

知识介绍

绿色化学化工过程的评估

贡长生

(武汉化工学院化工与制药学院, 湖北 武汉 430073)

摘要:绿色化学化工过程的评估是一个很重要的研究课题。介绍了原子经济性、环境因子、质量强度和反应质量效率等评价指标,对成本关系和技术因素也进行了讨论。

关键词:绿色化学; 工艺过程; 评估; 可持续发展

中图分类号: TQ-9

文献标识码: C

文章编号: 0253-4320(2005)02-0067-03

Evaluation of green chemistry and processes

GONG Chang-sheng

(School of Chemical Engineering & Pharmacy, Wuhan Institute of Chemical Technology, Wuhan 430073, China)

Abstract: The evaluation of green chemistry and processes is very important. The evaluation guidelines for the atom economy, E-factor, mass intensity, and reaction mass efficiency, etc., are introduced, and the cost relations and the technical effects in these processes are also discussed.

Key words: green chemistry; process; assessment; sustainable development

绿色化学是当今国际化学科学研究的前沿,是从源头预防和消除污染,最大限度地从资源合理利用、环境保护和生态平衡等方面满足人类可持续发展的化学。它吸收了当代化学、物理、生物、材料、信息等科学的最新理论成果和技术,是实现经济、生态和社会可持续发展的强有力的科学技术支撑。绿色化学及其应用技术已成为各国政府、企业界和学术界密切关注的热点^[1-3]。因此,确立化学化工过程的“绿色性”的评价指标、全面评估绿色化学化工过程的绿色性、开发高效的绿色技术是实现可持续发展的一个具有重要意义的理论问题。目前一些国外科学工作者进行了大量的研究,取得了一些有意义的研究成果,但仍处于探索阶段。可以相信,该领域的一些最新研究成果必将进一步促进绿色化学及其绿色产业的快速发展。

1 原子经济性

长期以来,人们习惯用产物的选择性或产率作为评价化工反应过程或某一合成工艺优劣的标准,然而这种评价指标是建立在单纯追求最大经济效益的基础上提出的,它不考虑对环境的影响,无法评判废物排放的数量和性质,往往有些产率很高的工艺过程对生态环境带来的破坏相当严重。绿色化学又

称为可持续发展化学,既追求化学化工过程的最大效益,又坚持从源头上预防污染,实现废物的零排放,从而达到环境友好。

1991年美国Stanford大学有机化学教授B. M. Trost^[4-5]提出了原子经济性(atom economy,简称AE)概念,他认为高效的有机合成反应应最大限度地利用原料分子的每一个原子,使之结合到目标分子中,达到零排放。原子经济性可表示为:

$$\text{原子经济性} = \frac{\text{目标产物的分子质量}}{\text{反应物分子质量总和}} \times 100\% \quad (1)$$

原子经济性是衡量所有反应物转变为最终产物的量度。如果所有的反应物都被完全结合到产物中,则合成反应具有100%的原子经济性。理想的原子经济性反应是不使用保护基团、不形成副产物的,因此,加成反应、分子重排反应和其他高效率的反应是绿色反应,而消除反应和取代反应等原子经济性较差。原子经济性是一个有用的评价指标,正为化学化工界所认识和接受。但是,用原子经济性来考察化工反应过程过于简化,它没有考察产物收率,过量反应物、试剂的使用,溶剂的损失以及能量的消耗等,单纯用原子经济性作为化工反应过程“绿色性”的评价指标还不够全面,应结合其他评价指标才能做出科学的判断。

收稿日期:2004-08-30;修回日期:2004-12-08

作者简介:贡长生(1944-),男,大学,教授,研究方向为磷化学和绿色化学,027-87194332, gcsyx@mail.whict.edu.cn。

2 环境因子和环境系数

环境因子(E-因子)是荷兰有机化学教授 R. A. Sheldon^[6-7]在 1992 年提出的一个量度标准,定义为每产出 1 kg 产物所产生的废弃物的总质量,即将反应过程中废弃物的总质量除以产物的质量,其中废弃物是指目标产物以外的任何副产物。E-因子越大意味着废弃物越多,对环境负面影响越大,因此 E-因子为零是最理想的。Sheldon 根据 E-因子的大小对化工行业进行划分,不同化工行业的 E-因子见表 1。

表 1 不同化工行业的 E-因子比较

化工行业	产量/ $t \cdot a^{-1}$	E-因子
石油炼制	$10^6 \sim 10^8$	~ 0.1
大宗化工产品	$10^4 \sim 10^6$	1 ~ 5
精细化工	$10^2 \sim 10^4$	5 ~ 50
医药工业	$10 \sim 10^3$	25 ~ 100

由表 1 可见,从石油化工到医药工业,E-因子逐渐增大,其主要原因是精细化工和医药工业中大量采用化学计量式反应,反应步骤多,原(辅)材料消耗较大。

由于化学反应和过程操作复杂多样,E-因子必须从实际生产过程中所获得的数据求出,因为 E-因子不仅与反应有关,也与其他单元操作有关。通常大多数化学反应并非是进行到底的不可逆反应,往往存在一个化学平衡,实际产率总小于 100%,必然有废物排放,它们对 E-因子的贡献为 E_1 ;为使某一昂贵的反应物充分利用,有时需将另一反应物过量,此过量物必然会排入环境,它们对 E-因子的贡献为 E_2 ;在分离产物时往往采用化学计量中和步骤,加入一些酸与碱,会生成无机废弃物,它们对 E-因子的贡献为 E_3 ;由于反应步骤多,常用基团保护试剂或除去保护基团试剂,它们对 E-因子的贡献为 E_4 ;即使对只有一个产物的反应,由于存在不同的光学异构体,必须将无用且有害的异构体分离并且丢弃(这在医药工业中是很常见的),由此引起对 E-因子的贡献为 E_5 ;由于分离工程技术的限制,常常不可能达到完全分离,以至部分产物随副产物进入环境,对 E-因子的贡献为 E_6 ;在分离单元操作中常常使用一些溶剂,因不能全部回收而对 E-因子的贡献为 E_7 。因此,环境因子实际值($E_{实}$)应等于理论值($E_{理}$)与上述各项 E_i ($i = 1 \sim 7$) 的加和。在缺乏 $E_1 \sim E_7$ 等实验数据时,可用原子经济性或质量强度计算 $E_{理}$ 。

严格来说,E-因子只考虑废物的量而不是质,它还不是真正评价环境影响的合理指标。例如 1 kg 氯化钠和 1 kg 铬盐对环境的影响并不相同。因此,R. A. Sheldon 将 E-因子乘以一个对环境不友好因子 Q ,得到一个参数,称为环境系数(environmental quotient),即

$$\text{环境系数} = E \times Q \quad (2)$$

规定低毒无机物(如 NaCl)的 $Q = 1$,而重金属盐、一些有机中间体和含氟化合物等的 Q 为 100 ~ 1 000,具体视其毒性 LD_{50} 值而定。Sheldon 相信环境系数及相关方案将成为评价一个化工反应过程绿色性的重要指标。

3 质量强度

为了较全面评价有机合成反应过程的绿色性,A. D. Curzons 和 D. J. C. Constable 等^[8-9]提出了反应的质量强度(mass intensity,简称 MI)概念,即获得单位质量产物所消耗的原料、助剂、溶剂等物质的质量,包括反应物、试剂、溶剂、催化剂等,也包括所消耗的酸、碱、盐以及萃取、结晶、洗涤等所用的有机溶剂质量,但是不包括水,因为水本质上对环境是无害的。

由质量强度的定义,可以得出其与 E-因子的关系式:

$$E\text{-因子} = MI - 1 \quad (3)$$

由此可见,质量强度越小越好,这样生产成本低,能耗少,对环境的影响就比较小。因此,质量强度是一个很有用的评价指标,对于合成化学家特别是企业领导和管理者来说,评价一种合成工艺或化工生产过程是极为有用的。

通过质量强度也可以衍生出绿色化学的一些有用的量度:质量产率(mass productivity)和反应质量效率(reaction mass efficiency,简称 RME)。质量产率为质量强度的倒数,反应质量效率是指反应物转变为产物的百分数,即产物的质量除以反应物的质量。

D. J. C. Constable 等^[8-9]对 28 种不同类型化学反应的化学计量、产率、原子经济性、反应质量效率、质量强度和质量产率等评价指标进行了大量的实验研究,结果表明:由于化学反应的类型和评价指标的对象不同,质量强度、产率、原子经济性、反应质量效率等评价指标往往不呈现出相关性,因而不能用单一指标来评价一个化工反应过程的绿色性,必须结合其他评价指标进行综合考虑。例如,对于化学计量反应,将反应质量效率结合原子经济性、产率等评价指标一起用于判断化工反应过程的绿色性是有帮

助的。又如,质量强度作为评价化工过程绿色性是一个很有用的指标,但是不可用单一数据就进行评判,它有一个几率分布范围。对某些制药过程的研究表明,在原子经济性为70%~100%时,质量强度出现的几率分布最大的区域为10~20,这与E-因子具有一定的相关性。

4 成本关系

实验表明,对于精细化学品尤其是药物的合成,通常合成步骤多,工艺技术复杂,原材料(包括试剂、溶剂等)用量大,原材料的成本占药物合成材料总成本的比重很大,在讨论化学化工反应过程的评价指标时,必须考虑所用原材料的成本影响。对于药物合成,改变药物的合成路线、利用不对称催化合成替代手性拆分、采用清洁合成工艺将是提高合成反应原子经济性和降低生产成本更为有效的途径。

5 技术因素

一个理想的化工过程应该在全生命周期都是环境友好的过程,这里包括原料的绿色化、化学反应和合成技术的绿色化、工程技术的绿色化以及产品的绿色化等。为此,需要合成化学家和化学工程师们的通力合作,加强绿色化学工艺和绿色反应工程技术的联合开发,例如产品的绿色设计、计算机过程模拟、系统分析、合成优化与控制,实现高选择性、高效、高新技术的优化集成,以及设备的高效多功能化和微型化。

随着精细工程技术的开发,微化工技术正受到人们的普遍关注。采用微型反应器技术^[10],有利于工艺过程的监控,改善反应物的停留时间和反应系统的温度分布,提高反应的选择性、产率和产品质量,同时能缩短研究开发的周期,加快新产品和新工艺的开发。

在精细化学品合成中,羰基化合物和有机金属试剂的反应是经常遇到的反应类型。反应过程所用

的反应器分别为微型反应器、小型反应器、实验室用间歇式反应器(0.5 L烧瓶)和工业生产用的间歇式反应器(6 000 L,带搅拌反应釜)。所谓小型反应器是指功能设计与微型反应器相同,但具有较宽的通道,体积尺寸能保持微型反应器所要求的特征,又能避免物料团聚堵塞的反应器。在微型和小型反应器中,由于浓度和温度梯度非常大,加快了质量和热量的传递速度,使得反应条件更加均一,副反应及副产物少。因此,采用微反应器技术,使化学转化的速度、选择性和产率都得到很大的提高,能更有效地利用资源,从源头上减少和消除污染物的产生,有利于保护生态环境^[11]。

绿色技术指南作为一种评价系统,能较好地说明和评估化工反应过程和技术的绿色性,容易为使用者所掌握。但是其理论模型过于简单,对于化学化工过程绿色性的评估多限于定性研究,缺少可持续性分析的量化研究,有待进一步发展和完善。此外,基于热力学分析,有人提出将■作为量化可持续性的基础,对产品和过程进行可持续性的量化分析。

参考文献

- [1] Anastas P T, Warner J C. Green chemistry: theory and practice [M]. Oxford: Oxford University Press, 1998.
- [2] Ritter S K. [J]. C&EN, 2001, 79(29): 27-34.
- [3] Anastas P T. [J]. Green Chemistry, 2003, 5(2): G29.
- [4] Trost B M. [J]. Science, 1991, 254: 1471-1477.
- [5] Trost B M. [J]. Angew Chem Int Ed Engl, 1995, 34(3): 259-281.
- [6] Sheldon R A. [J]. J Mol Catal A: Chemical, 1996, 107(1-3): 75-83.
- [7] Sheldon R A. [J]. J Chem Tech Biotechnol, 1997, 68(4): 381-388.
- [8] Curzons A D, Constable D J C, Mortimer D N, et al. [J]. Green Chemistry, 2001, 3(1): 1-6.
- [9] Constable D J C, Curzons A D, Cunningham V L. [J]. Green Chemistry, 2002, 4(6): 521-527.
- [10] Jimenez-Gonzalez C, Curzons A D, Constable D J C, et al. [J]. Clean Products and Processes, 2001, 3(1): 35-41.
- [11] Haswell S J, Watts P. [J]. Green Chemistry, 2003, 5(2): 240-249. ■

(上接第66页)

岛上公用工程设施、储罐和终端设施、仓储和维修中心一应俱全,已有大量公司入驻参与服务,主要有SUT公司、Vopak公司、Oiltanking公司、Rotary IMC公司和Poh Tiong Choon公司等。

为健全岛上的基础设施,新加坡JTC公司于2003年又开辟了80 hm²的化学后勤园区,投资4 500

万新元的Banyan后勤园区是新加坡第一个一体化的化学后勤园区,拥有诸多泊位、码头和其他海上设施,通过共用管线走廊使岛上化学装置紧密相连,除可处理大宗液体和固体化学品外,还可处理危害性化学品。JTC公司计划进一步开发Banyan后勤园区,使其成为石油储存和石油交易活动中心,通过深水港湾和航道,优化石油贸易和其他相关服务。■