

Keglevich György

■ BME Szerves Kémia és Technológia Tanszék | gkeglevich@mail.bme.hu

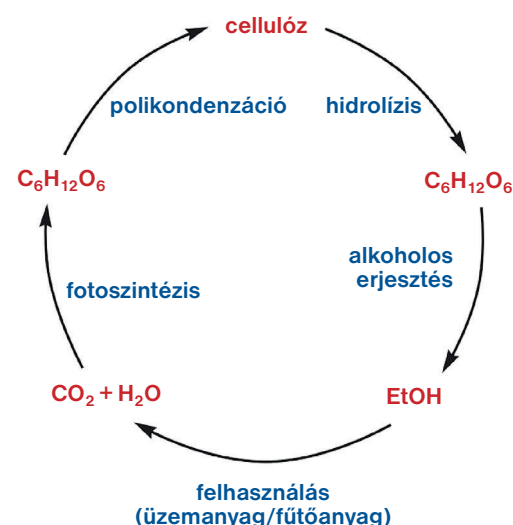
Trendek és lehetőségek az ipari szerves kémia környezetbarátabbá tételére

A mai időkben mi, kémiával foglalkozó szakemberek sokat tehetünk bolygónk megmentéséért. Egyrészt sok múlik azon, hogy milyen termékeket (műanyagokat, mosószereket, színezékeket, növényvédő szereket és gyógyszereket stb.) fejlesztünk, illetve hogy az említett kemikáliákat milyen és mennyire környezetbarát technológiával állítjuk elő. Másrészt a kémia különböző szintű oktatásában részt vállalva, fontos, hogy megfelelő szemléletmódot alakítsunk ki az említett termékek észszerű felhasználása és életünk fenntarthatóságának érdekében. Idetartozik a levegő, a talaj és a vízkészletek szennyezésének megakadályozása, valamint az újrafelhasználás előmozdítása. Oktatási-nevelési tevékenységünknek természetesen ki kell terjedni a társadalomban érezhető kemofóbia kompenzálására is.

Írásunkban – a teljesség igénye nélkül – a fentiekhez kapcsolódó néhány fontos szempontra szeretnénk felhívni a figyelmet.

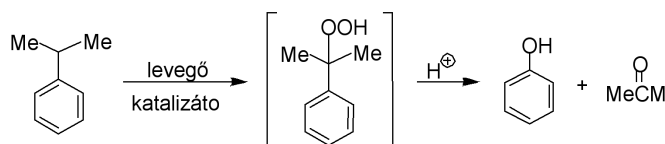
A „zöld kémia” 12 alapszabálya [1] közül az egyik legfontosabb, hogy kiindulási anyagaink megújuló nyersanyagforrásból származzanak. A cellulózból savas hidrolízissel származtatható glükóz alkoholos erjesztésével etanolhoz lehet jutni, amely mind vegyipari kiindulási anyagként, mind üzemanyagként felhasználható. Ez a már ma is alkalmazott eljárás a jövőben egyre inkább el fog terjedni. A fotoszintézissel induló természetes körfolyamatot az **1. ábrán** szemléltetjük [2]. Megjegyzendő, hogy Oláh György a metanolalapú gazdaságban látta a jövő lehetőségét [3].

1. ábra. Az etanolciklus – kinyerés és felhasználás



Visszatérve a bioalapú etanol előállítására, nagyobb mennyiséget nyernek ki kukoricából is, és az így nyert bioetanolt már 10% körüli mennyiségben keverik a petrokémiai alapú üzemanyagba. Ez – különösen az Egyesült Államokban – gyakran okoz feszültséget a kormányzat és a farmerek között, ugyanis a termelők takarmánnyként és élelmiszerként sokkal rentábilisabban tudnák eladni a kukoricát.

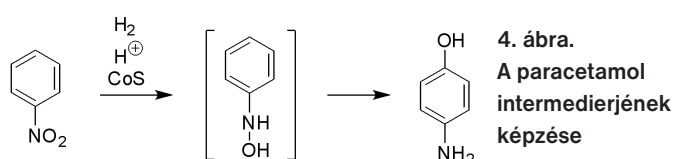
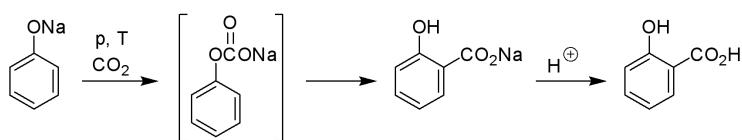
Másik fontos zöld kémiai alapvetés, hogy atomhatékony kémiai átalakításokat célszerű választani. Ilyenek az addíciók, izomerizációk, átrendeződések és polimerizációs reakciók. Ipari példaként vegyük a fenol kumol-hidroperoxid intermedien keresztül történő előállítását (**2. ábra**), a szalicilsav Kolbe–Schmitt-eljárás-



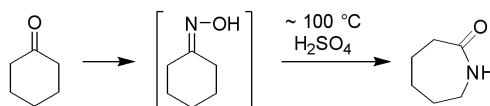
2. ábra. A fenol kumol-hidroperoxid intermedien keresztül történő előállítása

sal történő szintézisét (**3. ábra**), a paracetamol kulcs-intermedierjének képzését (**4. ábra**), valamint a kaprolaktám gyártását (**5. ábra**) [4], melyet már kifejezett zöld kémiai körülmények kö-

3. ábra. Szalicilsav előállítása Kolbe–Schmitt-szintézissel



5. ábra. A kaprolaktám gyártásának sémája



zött is megvalósítottak [5]. Megállapítható, hogy már jelenleg is egy sereg atomhatékony eljárást alkalmaznak a vegyiparban. Sok olyan eliminációs és kondenzációs reakció ismeretes, amikor víz a melléktermék. Nos, bár ezekben az esetekben nem 100% az atomhatékonyság, az eljárások mégis környezetbarátak.

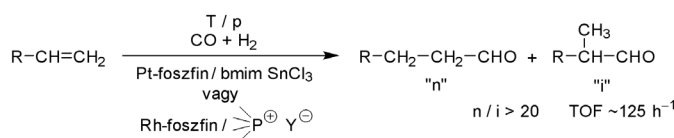
Talán a harmadik legfontosabb kritérium az, hogy előnyben részesítendő a szelektív katalitikus reakciók. Közismert, hogy a katalizátorok leszállítják egy adott reakció aktiválásentalpia-gátját. Nagyon sokféle katalitikus reakció van, a két legnagyobb csoportot a heterogén és a homogén katalitikus átalakítások alkotják. Előbbire példák a levegővel végzett oxidációk, illetve a hidrogénezések. A hidrogénezések ugyanakkor homogén katalitikus reakciók is lehetnek, ha átmenetifém–foszfin komplex a katalizátor. A hidroformilezések (oxoszintézisek) is ebbe a csoportba tartoznak. A heterogén és homogén katalitikus átalakítások jelenleg is gyakran alkalmazott eljárások az intermediér-, a finomkémiai- és a gyógyszeriparban. Speciális terület a fázis-transzfer-katalízis (PTC), amely folyadék–folyadék, vagy szilárd–folyadék rendszerekben tesz lehetővé szerves kémiai átalakításokat [6]. A PTC-t ma is alkalmazzák a gyógyszeriparban és a műanyagiparban (pl. epoxigyanták szintézise során). Az igazán zöld kémiai megvalósításoknál szilárd hordozóhoz (pl. gyantához) kötött katalizátorokat alkalmaznak, melyek a használat után szűrővel eltávolíthatók és újrahasználhatók [6]. Külön megemlítendő az enantioszelektív szintéziseket lehetővé tevő katalizátorok, melyek – ligandumaik révén – kiralitáscentrumokat hordoznak. Hosszabb távon az enantioszelektív szintézisek ki is válthatják a racémátok rezolválását. Az enantiomertiszta „hatóanyagok” nemcsak a gyógyszergyártásban relevánsak, hanem egyre inkább begyűrznek a növényvédőszer-iparba, sőt a kozmetikai iparba is.

A katalizátorok alkalmazásával kapcsolatban felvetődik egy „filozófia” kérdés is. Manapság egy sereg olyan szakcikkkel találkozhatunk, melyekben különleges katalizátorok alkalmazásával szobahőmérsékleten lehet különféle – általában magasabb hőmérsékletet igénylő – reakciókat megvalósítani. Ez a kivitelezés valóban inkább környezetbarát, mint az a megoldás, amikor katalizátor nélkül, de 60–120 °C-on játszátják le az adott reakciót? A válasz az, hogy a katalizátor nélküli, viszont mérsékelt melegítést igénylő kivitelezés a zöldebb megoldás, hisz ez esetben nem szükséges költséget és környezeti terhelést okozó katalizátort alkalmazni. Természetesen továbbra is fontos zöld kémiai ajánlás marad, hogy a kémiai átalakításokat próbáljuk a lehető legmérsékeltőbb körülmények között (szobahőmérsékleten és atmoszférikus nyomáson) lejátszani.

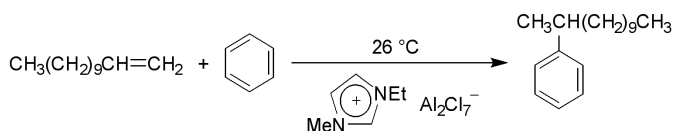
Az oldószerek közül benzolt, szén-tetrakloridot és kloroformot ma már sehol nem alkalmaznak az iparban, viszont előnyben részesítik a toluolt és a különféle alkoholokat, különösen a butanolt. Etil-acetát helyett inkább butil-acetátot alkalmaznak, ugyanis utóbbi magasabb forráspontja és lipofilebb jellege miatt (ami a vizes oldatokból történő extrakció szempontjából fontos) robusztusabb. Az acetonitril és az acetone – bár tűzveszélyesek, és utóbbi meglehetősen illékony is – megtűrt és nélkülözhetetlen oldószerek az iparban. A tűzveszélyes és nagyon illékony dietil-étert (amely nélkülözhetetlen a Grignard-reakciók és különféle fémorganikus átalakítások esetében) célszerű tetrahidrofuranra (THF) cserélni. Az ideális megoldás a természetes alapú (kukoricacsutkából előállított) 2-metiltetrahidrofuran alkalmazása, ami azért is jobb, mint a THF, mert magasabb a forráspontja (79 °C vs. 66 °C).

Érdekes kérdéskör a víz mint oldószer alkalmazása. Mivel a szerves vegyületek vízben általában nem oldódnak, a szerves ké-

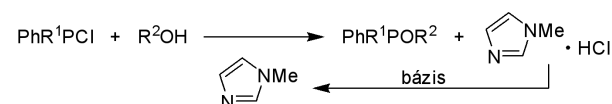
miában a víz mint oldószer nem igazán releváns. Kivételt képeznek a szénhidrátok, ezek ugyanis a bennük lévő hidroxilcsoportok miatt meglehetősen jól oldódnak vízben. Ugyanakkor bizonyos más szerves vegyületek melegítésre kismértékben oldódhatnak a vízben. Az α -D-glükóz mint alapanyag különféle biotechnológiai átalakításokban (például az adipinsav szintézisében) lehet fontos. A jövő útját a különböző mikroorganizmusokat (baktériumokat és gombákat) alkalmazó, továbbá az enzimkatalizált reakciók jelenthetik. Visszatérve a vízre, mint reakcióközegre, újabb kihívást jelentenek az ún. „on water” reakciók [7], amelyek vízben oldhatatlan szubsztátumok vizes közegben történő hatékony átalakítását jelentik. Szintén környezetbarát megoldást tesznek lehetővé a szuperkritikus (sc) oldószerek, például az sc CO₂ alkalmazása oldószerként, akár HPLC-elválasztásoknál, extrakciós folyamatokban vagy éppen rezolválásokban. Divatos oldószerek az ún. ionfolyadékok, amelyek nem illékonyak, és a kation, valamint az anion megfelelő megválasztásával tulajdonságaik finoman hangolhatók. E sorok írójának véleménye szerint azonban csak speciális esetekben alkalmazhatók ipari oldószerként. Idetartozhatnak a hidroformilezések (6. ábra), a dodecylbenzol-szul-



6. ábra. Hidroformilezés ionfolyadék oldószerben



7. ábra. A dodecylbenzol előállítása EtMe-imidazólium-Al₂Cl₇ alkalmazásával

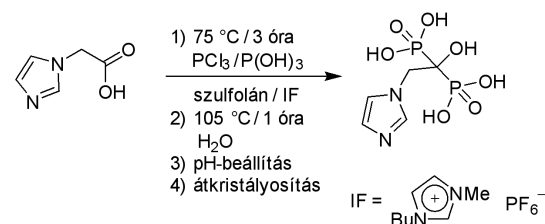


8. ábra. A BASIL-technológia

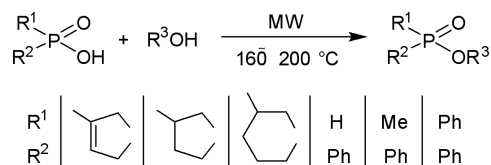
fonát kiindulási anyaga, a dodecylbenzol előállítása (> 2M tonna/év) (7. ábra) vagy az úgynevezett BASIL-technológia, amely szintén ipari eljárás (8. ábra) [8].

Valószínűnek tűnik, hogy az ionos oldószerek inkább reakciókat segítő katalizátorként, illetve adalékként fognak elterjedni az iparban [9]. Erre példaként a különféle csontbetegségekben alkalmazott drónsavszármazékok megfelelően szubsztituált ecetsavból, valamint foszfor-trikloridból és foszforossavból történő előállítását említhetjük. A zoledronát szintézisében a butil-metilimidazólium hexafluorofoszfát katalizátorként való alkalmaz-

9. ábra. Zoledronát hatékony előállítása IF jelenlétében



zása rekord kitermelést tett lehetővé (9. ábra) [10, 11] A másik példa a foszfinsavak direkt észterestése ionos folyadékok (IF) jelenlétében, mikrohullámú (MW) körülmények között. Megfigyeltük, hogy IF-katalízis mellett az észterestések alacsonyabb hőmérsékleten, gyorsabban és magasabb konverzióval játszódnak le (10. ábra) [12, 13].



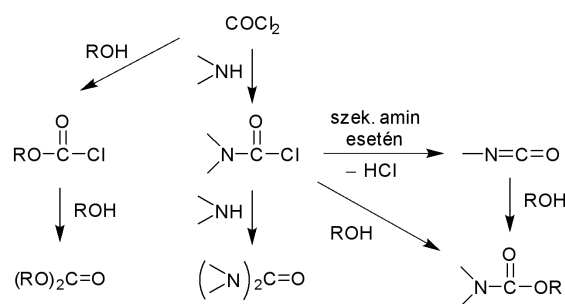
10. ábra. Foszfinsavak MW által segített direkt észterestése IF jelenlétében

Az MW-besugárzás alkalmazása reakciók megvalósítására több szempontból is zöld kémiai megoldást jelent. Egyrészt a közvetlen, MW-hőátadás hatékonyabb a hagyományosnál, másrészt gyorsabb és szelektívebb átalakításokat tesz lehetővé annál, harmadrészt pedig sok esetben oldószert sem kell alkalmazni [14]. Az MW-me-legítés igazából a magas aktiválási entalpiával (kb. 130–180 kJmol⁻¹) rendelkező és termoneutrális reakciók megvalósítására (11/B ábra) a legalkalmasabb. Endoterm átalakításoknál (11/C ábra) nem lesz teljes a konverzió, exoterm reakcióknál (11/A ábra) pedig felesleges [15, 16].

Ipari alkalmazás szempontjából igazi akadályt általában az MW-berendezések kis mérete és problematikus méretnövelése jelent. Viszont nem heterogén és nem viszkózus reakcióelegyek esetén jó megoldás lehet a folyamatos rendszer [17]. Valószínűsíthető, hogy az egymás mellett párhuzamosan üzemeltetett folyamatos MW-reaktorok el fognak terjedni az iparban.

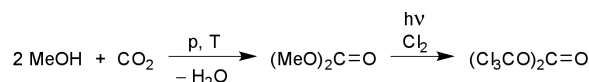
Végezetül néhány szó a fokozottan veszélyes, tüdővízenyőt és tüdőrákot okozó foszgén kiváltásáról. A foszgént dialkil-karbamatok, karbamidszármazékok, és karbamátok (uretánok) előállítására használják (12. ábra). Fontos intermedierek a klórhangyasav-származékok, illetve az izocianátok. A dialkil-karbonátok alkilezőszerek, és – újabban – zöld oldószerként is használatosak [18], míg a karbamidok és karbamátok a növényvédőszer-iparban relevánsak. A poliuretánok fontos műanyagok.

A foszgént hagyományosan szén-monoxid és klór aktív szén felületén végzett reakciójával állítják elő, ami nem környezetbarát eljárás. Ráadásul a foszgén normál körülmények között gáz-állapotú, palackból adagolható. A trifoszgén – összegképlet szerint – a foszgén trimerje (C₃O₃Cl₆), valójában azonban hexaklór-



12. ábra. A foszgén-családfa

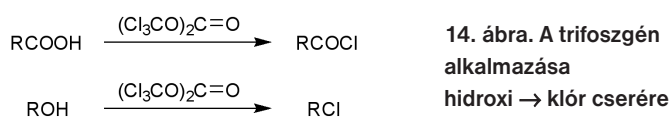
dimetilkarbonát. Előállításakor először a szén-dioxid és metanol erőlyes körülmények közötti reakciójával dimetil-karbonátot képeznek, majd azt fotoklórozzák (13. ábra). A trifoszgén ártalmatlan, fehér színű szilárd anyag, feloldva foszgénként viselkedik.



13. ábra. A trifoszgén gyártási folyamata

Nagy mennyiségben állítják elő fejlődő országokban, például Indiában és Kínában. A trifoszgén még szélesebb körű ipari elterjedésének nincs különösebb akadálya.

A trifoszgén alkalmas karbonsavak savkloriddá, illetve alkoholok alkil-kloriddá alakítására is (14. ábra).



14. ábra. A trifoszgén alkalmazása
hidroxi → klór cseréje

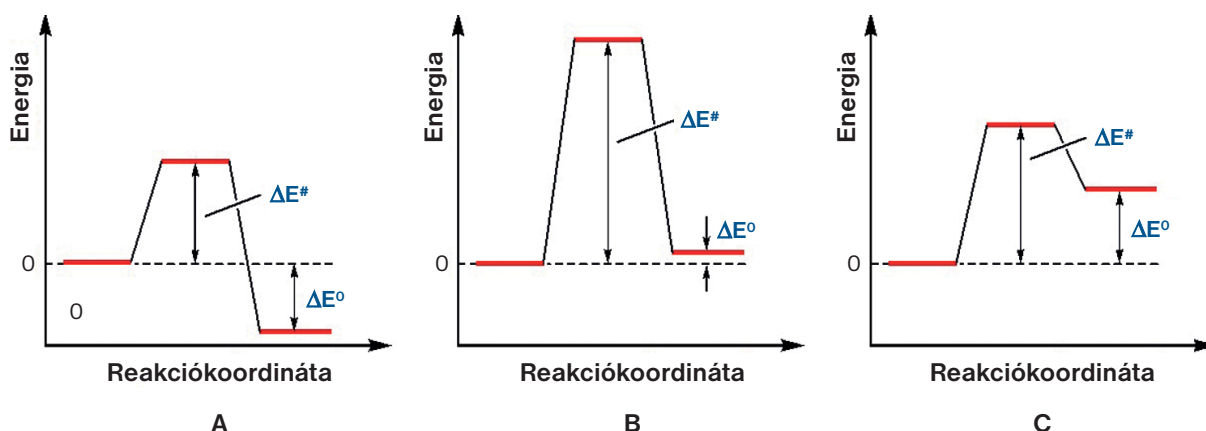
Jelen cikkben a gyakorló szintetikus szerves kémikus szemszögéből próbáltuk összefoglalni a kiindulási anyagok, oldószerek és katalizátorok szempontjából legfontosabb zöld kémiai trendeket és lehetőségeket.

Köszönetnyilvánítás. A szerző köszöni az NKFIH K134318 sz. támogatását.

IRODALOM

- [1] P. T. Anastas, J. C. Warner, Green Chemistry: Theory and Practice. Oxford University Press, Oxford, 1998.
- [2] Gy. Keglevich, Magyar Kémikusok Lapja (2018) 73, 310–312.
- [3] Gy. Oláh, A. Goeppert, G. K. S. Prakash, Kőolaj és földgáz után. A metanolgazdaság. Better Kiadó, Budapest, 2007.
- [4] P. Bakó., E. Fogassy., Gy. Keglevich, Szerves vegyipari technológia. E-tankönyv. Typotex Kft., Budapest, 2011.
- [5] M. Doble, A. K. Kruthiventi, Green Chemistry and Processes. Elsevier, Amsterdam, 2007, Ch. 9. 269.

11. ábra. Szerves kémiai reakciók tipikus energiaprofiljai



- [6] C. M. Starks, C. L. Liotta, M. Halpern, Phase-Transfer Catalysis, Fundamentals, Applications, and Industrial Perspectives. Chapman & Hall, New York, 1994.
- [7] S. Narayan, J. Muldoon, M. G. Finn, V. V. Fokin, H. C. Kolb, K. B. Sharpless, Angew. Chem. Int. Ed. (2005) 44, 3275–3279.
- [8] WO 2003062171 (2003).
- [9] Z. Rádai, N. Z. Kiss, G. Keglevich, Curr. Org. Chem. (2018) 22, 533–556.
- [10] D. I. Nagy, A. Grün, S. Garadnay, I. Greiner, G. Keglevich, Molecules (2016) 21, e1046.
- [11] D. I. Nagy, A. Grün, K. Lévy, S. Garadnay, I. Greiner, G. Keglevich, Synth. Commun. (2018) 48, 663–671.
- [12] N. Z. Kiss, G. Keglevich, Pure Appl. Chem. (2019) 91, 59–65.
- [13] R. Henyecz, A. Kiss, V. Mórocz, N. Z. Kiss, G. Keglevich, Synth. Commun. (2019) 49, 2642–2650.
- [14] Milestones in Microwave Chemistry – SpringerBriefs in Molecular Science (ed.: G. Keglevich). Springer, Switzerland, 2016.
- [15] G. Keglevich, Z. Mucsi, in: Microwave Chemistry (eds: G. Cravotto, D. Carnaroglio). De Gruyter, Berlin, 2017, 53–64.
- [16] G. Keglevich, N. Z. Kiss, A. Grün, E. Bálint, T. Kovács, Synthesis (2017) 49, 3069–3083.
- [17] N. Z. Kiss, R. Henyecz, G. Keglevich, Molecules (2020) 25, 719.
- [18] B. Schäffner, F. Schäffner, S. P. Verevkin, A. Börner, Chem. Rev. (2010) 110, 4554–4581.

ÖSSZEFOGLALÁS

KEGLEVICH GYÖRGY: TRENDEK ÉS LEHETŐSÉGEK AZ IPARI SZERVES KÉMIA KÖRNYEZETBARÁTBABBÁ TÉTELÉRE

Komoly kihívást jelent a vegyiparban belül az alkalmazott szerves kémiai átalakítások környezetbarátabbá tétele. Egyre fontosabb kiindulási anyag az etanol, amit a cellulóz hidrolízisével nyert glükóz alkoholos erjesztésével kapnak. Ahol lehetséges (pl. a kaprolaktám, szalicilsav és *p*-aminofenol gyártása), atomhatékony átalakításokat alkalmaznak. A katalitikus átalakítások között fontos szerepet töltenek be a fázistranszfer katalitikus megvalósítások. Az alternatív oldószerként is alkalmazható ionfolyadékok számos esetben kiváló katalizátorok. A folyamatos megvalósítások – beleértve a mikrohullám által segített reakciókat – komoly áttörést hozhatnak.

Tátraaljai Dóra – Pukánszky Béla

■ BME FKAT Műanyag- és Gumiipari Laboratórium, TTK AKI Polimerfizikai Kutatócsoport | tattraaljai.dora@ttk.mta.hu

A műanyagipar és a műanyag-felhasználás környezeti hatásainak csökkentése

A világ műanyagtermelése az elmúlt 40 évben megnégyesződött [1], jelenleg az olajkitermelés 6%-át használják fel műanyagipari termékek gyártására [2, 3]. Ez nem véletlen, hiszen a műanyagok könnyen megmunkálható, olcsó, könnyű alapanyagok, amelyeket a csomagolóiparban, az építőiparban, az egészségügyben és még számos területen felhasználnak. Mindannyian ismerjük azonban a felelőtlen műanyag-felhasználás árnyoldalait is. Rengeteget olvashatunk, videókat láthatunk a tengeri állatok műanyagszennyezés okozta tömeges pusztulásáról, és ki ne bosszankodott volna az erdőben szétdobált hulladékok látványán. Kevesebbet hallhatunk azonban a műanyagok láthatatlan környezetterheléséről. A műanyagipar és a műanyagok felhasználása a teljes életciklus alatt 1,7 Gt CO₂-ekvivalens-kibocsátást okozott 2015-ben, ami a világ szén-dioxid-kibocsátásának 3,8%-át tette ki. Egyes kutatások szerint, ha a felhasználás ilyen ütemben nő, akkor ez 2050-re elérheti a 15%-ot [4]. A kutatók nagy része egyetért azzal, hogy elsősorban a CO₂ okolható a globális felmelegedésért és a klímaváltozásért, ezért sürgető lenne a műanyagok szénlábnomának (carbon footprint) csökkentése, vagy legalábbis a jelenlegi szint megtartása.

A műanyagok szénlábnomája csökkenthető: biopolimerek alkalmazásával, gyártásuk során megújuló energiaforrások felhasználásával, újrahasznosítással és felhasználásuk csökkentésével.

A szén-dioxid-kibocsátás csökkentési lehetőségei a műanyagiparban

Biopolimerek

Jelenleg a világon évi 360 millió tonna műanyagot termelnek. Ennek pusztán 1%-át teszik ki a bioműanyagok, de előállításuk és felhasználásuk folyamatosan nő [5]. A biopolimerek általánosságban kisebb szénlábnomával rendelkeznek, mint a hagyományos fosszilis alapú műanyagok, mivel a polimer alapját képző növény a növekedése során szén-dioxidot köt meg [6]. A biopolimereket az **1. ábrán** látható diagram alapján osztályozhatjuk. A köztudatban a természetes, a természetes alapú és a biológiailag lebomló (biodegradálható) polimerek fogalma gyakran összeemosódik. Fontos tisztázni, hogy e fogalmak egészen mást jelölnek, és az adott kategóriába tartozó polimereknek mások a tulajdonságai, bár ezek a halmazok, ahogy az **1. ábrán** is látható, átfednek egymással.