
聲明

本檔案之內容僅供下載人自學或推廣化學教育之非營利目的使用。並請於使用時註明出處。
[如本頁取材自○○○教授演講內容]。

2011 綠色/永續合成工作坊

永續性合成原則與指標 綠色化學十二準則與環境保護實例

甘魯生 博士

中央研究院化學所兼任研究員

國科會化學中心永續/綠色化學通訊 前編輯

大同大學生物工程學系綠能及綠色化學月刊 前顧問

綠色/永續合成化學工作坊 講員

中華民國一百年十二月二日

What is green chemistry? 什麼是綠色化學?

- Green chemistry is the design of chemical products and processes that reduce or eliminate the use and generation of hazardous substances.

- 發明、設計化學產品及其製造過程不涉及或不產生有害物質的化學都可統稱為綠色化學。由於無害可以永續經營，亦稱之為永續化學。

- Discovery and application of new chemistry/technology leading to prevention/reduction of environmental, health and safety impacts at source

- 探索並應用致使能防止/減少對環境、健康及安全衝擊之源頭的新化學及技術。

P. Tundo, P. Anastas, D. Black, J. Breen, T. Collins, S. Memoli, J. Miyamoto, M. Polyakoff, and W. Tumas, Synthetic pathways and processes in green chemistry. Introductory overview, *Pure and Applied Chemistry*, 2000, 72, 1207-1208

“Going forward, the chemical industry is faced with a major conundrum—the need to be sustainable (balanced economically, environmentally, and socially in order to not undermine the natural systems on which it depends).”

*Committee on Grand Challenges for Sustainability in the Chemical Industry
The National Academy of Sciences
December 2005
<http://www.nap.edu/openbook.php?isbn=0309095719>*

綠色化學12項原則:

1. 避免廢料
2. 設計較安全的化學劑和生成物
3. 設計危害性低的化學合成
4. 使用可再生的原料
5. 使用觸媒而非化學當量的藥劑
6. 避免化學衍生物
7. 發揮最大的原子經濟
8. 使用較安全的溶劑和反應條件
9. 增加能源效率
10. 設計使用後能分解的化學藥劑和產物
11. 瞬時分析以防污染
12. 使發生意外的可能降到最低

Anastas, P. T.; Warner, J. C. Green Chemistry: Theory and Practice, Oxford University Press: New York, 1998, p.30. By permission of Oxford University Press.
youtube: <http://www.youtube.com/watch?v=q5LpATrTV-4&feature=related>

綠色化學十二項原則

1. Prevent waste: Design chemical syntheses to prevent waste, leaving no waste to treat or clean up.

避免廢料：設計化學合成使之避免廢料，不產生需處理或清理的廢料。

廢棄物的代價

原料成本高

廢棄物處理帶來額外的開支

難以處理的公共關係

不利永續經營

健康的危害

環境的破壞

要點：不生產比事後處理強。

Direct purchases of U.S. chemicals and chemical products in 16 U.S. industry sectors (2002).

Industry sector	U.S. billions
Health care	106.1
Consumer products	43.1
Rubber and plastic products	35.6
Furnishings, textiles, and apparel	16.4
Services and other	14.6
Agriculture	14.1
Paper and printing	10.0
Construction	10.4
Electrical and electronic equipment	5.4
Motor vehicles	4.6
Nonmetallic mineral products	3.4
Primary metals	3.3
Petroleum refining	3.0
Mining	2.3
Instruments	1.7
All other manufacturing	13.8
Total	288.0

化學工業之 E-因子值 (E-Factors across the chemical industry)

$E = \text{sum of raw materials, reagents, solvents, etc.} / \text{sum of products}$

	年產量(噸)	E-因子值	廢棄物(噸)
煉油	10^6-10^8	約 0.1	10^5-10^7
大綜化學產品	10^4-10^6	<1-5	$10^4-5 \times 10^6$
精細化學產品	10^2-10^4	5-50	$5 \times 10^2-10^5$
藥物	$10-10^3$	25-100	$2.5 \times 10^2-10^5$

E⁺-Factor (Environmental factor) =
(sum of waste)(severity factor)/(Wt. of product)

Hazardous Waste to Land Disposal/Containment	10
Hazardous Waste to Incineration	4
Non-Hazardous Waste to Landfill	2
Waste Water (to Treatment Plant)	0.5

E: 0 (ideal), 0.4 (low), 6 (moderate), 50 (large), >200 (maximum)

綠色化學十二項原則

2. Design safer chemicals and products: Design chemical products to be fully effective, yet have little or no toxicity.

設計較安全的化學劑和生成物: 設計完全有效而毒性很低或不具毒性的化學產物。



Natular™是Clarke公司研發出殺蚊蟲幼蟲之長期釋發劑。不溶於水的硫酸鈣和溶於水的PEG (polyethylene glycol) 和spinosad 混合而成。由於作用緩慢，一顆藥丸可支持180天。由於有藥丸的保護，未釋放的藥不易被分解，所以劑量可為一般用藥之一半甚至降低到十分之一，毒性則為一般有機磷殺蟲劑之十五分之一，對野生動植物無害。Natular™ 通過了美國農業部國家有機物的標準以及害蟲管理局最嚴格的檢驗，這些特點表現了此產品在綠色化學方面的革新，因而得到2010 總統綠色化學挑戰獎:更永續之化合物獎。

Clarke公司網站: <http://www.clarke.com/>

綠能及綠色化學第二期. (<http://www.bioeng.ttu.edu.tw/issues/issuesindex.html>)

Presidential Green Chemistry Challenge Award: <http://www.epa.gov/gcc/pubs/pgcc/presgcc.htm>

綠色化學十二項原則

3. Design less hazardous chemical syntheses: Design syntheses to use and generate substances with little or no toxicity to humans and the environment.

設計危害性低的化學合成：設計的合成是用對人類和環境的毒性都很低或不具毒性的反應物也產生同樣毒性很低或不具毒性的生成物。

油質的醇酸樹脂(alkyd)油漆含高量之揮發性有機化合物(VOCs).當油漆乾燥後成了空氣污染源.丙烯酸(acrylics)油漆含VOC少,但其性能卻遠不及醇酸樹脂油漆.Sherwin-Williams公司利用飲料塑膠瓶(PET),丙烯酸及黃豆油製成了水質的丙烯酸油漆.這種油漆具有醇酸樹脂油漆的性能及低VOC.在去(2010)年Sherwin-Williams所生產的新漆避免了800,000磅VOC的生成.



**2011年美國綠色化學總統獎之
設計更綠色的化合物獎**
得獎者: The Sherwin Williams Co.



綠色化學十二項原則

4. Use renewable feedstocks: Use raw materials and feedstocks that are renewable rather than depleting. Renewable feedstocks are often made from agricultural products or are the wastes of other processes; depleting feedstocks are made from fossil fuels (petroleum, natural gas, or coal) or are mined.

使用可再生的原料：使用可以再生，而非消耗性，的原始物料和材質。再生性原料通常來自農作物或其它製作過程的廢料。而消耗性原料則來自石化燃料(石油、天然氣或煤)或是由採礦而得。

1,4丁二醇(1,4-Butanediol (BDO))是用於製造許多常見的聚物(如pandex,一種具彈性的人造纖維)且用量很大的一種基礎材料.全世界每年需生產30億磅.

Acetylene (nature gas) + formaldehyde \rightarrow 1,4-butynediol \rightarrow 1,4-butanediol
(Repe reaction)

Genomatica公司使用繁複的基因工程發展出E. coli.

E. coli to metabolize sugar, biomass, syngas into 1,4-butanediol.

優點: 1.生物生產BDO是比以天然氣生產BDO可減少60%的能用量, 減少70%二氧化碳的釋放量.

2.所生產之BDO和石化原料產生者性質相同.

3.Production expenses should be 15–30 %



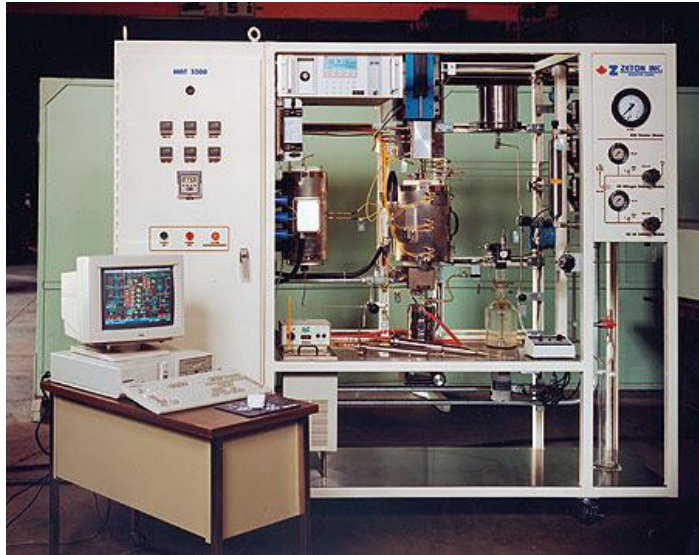
Tate and Lyle facility in Decatur, Illinois. A 3,000 liter fermentation pilot plant. Commercial production of Bio-BDO in 2012.

2011年美國綠色化學總統獎之
更綠色合成途徑獎

得獎者: Genomatica公司



Fluid Catalytic Cracking (FCC) technology — a major conversion process he pioneered to transform Canadian feedstocks into transportation fuels by Dr. Siau Ng (伍紹海) at the National Centre for Upgrading Technology (NCUT).



Zeton Inc.
740 Oval Court
Burlington, ON L7L6A9
Phone: 905-632-3123
Fax: 905-632-6128
<http://www.zeton.com/>



綠色化學十二項原則

5. Use catalysts, not stoichiometric reagents: Minimize waste by using catalytic reactions. Catalysts are used in small amounts and can carry out a single reaction many times. They are preferable to stoichiometric reagents, which are used in excess and work only once.

使用觸媒而非化學當量的藥劑：利用觸媒反應將廢料減至最低量。觸媒僅需少量且可重複促成某一反應。觸媒比化學當量藥劑更為優先使用。因為後者常需用過量。且僅能使用一次。

要點：觸媒不但使用量少，而且可降低激發能，節省能量。產品專一，可減少廢物。

Catalyst Mole % = 100 * (moles of catalyst)/(moles of limiting reagent upon which it acts)

C. M.: >0 (minimum), 1 (low), 10 (moderate), 50 (large), 100 (maximum)

綠色化學十二項原則

6. Avoid chemical derivatives: Avoid using blocking or protecting groups or any temporary modifications if possible. Derivatives use additional reagents and generate waste.

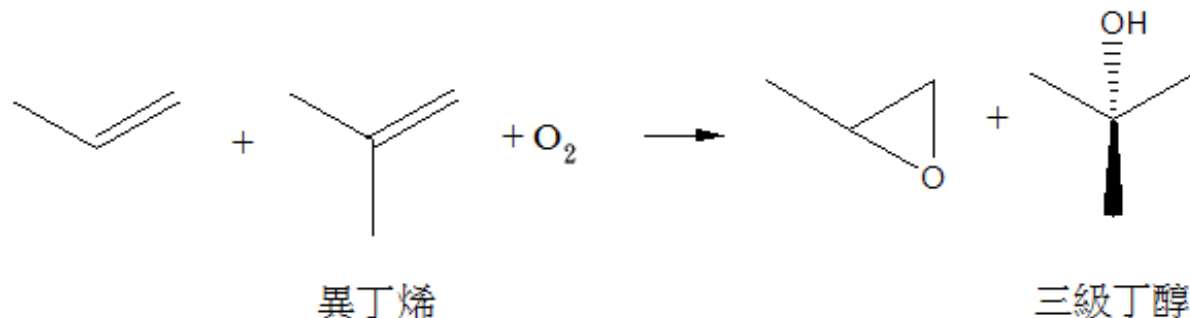
避免化學衍生物：盡可能避免使用阻擋或保護群組或任何暫時的修飾。衍生物須用更多的藥劑而且產生廢料。

7. Maximize atom economy: Design syntheses so that the final product contains the maximum proportion of the starting materials. There should be few, if any, wasted atoms.

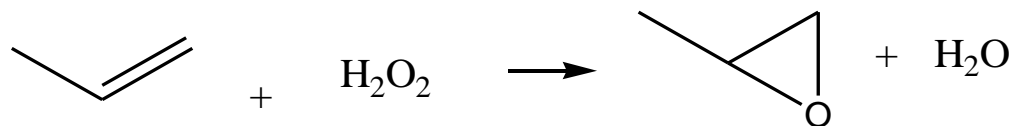
發揮最大的原子經濟：設計合成使得終極產物含有最大部分的原始反應料。而沒有甚麼浪費的原子。即便有也是很少。

Atom Economy (原子經濟指標) =
(m.w. of product x 100%) / Σ (m.w. of reagent)

1,2環氧丙烷 (propylene oxide)



$$\text{A.E.} = 58 \times 100\% / (42 + 56 + 32) = 45\%$$



$$\text{A.E.} = 58 \times 100\% / (42 + 34) = 76\%$$

因而得到2010 總統綠色化學挑戰獎:更永續合成途徑獎。

綠能及綠色化學第四期. (<http://www.bioeng.ttu.edu.tw/issues/issuesindex.html>)

Presidential Green Chemistry Challenge Award: <http://www.epa.gov/gcc/pubs/pgcc/presgcc.html>

綠色化學十二項原則

8. Use safer solvents and reaction conditions: Avoid using solvents, separation agents, or other auxiliary chemicals. If these chemicals are necessary, use innocuous chemicals.

使用較安全的溶劑和反應條件：避免使用溶劑、分離劑或其它輔助劑。如果是必須時則使用無害的化學藥品。

Conceptual basis for preferable solvent selection

(選擇溶劑之考量)

化學反應之需求：溶解度的大小、反應之快慢、產量之多少。

抽取產物之考量：揮發之難易。

是否對環境及人體健康衝擊：有無毒性？對環境產生長時間影響。

Green Chemistry Metrics, p.22 (Blackwell, 2009).



2011年美國綠色化學總統獎之 學術獎

得獎者: Professor Bruce H. Lipshutz,
University of California at Santa Barbara

Lipshutz教授設計了一安全之表面活性劑(surfactant),它能在水中形成小滴.有機化合物於是溶在這些小滴中有效地進行反應.因此使水可取代有機溶劑.

創新與優點: 大多數的化學工業製造過程需仰賴有機溶劑.但有機溶劑多具有易揮發、具毒性及易燃性質.化學工業每年消耗以十億磅計的有機溶劑,而這些溶劑最終多成廢料.由於許多化合物不溶於水,所以水不能替代有機溶劑成為化學反應的介質.

<http://www.chem.ucsb.edu/~lipshutzgroup/bio/>

Pfizer公司在藥物化學溶劑應用的規範

優先考慮

water
acetone
ethanol
2-propanol
1-propanol
ethyl acetate
isopropyl acetate
methanol
methyl ethyl ketone
1-butanol
t-butanol

可用

cyclohexane
heptane
toluene
methylcyclohexane
methyl *t*-butyl ether
iso-octane
2-methyltetrahydrofuran
tetrahydrofuran
xylenes
dimethyl sulfoxide
acetic acid
ethylene glycol

不理想的

pentane
hexane
di-isopropyl ether
diethyl ether
dichloromethane
dichloroethane
chloroform
dimethyl formamide
N-methylpyrrolidinone
pyridine
dimethylacetamide
dioxane
dimethoxyethane
benzene
carbontetrachloride

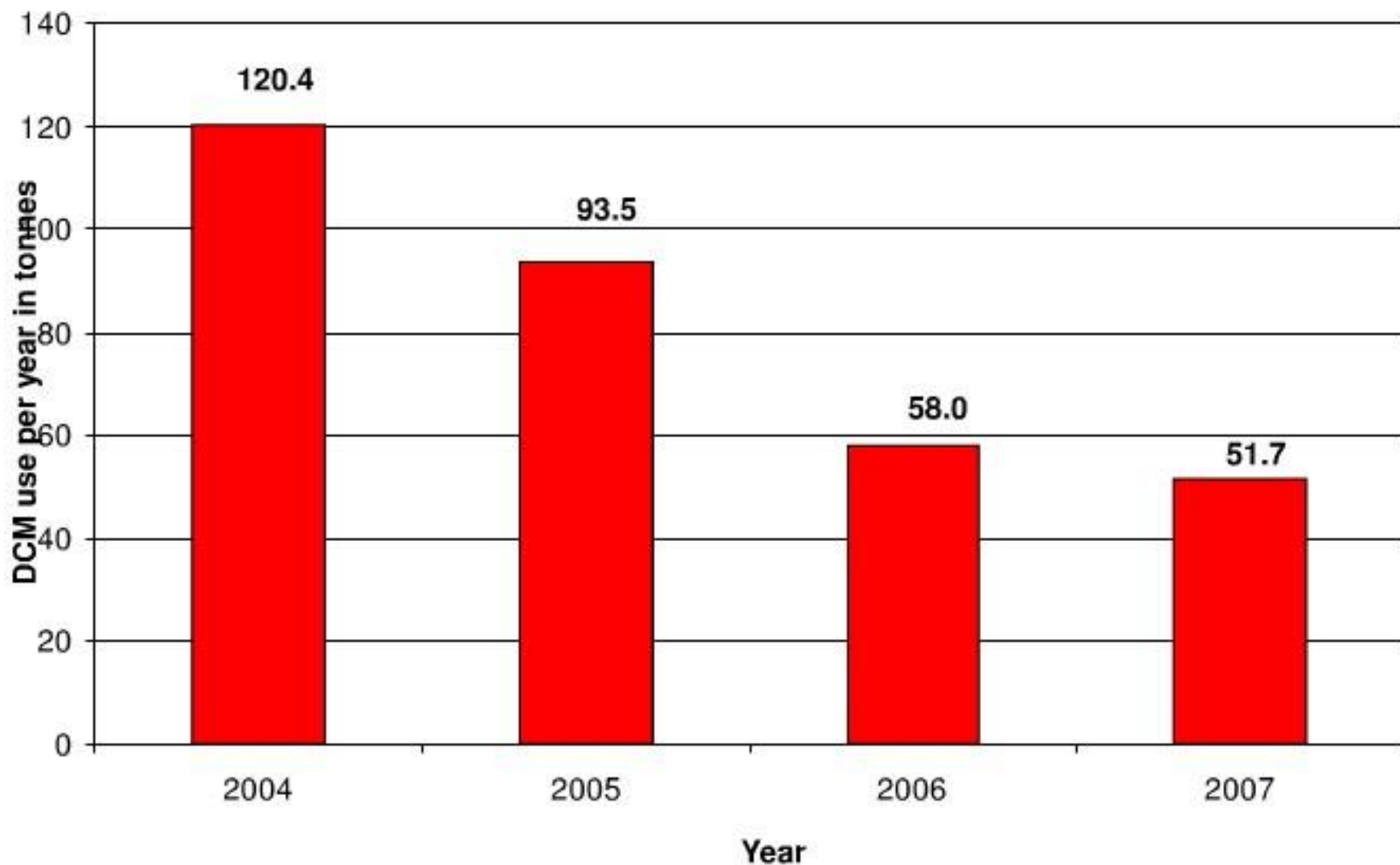
Table 2 Solvent replacement table

Undesirable solvents	Alternative
Pentane	Heptane
Hexane(s)	Heptane
Di-isopropyl ether or diethyl ether	2-MeTHF or <i>tert</i> -butyl methyl ether
Dioxane or dimethoxyethane	2-MeTHF or <i>tert</i> -butyl methyl ether
Chloroform, dichloroethane or carbon tetrachloride	Dichloromethane
Dimethyl formamide, dimethyl acetamide or <i>N</i> -methylpyrrolidinone	Acetonitrile
Pyridine	Et ₃ N (if pyridine used as base)
Dichloromethane (extractions)	EtOAc, MTBE, toluene, 2-MeTHF
Dichloromethane (chromatography)	EtOAc/heptane
Benzene	Toluene



Pfizer Green Chemistry Results – Some Examples

Pfizer Research Division Dichloromethane usage 2004 - 2007



綠色化學十二項原則

9. Increase energy efficiency: Run chemical reactions at ambient temperature and pressure whenever possible.

增加能源效率：盡可能在常溫常壓下進行化學反應。

要點：用能要考慮對環境及經濟的衝擊。所以能在常溫及常壓下反應最佳。

Temperature Ranges (°C)	Temperature Factor (f_T)
< -20	5
-20 to 0 (technical cooling)	3
0 to 10 (ice cooling)	2
10 to 20 (water cooling)	1
20 to 30 (room temperature)	0
30 to 90 (hot water heating)	1
90 to 160 (steam heating)	2
160 to 280 (hot oil or electrical heating)	3
> 280	5

$$\text{Step EE (Energy Efficiency)} = \frac{(f_T + |1 - \text{Pressure (atm)}|) * \text{time (hrs)} * \text{Weight} * \text{Heat Capacity (J/gm} \cdot \text{°K)}}{\text{Wt Desired Product}}$$

綠色化學十二項原則

10. Design chemicals and products to degrade after use: Design chemical products to break down to innocuous substances after use so that they do not accumulate in the environment.

設計使用後能分解的化學藥劑和產物：設計使用後能分解為無害物的化學產物。以使它們不會在自然環境裡累積。

Biodegradation Half-Life	Ultimate Biodeg.
Hours	5.0
Hours – Days (% biodegradation > 50% in 28 days)	4.5
Days	4.0
Days - Weeks	3.5
Weeks (% biodegradation ~ 20-30% in 28 days)	3.0
Weeks - Months	2.5
Months (slow to very slow biodegradation)	2.0
Longer (biodegradation issue – toxic, persistent)	1.0

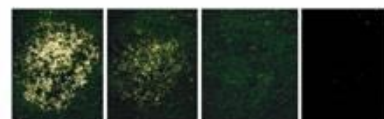
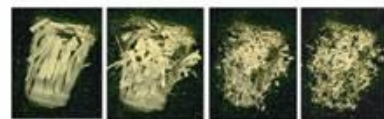
Expected range: 1 (Minimum), 2 (Low), 3.5 (Moderate), 5 (Large & Maximum)

U.S. EPA BIOWIN program Expert Survey Biodegradation model

大同大學生物工程學系陳志成教授實驗室及宏力生化科技股份有限公司研發100%可分解塑膠，製成育苗杯，用來種盆栽，移栽時不必另外取出，就可直接埋進土壤，而且育苗杯會完全分解、沒有毒性，甚至變成養分。這項產學合作技術，獲歐盟、美國、日本以及國內環保標章認證（含生物可分解／可堆肥塑膠認證），不僅100%分解於土壤、不含殘留物、不含毒性，甚至成為植物的養分、提高發芽率，讓植物長得更好。

可分解環保塑膠以玉米澱粉為主要原料，添加「生分解高分子」製成，皆為環保材質。製成的塑膠成品，可透過環境中微生物，分解成二氧化碳及水，再回歸大自然，不需回收處理。

他說，可分解環保塑膠在空氣中分解速度較慢，埋入土壤則可縮短分解所需的時間，大約4至6個月即可完全分解。



綠色化學十二項原則

11. Analyze in real time to prevent pollution: Include in-process real-time monitoring and control during syntheses to minimize or eliminate the formation of byproducts.

瞬時分析以防污染：在合成過程中加入瞬時監管和控制，使副產物降至最低或不產生。

要點：要發展分析方法可監控在毒害物質發生之前

Questions

1. Does the potential exist in this process for the formation of hazardous side-products? (0 to 30 pts)
2. Are adequate monitoring and control apparatus in place to quickly detect excursions in reactors and storage vessels? (0 to 50 pts)
3. Is the process common practice and/or in the scale-up or commercialization stages of production? (0 to 20 pts)

綠色化學十二項原則

12. Minimize the potential for accidents: Design chemicals and their forms (solid, liquid, or gas) to minimize the potential for chemical accidents including explosions, fires, and releases to the environment.

使發生意外的可能降到最低：設計化合物及它們的狀態(固態、液態，或氣態)以使發生化學意外的可能降到最低，包括爆炸、起火及波及周遭環境。

什麼是風險評估? 找出危害 評估甚麼人和如何會受到危害 作紀錄 向有關單位匯報
(防災止難, 人人有責)

重大的危害

火 (不適當化合混合、意外點火、危險動作如燒焊、抽菸、外來的因素如撞擊、閃電、其他地方燒過來) 爆炸 (火、撞擊、高壓氣體、不能控制放熱反應)

釋出有毒物質 釋出腐蝕物質

(作最壞的打算)

化學作業處理之管理作業指南及安全操作規範

改變及修飾規範

作業人員訓練

日常檢查及審核

緊急應變措施

工作環境之維護

(大都由人的疏忽而造成, 一定要照規章進行)

Designing and operating safe chemical reaction processes



五股區新興堂香鋪爆炸 聯合報

Conclusion

“It’s more effective, it’s more efficient, it’s more elegant, it’s simply better chemistry,” says Anastas.

Redesigning chemical processes from the ground up to make industrial chemistry safer, cleaner and more energy efficient throughout the product’s life cycle, from synthesis to clean-up to disposal.

Using renewable feedstocks wherever possible,

Carrying out reactions at ambient temperature and pressure,

Minimizing or eliminating toxic waste from the outset, instead of constantly paying to clean up messes after the fact.

綠色工程12項原則:

- 1.儘量使用無害之物質及能量需求及釋放.
- 2.廢物產生預防在先遠勝於事後清除.
- 3.用最低之能量分離或純化產品.
- 4.極大化效率.
- 5.釋能反應勝於吸能反應.
- 6.化繁為簡.
- 7.產品耐用但不要不朽.
- 8.避免過量.
- 9.極小化物品多樣性.
- 10.合併物品及能之流動方向.
- 11.設計物品的再生用途.
- 12.能再生而非耗盡.

學習綠色/永續化學五大理由

- ✓瞭解合成化學和環境保護的關係。
- ✓瞭解化學與永續發展的關聯。
- ✓新世紀的人類不想落伍必須認識綠色/永續化學。
- ✓研發綠色/永續製程，減廢降成本以增商機，已成潮流。
- ✓具有綠色/永續化學背景的人士在就業上有優勢。

行政院國家科學委員會化學推動中心綠色/永續化學資源共享網

<http://gc.chem.sinica.edu.tw/>

綠色/永續合成化學工作坊

<http://gc.chem.sinica.edu.tw/workshop/notes.php>

Choosing the Greenest Synthesis!

Green Solvents

Dr. Philip Jessop, Queen's University, Canada

<http://www.linkedin.com/pub/philip-jessop/15/8A1/903>

<http://www.queensu.ca/news/articles/profs-chemistry-discovery-may-revolutionize-cooking-oil-production>

如果我們不能創造發明有利的方法和環境，
至少可以減少

Waste (廢料)

Materials (用料)

Hazard (危害)

Risk (風險)

Energy (用能)

Environmental Impact (環境衝擊)

Cost (成本)

儉樸的生活 養成習慣 謝謝大家