

绿色化学化工基本问题的发展与研究

(中国化学化工论坛编辑整理, 化工进展-2007年5期)

纪红兵, 余远斌

随着全球范围内人口的膨胀、能源和资源的短缺、环境污染问题的日益突出, 世界各国政府以及人们在享受现代科学与技术给人们带来的巨大便利和快乐的同时, 也逐渐意识到人们未来面临的巨大生存危机和困难。为了唤起人们对环境保护的重视和绿色产品和工程的关注, 许多诸如可持续发展、循环经济、绿色产品、绿色化学等词汇大量涌现。

尽管“绿色化学”这个词的使用频率非常之高, 如政府、媒体、工厂、研究机构人员等均将其广泛用于政府报告、规划、研究论文中。但是, 象使用“纳米”一样, 许多人只是更多将其作为一种“时髦”的词在使用, 而对其真正含义以及其中一些深层次的问题, 却不甚了解, 甚至经常将其与环境保护、可持续发展以及循环经济混为一谈。这些问题不仅造成了绿色化学概念的滥用和混乱, 而且还尚未引起人们, 特别是学术界的普遍注意。

基于这种情况, 作者认为非常必要对绿色化学与化工的基本问题, 诸如其定义、原理、它的本质、特征、研究范围、对象等以及产品和过程绿色度的定量评价等, 应该有一个清晰的界定。而对其存在的问题, 如离子液体等研究中出现的“绿色非绿”等问题, 应该有清醒的认识, 并力争去加以解决。特别需要说明的是: “绿色化学”与“绿色化学化工”概念相同, 使用“绿色化学化工”是为了强调“绿色化学”与“化工”的关系。

为此, 作者结合绿色化学以及绿色化工发展现状及趋势, 从绿色化学化工的基本问题出发, 从多个角度或多个层面来谈谈绿色化学与化工的基本问题, 希望能引起学术界和政府部门的重视和讨论, 在大家讨论和争论的基础上, 最终达到正本清源的效果。

1 绿色化学化工基本问题的发展及研究进展

1984年美国环保局首先提出“废物最小化”, 初步体现绿色化学的思想。而到1989年美国环保局提出“污染预防”——绿色化学思想才初步形成, 1990年美国联邦政府通过“防止污染行动”的法令, 将污染的防止确立为国策之后, 才第一次出现“绿色化学”这个词汇。

尽管这个词出现至今已近17年, 但其含义, 也即其定义却也在不断的发展和变化。刚出现时, 它更多的是代表一种理念、一种愿望。但随着时间的流逝, 它本身在不断的发展变化中逐步趋于实际应用, 且其发展与化工密切相关。绿色化学倡导人, 原美国绿色化学研究所所长, 现耶鲁大学教授P. Anastas教授在1992年提出的“绿色化学”定义是: “The design of chemical products and processes that reduce or eliminate the use and generation of hazardous substances.”从这个定义上看, 绿色化学的基础应该是化学, 而其应用和实施则更像是化工。实际上, 绿色化学代表了化学和化工学科的共同发展趋势和目标之一, 即无论是化学还是化工, 不仅要面对社会发展对环境、健康和能源等方面日益严格的要求, 而且还要面临来自其他新兴学科前所未有的挑战。而绿色化学在连接化学与化工中所起的桥梁作用就体现得越来越明显。绿色化学含义的这种变化不仅得到各国政府的高度关注, 而且也使它所涉及的内容也越来越广, 越来越丰富。从它现在代表的意思来看, 还可用环境友好化学、可持续发展、清洁生产等词汇来描述。但是, 绿色化学与环境化学、可持续发展、清洁生产、循环经济等词汇有密切的联系, 但却不是等同的概念。

比如, 与其最接近的清洁生产的概念指的是: 清洁技术、废物最小化、源控制、污染预防等。联合国环境规划署和环境规划中心, (UNEP/IE / PAC)在1989年提出清洁生产这一术语时指出: “清洁生产是指将综合预防的环境保护策略持续应用于生产过程和产品中, 以期减少对人类与环境的风险”。而《中国21世纪议程》中对清洁生产定义是: “清洁生产是指既可满足人们的需要, 又可合理使用自然资源和能源, 并保护环境的生产和措施。其实质是一种物料和能源消费最小的人类活动的规划和管理, 将废物减量化、资源化和无害化, 或消灭于生产过程之中”。由此可见, 清洁生产的概念不仅含有技术上的可行性, 还包括经济上的可盈利性, 体现了经济效益、环境效益和社会效益的统一。值得注意的是, 清洁生产的概念还具有相对性, 是与现行的技术和产品相比较而言的。随着经济发展与技术更新, 清洁生产本身也在不断

完善。

而实际上,绿色化学是当今国际化学科学研究的前沿,它吸收了当代化学、化工、环境、物理、生物、材料和信息等学科的最新理论和技术,是具有明确的社会需求和科学目标的新兴交叉学科。它的内容涉及范围很广,下面仅扼要地提出其主要内涵。

从科学的观点看,绿色化学是化学和化工科学基础内容的更新,是基于环境友好约束下化学和化工的融合和拓展;从环境观点看,它是从源头上消除污染;从经济观点看,它要求合理地利用资源和能源、降低生产成本,符合经济可持续发展的要求。正因为如此,科学家们认为,“绿色化学”将是21世纪的基本和重要科学手段。

绿色化学以利用可持续发展的方法,把降低维持人类生活水平及科技进步所需的化学产品与过程所使用与产生的有害物质作为努力的目标,因而与此相关的化学化工活动均属于绿色化学的范畴。

受到来自社会、技术、经济、环境、政治等多方面的推动力,根据Crystal Faraday协会在2004年提出的路线图中给出的8个技术领域⁷,即绿色产品设计、原料、反应、催化、溶剂、工艺改进、分离技术和实现技术。在此基础上,作者提出了绿色化工产品设计、原料绿色化及新型原料平台、新型反应技术、催化剂制备的绿色化和新型催化技术、溶剂的绿色化及绿色溶剂、新型反应器及过程强化与耦合技术、新型分离技术、绿色化工过程系统集成、计算化学与绿色化学化工结合等9个方面绿色化学和化工的发展趋势。

1. 1 绿色化工产品设计

绿色化工产品设计要求对环境的影响最小化,这包括设计过程中的生命周期分析和循环回收、回用设计等。如果一个产品本身对环境有害,仅仅降低其成本和改进其生产工艺对环境的影响是不够的,化学工业需要思考更多的是产品全生命周期中的成本和收益,特别是要考虑社会和环境的成本。因此,国家在这方面的法律法规对于产品设计的绿色化具有很大的影响。其中发达国家对于化工产品“绿色化”的要求,以及发展中国家受到“绿色壁垒”的限制,使得化工产品设计的绿色化成为必然趋势。在绿色化工产品设计时,要遵循全生命周期设计、再循环和再使用设计、降低原料和能量消耗设计以及利用计算机技术进行绿色化工产品的设计等原则。

由于大多数人只考虑到他们直接控制的产品生命周期部分,造成化工产品全生命周期的想法尚不能深入化学工业界。另外,化工产品设计的绿色化并没有成为企业发展的机遇,而更多的是企业被大环境所逼而致的。因此,绿色化设计的积极性急需提升。绿色化设计的标准和方法尚未建立也是其发展的重要障碍。还有新材料,如纳米材料的安全性等方面的问题。

1. 2 原料的绿色化及新型原料平台

原料在化工产品的合成中极其重要,它影响了化工产品的制造、加工、生产和使用等过程。如果一个化学品的原料对环境有着不利的影响,由它所合成的化学品也有可能对环境不利。另外,为了满足可持续发展的要求,原料的可再生性也是很重要的指标。一种日益枯竭的原料不仅具有环境方面的问题,还有经济上的弊端,这是由于不可再生原料不可避免地引起制造费用和购买价格的升高。因此选择原料时,应尽量使用对人体和环境无害的材料,避免使用枯竭或稀有的材料,尽量采用可回收再生原材料,采用易于提取、可循环利用的原材料,使用环境可降解的原材料。基于以上原则,一些新型的原料平台,如以石油化工中的低碳烷烃作为原料平台、以甲醇和合成气作为原料平台、以废旧塑料为原料平台和以生物质作为原料平台等在化工生产中越来越受到瞩目。

另外,用于合成的传统原料的绿色化也得到广泛的研究。在传统化工生产中,经常要使用到有毒、有刺激并对生态不利的用于合成的原料,对于这些原料的绿色化是提升化工工艺和技术绿色程度的重要手段。例如碳酸二甲酯是近年来受到广泛关注的用途极广的基本有机合成原料,由于其分子中含有甲氧基、羰基和羧甲基,具有很好的反应活性,有望在许多重要化工产品的生产中替代光气、硫酸二甲酯、氯甲烷及氯甲酸甲酯等剧毒或致癌物。绿色氧化剂如氧气、双氧水因最终的氧化产物为水,已经在多类反应过程中替代传统的金属盐或金属氧化物氧化剂以及有机过氧化物,并且使反应条件更加温和,选择性更高。

1. 3 新型反应技术

迄今为止,化学家构筑了大量的化学反应,已有十几年没有新的人名反应出现,因此仅从化学反应本身开发新的反应已经难上加难。从绿色角度来看,由于很多传统有机合成反应用到有毒试剂和溶剂,这些有毒试剂和溶剂的绿色替代物的开发给这些传统反应的重新构筑提供了机遇。另外反应与生物技术、分离

技术、纳米技术等结合使得开发新型反应路径仍有空间。

1. 4 催化剂制备的绿色化和新型催化技术

由于催化剂不仅能改变热力学上可能进行的反应速率, 还能有选择地改变多种热力学上可能进行的反应中的某-St反应, 选择性地生成所需目标产物, 因此在实现化工工艺与技术的绿色化方面举足轻重。无论是改造催化剂, 还是使用绿色原料和绿色溶剂等, 均涉及到催化剂。高效无害催化剂的设计和使用成为绿色化学研究的重要内容, 选择性对于催化剂的评价和绿色程度的评价来说尤为重要, 选择性的提高可开辟化学新领域, 减少能量消耗和废物产生量。

目前有关绿色化学的研究中有相当的数量是应用新型催化剂对原有的化学反应过程进行绿色化改进, 如均相催化剂的高效性、固相催化剂的易回收和反复使用等。这类研究几乎无一例外地描述了对反应绿色化改进的程度, 或减少了试剂的使用, 或反应条件更加温和, 或反应更加高效和高选择性, 或催化剂多次重复使用和回收等。但仅有很少研究者考虑了催化剂制备时的绿色化问题, 如催化剂制备过程中废液的处理、催化剂焙烧过程中N的排放, 催化剂中活性成分的原子经济性、催化剂制备过程中的环境因子和环境熵等。

可以回收并反复使用的固体催化剂的使用是环境友好的催化技术, 但固体催化剂一直被普遍认为催化活性较均相催化剂低很多。通过在分子水平上构筑高活性、高选择性的固体催化剂, 不仅可解决催化剂的循环回收、反复使用等问题, 而且对资源的有效利用和环境的保护起着积极的作用。另外, 以手性金属配合物为催化剂的不对称催化反应一直是研究的核心, 这其中具有较大范围适用性的手性助剂的设计和开发、手性功能和催化功能一体化的手性催化剂的设计和开发是研究的核心。研究过程中要注意提高手性活性, 避免废弃物的生成, 以及降低分离成本。手性试剂和手性催化剂由于合成价格昂贵, 其循环回收反复使用性能也非常重要。酶催化剂与仿生催化剂由于在温和条件下的高效性和高度专一性往往是化学催化剂望尘莫及的, 已引起了广泛的重视。

1. 5 溶剂的绿色化及绿色溶剂

大量的与化学品制造相关的污染问题不仅来源于原料和产品, 而且源自在其制造过程中使用的物质。最常见的是在反应介质、分离和配方中所用的溶剂。目前广泛使用的溶剂是挥发性有机化合物(VOCs), 其在使用过程中有的会引起臭氧层的破坏, 有的会引起水源和空气污染, 因此需要限制这类溶剂的使用。采用无毒无害的溶剂, 代替挥发性有机化合物作溶剂已成为绿色化学的重要研究方向, 在新工艺过程需要限制这些溶剂的使用, 最好不用, 或用环境友好的代替物替代环境不友好的溶剂。

对溶剂实现闭环循环, 是解决溶剂对人类和环境影响的最终解决方法。另外超临界流体和离子液体与生物催化的结合、水作为溶剂和无溶剂系统均是目前研究者关注的焦点。

1. 6 新型反应器及过程强化与耦合技术

为了实现绿色化工技术, 许多工艺的改进, 如反应器的设计、单元过程的耦合强化, 成为这些技术得以实现的基础, 可极大地提高原子效率并降低能耗。

在常规的化学反应基础上, 采用新技术进行过程强化, 可使反应得以强化。微波应用于有机反应, 能大大加快化学反应的速度, 缩短反应时间, 具有产物易于分离、产率高等优点, 已广泛地应用于各类化学反应。由于超声波能加快反应速度、缩短反应时间、提高产率和反应选择性、具有温和的反应条件等多种有利因素, 近些年来更是作为一种绿色化学的有效手段广泛应用于有机合成中。作为光驱动的化学反应, 紫外光和可见光是研究得最多的光源, 紫外光和可见光由于其一定范围的波长, 对于某些材料, 如二氧化钛、半导体等, 具有激发这些材料介电子的某些能带的作用, 这些光源本身及受光源激发的材料具有良好的氧化性能, 已广泛用于氧化反应、污染物处理等, 具有极大的研究和开发价值。对一些条件非常苛刻的反应, 包括温室气体的化学转化、空气中有害气体的净化等, 等离子体技术的采用则非常容易解决这些问题。若等离子体与催化剂的协同作用, 则可以降低等离子体击穿电压和反应温度, 提高反应活性。

各种耦合技术对于化工技术开发的成功及工业化具有特别重要的作用。“二合一”或“多合一”可能是对反应与分离过程在容器的同一区域内完成的最简单描述。它是替代传统的反应与分离的有效方法。目前, 单元操作通常是在各自的装置上完成, 产物毫无疑问是化学反应的核心。由于产物中混有溶剂和催化剂, 在反应之后一系列的分离工序是必需的。反应与分离的耦合, 可克服上述诸多不足, 使得反应与分离在同一区域完成。另外, 从大多数反应分离实例来看, 反应与分离的集成可使得它们彼此性能更佳; 如反应物的不断动态移走, 可使得反应平衡发生移动, 而反应的顺利进行有利于分离效率的进一步提高。反应

与反应的耦合毫无疑问可以大大简化操作过程。具体表现在可缩短整个反应时间,减少中间产物与反应体系之间的分离和提纯,充分有效利用反应器,减少中间产物的损失。特别是对于不稳定的中间物种,通过原位生成中间物种立即用于下个反应中,可充分提高中间物种的利用效率,对于同时存在吸热和放热反应来说,放热反应的热量可以填补或部分填补吸热反应的需要。

1.7 新型分离技术

在美国各种分离过程耗费了工业所消耗能源总量的6%,它们占工厂花费的70%,因此研究新型分离技术对于国民经济来说非常重要。分离追求的目标是节省能源、减少废物、避免废物盐的产生、减少循环、避免或减少有机溶剂的使用等。目前超临界流体萃取、分子蒸馏以及膜的使用以及生物分子和大分子的分离是研究的焦点。

超临界流体萃取和分子蒸馏涉及到高压或高真空,设备一次性投资大,操作条件也较为苛刻,这是阻碍其大规模推广应用的主要因素。用于生物大分子的新型分离手段成本较高,需进一步开发新的技术,降低成本。

1.8 绿色化工过程系统集成

可持续发展给传统的过程系统工程提出了新的挑战,为此,必须研究绿色过程系统集成的理论及方法。作为过程工业中的重要组成——化学工业,绿色化工过程系统集成涉及的是一个“化学供应链”的问题,涵盖从分子->聚集体->颗粒->界面->单元->过程->工厂->工业园的全过程,主要研究与“化学供应链”相关的过程工程或产品工程的创造、模拟、优化、分析、合成/集成、设计和控制等问题,并将环境、健康和安全对过程或产品的影响作为约束条件或目标函数嵌入模型中,以多目标、多变量、非线性为重要特征,以全系统的经济、环境和资源的协调最优为最终目标。

1.9 计算化学与绿色化学化工结合

模拟化学的数值运算与计算机化学的逻辑运算结合起来进行“分子的理性设计”,将是21世纪化学的特色之一。完全顺应目前倍受化学界重视和倡导的绿色化学的思想,使化学成为与生态环境协调发展的、更高境界的化学。在进行绿色化工工艺和技术的过程中,借助于量子化学计算的结果,可以更为精确地选择底物分子、催化剂、溶剂以及反应途径,这样可使用尽可能少的实验达到预期目标,大大减少了实验次数,从而在研发阶段从根本上减少了原料的消耗,使得对环境污染的排放也相应减少,大大提高研究效率。

模拟是绿色化工技术开发的重要工具,它是在计算机上快速建立试验模型,具有比实验室和工厂成本低和快速的特点。随着计算机的不断进步及其应用越来越广泛,研究原料、反应器设计、过程开发、经济和商业模型模拟等复杂问题的解决将成为可能。以后对绿色化工技术的成功应用,将需要开发更多的对原料、生产过程和商业过程集成的计算方法。

2 绿色化学的组织机构、奖励设置、主要会议及出版物

随着环境友好化学的工艺和产品越来越受到重视,绿色化学的研究相关的活动也日益增多,呈现出组织化越来越强的特点,这包括各种组织、各类与绿色化学相关的奖励、会议和出版物等。下面针对一些连续性的活动进行扼要的阐述。

2.1 组织机构

美国于1997年成立了绿色化学协会(GCI),主要目的是促进美国国内及国际的政府和企业与大学和家实验室等学术、教育、研究机构的协作,是一个非盈利性、致力于环境友好化学合成和处理的化学、科研工作组织,其主要活动涉及与绿色化学相关的研究、教育、资源、会议、新闻、出版物、奖励、国际协作等诸多方面。

英国皇家化学协会(RSC)E、J办了绿色化学网络(GCN),其主要目的是在工业界、学术界和学校中促进和普及对绿色化学的了解、教育、训练与实践。

美国绿色化学学会在加拿大成立了分支机构,建立了加拿大绿色化学网络(CGCN)。这是一个致力于绿色化学研究和教育、保护环境和人类身心健康的非盈利性机构。

日本则于2000年成立了绿色与可持续化学网络(GSCN),主要的目的是促进环境友好、有利于人类健康和安全的绿色化学的研究与开发。其主要的活动涉及绿色与可持续发展化学的研究开发、教育、奖励、国际间的合作、信息交流等许多方面。

我国也于2006年7月12日正式成立了中国化学会绿色化学专业委员会。

2. 2 奖励设置

“总统绿色化学挑战奖”由美国前总统克林顿1995年发起,用来奖励在化学品的设计、制造和使用过程中体现绿色化学的基本原则、在源头上减少或消除化学污染物方面卓有成效的化学家或公司、企业。所设奖项包括更新合成路线奖、变更溶剂和反应条件奖、设计安全化学品奖、学术奖和小企业奖共5项。1996年进行了首次颁奖,以后每年一次。

在参照美国总统绿色化学挑战奖的成功经验,并响应经济合作与发展组织(OECD)工作组建议成员国设立绿色化学奖项提议的基础上,日本“绿色和可持续发展化学奖”由日本绿色和可持续发展化学网(GSCN)发起,每年评选一次,2002年首次颁奖。

英国目前关于绿色化学方面的奖项有绿色化工水晶奖、英国绿色化学奖、英国化学工程师学会(IChemE)环境奖等。“绿色化工水晶奖”由The CRYSTAL Green Chemical Technology Faraday Partnership设立,主要奖励在绿色化学化工方面作出杰出贡献的企业或组织。英国绿色化学奖由英国皇家化学会、Salter公司、Jerwood慈善基金会、工商部、环境部联合赞助,旨在鼓励更多的人投身于绿色化学研究工作,推广工业界最新发展成果。化学工程师学会(IChemE)环境奖主要用于奖励在环境与安全方面做出杰出贡献的单位。

澳大利亚皇家化学研究所RACI(The Royal Australian Chemical Institute)于1999年设立了“绿色化学挑战奖”。此奖项旨在推动绿色化学在澳洲的发展,奖励为防止环境污染而研制的各种易推广的化学革新及改进,表彰为绿色化学教育的推广做出重大贡献的单位和个人。

“加拿大绿色化学奖”由加拿大化学会组织,主要用于奖励每年在推进绿色化学发展方面作出杰出贡献的个人。

目前我国在绿色化学方面尚未设立相应的奖项。

2. 3 主要会议

有关绿色化学的连续性的国际会议越来越多,从综合性的绿色化学国际会议来看,2003年在日本举行了“第一届绿色和可持续发展化学国际会议”,发表了“GSC 东京宣言”。自从2005年第40届IUPAC Congress设立第一分会“环境化学与绿色化学”后,接着开始了具有连续性的IUPAC Conference on Green-Sustainable Chemistry的国际会议,标志着IUPAC组织对绿色化学的重视。在美国的ACS National Meeting会议中,绿色化学也一直是关注的主题之一。我国于1997年5月,在以张存浩、闵恩泽和朱清时三位院士为会议执行主席的香山科学会议第72次学术讨论会上,以“可持续发展问题对科学的挑战——绿色化学”为主题拉开了中国绿色化学研究的序幕。1998年召开了首届国际绿色化学研讨会,至今已进行了7届。2007年5月21~24日将在北京召开第8届绿色化学国际研讨会。目前,中国绿色化学国际研讨会已成为国际绿色化学顶级系列会议之一。近两届中国化学会学术年会和化工年会均已将绿色化学作为分会之一。除了这些综合性的会议之外,作为绿色化学研究内容一部分的各种国际国内学术会议也已经系列化,如各种超临界流体、离子液体、无溶剂合成、水、液液两相、微波、超声波、等离子体、绿色催化等。

2. 4 出版物

1998年,FT. Anastas和J. C. Warner出版了“Green Chemistry: Theory and Practice”专著,这是绿色化学发展史上的里程碑。接着由英国皇家化学会主办的国际性杂志“Green Chemistry”于1999年1月创刊,双月刊。该杂志2001年首次被SCI收录,其影响因子即达到了2.111,2005年高达到了3.255。直接相关的国际期刊还有“Journal of Cleaner Production”。另外,许多杂志陆续设立了绿色化学的栏目或出版了绿色化学专刊。有关绿色化学方面的书籍呈现出越来越多的势头。据作者检索,仅2005年国内外出版与绿色化学紧密相关的书籍约40本,并出现了绿色化学丛书类的著作,如由国家自然科学基金资助出版的“绿色化学化工丛书”,该丛书对绿色化学的十二个原则进行了详细的论述。

3 绿色化学化工的基本原则和产品及过程绿色度的定量评估

3. 1 绿色化学化工的基本原则

早在1998年,Anastas和Warner就出版了“Green Chemistry: Theory and Practice”专著并提出了十二条原则^[4]。从绿色化学这十二原则来看,化学过程从原料、工艺到成为产品的绿色化均已涉及,而且还涉及到成本、能耗和安全等方面的问题。因此,至今仍然是关注的热点。当然,随着对绿色化学研究的深入,社会发展又对化学化工提出了新要求,相应的原则也应作适当的调整。如Anastas等在时隔4年之

后, 又提出了新的十二条原则L5j:

- (1) 尽可能利用能量而避免使用物质实现转换;
- (2) 通过使用可见光有效地实现水的分解;
- (3) 采用的溶剂体系可有效地进行热量和质量传递的同时, 还可催化反应并有助于产物分离;
- (4) 开发具有原子经济性, 又对人类健康和环境友好的合成方法“工具箱”;
- (5) 不使用添加剂, 设计无毒无害、可降解的塑料与高分子产品;
- (6) 设计可回收并能反复使用的物质;
- (7) 开展“预防毒物学”研究, 使得有关对生物与环境方面的影响机理的认识可不断地结合到化学产品的设计中;
- (8) 设计不需要消耗大量能源的有效光电单元;
- (9) 开发非燃烧、非消耗大量物质的能源;
- (10) 开发大量二氧化碳和其他温室效应气体的使用或固定化增值过程;
- (11) 实现不使用保护基团的方法进行含有敏感基团的化学反应;
- (12) 开发可长久使用、无需涂布和清洁的表面和物质。

在这新的十二条中, 针对社会发展的需要, 提出了一些社会迫切需要解决的问题, 如能源、温室效应等。应该说绿色化学的十二条原则仍然是研究绿色化学的具体法则, 新提的十二条只是对原来某些原则的具体化和深化。

2003年5月, 65名科学家在美国佛罗里达召开的会议上确定了9条绿色工程规则, 将绿色的概念推进得更远, 提出了工程界要遵守“绿色工程”[16], 该工程师工作框架的“Sandestin”原则具体如下:

- (1) 整体考虑工艺过程和产品, 使用系统分析与集成的方法来评估对环境的影响;
- (2) 保障并改善自然生态系统, 同时也要保护人类健康和生活安宁;
- (3) 在工程活动中要考虑整个生态循环;
- (4) 尽可能保障所有的物质和能量安全并良性地输入和输出;
- (5) 尽可能减少对自然资源的消耗;
- (6) 努力减少废弃物的产生;
- (7) 在对当地地理和人文认知的基础上, 开发和实施工程解决方案;
- (8) 通过革新、创造和技术发明实现可持续发展, 在传统和主流工艺之上, 创造性地提出工程解决方案;
- (9) 让股东和社会共同积极地参与工程解决方案的开发。

上面绿色工程的原则, 已经不再局限在化学化工领域, 它已扩展到整个工程领域, 更重视人类社会和自然界的和谐、可持续及安全发展。

综上所述, 可以看出绿色化学所遵循的原则也在不断发展, “绿色”这一概念已进一步深入到工程领域。作者认为1998年提出的绿色化学十二原则仍然是进行绿色化学研究的具体指导原则, 并可增加两条:

- (1) 设计并制备可回收并反复使用的物质, 如催化剂、手性试剂等;
- (2) 使用过程强化及集成方法, 改进原有化工工艺, 以提高生产效率和减少能耗。

3. 2 绿色化学产品及过程绿色度的定量评估

要准确地描述绿色化学产品及过程, 就不可避免地要涉及到其定量的评估准则。那么绿色化学都有哪些评估准则?如何判断产品和过程是否绿色?以及绿色的程度有多大呢?

根据目前绿色化学的内涵, 欲判断一个化学过程或化学现象是否绿色, 要涉及到对经济发展、生态环境、社会影响等多方面的评价, 不仅要考虑是否产生污染、对人类健康有害, 而且还要考虑到原料资源是否得到有效利用、是否可以再生、是否能促进经济、社会的可持续发展等。这些问题是多学科交叉的边缘科学研究领域, 并且处于初期的发展之中, 回答它们将是一个复杂而庞大的系统工程。随着绿色化学研究的不断扩大与深入, 绿色化学评估的研究也有了长足的进步, 但对一个具体化学过程进行绿色化学系统的评估, 尚未能够达成一个统一的共识, 在此只是提出作者认为的一些重要的基本原则。

一个产品从原材料开采, 经原料提炼、加工、产品制造与包装、运输、销售、为消费者服务、回收或循环使用, 最终被废弃并处理, 整个过程称为产品的生命周期。资源的耗损和对环境的污染在每个阶段都有可能发生。那么污染的预防和资源的控制应体现产品生命周期的每一个阶段。

结合原来提出的指标, 作者认为以下5个指标可用来量化绿色化学中的“绿”。

(1) 原子经济性

该指标考虑了参加反应的原料利用率, 1991年由美国

Stanford大学Trost教授首次提出, 并因此获得1998年美国“总统绿色化学挑战奖”中的学术奖。

原子经济性可用原子利用率(Atom Utilization, 简称AU)来表示, 即为目的产物的摩尔质量与所有反应物摩尔质量之和的比值。从原子利用率的定义明显可以看出, 原子经济性考察的是原料分子中究竟有多少转化为产物, 其目标主要在于设计化学反应时, 应使原料分子中的原子最大限度或全部进入目的产物中。

原子经济性仅给出了原料中的原子转化为目的产物的情况, 但没有考察到合成过程中中间步骤所使用的各类试剂和助剂的情况。所以又有人提出了环境因子(E-因子)。

(2) 环境因子

该指标考察了化学品制备全过程对环境造成的影响, 由荷兰著名学者Sheldon于1992年提出。环境因子定义为全过程中所产生的废物质量与目标产物质量的比值。它不仅针对副产物, 还包括了在纯化过程中所产生的各类物质, 如中和反应时产生的无机盐和各类计量试剂等。往往步骤越多, 伴随生成物也越多。从石油化工到医药品, 产品越精细, 附加值越高, E值也越大。如石油化工产品一般为0.1, 而医药品等可高达100。

环境因子虽然考虑了全过程所产生的废弃物, 但这些废弃物排放到环境后, 不同类型的废弃物对环境的污染程度不同, 应该有不同的权重。判断其对环境的污染程度似应通过“环境熵(EQ)”这一概念。

(3) 环境熵

由于废弃物排放到环境中后对环境的影响和污染程度还与相应废弃物的性质以及废弃物在环境中的毒理行为有关, 该指标考虑了废弃物排放量和废弃物的环境行为本质的综合表现。环境熵定义为环境因子E与废弃物在环境中的行为给出的废弃物对环境的不友好程度Q的乘积。通过环境熵可以充分衡量环境友好生产过程的程度。

(4) 反应速率

由于绿色化学的目的是为了清洁生产, 比如原子经济性为100%的反应, 即使在整个生产过程中没有任何废弃物生成, 如果反应速率很慢, 也难得到工业应用。因此, 反应速率也是至关重要的因素。

反应速率广泛地应用于化学反应。作者认为对于绿色化学来说, 该指标更为重要。因为以清洁生产为目的的绿色化学必须考虑到经济可行性。较慢的反应速率意味着更多的生产成本。

考虑到原子经济性、环境因子、环境熵以及反应速率等因素, 化学产品可顺利地生产。但化学产品的形成涉及从分子设计、产品结构到工业化生产, 以及使用和废弃等多个不同阶段和多个层次, 因此需要从系统的角度来优化化学产品的全过程。

(5) 生命周期评价

该指标常用于针对产品及其生产过程的环境评价方法, 是在工业上实现产品和过程绿色化的系统方法, 目前已用于产品的评价和选择中。作者认为, 该参数是从系统角度量化绿色化学的一个重要指标。生命周期评价(Life Cycle Analysis)是运用系统的观点, 根据产品评价的目标(如技术、经济、环境性能等), 对产品生命周期的各个阶段进行跟踪和定量分析与定性评价, 从而获得产品相关信息的总体情况, 为产品性能的改进提供完整、准确的信息。生命周期评价的范围包括从最初的原材料采掘、生产到产品制造、使用, 以及产品废弃后的处理等全过程。

原子经济性和反应速率立足于化学反应本身, 环境因子给出了废弃物的量, 环境熵则衡量环境友好生产过程的程度, 生命周期评价从系统的角度给出了产品形成的全过程。应该说只有这些指标的相互补充, 才可能全面地描述绿色化学中的“绿”。

特别需要指出的是, 我国学者张锁江等⁷在尝试描述“绿色程度”时提出了绿色度理论及方法, 旨在为绿色过程合成和绿色设计提供新的理论基础。绿色度理论及方法综合考虑了绿色过程系统集成思想, 同时将绿色化学的原理和准则通过量化加以考虑。通过分析和量化计算体系的绿色度, 找出影响全系统环境友好性的瓶颈, 运用多学科的基本知识分析其产生的机理, 通过多目标优化方法实现环境、经济及社会效益的全局最优。由于绿色度所研究问题的深度和广度的增加, 需要采用多尺度建模思想和方法。这些因素使工业过程的绿色化设计成为一个非常复杂的大规模、多目标的高度非线性问题, 其求解有待更系统

的理论和方法。

4 绿色化学化工应该称为一门独立的学科

绿色化学是否应该作为一门学科, 目前还没有一致的认识。但在美国、日本以及中国的部分高校中已设有相应的本科专业或博士授权点则是客观事实。作者认为绿色化学是一门新型的交叉学科。作为一门学科, 它的产生和发展有很强烈的自然环境、社会环境的要求和政府背景。首先, 它的产生缘于化学与化工的发展带来的巨大的环境问题和社会问题, 是在政府提出“预防污染”的情况下产生的。它的发展得到社会和政府的高度关注, 并经常作为政策体现在各国的科技发展战略上, 且作为一门新兴学科已得到快速发展。

绿色化学的学科基础首先是化学, 它是以物质的转化为核心; 接着是绿色, 它是以环境友好作为前提; 最后是化工技术, 它以实施作为最终目的。

绿色化学的研究目标是从源头减少污染, 逐渐趋于100%原子经济性以及零排放的发展过程, 即从源头消除污染。它的研究对象涉及面非常广泛。绿色化学化工基本问题的发展与研究·613·由于绿色化学是化学和化工发展趋势的融合, 因此, 它的研究对象涉及到整个化学供应链, 研究尺度从分子、分子簇、颗粒、界面、多相系统、单元、过程到系统, 跨越了整个微观、介观和宏观, 将分子水平或微观层次上的基础科学发现与工业需要或工程研究开发直接联系起来。

绿色化学的研究内容随着其本身的发展, 也不断地有新的拓展。从目前来看, 其研究内容主要包括原子经济性反应和零排放、原料的绿色化、绿色溶剂、绿色催化、助剂的绿色化、新的合成路线的选择、绿色化学工艺、绿色过程系统集成等, 其主要特征包括以下几个方面:

- (1) 体现人和自然的和谐, 是自然科学与社会科学发展的统一;
- (2) 强调原子经济性反应, 实现废物的零排放;
- (3) 体现化学和化工的发展与融合, 目的是实现清洁生产;
- (4) 尽可能优先地使用催化技术;
- (5) 工艺条件尽可能温和, 以减少能耗和提高安全性。

此外, 绿色化学还有着其明确的研究任务。主要包括: ①设计安全有效的目标分子; ②寻找安全有效的反应原料; ③寻找安全有效的合成路线; ④寻找新的转化方法; ⑤寻找安全有效的反应条件等。

因此, 无论是从一个学科所具备的要素, 还是从研究内容、任务以及目标来说, 绿色化学化工实际上非常需要并且已经成为一门独立的学科。

5 重视和解决绿色化学化工研究中存在的“绿色非绿”的问题

任何新生生的领域或学科都不可避免地存在这样或那样的问题, 绿色化学化工也不例外。随着整个社会对环境友好、可持续发展的日益关注, 越来越多的科研工作者投身于与绿色化学相关的研究中, 也产生了巨大的经济效益和社会效益。但在绿色化学研究中存在一个非常突出的问题就是“绿色非绿”的问题, 或者说非绿色化因素问题, 很值得人们关注和重视。所谓“绿色非绿”的问题, 主要是指在研究和使用时一种绿色化学产品和过程时, 虽然是绿色的, 但在其前期生产和/或后期处理中存在环境污染和资源消耗过大的非绿色问题。其中最突出的就是催化剂和离子液体的使用。常常存在“绿色非绿”的问题。

以汽车尾气催化剂为例, 在使用这种三元催化剂消除汽车尾气的过程时绿色的。但在生产和废弃这些催化剂时却存在污染过大和资源消耗严重的问题。另外, 有关纳米催化剂在生物的相容性方面也未引起重视。

另一例子是离子液体。尽管离子液体作为绿色溶剂已获得广泛的研究, 但这些离子液体的制备过程中需要消耗大量的溶剂和纯化试剂, 其制备过程的绿色化受到质疑。此外, 离子液体的使用可能会带来的问题目前已引起广泛关注, 这包括离子液体稳定性问题、生物降解问题、毒性和腐蚀性等。

如何解决现行用于绿色化的工艺、技术及产品中存在的不绿或绿色程度不够等因素将是今后一个重要的研究领域和方向。

6 结语

本文在综述国内外绿色化学化工研究进展的基础上, 分别从其定义、原理、评估标准, 研究对象和内容, 研究任务和目标等方面, 尝试将绿色化学作为一门学科来进行全面的阐述, 期望能够给大家展示一个不断发展的完整的绿色化学化工体系, 引起学者和政府官员, 以及大众对绿色化学化工有一个相对清晰的认识, 并在讨论和争论得基础上促进绿色化学化工的健康发展。

但由于绿色化学发展的历史还很短, 涉及的面很宽, 发展的速度很快, 本文尚有很多有关绿色化学方面的论述并不全面, 有些观点有待质疑。因此, 本文抛砖引玉, 期待更多的绿色化学工作者推进绿色化学这门学科进一步发展。

致谢本文部分的观点、全文的组织和写作受益于中国石油化工集团公司石油化工科学研究院何鸣元先生的指导, 作者在此表示衷心的感谢。

参考文献

- [1] Crystal Faraday Partnership. Green Chemical Technology roadmaphttp[R]. U. K 2004 / / [www. crystal faraday. org / index. asp](http://www.crystalfaraday.org/index.asp).
- [2] 纪红兵, 余远斌绿色化学与还原[M] 北京: 中国石化出版社, 2005.
- [3] 张锁江, 张香平. 绿色过程系统集成[M]. 北京: 中国石化出版社, 2006.
- [4] Anastas P T, Warner J C. Green Chemistry. . Theory and Practice[M]. New York: Oxford University Press, Inc. , 1998.
- [5] Anastas P T, Kirchhof M M. Ongms, current status, and futurechallenges ofgreen chemistry[J]. Acc. Chem. Res. , 2002, 35: 686–694.
- [6] Ritter S K. A green agenda for engineering[J]. C&EN, 2003, 81: 30–32.