Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης
Διαπανεπιστημιακό Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών
στη Διδακτική της Χημείας και στις Νέες Εκπαιδευτικές Τεχνολογίες

ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ ΑΤΟΜΟΥ στην ΠΡΑΣΙΝΗ ΧΗΜΕΙΑ

Έλση Κορδονίδου - Απόστολος Γκανάς

Επιβλέποντες καθηγητές: Α. Μαρούλης - Κ. Χατζηαντωνίου

Θεσσαλονίκη, Απρίλιος 2005

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

- **Απλά μαθήματα χημικής οικονομίας**
  - Αποδοτικότητα αντίδρασης → Απόδοση αντίδρασης
  - Αποδοτικότητα αντίδρασης → Οικονομία ατόμου
- **Κατάταξη χημικών αντιδράσεων με βάση την οικονομία ατόμου**
  - Αντιδράσεις με υψηλή οικονομία ατόμου
  - Αντιδράσεις με χαμηλή οικονομία ατόμου
- **Πράσινες ¨οικονομικές¨ βιομηχανικές συνθέσεις**
  - Σύνθεση αιθυλενοξειδίου
  - Σύνθεση μηλεϊνικού ανυδρίτη
  - Σύνθεση Ibuprofen

ΠΡΑΣΙΝΗ ΧΗΜΕΙΑ

- Ο όρος καθιερώθηκε στις αρχές της δεκαετίας του 90 από την Αμερικάνικη Υπηρεσία για την Προστασία του Περιβάλλοντος (Environmental Protection Agency).

- **ΟΡΙΣΜΟΣ**: Πράσινη χημεία είναι ο σχεδιασμός χημικών προϊόντων και η παρασκευή τους με διεργασίες που ελαττώνουν ή εξαλείφουν τη χρήση και την παραγωγή επικίνδυνων ουσιών.

ΟΙ 12 ΑΡΧΕΣ ΤΗΣ ΠΡΑΣΙΝΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ P. ANASTAS – J. WARNER

- **1. Πρόληψη στην παραγωγή αποβλήτων**

  Είναι προτιμότερο να εμποδίζουμε τον σχηματισμό αποβλήτων από το να κατεργαζόμαστε τα απόβλητα αφού σχηματισθούν.

- **2. Οικονομία ατόμου**

  Οι συνθετικές μέθοδοι πρέπει να σχεδιάζονται έτσι ώστε να μεγιστοποιούν την ενσωμάτωση στο τελικό προϊόν όλων των υλικών που χρησιμοποιούνται στη διεργασία.

- **3. Λιγότερο επικίνδυνες χημικές συνθέσεις**

  Όπου είναι δυνατό, οι συνθετικές διεργασίες πρέπει να σχεδιάζονται έτσι ώστε να χρησιμοποιούν και να παράγουν ουσίες που έχουν ελάχιστη ή καθόλου τοξικότητα για τον άνθρωπο και το περιβάλλον.

- **4. Σχεδιασμός ασφαλέστερων χημικών προϊόντων**

  Τα χημικά προϊόντα πρέπει να σχεδιάζονται έτσι ώστε να είναι αποτελεσματικά για το σκοπό που σχεδιάστηκαν με ταυτόχρονη μείωση της τοξικότητας τους.

- **5. Ασφαλέστεροι διαλύτες και βοηθητικά μέσα**

  Η χρήση βοηθητικών ουσιών (π.χ. διαλυτών ή παραγόντων χημικού διαχωρισμού) πρέπει να αποφεύγεται όπου είναι δυνατόν και όπου δεν είναι δυνατόν να είναι αβλαβείς.

- **6. Σχεδιασμός για ενεργειακή αποδοτικότητα**

  Οι ενεργειακές απαιτήσεις των χημικών διεργασιών πρέπει να χαρακτηρίζονται από τον οικονομικό και περιβαλλοντικό τους αντίκτυπο και ταυτόχρονα να ελαχιστοποιούνται. Οι συνθετικές μέθοδοι να πραγματοποιούνται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και κάτω από ατμοσφαιρική πίεση.

- **7. Χρήση ανανεώσιμων πρώτων υλών**

  Οι ακατέργαστες πρώτες ύλες πρέπει να είναι ανανεώσιμες όποτε είναι τεχνικά και οικονομικά εφικτό.

- **8. Μείωση ενδιάμεσων παραγώγων**

  Η μη αναγκαία παραγωγή ενδιάμεσων ουσιών (χρήση προστατευτικών ομάδων, προστασία / αποπροστασία, προσωρινές τροποποιήσεις φυσικών και χημικών διεργασιών) πρέπει να ελαχιστοποιείται ή και να αποφεύγεται, διότι τέτοια στάδια απαιτούν επιπλέον αντιδραστήρια και παράγουν παραπροϊόντα.

- **9. Χρήση καταλυτών αντί για στοιχειομετρικά αντιδραστήρια**

  Η χρήση καταλυτών, κατά προτίμηση με μεγάλη εκλεκτικότητα και σε μικρές ποσότητες μειώνει τη ποσότητα των αποβλήτων σε σχέση με τις αντιδράσεις όπου τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται είναι σε στοιχειομετρικές ποσότητες.

- **10. Σχεδιασμός αποικοδομήσιμων προϊόντων**

  Δηλαδή προϊόντων που μετά τη χρησιμοποίηση τους μπορούν να αποικοδομηθούν σε αβλαβείς ουσίες, αποτρέποντας τη συσσώρευση τους στο περιβάλλον.

- **11. Ανάλυση πραγματικού χρόνου για την πρόληψη της ρύπανσης**

  Ανάπτυξη μεθόδων χειρισμού και ελέγχου των χημικών διεργασιών κατά τη διάρκεια που αυτές πραγματοποιούνται (real-time), ώστε να προλαμβάνεται η παραγωγή επικίνδυνων ουσιών.

- **12. Ασφαλέστερη Χημεία, ελαχιστοποίηση της πιθανότητας ατυχημάτων**

  Οι ουσίες που χρησιμοποιούνται η που παράγονται σε μια χημική διεργασία πρέπει να επιλέγονται έτσι ώστε να ελαχιστοποιείται ο κίνδυνος χημικών ατυχημάτων συμπεριλαμβανομένων των διαρροών, των εκρήξεων και των πυρκαϊών .

ΑΠΛΑ ΜΑΘΗΜΑΤΑ ΧΗΜΙΚΗΣ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑΣ

Κριτήρια αποδοτικότητας μιας αντίδρασης (efficiency of a reaction)

- Απόδοση αντίδρασης (yield of a reaction)
- Οικονομία ατόμου (atom economy)
- Χρήση ατόμου (atom utilization)
- Εκλεκτικότητα (selectivity)
- Παράγοντας Ε (E factor)

% ΑΠΟΔΟΣΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ (% YIELD)

$$\%\ \text{απόδοση}\ (\%\ \text{yield}) = \frac{\text{πραγματική απόδοση προϊόντος}}{\text{θεωρητική απόδοση προϊόντος}} \times 100$$

- Πραγματική απόδοση προϊόντος
- Θεωρητική απόδοση προϊόντος
- Στοιχειομετρικές ποσότητες
- Περιοριστικό αντιδραστήριο (limited reagent)

% ΑΠΟΔΟΣΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

- **Στοιχειομετρικές ποσότητες αντιδρώντων:**

  Η αναλογία mol των αντιδρώντων είναι ίση με την αναλογία των συντελεστών τους στη χημική αντίδραση (στοιχειομετρική αναλογία)

- **Περιοριστικό αντιδραστήριο:**

  Το αντιδρών του οποίου η ποσότητα είναι μικρότερη απ□αυτήν που προβλέπεται από τη στοιχειομετρική αναλογία

- **Πραγματική απόδοση προϊόντος:**

  Η ποσότητα του προϊόντος που παράγεται τελικά

- **Θεωρητική απόδοση προϊόντος:**

  Η ποσότητα του προϊόντος που θα παραγόταν αν αντιδρούσε πλήρως το περιοριστικό αντιδραστήριο

% ΑΠΟΔΟΣΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ (yield of a reaction)

Οι περισσότερες χημικές αντιδράσεις δεν έχουν απόδοση 100%.

ΕΦΑΡΜΟΓΗ:% ΑΠΟΔΟΣΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΚΥΚΛΟΕΞΑΝΟΛΗΣ ΠΡΟΣ ΚΥΚΛΟΕΞΑΝΟΝΗ

$$3C_5H_{10}CHOH + N\alpha_2Cr_2O_7\cdot 2H_2O + 5H_2SO_4 \longrightarrow 3C_5H_{10}C{=}O + Cr_2(SO_4)_3 + 2N\alpha HSO_4 + 9H_2O$$

Αντιδρώντα: 20g (0.20mol) $C_5H_{10}CHOH$

21g (0.07mol) $N\alpha_2Cr_2O_7\cdot 2H_2O$ → 78g

37g (0.38mol) H_2SO_4

Κύριο προϊόν: 15g (0.153mol) $C_5H_{10}C{=}O$

ΕΦΑΡΜΟΓΗ:% ΑΠΟΔΟΣΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΚΥΚΛΟΕΞΑΝΟΛΗΣ ΠΡΟΣ ΚΥΚΛΟΕΞΑΝΟΝΗ

$$3C_5H_{10}CHOH + N\alpha_2Cr_2O_7\cdot 2H_2O + 5H_2SO_4 \longrightarrow$$

0.2mol 0.07mol 0.38mol

$$3C_5H_{10}C{=}O + Cr_2(SO_4)_3 + 2N\alpha HSO_4 + 9H_2O$$

Στοιχειομετρική αναλογία: **3:1:5**

Περιοριστικό αντιδραστήριο: **$C_5H_{10}CHOH$**

Θεωρητική απόδοση $C_5H_{10}C{=}O$: **0.2mol=19.6g**

Πραγματική απόδοση $C_5H_{10}C{=}O$: **0.153mol=15g**

% Απόδοση = (0.153/0.2)x100=76.5%

ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ ΑΤΟΜΟΥ (Atom Economy)

Μια πράσινη προσέγγιση της αποδοτικότητας των χημικών αντιδράσεων

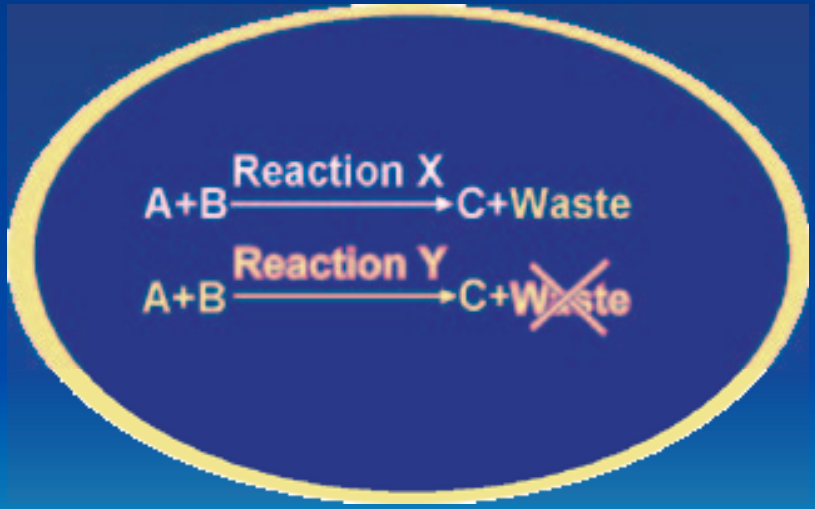
ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ ΑΤΟΜΟΥ

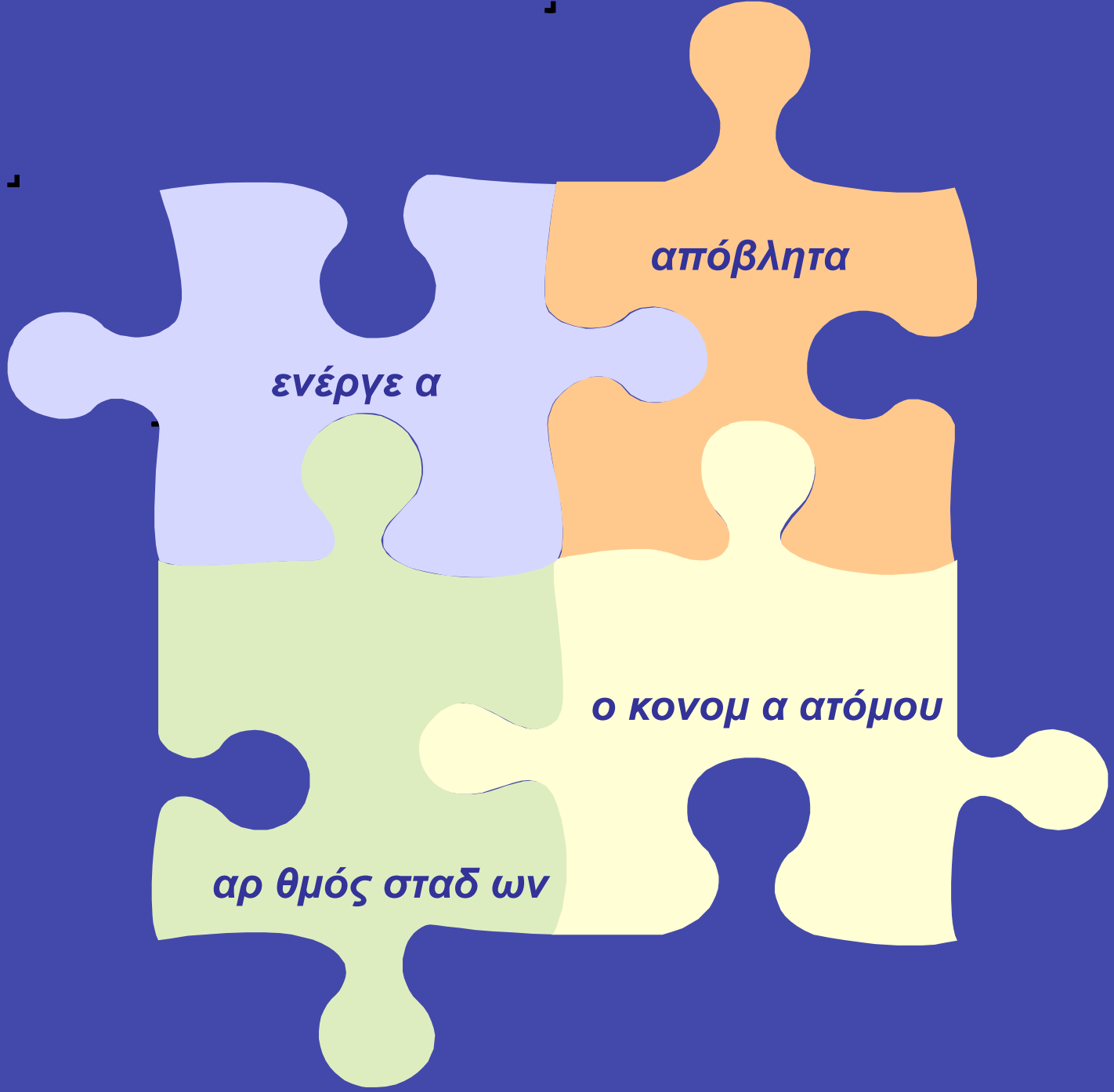
BARRY M. TROST

- Πανεπιστήμιο του Stanford
- 1973: Εισαγωγή της έννοιας της οικονομίας ατόμου
- 1991: Ανάπτυξη και καταγραφή της έννοιας της οικονομίας ατόμου στο *Science*
- 1997: Αρχές Πράσινης Χημείας
- 1998: Presidential Green Chemistry Challenge Award.

Οικονομία ατόμου

Οι συνθετικές μέθοδοι πρέπει να σχεδιάζονται έτσι ώστε να μεγιστοποιούν την ενσωμάτωση στο τελικό προϊόν, όλων των υλικών που χρησιμοποιούνται στη διεργασία.




απόβλητα
ενέργε α
ο κονομ α ατόμου
αρ θμός σταδ ων

% ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ ΑΤΟΜΟΥ

ΟΡΙΣΜΟΣ

ή ισοδύναμα

$$\%\ \text{οικονομία ατόμου}\ (\%\ \text{atom economy}) = \frac{\text{μάζα επιθυμητού προϊόντος}}{\text{μάζα όλων των αντιδρώντων}} \times 100$$

Υπολογισμός της %0Α

Ο υπολογισμός της %ΟΑ:

Α. Δεν απαιτεί τη γνώση των πραγματικών ποσοτήτων των αντιδρώντων.

Β. Δεν προϋποθέτει την πραγματοποίηση της αντίδρασης

Γ. Έχει ως προϋποθέσεις:
α. την 100% απόδοση της αντίδρασης
β. τη στοιχειομετρική αναλογία των αντιδρώντων

Δ. Στηρίζεται στη στοιχειομετρία της αντίδρασης.

ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΚΥΚΛΟΕΞΑΝΟΛΗΣ ΠΡΟΣ ΚΥΚΛΟΕΞΑΝΟΝΗ

$$3C_5H_{10}CHOH + N\alpha_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O + 5H_2SO_4 \longrightarrow$$

$$3C_5H_{10}C{=}O + Cr_2(SO_4)_3 + 2N\alpha HSO_4 + 9H_2O$$

Πίνακας 1: Οικονομία ατόμου της οξείδωσης της κυκλοεξανόλης σε κυκλοεξανόνη

	$C_6H_{12}O$	$Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$	H_2SO_4	Σύνολο
Άτομα που χρησιμοποιήθηκαν/N_A	3x(6C, 10H,1O)	—	—	3x(6C, 10H,1O)
Μάζα ατόμων που χρησιμοποιήθηκαν/g	3x(6x12+10x1+ 1x16)= 294	—	—	3x(6x12+10 x1+1x16)= **294**
Άτομα που δεν χρησιμοποιήθηκαν/N_A	3x(2H)	2Να, 2Cr, 9O, 4H	5x(2H, 1S, 4O)	2Να, 2Cr, 29O, 5S, 20H
Μάζα ατόμων που δεν χρησιμοποιήθηκαν/g	3x(2x1)=6	2x23+2x52+9x 16+4x1=298	5x(2x1+1x32+ 4x16)=490	6+298+490=794
Μάζα αντιδρώντων/g	294+6=300	298	490	294+794=**1088**

Υπολογισμός της %ΟΑ της οξείδωσης της κυκλοεξανόλης σε κυκλοεξανόνη

$$\% \text{ ΟΑ} = 100 \times \frac{\text{Μάζα κυκλοεξανόνης}}{\text{Συνολική μάζα αντιδρώντων}}$$

$$= 100 \times \mathbf{294/1088}$$

$$= 27\%$$

Μόνο το 27% της συνολικής ποσότητας των αντιδρώντων μετατράπηκε τελικά σε κυκλοεξανόνη

% ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ ΑΤΟΜΟΥ (% Experimental atom economy)

ΟΡΙΣΜΟΣ

$$\%\ \text{ΠΟΑ} = \frac{\text{Μάζα αντιδρώντων που ενσωματώνεται στο κύριο προϊόν}}{\text{Συνολική πειραματική μάζα των αντιδρώντων}} \times 100$$

ή ισοδύναμα

$$\%\ \text{ΠΟΑ} = \frac{\text{Θεωρητική μάζα προϊόντος}}{\text{Συνολική πειραματική μάζα των αντιδρώντων}} \times 100$$

Υπολογισμός της %Π0Α

- Ο υπολογισμός της %ΠΟΑ:

Α. Απαιτεί τη γνώση των πραγματικών ποσοτήτων των αντιδρώντων.

Β. Δεν προϋποθέτει την πραγματοποίηση της αντίδρασης.

Γ. Έχει ως προϋπόθεση την 100% απόδοση της αντίδρασης.

Δ. Γίνεται με βάση τη στοιχειομετρία της αντίδρασης.

ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΚΥΚΛΟΕΞΑΝΟΛΗΣ ΠΡΟΣ ΚΥΚΛΟΕΞΑΝΟΝΗ

$$3C_5H_{10}CHOH + N\alpha_2Cr_2O_7\cdot 2H_2O + 5H_2SO_4 \longrightarrow$$

$$3C_5H_{10}C{=}O + Cr_2(SO_4)_3 + 2N\alpha HSO_4 + 9H_2O$$

Αντιδρώντα: 20g (0.20mol) $C_5H_{10}CHOH$

21 g (0.07mol) $N\alpha_2Cr_2O_7\cdot 2H_2O$

37 g (0.38mol) H_2SO_4

Στοιχειομετρικές ποσότητες: 0.20mol–0.066mol-0.33mol

Πίνακας 2: Πειραματική οικονομία ατόμου της οξείδωσης της κυκλοεξανόλης σε κυκλοεξανόνη

	$C_6H_{12}O$	$Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$	H_2SO_4	Σύνολο
moles	0.20	0.07	0.38	
Άτομα που χρησιμοποιήθηκαν/N_A	0.20x(6C, 10H, 1O)	—	—	0.20x(6C, 10H, 1O)
Μάζα ατόμων που χρησιμοποιήθηκαν/g	0.20x(6x12+10 x1+1x16)=19.6	—	—	0.20x(6x12+10 x1+1x16)= **19.6**
Άτομα που δεν χρησιμοποιήθηκαν/N_A	0.20x(2H)	0.07x(2Να, 2Cr, 9O, 4H)	0.38x(2H, 1S, 4O)	0.14Να, 0.14Cr, 2.15O, 0.38S, 1.44H
Μάζα ατόμων που δε χρησιμοποιήθηκαν/g	0.20x(2x1)=0.4	0.07x(2x23+2x52 +9x16+4x1)=21	0.38x(2x1+1x32+ 4x16)=37	0.4+21+37=58.4
Μάζα αντιδρώντων/g	19.6+0.4=20	21	37	20+21+37=**78**

Υπολογισμός της %ΠΟΑ της οξείδωσης της κυκλοεξανόλης σε κυκλοεξανόνη

$$\%\text{ΠΟΑ} = 100 \times \frac{\text{Μάζα αντιδρώντων που ενσωματώνεται στην κυκλοεξανόνη}}{\text{Συνολική πειραματική μάζα αντιδρώντων}}$$

$$= 100 \times 19.6/78$$

$$= 25.1\%$$

Μόνο το 25.1% της συνολικής πειραματικής ποσότητας των αντιδρώντων μετατράπηκε τελικά σε κυκλοεξανόνη

% Απόδοση x Πειραματική Οικονομία Ατόμου (% A x ΠΟΑ)

$$\%A \times \Pi O A = 100 \times \frac{\text{πραγματική ποσότητα προϊόντος}}{\text{θεωρητική ποσότητα προϊόντος}} \times \frac{\text{θεωρητική ποσότητα προϊόντος}}{\text{συνολική πειραματική μάζα των αντιδρώντων}}$$

η ισοδύναμα:

$$\%\,A \times \Pi O A = \frac{\text{Πραγματική μάζα προϊόντος}}{\text{Συνολική πειραματική μάζα των αντιδρώντων}} \times 100$$

Υπολογισμός της %ΑxΠΟΑ της οξείδωσης της κυκλοεξανόλης σε κυκλοεξανόνη

Αντιδρώντα: 20g (0.20mol) $C_5H_{10}CHOH$
21g (0.07mol) $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ → 78g
37g (0.38mol) H_2SO_4

Κύριο προϊόν: 15g (0.153mol) $C_5H_{10}C{=}O$

$$\%\ A \times \Pi O A = 100 \times \frac{\text{Πραγματική μάζα κυκλοεξανόνης}}{\text{Συνολική πειραματική μάζα αντιδρώντων}}$$

$$= 100 \times 15/78$$

$$= 19.2\%$$

Η πράξη δείχνει ότι τελικά μόνο το 19.2% της συνολικής αρχικής μάζας των αντιδρώντων χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή της κυκλοεξανόνης

ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΚΥΚΛΟΕΞΑΝΟΛΗΣ ΠΡΟΣ ΚΥΚΛΟΕΞΑΝΟΝΗ

$$3C_5H_{10}CHOH + N\alpha_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O + 5H_2SO_4 \longrightarrow$$

$$3C_5H_{10}CO + Cr_2(SO_4)_3 + 2N\alpha HSO_4 + 9H_2O$$

% Απόδοση : 76.5% ή 96%

% ΟΑ : 27%

% ΠΟΑ : 25.1%

%Α x ΠΟΑ : 19.2%

ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΜΕ ΥΨΗΛΗ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ ΑΤΟΜΟΥ

- Μεταθέσεις - Αναδιατάξεις
- Προσθήκες
- Κυκλοπροσθήκες
- Άλλες προσχεδιασμένες αντιδράσεις

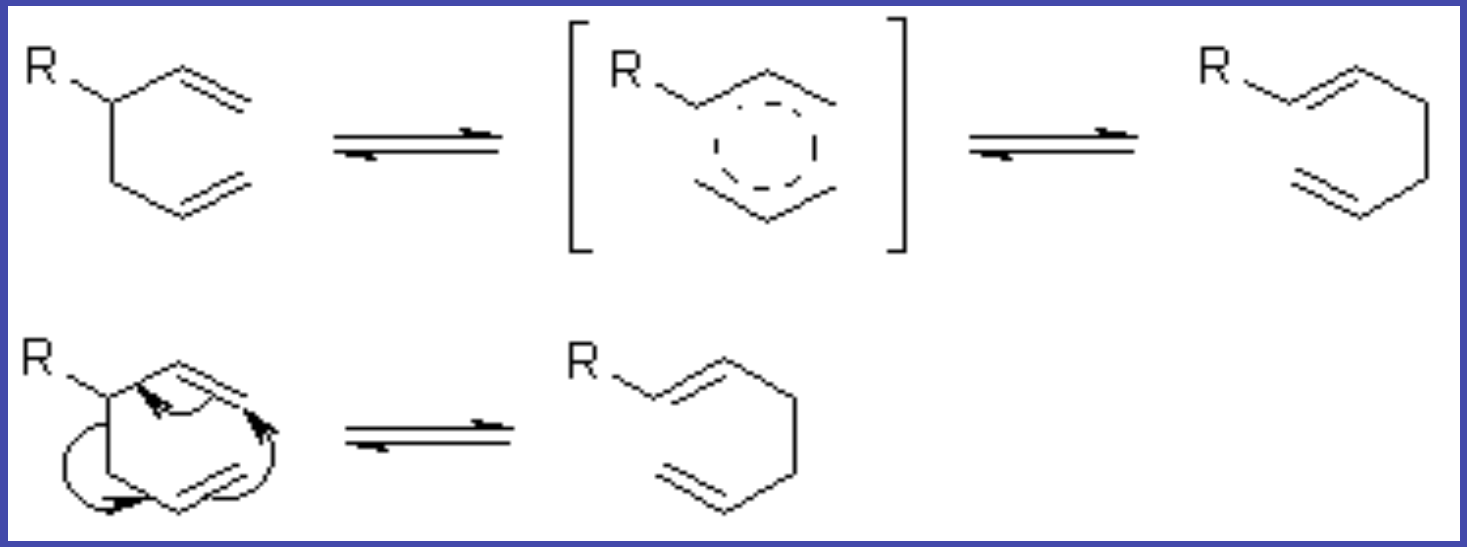
ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΜΕ ΥΨΗΛΗ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ ΑΤΟΜΟΥ

Αναδιατάξεις- μεταθέσεις

- **Μετάθεση Cope % ΟΑ =100%**

$CH_2=CH-CH(CH_3)-CH_2-CH=CH_2$ ⇄ $CH_3-CH=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$

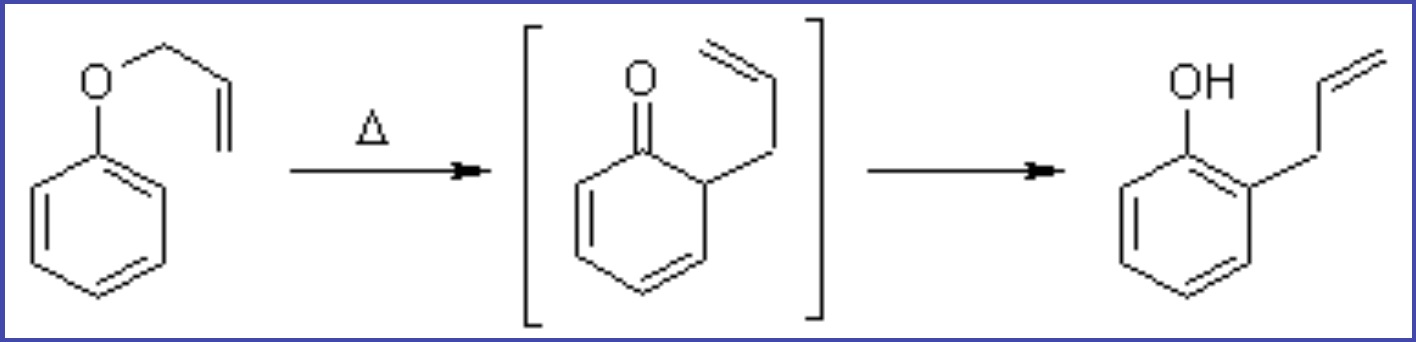
3-μεθυλο-1,5-εξαδιένιο — 1,5-επταδιένιο



ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΜΕ ΥΨΗΛΗ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ ΑΤΟΜΟΥ

Αναδιατάξεις- μεταθέσεις

- **Μετάθεση Claisen % ΟΑ =100%**



Αλλυλοαρυλαιθέρας

ο - Αλλυλοφαινόλη

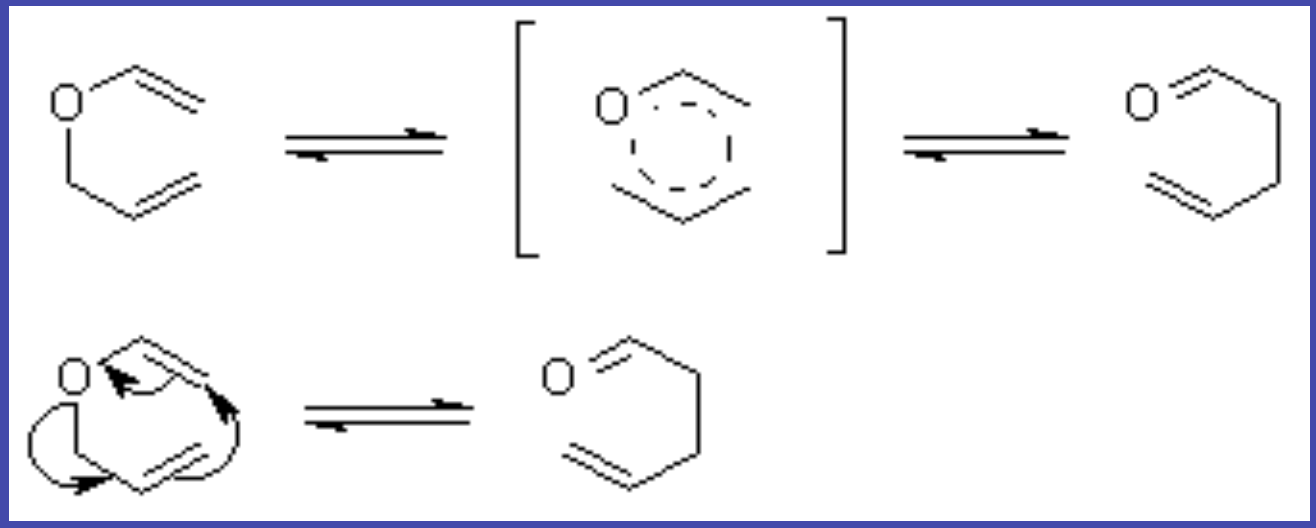
ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΜΕ ΥΨΗΛΗ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ ΑΤΟΜΟΥ

Αναδιατάξεις- μεταθέσεις

- **Μετάθεση Claisen % ΟΑ =100%**

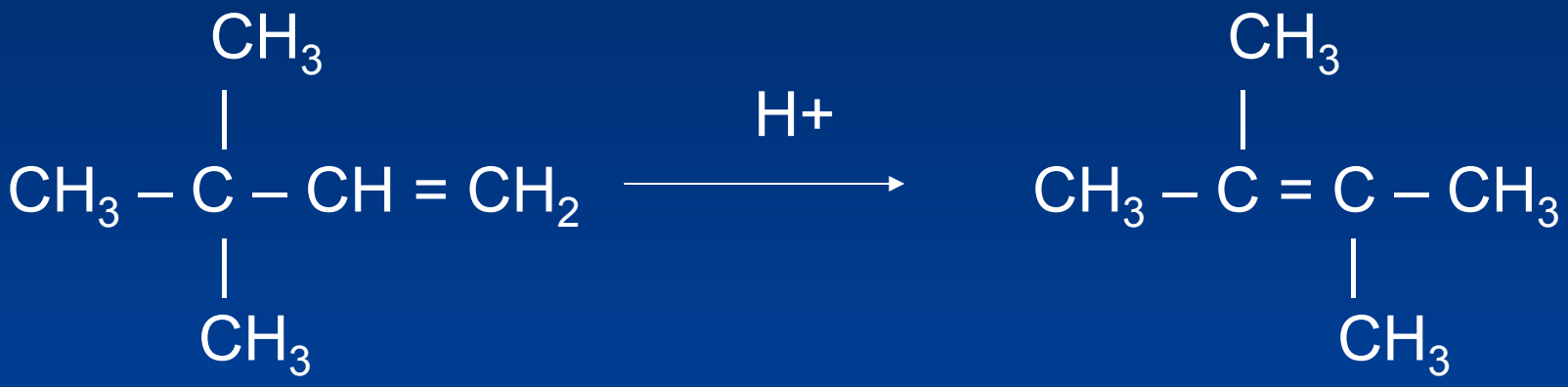
$CH_2=CH–CH_2–O–CH=CH_2$ $\xrightarrow{\theta}$ $CH_2=CH–CH_2–CH_2–CH=O$

Αλλυλοβινυλαιθέρας 4-πεντενάλη



ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΜΕ ΥΨΗΛΗ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ ΑΤΟΜΟΥ

Αναδιατάξεις- μεταθέσεις



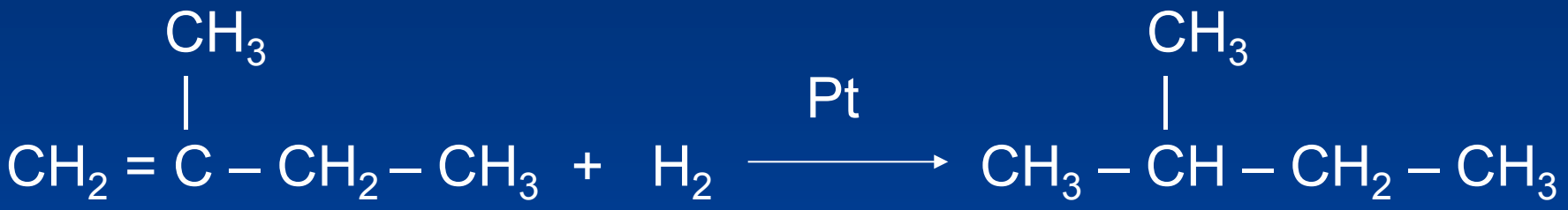
3,3-διμεθυλο-1-βουτένιο

2,3-διμεθυλο-2-βουτένιο

% ΟΑ =100%

ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΜΕ ΥΨΗΛΗ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ ΑΤΟΜΟΥ

Προσθήκες



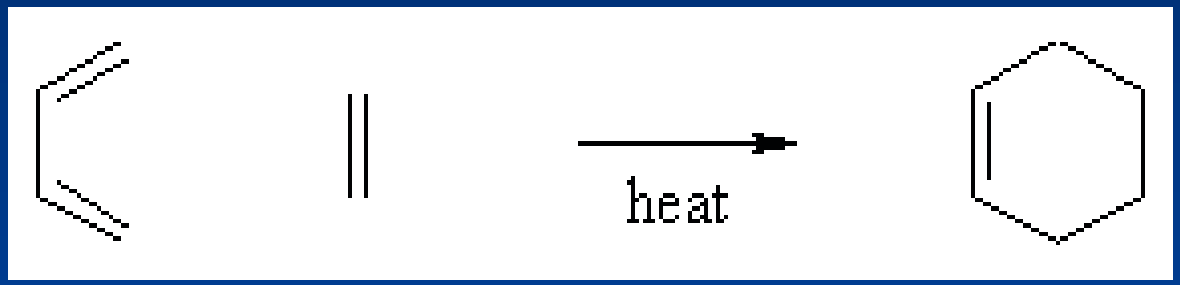
2-μεθυλο-1-βουτένιο

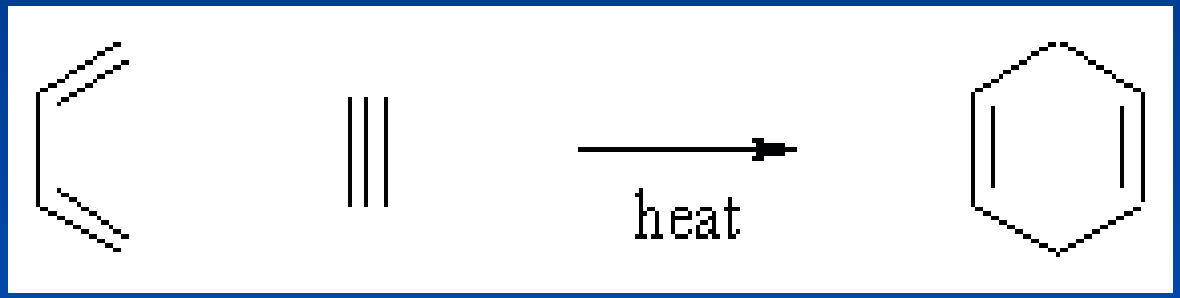
μεθυλοβουτάνιο

% ΟΑ =100%

ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΜΕ ΥΨΗΛΗ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ ΑΤΟΜΟΥ

Κυκλοπροσθήκες (Diels-Alder)





%ΟΑ=100%

ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΜΕ ΧΑΜΗΛΗ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ ΑΤΟΜΟΥ

- Υποκαταστάσεις
- Αποσπάσεις
- Άλλες αντιδράσεις

ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΜΕ ΧΑΜΗΛΗ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ ΑΤΟΜΟΥ

Υποκαταστάσεις

$CH_3(CH_2)_5CH_2OH + SOCl_2 \longrightarrow CH_3(CH_2)_5CH_2Cl + SO_2 + HCl$

1-επτανόλη

1-χλωροεπτάνιο

% ΟΑ =57.2%

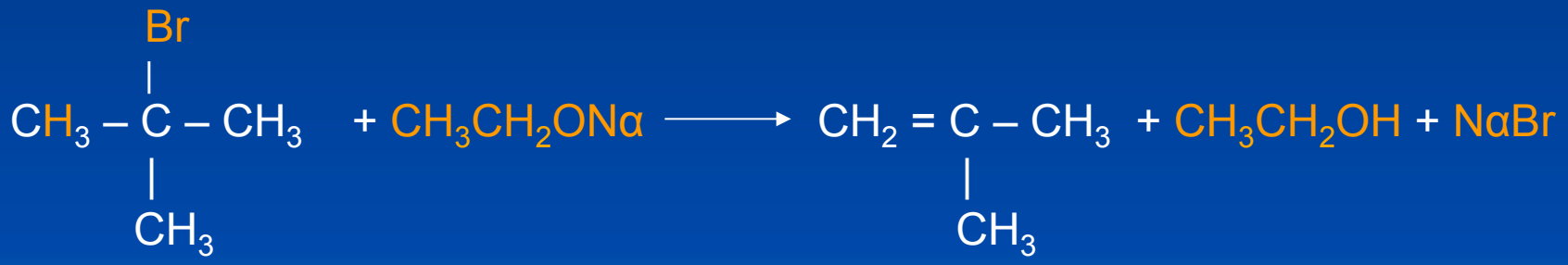
ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΜΕ ΧΑΜΗΛΗ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ ΑΤΟΜΟΥ

Αποσπάσεις

$CH_3CH_2CH_2CH_2Br + (CH_3)_3COK \longrightarrow CH_3CH_2CH{=}CH_2 + (CH_3)_3COH + KBr$

1-βρωμοβουτάνιο — 1-βουτένιο

% ΟΑ =22.5%



tert- βουτυλοβρωμίδιο — μεθυλοπροπένιο

% ΟΑ =27.3%

Παρατηρήσεις:

Υποκατάσταση

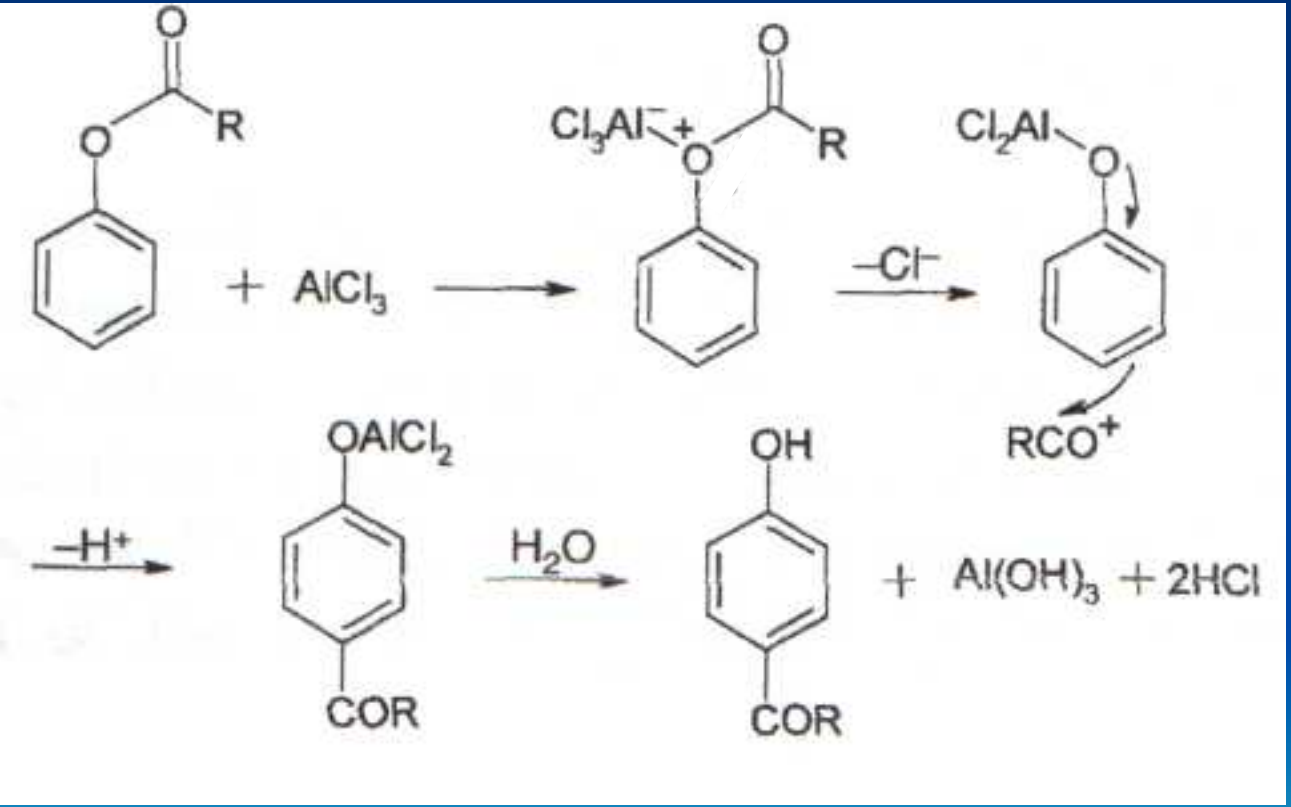
2-προπανόλη

2-βρωμοπροπάνιο

% ΟΑ =87.2%

Παρατηρήσεις:

Αναδιάταξη Fries



ΧΡΗΣΗ ΑΤΟΜΟΥ (atom utilization)

Roger Sheldon (Delft University)

$$\%\ \text{χρήση ατόμου} = 100 \times \frac{\text{Μάζα ατόμων στο επιθυμητό προϊόν}}{\text{Μάζα ατόμων σ' όλα τα προϊόντα}}$$

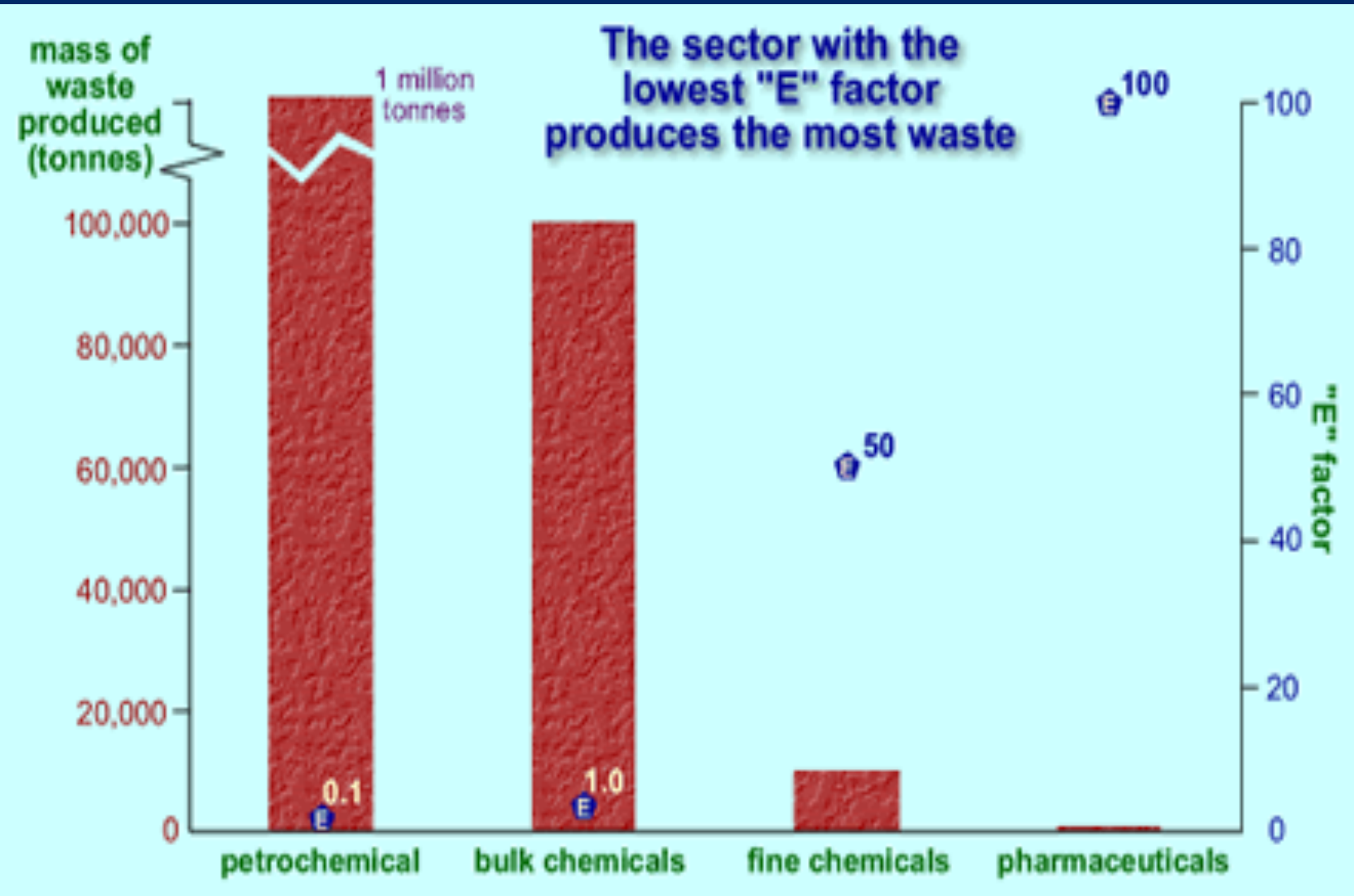
Παράγοντας Ε (E-factor)

1992:Roger Sheldon (Delft University)

$$\text{Παράγοντας Ε} = \frac{\text{μάζα αποβλήτων}}{\text{μάζα επιθυμητού προϊόντος}}$$

Είδος προϊόντων	Παράγοντας Ε
Πετροχημικά	0.1
Μαζικά προϊόντα	1
Εξειδικευμένα προϊόντα	ως 50
Φάρμακα	ως 100

Παράγοντας Ε και ποσότητες αποβλήτων



Οικονομία ατόμου στις βιομηχανικές συνθέσεις

- Σύνθεση του αιθυλενοξειδίου
- Σύνθεση του μηλεϊνικού ανυδρίτη
- Σύνθεση του Ibuprofen

Σύνθεση του αιθυλενοξειδίου

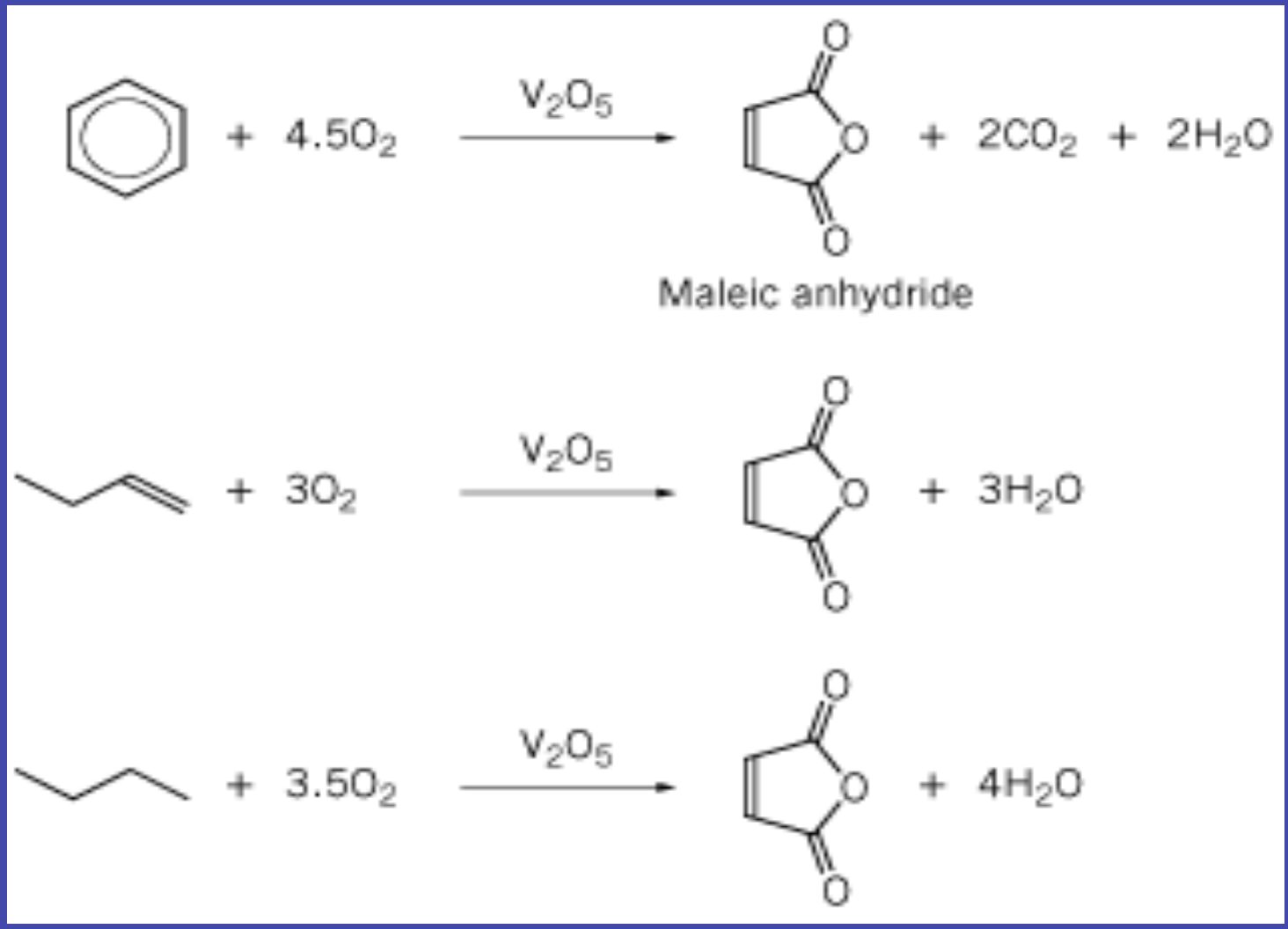
ΧΛΩΡΟΫΔΡΙΝΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ %ΟΑ=32.4%

ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ (ΠΡΑΣΙΝΗ) %ΟΑ=100%

Σύνθεση του μηλεϊνικού ανυδρίτη

- Ο μηλεϊνικός ανυδρίτης χρησιμοποιείται ευρέως:
  - Στην παρασκευή πολυεστερικών ρητινών και χρωμάτων
  - Στην σύνθεση της 1,4-βουτανοδιόλης (παρασκευή πολυουρεθάνης)
  - Στη σύνθεση βουτυρολακτόνης
- Η παγκόσμια παραγωγή του ετησίως είναι περίπου 900.000 τόνοι

Σύνθεση του μηλεϊνικού ανυδρίτη



Ιστορία της παραγωγής του μηλεϊνικού ανυδρίτη

- πριν το 1960-ακριβό προϊόν, μικρός ανταγωνισμός
  - Οξείδωση βενζολίου
- 1962-ευρύτερη χρήση,περισσότερος ανταγωνισμός
  - Η Denka παράγει μηλεϊνικό ανυδρίτη από βουτένιο
- Τέλη δεκαετίας □60-αυξάνει η τιμή του βουτένιου
  - Η Denka παράγει μηλεϊνικό ανυδρίτη από βενζόλιο
- 1970-κρίση πετρελαίου, αύξηση τιμής βενζολίου
  - Η Monsanto εισάγει μέθοδο οξείδωσης βουτανίου. Η Denka υιοθετεί τη μέθοδο.
- 1980-κατάργηση της μεθόδου οξείδωσης του βενζόλιου
- 1990-ανησυχία για τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις
  - UCB και BASF παράγουν μηλεϊνικό ανυδρίτη σαν παραπροϊόν οξείδωσης του ναφθαλίνιου

% ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ ΑΤΟΜΟΥ (%ΟΑ) ΤΩΝ ΣΥΝΘΕΣΕΩΝ ΤΟΥ ΜΗΛΕΪΝΙΚΟΥ ΑΝΥΔΡΙΤΗ

- Από το βενζόλιο: %ΟΑ = 100 x 98/(78+4.5 x32) = 44.1%
- Από το βουτένιο: %ΟΑ = 100 x 98/(56 + 3x32) = 64.5%
- Από το βουτάνιο: %ΟΑ = 100 x 98/(58+3.5x32) = 57.6%

Σχετικές μοριακές μάζες:

μηλεϊνικός ανυδρίτης: 98 βενζόλιο: 78 βουτάνιο: 58
βουτένιο: 56 οξυγόνο: 32

Εκλεκτικότητα αντίδρασης

- Η εκλεκτικότητα είναι μια έννοια που χρησιμοποιείται συνήθως στις περιπτώσεις εκείνες που μια οργανική αντίδραση μπορεί να εξελιχθεί με περισσότερους από έναν τρόπους (πολύπλευρες αντιδράσεις).

$$\% \text{ εκλεκτικότητα} = 100 \times \frac{\text{μάζα επιθυμητού προϊόντος}}{\text{μάζα υποστρώματος που τροποποιήθηκε}}$$

% ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ ΑΤΟΜΟΥ (%ΠΟΑ) ΤΩΝ ΣΥΝΘΕΣΕΩΝ ΤΟΥ ΜΗΛΕΪΝΙΚΟΥ ΑΝΥΔΡΙΤΗ

Εκλεκτικότητα σύνθεσης:

- Από το βενζόλιο: = 0.75
- Από το βουτένιο: = 0.65
- Από το βουτάνιο: = 0.75

%ΠΟΑ = εκλεκτικότητα x %ΟΑ

- Από το βενζόλιο: %ΠΟΑ = 0.75 x 44.1= 33%
- Από το βουτένιο: %ΠΟΑ = 0.65 x 64.5 = 41.9%
- Από το βουτάνιο: %ΠΟΑ = 0.75 x 57.6 = 43.2%

ΠΙΝΑΚΑΣ 12: Οικονομία ατόμου των στοιχείων στις διαδικασίες σύνθεσης του μηλεϊνικού ανυδρίτη

Πρώτη ύλη	Άνθρακας	Υδρογόνο	Οξυγόνο
Βενζόλιο	67	33	33
Βουτένιο	100	25	50
Βουτάνιο	100	20	43

$$\% \text{ οικονομία ατόμου στοιχείου} = 100 \times \frac{\text{Αριθμός ατόμων στοιχείου στο επιθυμητό προϊόν}}{\text{Αριθμός ατόμων στοιχείου σ}\square\text{όλα τα αντιδρώντα}}$$

Σύνθεση του μηλεϊνικού ανυδρίτη

Συγκριτικός πίνακας των διαδικασιών σύνθεσης του μηλεϊνικού ανυδρίτη

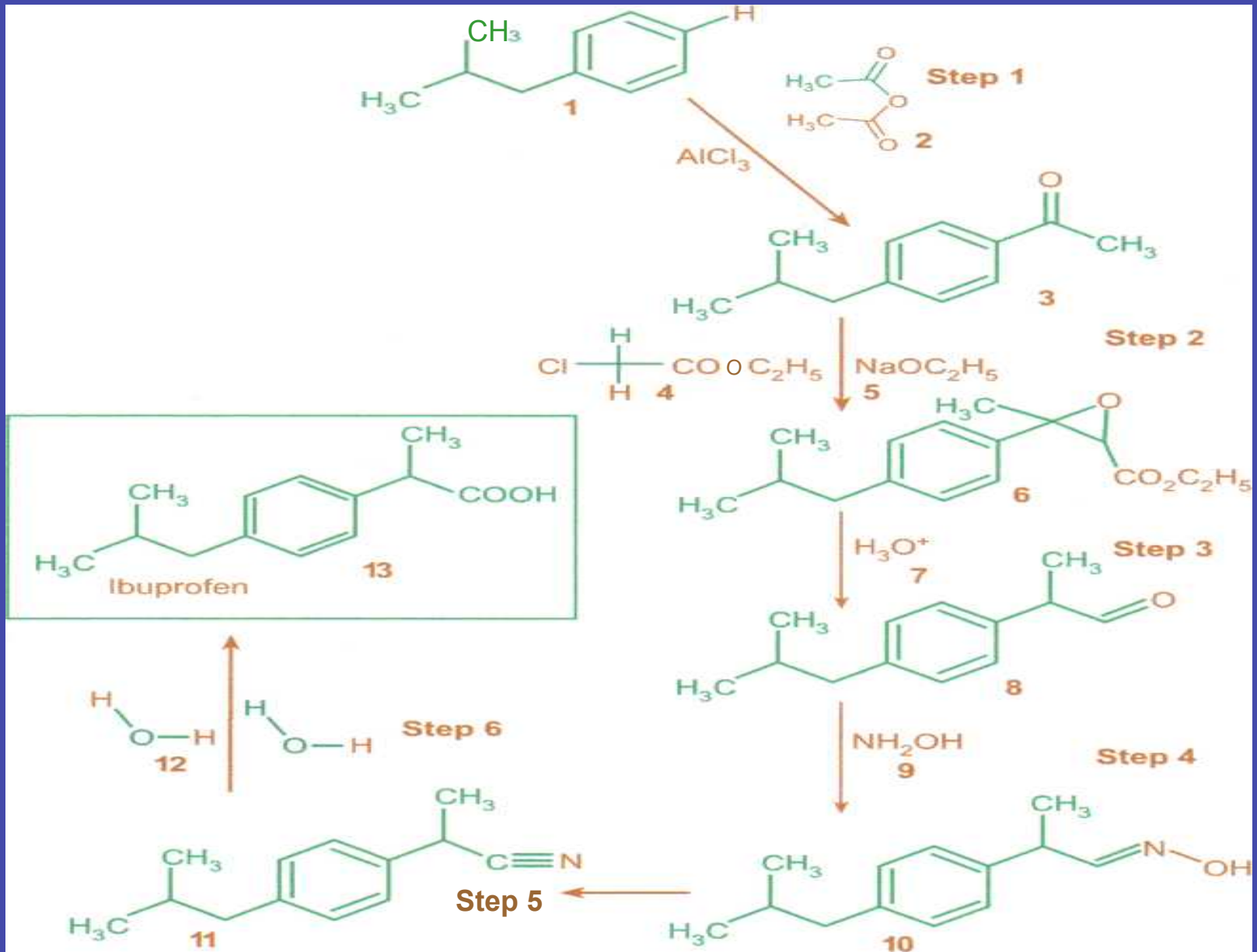
Πρώτη ύλη	%ΟΑ άνθρακα	%ΠΟΑ	Παραπροϊόντα
Βενζόλιο	67	33	CO_2 και H_2O
Βουτένιο	100	41.9	H_2O
Βουτάνιο	100	43.2	H_2O

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ: Η χρήση του βουτανίου είναι πιο κοντά στις αρχές της Πράσινης Χημείας

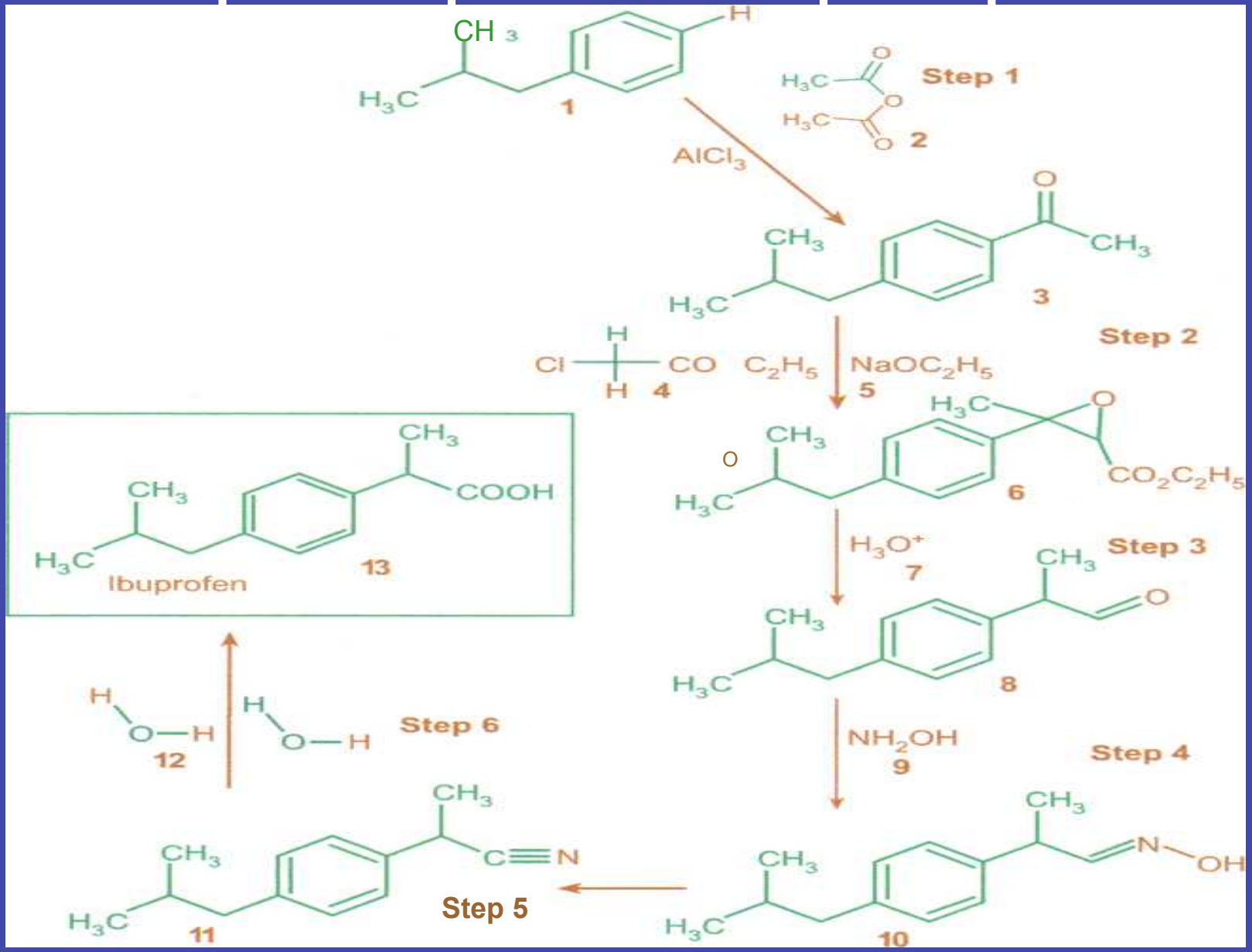
Σύνθεση του Ibuprofen

- Το Ibuprofen είναι μία μη στεροειδής αντιφλεγμονώδης ουσία και αποτελεί το δραστικό συστατικό πολλών γνωστών φαρμάκων
- Η παγκόσμια παραγωγή του ετησίως ξεπερνά τους 14.000 τόνους
- Αν η παραγωγή του Ibuprofen γινόταν μόνο από την εταιρεία Boots θα δημιουργούσε ετησίως 16.000 τόνους αποβλήτων
- Από τη δεκαετία του □80 η σύνθεση του Ibuprofen γίνεται από την εταιρεία BHC και είναι «πράσινη»

Σύνθεση του Ibuprofen από την εταιρεία Boots

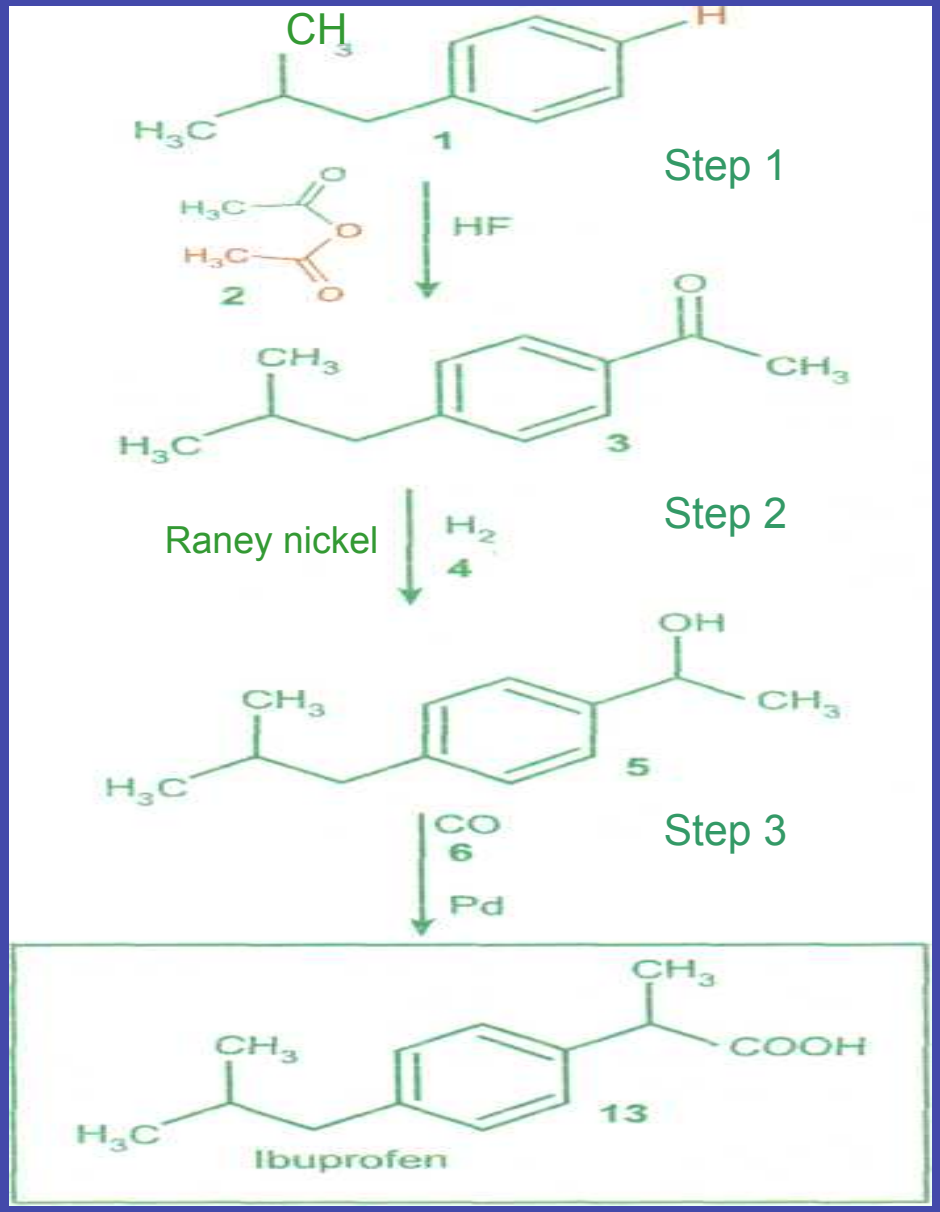


Σύνθεση του Ibuprofen από την εταιρεία Boots



Οικονομία ατόμου :40%

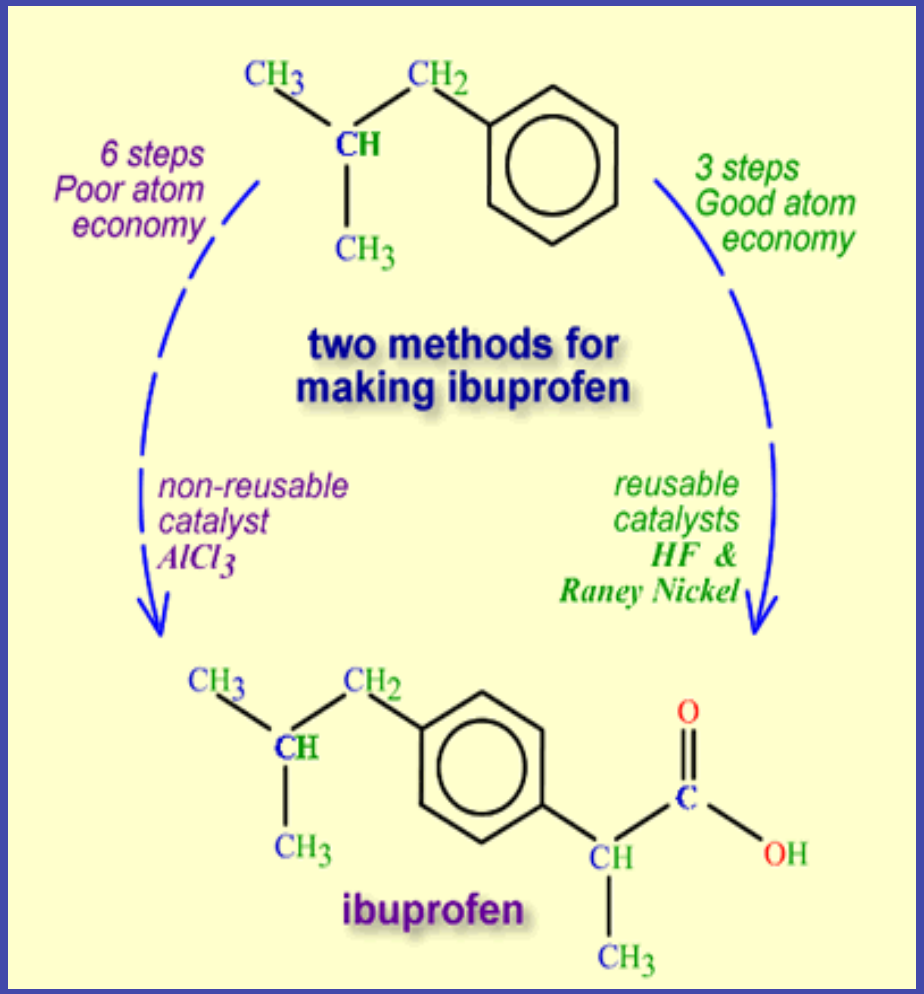
Σύνθεση του Ibuprofen από την εταιρεία BHC



Οικονομία ατόμου:100%

Πράσινο κόντρα στο παλιό

Πλεονεκτήματα της σύνθεσης του Ibuprofen από την εταιρεία BHC



- Η διεργασία περιλαμβάνει μόνο 3 και όχι 6 στάδια
- Το HF στο στάδιο 1 χρησιμοποιείται σε καταλυτικές ποσότητες ενώ το $AlCl_3$ σε στοιχειομετρικές με αποτέλεσμα την παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων $Al(OH)_3$ ως αποβλήτων
- Τα Ni και Pd χρησιμοποιούνται σε καταλυτικές ποσότητες
- Το CH_3COOH που ελευθερώνεται στο στάδιο 1, ανακτάται και χρησιμοποιείται ξανά
- Σχεδόν 100% ΟΑ έναντι 40%

Σύνθεση του Ibuprofen από την εταιρεία BHC

- **Περιβαλλοντικά οφέλη**
  - Μικρότερη ποσότητα αποβλήτων
- **Οικονομικά οφέλη**
  - Μείωση της κατανάλωσης ενέργειας κατά 20-40%
  - Μείωση εξόδων διαχείρισης αποβλήτων
  - Μείωση πάγιων εξόδων για εγκαταστάσεις
  - Αύξηση παραγωγικότητας
- **Κοινωνικά οφέλη**

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΟΙΚΟΛΟΓΙΑ

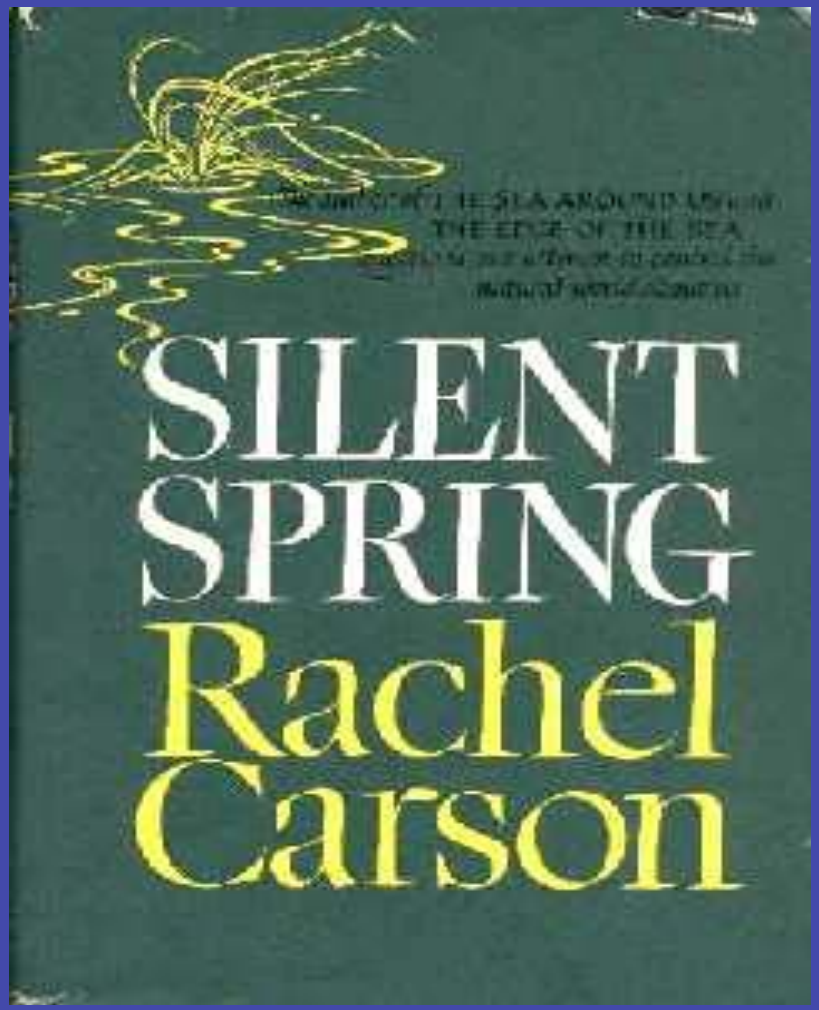
Τριπλός ρεαλιστικός στόχος (Triple bottom line)

- ✓ Οικονομική ανάπτυξη.
- ✓ Καλές σχέσεις με τους εργαζόμενους και με το άμεσο κοινωνικό περιβάλλον.
- ✓ Μείωση της χρήσης μη ανανεώσιμων πηγών πρώτων υλών και ενέργειας – προστασία περιβάλλοντος.

Σύνθεση του Ibuprofen από την εταιρεία BHC

ΒΡΑΒΕΙΑ

- 1997: GREEN CHEMISTRY CHALLENGE AWARD (EPA)
- 1993: KIRKPATRICK CHEMICAL ENGINEERING ACHIEVEMENT AWARD (CHEMICAL ENGINEERING)



- 1962: Κυκλοφορεί το βιβλίο της Rachel Carson ¨SILENT SPRING¨
- Στοκχόλμη 1972: Το πρώτο Διεθνές Συνέδριο για το Περιβάλλον
- 1987:Βιώσιμη Ανάπτυξη

RACHEL CARSON

«Η συμπεριφορά του ανθρώπου απέναντι στη φύση αποκτά σήμερα ιδιαίτερη σημασία, αφού διαθέτει πλέον εκείνες τις δυνάμεις με τις οποίες μπορεί να αλλάξει και να καταστρέψει τη φύση. Αλλά ο άνθρωπος είναι μέρος της φύσης και ο πόλεμος του ενάντια στη φύση είναι αναπόφευκτα ένας πόλεμος ενάντια στον εαυτό του…. Ο άνθρωπος είναι σήμερα, όσο ποτέ άλλοτε, αντιμέτωπος με την πρόκληση να αποδείξει την ωριμότητα του και την κυριαρχία του, όχι πάνω στη φύση αλλά πάνω στον εαυτό του».

Η ΧΗΜΕΙΑ ΤΟΥ ΑΥΡΙΟ ΕΧΕΙ ΧΡΩΜΑ ΠΡΑΣΙΝΟ

- ✓ Η Πράσινη Χημεία δίνει απαντήσεις
- ✓ Ο φαύλος κύκλος της βιομηχανικής ανάπτυξης
- ✓ Συμμετοχή - Αλλαγή σε λογική και πρακτικές
- ✓ Το περιβάλλον σημείο αναφοράς κατά το σχεδιασμό και την παραγωγή των χημικών προϊόντων
- ✓ Οι αρχές της Πράσινης Χημείας δικαιούνται μια θέση στην Εκπαίδευση

"Σήμερα, όποιος νέος αισθάνεται την ανάγκη να κάνει κάτι για να αλλάξει τον κόσμο γίνεται ακτιβιστής.

Πόσοι άραγε δεκαοκτάρηδες, που ενδιαφέρονται για το μέλλον του πλανήτη, δηλώνουν ότι θέλουν να γίνουν χημικοί;

Τώρα όμως υπάρχει τρόπος να μπουν στο εργαστήριο και να κάνουν κάτι για να σώσουν τον κόσμο."

J. WARNER

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

- **Πράσινη Χημεία και Χημική Βιομηχανία**
  - Εξέλιξη – Προβλήματα - Απαντήσεις
- **Απλά μαθήματα χημικής οικονομίας**
  - Απόδοση αντίδρασης
  - Οικονομία ατόμου
  - Κατάταξη χημικών αντιδράσεων με βάση την οικονομία ατόμου
- **Πράσινες βιομηχανικές συνθέσεις**

Η ΧΗΜΙΚΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ έχει καθοριστική επίδραση σε τομείς όπως:

- Υγεία – Ιατρικά εργαλεία
- Αγροτική παραγωγή
- Τρόφιμα – Ποτά
- Καθαριότητα – Υγιεινή
- Σπίτι - Γραφείο – Εργασία
- Ένδυση – Υπόδηση
- Τέχνες
- Αθλητισμός
- Ασφάλεια
- Μεταφορές
- Εξερεύνηση διαστήματος

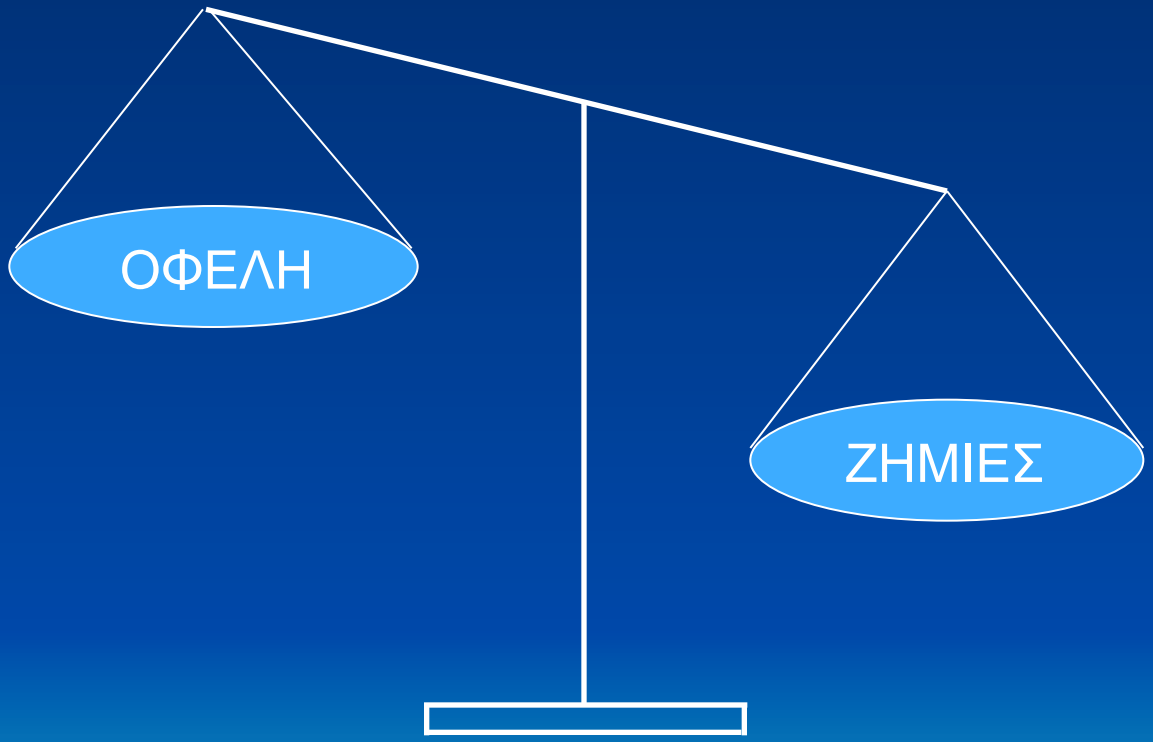
Η ΧΗΜΙΚΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ κατηγορείται για:

- Εξάντληση μη ανανεώσιμων πηγών πρώτων υλών και ενέργειας
- Παραγωγή τεράστιων ποσοτήτων αποβλήτων
- Χημικά ατυχήματα
- Τρύπα του όζοντος
- Φαινόμενο θερμοκηπίου
- Φωτοχημικό νέφος
- Ρύπανση εδάφους - νερών – αέρα
- Καταστροφή οικοσυστημάτων
- Ασθένειες – Καρκινογενέσεις
- Διατροφικά προβλήματα - Ντόπινγκ

ΥΠΟΒΑΘΜΙΣΗ ΤΗΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΖΩΗΣ

ΤΟ ΑΡΝΗΤΙΚΟ ΙΣΟΖΥΓΙΟ

Η πλειοψηφία των Ευρωπαίων έχει αρνητική γνώμη για τη Χημική Βιομηχανία



ΒΙΩΣΙΜΗ ΑΝΑΠΤΥΞΗ (Sustainable Development)

- **1987:** Προσδιορισμός της Βιώσιμης Ανάπτυξης από την Επιτροπή για το Περιβάλλον και την Ανάπτυξη του ΟΗΕ (Επιτροπή Bruntland)

- **Ορισμός:** Η ικανοποίηση των ανθρώπινων αναγκών σήμερα, χωρίς να διακυβεύεται το δικαίωμα των επερχόμενων γενεών να ικανοποιήσουν και αυτές τις δικές τους ανάγκες.

- **Χημική βιομηχανία και βιώσιμη ανάπτυξη**

  α. ο ρυθμός κατανάλωσης μη ανανεώσιμων πηγών πρώτων υλών και ενέργειας.

  β. η ποσότητα των ρύπων που επιτρέπεται να απελευθερώνει στο περιβάλλον

Η ΠΡΑΣΙΝΗ ΧΗΜΕΙΑ ΩΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΜΕΙΩΣΗΣ

- Σταδίων παραγωγής
- Εγκαταστάσεων
- Ενέργειας
- Πρώτων υλών
- Κόστους
- Τοξικών ενδιάμεσων και διαλυτών
- Αποβλήτων
- Περιβαλλοντικών επιδράσεων και κινδύνων

- Χρήση κατάλληλου διαλύτη για την πρώτη ύλη.
  Αποφυγή χρήσης διαλυτών ή χρήση ανακυκλώσιμων μη τοξικών διαλυτών.

- Διεργασίες πολλών σταδίων με παραγωγή ενδιάμεσων χημικών.
  Αντιδράσεις που ολοκληρώνονται σε λίγα στάδια με τη βοήθεια μικρών ποσοτήτων καταλυτών μεγάλης διάρκειας ζωής.

- Απομάκρυνση των αποβλήτων και των μη χρησιμοποιηθέντων αντιδραστηρίων.
  Διεργασίες που ενσωματώνουν στο τελικό προϊόν το μεγαλύτερο δυνατό ποσοστό των χρησιμοποιούμενων υλικών.

- Μεταφορά και αποθήκευση του προϊόντος για μεγάλο χρονικό διάστημα, συνήθως μακριά από τον τόπο παραγωγής του.
  Παραγωγή της αναγκαίας ποσότητας του προϊόντος σε εγκαταστάσεις όσο το δυνατό πιο κοντά στον τόπο κατανάλωσης.

ΠΡΑΣΙΝΟ ΚΟΝΤΡΑ ΣΤΟ ΠΑΛΙΟ

- Σχεδιασμός προϊόντων που καλύπτουν συγκεκριμένες ανάγκες χωρίς να λαμβάνονται υπ□όψη οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις από τη χρήση τους αλλά και μετά απ□αυτή.

  Σχεδιασμός προϊόντων που έχουν ελάχιστη επίδραση στο περιβάλλον (μη τοξικά, με μικρό χρόνο ζωής, βιοαποικοδομήσιμα)

- Κάλυψη ενεργειακών αναγκών κυρίως από ορυκτά καύσιμα

  Χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και όπου είναι δυνατόν πραγματοποίηση των διεργασιών σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και κάτω από ατμοσφαιρική πίεση.

- Πρώτη ύλη προερχόμενη από το πετρέλαιο.

  Πρώτη ύλη προερχόμενη από ανανεώσιμες πηγές.