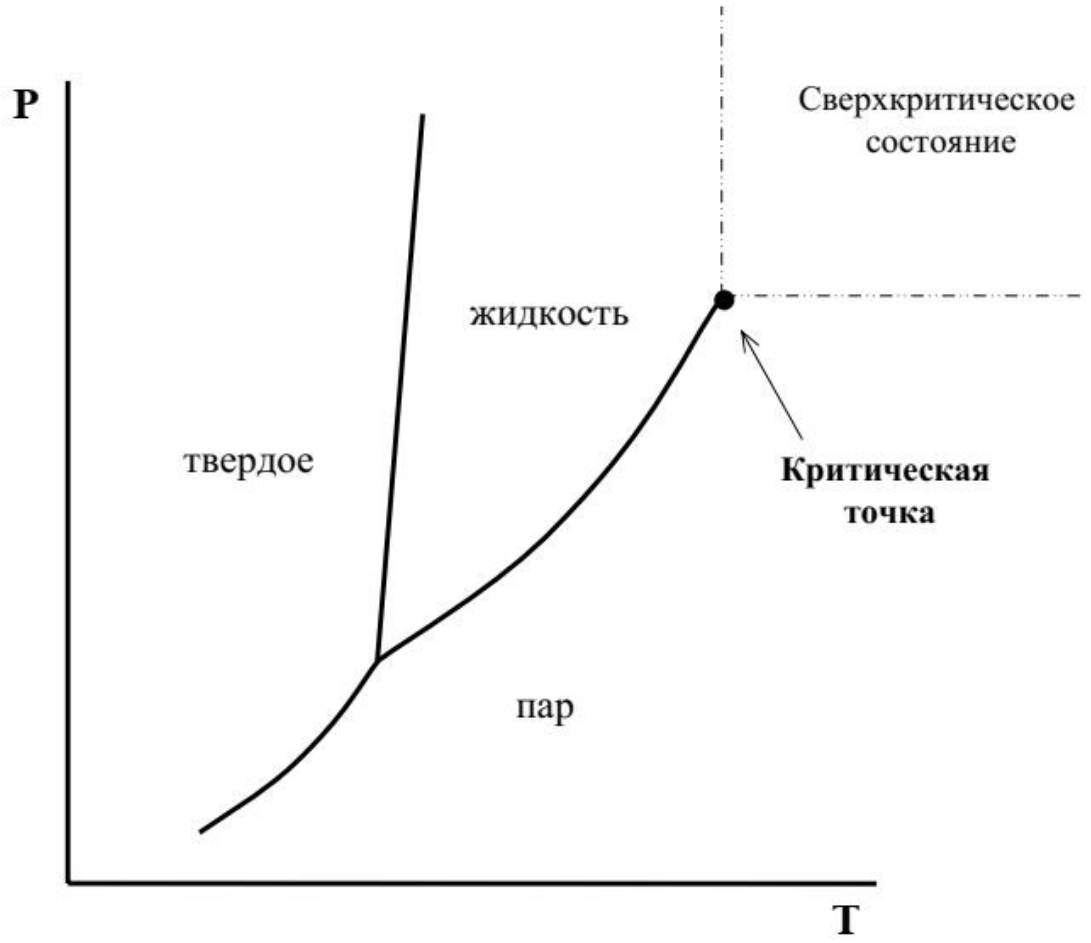


Рис. 1. *Диаграмма состояния CO2; линии отвечают равновесию между состояниями.*

Таблица. Величины критических параметров

Вещество	$T_к$, °C	$p_к$, *атм*	$V_к \cdot 10^6$, *$м^3$/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



Преимущество CO_2 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

Вода – это *“универсальный растворитель”*.
Почему же ее не считают более безвредным экологически растворителем, чем CO2?

Растворимость соединений в воде обычно выше, чем, например, в CO2.
В результате увеличивается риск загрязнения окружающей среды в случае выброса такой загрязненной воды в атмосферу

Наиболее экологичные методы экстракции

Метод	Экологические преимущества
Сверхкритическая CO_2-экстракция	Без растворителей в продукте, высокая селективность
Экстракция водно-этанольными растворами	Биорастворитель, низкая токсичность
Микроволновая экстракция (MAE)	Быстрый процесс, низкий расход растворителей
Ультразвуковая экстракция (UAE)	Снижение энергии, повышение выхода
Прессованная горячая вода (PHWE/SWE)	Вода как зелёный растворитель
Дискретная экстракция с DES/NADES	Подходит для фитопрепаратов, стабилизация фенолов

Применение (примеры)

Поскольку сверхкритический диоксид углерода инертен, в нем можно проводить:

- синтез органических веществ, в том числе комплексов металлов;
- Полимеризацию;
- с его помощью можно экстрагировать необходимые вещества, например, извлекать из растворов соли тяжелых металлов. Более того, возможна экстракция и из твердых веществ;
- Сверхкритический CO_2 лучше растворяет фторированные углеводороды. Фирма «Дюпон» выбрала технологию с применением этого растворителя для производства фторсодержащих полимеров;
- в Японии $scCO_2$ уже активно используют в прачечных-химчистках.
  В других отраслях промышленности $scCO_2$ тоже активно используется, но преимущественно как агент для экстракции (изготовления растворимого кофе и картофельных чипсов)

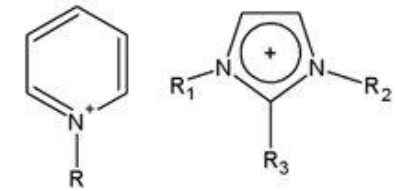


Ионные жидкости

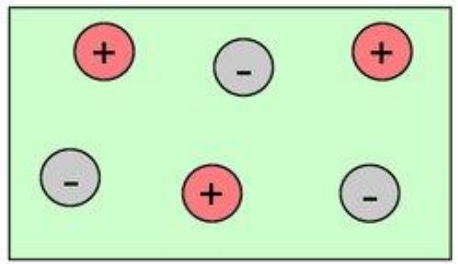
Жидкие фазы, состоящие из ионов

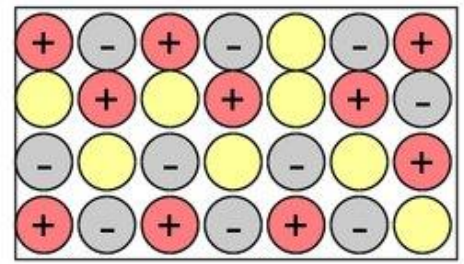
Расплав соли, но соли, которая плавится при комнатной температуре или даже ниже !

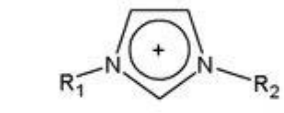
1914 г.: $NH_3(C_2H_5)NO_3$ 1940-е: тетрахлоралюминаты

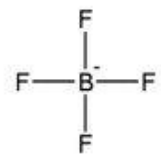


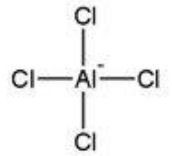
Нелетучи, не воспламеняются, термически устойчивы до 200-450°C, «жидкостной диапазон» до 300°C , некоординирующие растворители, проводят ток!



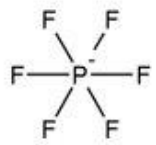


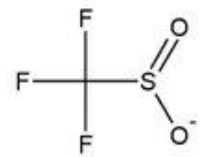






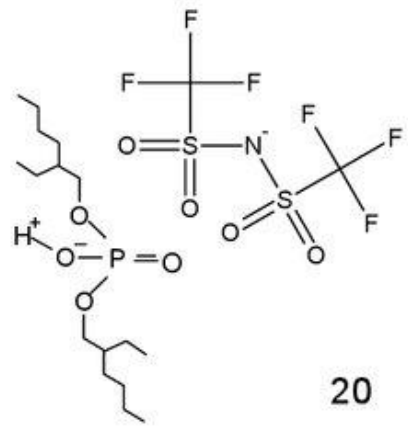
Ионные жидкости - эффективные экстракционные растворители, способные заменить традиционные несмешивающиеся с водой разбавители;





По отношению к нейтральным органическим соединениям они ведут себя подобно сложным эфирам и замещенным ароматическим углеводородам;

Особенность ИЖ - способность к ионообменной экстракции, особенно катионов. Такая экстракция обычно отличается высокой эффективностью;



В сочетании с подходящими органическими комплексообразующими реагентами ИЖ подходят для экстракции ионов металлов, при этом катионные комплексы могут извлекаться без противоиона, по ионообменному механизму.

ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ.

Применение

- реакции гидрогенирования, реакции биокатализа, гидролиза;
- применимы в электрохимии, например, для электролитических батарей.
- в качестве среды для разделения сырья промышленного назначения, полученного в результате процессов брожения, таких как ацетон, этанол или бутанол.
- В реакциях алкилирования ионные жидкости дали лучшие результаты, по сравнению с серной кислотой или трихлоридом алюминия, с дополнительным преимуществом – ионная жидкость может быть регенерирована и повторно использована.
- Реакции в ионных жидкостях также протекают при значительно более низких температурах и давлениях, чем обычные реакции, что приводит к более низким затратам энергии и основного оборудования.
- Ионные жидкости могут действовать и как катализаторы, и как растворители. Во многих системах продукты реакции могут быть отделены простой экстракцией, без применения энергоемкой и дорогостоящей дистилляции.



Особенности. Недостатки

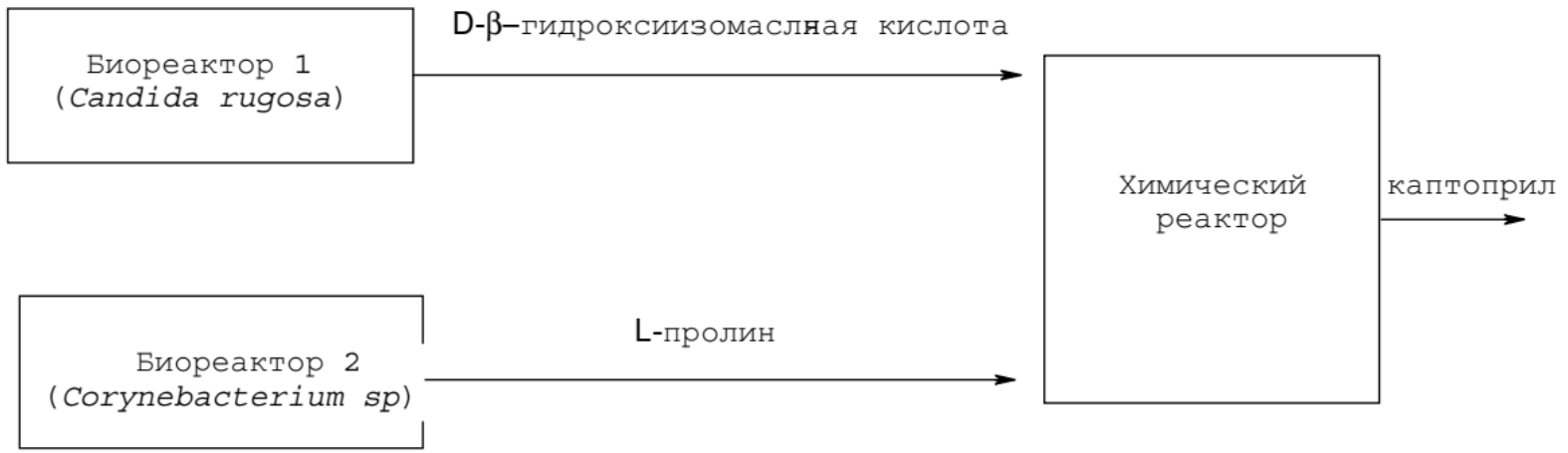
- ✓ В то же время любая ионная жидкость рассматривается как «новый химикат», что требует новых исследований в области ее воздействия на окружающую среду, здоровье человека прежде, чем приобретет широкое применение.
- ✓ Были отмечены общие структурные черты среди определенных ионных жидкостей, гербицидов и регуляторов роста растений. Эти общие черты ставят существенные вопросы перед экологами и придают ионным жидкостям потенциально большой фактор риска.
- ✓ Новые экологические проблемы могут также возникнуть в связи с применением ионных жидкостей в составе полимеров, особенно используемых для упаковки пищевых и гигиенических продуктов.



ПРИМЕРЫ «ЗЕЛЕНЫХ» ПРОИЗВОДСТВ

Фармацевтическая индустрия и зеленая химия

Каптоприл используется при высоком кровяном давлении.
Его производят с использованием двух химических веществ – D-®-гидроксиизомасляной кислоты и L-пролина. Эти строительные блоки производят ферментацией с использованием дрожжей *Candida rugosa* и бактерий *Corynebacterium* sp., соответственно. Оба исходных вещества соединяют в традиционном химическом реакторе, непосредственно получая каптоприл. Процесс ферментации требует мягких условий и менее токсичных веществ



Стратегии обращения с отходами

Стратегия	Примеры
Сокращение образования	Оптимизация экстракции, многоразовый цикл растворителя
Регенерация	Ректификация, мембранная очистка
Рециклинг	Повторное использование растворителя
Использование твёрдых отходов	Кормовые добавки, удобрения, биотопливо
Переработка в энергию	Пиролиз, газификация
Безопасное обезвреживание	Сжигание с очисткой газов, цементные печи