

Тернистый путь к «зеленой химии»

Илья Моисеев,
академик РАН

Выступление академика РАН **Ильи Моисеева** на VI Московском международном химическом саммите было посвящено прошлому, настоящему и будущему основного органического синтеза; напряженным поискам, направленным на замену дорогого сырья более дешевым, многостадийных процессов — одностадийными, на повышение селективности реакций и снижение нагрузки на окружающую среду.

Угледородное сырье

XX век начинался как век **угля**. Научно-техническая революция, которая охватила несколько десятилетий прошлого века, не обошла стороной и химическую промышленность. В конце 30-х годов, когда началась вторая мировая война и армия танков, самолетов, самоходных орудий и тяжелых грузовиков потребовала моторных топлив в огромном количестве, родилась нефтехимия, возникли условия для вытеснения **угля** из сырьевой базы химической промышленности. Тем не менее, до 50-х годов, несмотря на развитие нефтехимии, лишь 44 % в сырьевой базе большой химии занимали **нефть** и **газ**. В 60-х, начале 70-х этилен и пропилен, наконец, заняли место ацетилена в производстве многотоннажных продуктов, в частности **уксусного альдегида**, **винилацетата**, **винилхлорида**,

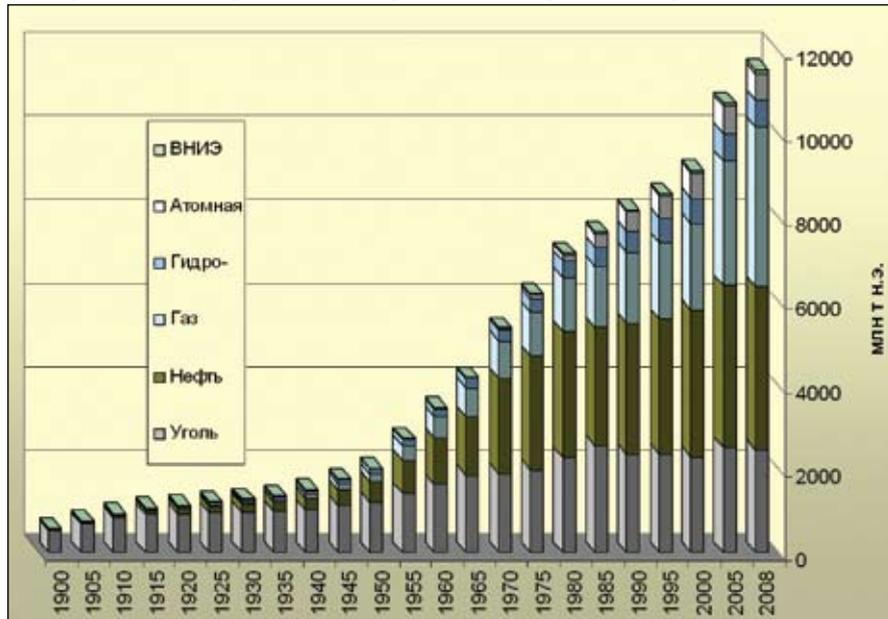


акрилонитрила. Смена сырьевой базы целой гигантской отрасли, химической промышленности, — это признак и этап научно-технической революции. Сегодня 95 % продукции органического синтеза производится из нефти и газа, и только 5 % — из **угля**. Очевидно, что главным фактором, определяющим вектор этих изменений, явилась экономика — именно она требовала резко снизить энергозатраты и затраты на сырье. Одновременно при переходе от **угля** к нефтяному сырью была решена важнейшая

экологическая задача. Ведь **ацетилен** из **угля** получают путем гигантских затрат энергии (нерекуперированное тепло — это тепловое загрязнение окружающей среды); производство неразрывно связано с выбросом в окружающую среду **гашеной извести**.

Экологически было бы более приемлемо получать ацетилен напрямую из элементов — **углерода** и **водорода**, но химики пока еще не знают такого способа, хотя предпосылки для его создания есть.

Диаграмма 1. Потребление первичной энергии в мире в 1900–2008 гг.



Борьба с сульфатами: фенол и оргстекло

Недавно исполнилось 100 лет со «дня рождения» **бакелита** — фенолформальдегидной смолы. Раньше **фенол** производили из **бензола**. При этом на каждую тонну фенола расходовалось по 1,75 т **серной кислоты** и **каустика**. В результате получали немалые количества отходов в виде **сульфита** и **сульфата натрия**. Так, если произвести 6 млн т фенола, то в окружающую среду поступят 10 млн т сульфита и сульфата натрия. Завога об окружающей среде и стремление снизить расходы материалов на производство массового продукта стимулировали поиски новых подходов к промышленному синтезу фенола.

В 1942 году в Москве три замечательных ученых пришли к выводу, что можно получать фенол и **ацетон** фактически соокислением бензола и **пропилена**. Родился новый метод, который базируется на алкилировании бензола

пропиленом, на окислении кумола в кумилгидропероксид, при кислотнокатализируемом разложении которого и получают фенол и ацетон. Когда-то Алексей Николаевич Бах считал, что гидропероксиды — это всего лишь промежуточные продукты при окислении углеводородов. Сегодня гидропероксиды получают и используют в огромных промышленных масштабах.

В мировой литературе синтез фенола и ацетона из бензола и пропилена получил название реакции Хока, так как в одном из немецких журналов в 1944 г. Хок опубликовал реакцию разложения гидропероксида кумила с получением ацетона и фенола.

Что касается наших авторов, то они не могли опубликовать свои результаты, поскольку находились в заключении. Однако сохранились протоколы, и сегодня историки химии могли бы восстановить справедливость. Это реакция Рудольфа Юрьевича Удриса, разработанная им под руководством Петра Гавриловича Сергеева, а инженер Борис Дмитриевич Кружалов руководил группой, которая создала технологию на базе открытой реакции. В 1949 году, за 10 лет до того как такое же производство было запущено в Америке, в Дзержинске был построен и пущен первый цех по получению фенола и ацетона — ФАД (фенол-ацетон дзержинский). Производство было тиражировано в Грозном (ФАГ) и на других заводах. Таким образом, российский приоритет — неоспорим.

Однако у описанного «кумольного» метода имеется два недостатка: многоступенчатость и наличие второго продукта, ацетона, баланс производства и потребления которого не всегда коррелирует с потребностью в феноле.

Это стимулирует поиски новых схем выработки фенола. Так, в Новосибирске Геннадий Панов разработал изысканный способ получения фенола прямым окислением бензола оксидом азота (+1). Под руководством Панова компанией Solutia построена установка в США. Пока широкого распространения и внедрения этот процесс еще не получил.

Производство фенола, включающее в себя щелочной плав бензолсульфокислоты, — не единственный крупномасштабный источник выбросов не утилизируемых сульфатов. В Саратове и Дзержинске получают метилметакрилат (мономер для производства «серебрястойкого» органического стекла). Отходом в этих процессах является кислый сульфат аммония, не находящий сбыта. Многостадийность существующего способа, высокие затраты дорогостоящего сырья (метод основан на реакции ацетона с цианистым водородом) и — не в последнюю очередь — отходы кислого сульфата аммония побуждают к поис-

Таблица 1. Эпоксидирование пропилена. Процессы, отклоненные промышленностью

Компания	Катализатор	Селективность, %	C(C ₃ H ₆), %
BP	Ag/CrO ₃	50	15
Rhone-Progil	ж/ф, без катализатора		
Jefferson Chemical	Mo/PhCl	59	12
Olin Corp.	LiNO ₃ /KNO ₃ +NaNO ₃ , 180-250°C	57	24

© Илья Моисеев, РАН, 2009

кам более экономичных и менее вредных для окружающей среды методов. Несколько лет назад фирма Shell предложила новый путь к метилметакрилату — из метилацетилену (побочный продукт пиролиза керосина), оксида углерода и метанола. Высокие экономические показатели этого процесса (селективность использования метилацетилену 99 %), отсутствие выбросов солей — делают его весьма привлекательным.

Эпоксидирование пропилена

Процессы прямого эпоксидирования пропилена представлены в табл. 1. Все они были отклонены промышленностью. Если бы в свое время оказались предприняты усилия, направленные на масштабирование первой из этих реакций, возможно, сегодня химики предполагали бы промышленным методом прямого эпоксидирования пропилена.

Но этого не случилось, так как оксид пропилену получали методом Гомберга, преимущество которого — высокая селективность по пропилену, а недостаток — «белые моря», содержащие гашеную известь и хлористый кальций. Количество сбросов достигает 40 кг на кг оксида пропилену. В шестидесятых годах рядом промышленных компаний был предложен метод, получивший широкое признание. Этот новый метод — эпоксидирование пропилену алкидгидропероксидами. В качестве эпоксидирующих агентов используются два гидропероксида — 1-фенилэтилгидропероксид и трет-бутилгидропероксид. Около 7 млн т/год оксида пропилену получают этим методом.

Получение анилина

Первый шаг к получению анилина сделан нашим соотечественником Николаем Николаевичем Зининым. Сегодня трудно найти его имя в справочниках по катализу и промышленному органическому синтезу — наступило полное забвение, несмотря на то, что шаг Зинина был революционным. В средние

века люди воевали друг с другом из-за приностей и красителей. Открытие Зинина дало возможность получать красители из бензола. По этому методу нитробензол восстанавливали железом в присутствии неорганических кислот. Отходом этого производства были соли железа. Экологические и экономические факторы стимулировали поиски катализаторов восстановления нитробензола водородом. Этим методом, а также прямым аминированием бензола аммиаком в наши дни получают около 4 млн т анилина в год.

Даже беглый анализ развития технологии основного органического синтеза позволяет выделить следующие тенденции:

- замена дорого сырья менее дефицитным, более дешевым и доступным; снижение материальных и энергетических затрат;
- замена многостадийных процессов прямыми или включающими в себя меньшее число стадий;
- защита окружающей среды.

Е-Фактор

16 лет назад Роджер Шелдон (Университет Делфта, Нидерланды) ввел в химическую технологию понятие фактора Е, который представляет собой отношение количества побочных продуктов к количеству целевых. Так, в нефтепереработке количество отходов составляет примерно одну десятую на 1 кг продукта, в основной химии — от 1 до 5, в тонкой химии эта величина значительно больше — от 5 до 50, в фармацевтике — гигантские относительные объемы отходов, но, к счастью, малые объемы производства.

Хотя химики держали вопросы экологии в поле зрения задолго до работы Шелдона, новый подход, позволивший осуществить сопоставление промышленных процессов на количественной основе, сыграл заметную роль в привлечении химической общественности к проблемам защиты окружающей среды, к совершенствованию технологических процессов. ■