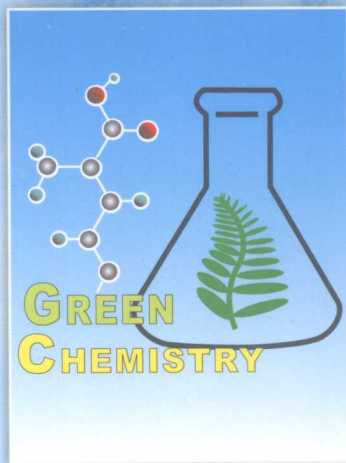




全国普通高等院校工科化学规划精品教材



绿色化学 实验

✠ 李再峰 主编

LÜSE HUAXUE
SHIYAN



华中科技大学出版社

<http://www.hustp.com>

绿色化学实验

主 编	李再峰				
副主编	姜 恒	张 龙	陈春华		
编 委	王忠卫	杨建新	代 斌	李 祝	
	徐 军	李新超	贡长生		

华中科技大学出版社
中国·武汉

图书在版编目(CIP)数据

绿色化学实验/李再峰 主编. —武汉:华中科技大学出版社,2008年9月
ISBN 978-7-5609-4636-8

I. 绿… II. 李… III. 化学实验-无污染技术-高等学校-教材 IV. O6-3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 086535 号

绿色化学实验

李再峰 主编

策划编辑:王新华
责任编辑:朱建丽
责任校对:张琳

封面设计:秦茹
责任监印:周治超

出版发行:华中科技大学出版社(中国·武汉)

武昌喻家山 邮编:430074 电话:(027)87557437

录 排:武汉正风图文照排中心
印 刷:湖北恒泰印务有限公司

开本:710mm×1000mm 1/16

印张:8.75

字数:158 000

版次:2008年9月第1版

印次:2008年9月第1次印刷

定价:16.00元

ISBN 978-7-5609-4636-8/O·450

(本书若有印装质量问题,请向出版社发行部调换)

全国普通高等院校工科化学规划精品教材

编 委 会

主 任

- 吴元欣 武汉工程大学校长, 化学工程与工艺专业教学指导分委员会委员
孙兆林 辽宁石油化工大学校长, 化学类专业教学指导分委员会委员
郑旭煦 重庆工商大学副校长, 制药工程专业教学指导分委员会委员

副主任

- 程功臻 武汉大学教授, 化学类专业教学指导分委员会委员
代 斌 石河子大学教授, 化学类专业教学指导分委员会委员
刁国旺 扬州大学教授, 化学基础课程教学指导分委员会委员
樊 君 西北大学教授, 制药工程专业教学指导分委员会委员
马万勇 山东轻工业学院教授, 化学基础课程教学指导分委员会委员
杨亚江 华中科技大学教授, 化学工程与工艺专业教学指导分委员会委员
张 珩 武汉工程大学教授, 制药工程专业教学指导分委员会委员

编 委 (按姓氏拼音排序)

- | | | | |
|-----|---------|-----|----------|
| 蔡定建 | 江西理工大学 | 聂长明 | 南华大学 |
| 车振明 | 西华大学 | 庞素娟 | 海南大学 |
| 池永庆 | 太原科技大学 | 邱凤仙 | 江苏大学 |
| 丁一刚 | 武汉工程大学 | 宋欣荣 | 湖南工程学院 |
| 傅 敏 | 重庆工商大学 | 王金华 | 湖北工业大学 |
| 贡长生 | 武汉工程大学 | 许培援 | 郑州轻工业学院 |
| 郭书好 | 暨南大学 | 姚国胜 | 常州工学院 |
| 胡立新 | 湖北工业大学 | 易 兵 | 湖南工程学院 |
| 李炳奇 | 石河子大学 | 尹建军 | 兰州理工大学 |
| 李东风 | 长春工业大学 | 张光华 | 陕西科技大学 |
| 李 华 | 郑州大学 | 张金生 | 辽宁石油化工大学 |
| 李宪臻 | 大连轻工业学院 | 张 龙 | 长春工业大学 |
| 李再峰 | 青岛科技大学 | 郑燕升 | 广西工学院 |
| 李忠铭 | 江汉大学 | 钟国清 | 西南科技大学 |
| 林树坤 | 福州大学 | 周梅村 | 昆明理工大学 |
| 刘 彬 | 黄石理工学院 | 周仕学 | 山东科技大学 |
| 刘志国 | 武汉工业学院 | | |

内 容 简 介

绿色化学是 21 世纪化学的重要研究内容,是当今国际化学与化工科学研究的前沿和发展的重要领域。本书以华中科技大学出版社出版的《绿色化学》的内容为基础,介绍了绿色化学的理念,编排了以有机化学、高分子化学、天然产物化学、无机化学等绿色化学的部分科学研究成果为基础的专业实验内容供实验课选用。本书由三部分构成:第一部分为绿色化学的理念,第二部分为绿色化学实验的基本知识,第三部分为绿色化学实验。选编的内容充分体现了绿色化学的内涵和外延,展示了绿色化学科研成果在化学与化工领域辉煌的应用前景。

本书可作为化学与化工类专业及相关专业的实验课的参考教材,也可作为从事科学研究与开发、化工生产的科技专业人员的参考资料。

序 言

在人类创造文明的活动中,无论是青铜器时代、铁器时代的发展,还是现代工业革命,以及信息、生物技术的发展,均与物质在原子、分子尺度上的重组及将这一化学重组过程进行到了前所未有的广度与规模相关。这种人类文明活动已对我们生存的地球带来了如全球变暖、资源短缺、环境恶化和生态危机等一系列问题。利用生态的概念合理开发和利用资源,从源头杜绝污染,培养人们的绿色化学意识,改造或改良现有的化学、化工工艺,构建和谐社会,坚持可持续发展的战略等是化学工作者必须面对和不容回避的现实。

高等院校是创新思想、先进文化科技、前沿知识的传播场所,因此,绿色化学这一新兴学科知识能够得到迅速传播与普及,并在这一过程中不断得到完善,在社会经济发展中发挥绿色化学化工的作用,保护地球日益脆弱的生态环境,显然是高等院校面临的重要课题。

由华中科技大学出版社组织编写的绿色化学实验教材,它能够将绿色化学的课堂教学同实践教学有机地联系起来。编写的专业实验是培养大学生从事绿色化学实验理念、知识及技能的重要环节。只有把从事社会活动的人培养成绿色化学研究的爱好者、倡导者和开拓者,才能实现“从源头上完全解决环境污染问题”的愿望,才能使发展经济与保护环境做到有机的统一。

华中科技大学出版社集中了在高校中长期从事绿色化学教学与科研工作的教师,组成绿色化学专业实验的编写委员会,以求填补国内绿色化学实验教程的空白,以便更好地迎接 21 世纪绿色化学的挑战。这些率先从事、倡导、推广和普及绿色化学研究的教师均应得到社会的尊重,我愿意以化学化工界普通一员的身份为本教材作序。

该书体现了“厚基础、宽专业、大综合、绿色性和实用性”的特点,既做到与绿色化学课堂教学过程的适当衔接,又有相对的独立性。实验内容由近年来的绿色化学的科研成果改编而成,具有较好的创新性和前沿性,有利于培养学生的综合创新能力和绿色环保意识。该教材符合时代的发展要求,顺应全球的发展战略,能够体现出化学化工在 21 世纪的发展方向。

该书的出版将为我国工科院校的化学实验教学改革提供新的发展方向,能够较好地推动我国高等化学化工教育的发展。

和广大化学学科的师生一样,我期望绿色化学专业实验教材早日问世,让同学们及早地接触系统的绿色化学专业实验,培养绿色化学的概念、意识和专业技能。

清华大学教授、博导

国家教育部长江学者奖励计划特聘教授

清华大学绿色反应工程与工艺北京市重点实验室主任

魏 飞

2008 年 6 月

前 言

化学是一门以实验为基础的学科,在化学教学中实验教学占有非常重要的地位。随着社会经济的发展,以及人类环保意识的日益增强,人们对人类发展的中心学科——化学的发展提出了更高的要求。人们对传统化学反应和化学过程进行重新评价,将化学反应对环境生态的影响与化学反应、化工过程结合起来,力求化学反应或化工过程对环境生态不造成有害影响。

为适应我国化学、化工的发展要求,全国大多数高等院校开设了绿色化学必修课或选修课,有的还开设了绿色化学实验课,然而遗憾的是迄今为止国内还没有一本适合全国高等院校使用的绿色化学实验教材。

本书根据绿色化学的研究内容以及发展方向,综合近十年来绿色化学方面的科研成果编写而成。

该书涉及与无机化学、有机化学、高分子化学、天然产物化学等学科相关的绿色化学的研究内容,是基础化学、应用化学、环境科学、高分子材料、材料化学、化学工程等专业学生的选修课程之一。

本书由三部分组成。

第一部分,绿色化学的理念。简单阐述绿色化学的理念知识,是对绿色化学课堂教学的有益补充。

第二部分,绿色化学实验的基本知识。其目的是让同学们掌握绿色化学实验的实验室安全知识,掌握绿色化学实验的预习报告和实验报告的书写方法。掌握实验室内常见废弃物(银、汞、镉、铅、铬、砷等金属废液)的绿色化处理方法,部分常见的有机试剂(如三氯甲烷、乙醚、石油醚、乙酸乙酯、四氯化碳)的回收,固体和液体吸附毒气等的处理方法。

第三部分,绿色化学实验。具体包括以下几个方面:

- (1) 以水为分散介质的聚合物合成;
- (2) 离子液体的制备及离子液体中的反应;
- (3) 安全溶剂、安全试剂、无溶剂反应;
- (4) 绿色催化反应;
- (5) 非常规反应;
- (6) 天然化合物的提取;
- (7) 溶胶-凝胶法制备无机纳米材料、膜反应法制备纳米材料。

本书和由华中科技大学出版社出版的《绿色化学》教程紧密结合,是与化学学科

发展与与时俱进的产物。本书具有以下特点。

1) 前沿性与现代性相结合

内容上该书选编的专业实验是由近十年来高等院校在绿色化学领域所取得的部分教学与科研成果改编而成的。即便是绿色化学的理念部分,也是参考国内、外的最新专著与教材的部分内容综合编写而成的。收编的最新实验使本书的内容充满活力,充分体现出前沿性和现代性。

2) 独立性与综合性相结合

绿色化学实验教材是在传统实验教学基础上的升华。虽然实验内容和绿色化学理论教材密切相关,但实验课程教学不依赖于理论课程而独立进行。本书中的实验内容收集了有机化学、无机化学及高分子化学模块中比较成熟的绿色化学科研成果,体现了本书独立性与综合性相结合的特点。

3) 实用性

本书选编的实验内容大部分来自高等院校的科研成果,具有较强的实用性。本书既可作为化学、化工及相关专业的实验教学用书,又可作为从事化学、化工及相关专业工作者的参考书。

本书力求将参编的十几所院校及其他院校同仁多年从事绿色化学教学与科研所取得的成果改编成教学实验,让学生在短时间内受到较为全面的绿色化学实验技能的培训,达到绿色化学课堂教学的目的。本书选编的内容体现了不同的专业特点,使用时各学校可根据自己的专业特点、教学时数,选择不同的实验内容。

本书是在华中科技大学出版社的组织下,由来自全国多所工科院校从事绿色化学工作多年的教师形成编委会共同努力编写而成的。青岛科技大学的李再峰老师担任主编,辽宁石油化工大学的姜恒老师、长春工业大学的张龙老师和江汉大学的陈春华老师担任副主编,参与编写工作的还有山东科技大学的王忠卫老师、海南大学的杨建新老师、石河子大学的代斌老师、湖北工业大学的李祝老师、郑州大学的徐军老师、中州大学的李新超老师和武汉工程大学的贡长生老师。

我们对青岛科技大学及其他高等院校从事绿色化学教学与科研工作的老师、同仁给本书所提供的支持和宝贵意见表示最诚挚的感谢!清华大学魏飞教授为本书作序。在此,对魏先生的支持和帮助表示诚挚的谢意!

由于编者水平有限,恳请读者对本书中出现的错误、疏漏之处进行批评指正,不吝赐教。

编 者

2008 年 4 月

目 录

第一部分 绿色化学的理念

第一章 绿色化学概述	(1)
第一节 绿色化学的含义	(2)
第二节 绿色化学是解决环境重大问题的新方法	(2)
第三节 绿色化学与技术的发展方向	(3)
第四节 绿色化学原理及绿色化技术	(4)
第五节 绿色化学是实施可持续发展战略的需要	(6)
第六节 绿色化学课程建设和相关专业实验开设的重要性	(7)
第二章 化学危险物的鉴定与评价	(8)
第一节 化学危险物概述	(8)
第二节 化学危险物的定量评价	(8)
第三节 毒性物质的分类	(9)
第三章 环境污染与化学物质的释放	(13)
第一节 化学暴露与环境污染	(13)
第二节 挥发性有机化合物	(13)
第三节 人类的排放造成污染	(14)
第四章 阻止危害人类健康和环境污染的绿色方法	(15)
第一节 减少危害人类健康和环境污染的传统方法	(15)
第二节 解决危害人类健康和环境污染的绿色方法	(15)
第五章 反应试剂的选择原则及进展	(18)
第一节 毒性试剂的替换	(18)
第二节 安全的试剂	(18)
第三节 绿色化学中的“三 R”原则	(25)
第六章 原料和产物的替换	(28)
第一节 原料替换	(28)
第二节 可替换产品	(29)

第二部分 绿色化学实验的基本知识

第七章 绿色化学实验的预备知识	(31)
第一节 实验室安全须知	(31)

第二节 实验记录和报告	(32)
第八章 实验室内常见废弃物的绿色化处理方法	(35)
第一节 污染的来源	(35)
第二节 消除污染的根本途径	(35)
第三节 重金属废液的处理	(35)
第四节 开展微型实验	(38)
第五节 “三废”回收或处理	(39)

第三部分 绿色化学实验

第九章 以水为分散介质的聚合物合成	(41)
实验 1 苯丙乳液的制备	(41)
实验 2 苯丙乳液的理化指标测试	(45)
第十章 离子液体的制备及离子液体中的反应	(49)
实验 3 室温离子液体(1-甲基-3-丁基咪唑溴盐)的制备	(49)
实验 4 Lewis 酸型室温离子液体[MBIM]Cl- α AlCl ₃ 的制备	(51)
实验 5 [EMIM]BF ₄ 室温离子液体的制备及其对水的敏感度	(53)
实验 6 离子液体中相转移催化合成丙酸苄酯	(55)
实验 7 在离子液体中合成查尔酮	(57)
实验 8 [MBIM]Cl- α AlCl ₃ 离子液体催化苯和 1,2-二氯乙烷 的烷基化反应	(60)
实验 9 [MBIM]Cl- α AlCl ₃ 离子液体催化苯和乙酸酐的酰基化反应	(61)
第十一章 安全溶剂、安全试剂、无溶剂反应	(64)
实验 10 1,2-二苯乙烯的绿色溴化	(64)
实验 11 羟醛缩合反应	(66)
实验 12 亲电芳香族化合物碘化反应	(69)
实验 13 二茂铁的乙酰化反应	(72)
实验 14 环己烯的制备和蒸馏	(76)
第十二章 绿色催化反应	(80)
实验 15 环己烯的绿色催化合成	(80)
实验 16 H ₂ O ₂ 氧化环己酮合成己二酸	(82)
实验 17 反应控制的相转移催化酯化反应	(84)
第十三章 非常规条件下的反应	(87)
实验 18 微波辐射下苯基苄基砷的合成	(87)
实验 19 微波辐射下无溶剂合成肉桂酸	(89)
实验 20 微波辐射下阳离子交换树脂催化合成 1-萘乙酸甲酯	(91)
实验 21 有机电合成法制备碘仿	(93)
实验 22 有机电合成法制备二十六烷	(96)

实验 23	乙醛酸的有机电合成	(98)
实验 24	阴极环氧树脂电泳涂装	(100)
实验 25	氢化肉桂酸的有机电化学合成	(102)
实验 26	苯频哪醇的光化学制备	(105)
实验 27	水基紫外光固化乳液的制备	(107)
第十四章	天然化合物的提取	(110)
实验 28	由鸡蛋壳制备丙酸钙	(110)
实验 29	从茶叶或茶叶下脚料中提取茶多酚	(112)
第十五章	溶胶-凝胶法制备无机纳米材料、膜反应法制备纳米材料	(117)
实验 30	溶胶-凝胶法制备纳米 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 复合催化剂及 光催化活性	(117)
实验 31	膜反应法制备 Sb 掺杂 SnO_2 纳米半导体材料	(119)
参考文献		(123)

第一部分 绿色化学的理念

第一章 绿色化学概述

化学和化学物质在我们的生活中扮演着具有深远意义的角色。20 世纪 60 年代末出现的合成氨工业、石油化工工业、化工与制药工业和高分子材料工业无不体现出化学与化工对社会发展的重要作用。这些作用体现在生命所依赖的物质(如 DNA、蛋白质和碳水化合物)、人类的衣食住行,以及人类用来抵抗疾病的药物等多个方面。

下面为在不同领域中发挥重大作用的有机化合物。

生物化学:蛋白质、酶、核酸(DNA 和 RNA)、激素、膜的生命功能。

医学:药品、生物相容性移植。

电子学:液晶、发光二极管(LEDs)。

聚合物塑料:聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚碳酸酯。

高能材料:炸药、推进剂。

纺织品:染料、纤维。

制冷剂:空调、家用和通用冷却设备等。

还有许多功能性更强、更新的化学物质材料正在被发现或制造出来。

在人类创造文明的活动中,化学作为一门中心学科起到了关键的作用。人类在充分享受化学工业发展的成果的同时,必须面对化学工业带给人类的问题,如全球变暖、热带风暴发生的频率增加、海水赤潮、资源短缺、环境恶化和生态危机等。合理开发和利用资源,从源头杜绝污染,培养人们的绿色意识,改造或改良现有的化学化工工艺,构建和谐社会,坚持可持续发展的战略等是科技工作者必须面对和不容回避的现实。

绿色化学课程作为一门新兴学科,在课堂教学中,绿色化学的内涵和研究内容、绿色化学与技术的发展动向、绿色化学原理及绿色化技术、绿色化学在生活中的重要性等是我们讲授的重点内容,同时开设与绿色化学相关的专业实验也是高校培养大学生从事绿色化学实验技能的重要环节。只有把从事社会活动的人培养成绿色化学研究的爱好者、倡导者和开拓者,才能真正使从源头上完全解决环境污染问题”不变为一句空话,才能在发展经济的同时对人类的健康和生存不造成伤害,才能使生态环境中有害的原材料、产物及副产物减少到最低。

第一节 绿色化学的含义

绿色化学又称为环境无害化学(environmentally benign chemistry)、环境友好化学(environmentally friendly chemistry)或清洁化学(clean chemistry)。

绿色化学的内涵就是利用化学的技术和方法去消灭或减少那些对人类健康、社区安全、生态环境有害的原料、催化剂、溶剂和试剂在生产过程中的使用,同时也要在生产过程中不产生有毒、有害的副产物、废物和产品。绿色化学的目的在于不再使用有毒、有害的物质,不再产生废物,不再处理废物。因此,从科学观点来看,绿色化学是化学基础内容的更新和升华;从环境观点来看,它是从源头上消除污染;从经济观点来看,它合理利用资源和能源,降低生产成本,符合经济可持续发展的要求。

由此可见,大力发展绿色化学的研究是贯彻人类可持续发展战略不可分割的一部分,对节约能源和原材料、淘汰有毒原材料、构建和谐社会和节约型社会具有重要的意义。

第二节 绿色化学是解决环境重大问题的新方法

当一个反应或过程产生一种化学有毒物质时,人们会努力尝试减少人体和环境在有毒物之中的暴露,并寻求减少或消除与过程相关的危险物。在通常情况下,人们更强调前者,即研发新技术或设备来减少人体在有毒物质中的暴露程度和暴露时间,减少释放到环境中的有毒物质。目前通常的做法是使用手套或其他防护装置以避免皮肤的接触和吸收,使用通风橱来防止接触易挥发的有毒物质。然而,无论我们如何努力,目前在某种程度上与毒害品的接触仍是难以避免的,并且偶尔的失误就可能导致不可忽视的伤害。在实验室中,科技工作者使用通风橱驱散的挥发性化合物进入到大气中,虽然避免了与科技工作者的接触,却污染了大气,使更多的无辜者受到伤害。

显而易见,减少人体在有毒物之中的暴露并不能很好地解决污染问题。设想一位化学工作者选择了从反应器向通风橱排泄高毒性的氰化氢化合物,虽然自己暂时避免了伤害,可是在化学大楼顶上停留的小鸟或维修工人可能就会遭到严重的伤害。又如,河流上游的化工厂向河流中排放有毒废物,那么河中的小鱼、下游的人们或需要灌溉的庄稼必将遭受到毒害。

绿色化学被理解为“利用制定的一套原则来减少或消除在设计、生产和应用化学产品过程中生产或使用有毒的物质”。绿色化学,不是借助于“环境控制”,如利用手套或通风橱来减少人们在化学物质中的暴露及由排放导致的环境污染,而是通过用无危险或危险性小的物质去替换高危险性物质的方法寻求减少或消除危险,反应过程通过“原子经济”实现废物零排放。此外,绿色化学还通过避免危险物的排放及尽可能少地产生危险物的手段来解决长期环保的问题。

为了使化学危险物的危害减小到最小,必须学会辨别什么是化学危险物,这样才能确定究竟是选择环境控制的传统方法(避免泄漏),还是运用绿色化学的方法。在本书第二章中将对化学危险物的鉴定与评价展开讨论。

第三节 绿色化学与技术的发展方向

绿色化学是近些年产生和发展起来的新兴学科。它涉及化学的有机合成、催化、生物化学,分析化学等学科,内容广泛。绿色化学成为 21 世纪化学研究的主要内容和方向。美国率先设立“总统绿色化学挑战奖”,对从事绿色化学研究有突出贡献的科学家进行表彰和鼓励。“总统绿色化学挑战奖”代表了在绿色化学研究领域取得的最高水平和最新成果,不同的奖项分别代表着绿色化学与技术的主要内容和发展方向。

一、学术奖

美国 Stanford 大学的 Trost M M 教授首次提出“原子经济”概念,绿色化学的核心内容之一就是采用“原子经济”反应。过去衡量工艺是否可行的传统做法一般仅采用经济标准,随着人们环保意识的提高,这一标准不再适合,而是把高效选择性和原子经济性两个概念作为一种新标准来评估化学工艺过程是否可行。该标准旨在考虑化学反应中究竟有多少原料的原子进入产品之中,同时要求尽可能地节约那些一般是不可再生的原料资源,最大限度地减少废物排放。

“原子经济”的重要性目前已被学术界普遍承认,Trost 教授因此获得了 1998 年度“总统化学挑战奖”的学术奖。

实现反应的原子经济性就是要通过开发新的反应过程,用催化反应代替化学计量反应等手段。例如,1997 年 BCH 公司开发的一种合成布洛芬的新工艺就是一个成功的范例。布洛芬传统生产工艺包括六步化学计量反应,原子的有效利用率低于 40%,而新工艺采用三步催化反应,原子的有效利用率高达 80%。

生物质是可再生性的资源,而且取之不尽,永不枯竭,用来代替矿物质资源可大大减轻对资源和环境的压力,这已逐渐引起人们的重视。1996 年的学术奖授予 Texas A & M 大学的 Holtzapple M 教授,因为他开发了一系列技术,把废弃的生物质转化成动物饲料、工业化学品和燃料。

二、变更合成路线奖

绿色化学要求在化学反应过程中尽可能采用无毒、无害的原料、催化剂和溶剂。“总统绿色化学挑战奖”专门设立了变更合成路线奖。在该领域中取得突出成就的有 Monsanto 公司和 Flexsys America L. P. 公司。Monsanto 公司从无毒、无害的二乙醇胺原料出发,经过催化脱氢,开发了安全生产氨基二乙酸钠的新工艺,避免了使用剧毒氢氰酸原料,产率也大幅度提高;Flexsys America L. P. 公司在生产一种橡胶防

降解剂化学品家族的关键中间体 4-ADPA 过程中,开发了一个新的环境友好路线,即使用碱性促进剂实现氢对芳环的亲核取代反应,替换了传统的氯化反应,这不仅消除了大量剧毒氯气的贮存、使用和处理,也大大减少了废物的排放量,这两家公司分别获得了 1996 年、1998 年的变更合成路线奖。

1999 年,变更合成路线奖的得主是 Lilly 研究实验室,它将生物酶催化剂用于制备一种抗痉挛、可以有效治疗癫痫和神经退化紊乱等疾病的药物,不仅大大提高了合成效率,而且避免了一种致癌物质(三氧化铬)的使用。

三、变更溶剂/反应条件奖

超临界二氧化碳由于无毒、不可燃、价廉,是取代传统的挥发性有机溶剂或助剂的理想替代品。Dow 化学公司由于将浓度为 100% 的二氧化碳代替氟氯烃用作聚苯乙烯泡沫塑料的发泡剂而获得了 1996 年变更溶剂/反应条件奖;1997 年,该奖授予 North Carolina 大学的 DeSimone J M 教授,他们设计了一类表面活性剂,这种表面活性剂是亲二氧化碳的物质,可以产生亲二氧化碳和亲溶质的两性作用,从而使得二氧化碳可被广泛地作为溶剂使用,以代替含卤素的常规有机溶剂;Nalco 化学公司开发了在水基分散体系中聚合生产水溶性带电聚丙烯酰胺等高分子聚合物的方法,避免了传统工艺中有机溶剂和表面活性剂的使用,同时还可减少从高分子聚合物中释放的可挥发有机物,因而获得了 1999 年变更溶剂/反应条件奖。

四、设计更安全化学品奖

绿色化学的另一个重要方面是设计、生产和使用环境友好产品。这种产品在其加工、应用及功能消失之后均不会对人类健康和生态环境产生危害。设计更安全化学品奖即是对开发这一类绿色化学产品的奖励。1996 年至 1999 年,Rohm & Haas 公司和 Albright & Wilson 公司分别获得该奖项。Rohm & Haas 公司成功开发对环境安全的 Sea-Nine™ 海洋生物防垢剂,用于阻止海洋船底污物的形成;Albright & Wilson 公司(美国)基于一个新的抗微生物的化学原理,发明了全新的低毒性、能快速降解的 THPS 杀菌剂。

五、小企业奖

1996 年的小企业奖授予 Donlar 公司,也因其开发了两个高效工艺用于生产替换聚丙烯酸、可生物降解的热聚天冬氨酸产品;1999 年的小企业奖授予 BioLine 公司,则是奖励其开发了一种将廉价的废弃纤维素转化为乙醚丙酮及其衍生产品的新技术。

第四节 绿色化学原理及绿色化技术

为了实现绿色化学的目标,有两个方面必须得到重视:一是改进现有的化学工

艺,减少和消除污染;二是开发以“原子经济”为基本原则的新化学反应过程。

一、新的化学反应过程研究

在原子经济性和可持续发展的基础上研究合成化学和催化的基础问题,即绿色合成与绿色催化问题。在有机化学品的生产中,正在研究开发许多新的化学流程,如用过氧化氢氧化丙烯制环氧丙烷,用过氧化氢氧化环己酮合成环己酮肟;用晶格氧进行烃类选择性催化氧化反应,如用晶格氧氧化丁烷制顺酐,用晶格氧氧化邻二甲苯制苯酐等,这些新流程的开发是绿色化学研究领域中的新进展。

二、传统化学过程的绿色化技术改造

传统化学过程的绿色化技术改造是一个很大的研究领域。在该领域中不乏成功的例子,如在异氰酸酯的生产过程中,过去一直是用剧毒的光气作为合成原料,而现在可用二氧化碳和胺催化合成异氰酸酯,成为环境友好的化学工艺。烯烃的烷基化反应生产乙苯和异丙苯,在生产过程中须用酸催化反应,过去用液体酸 HF 作催化剂,而现在可以用固体酸——分子筛催化合成,并配合固定床烷基化工艺,解决了环境污染问题。

三、能源中的绿色化学问题和洁净煤燃烧技术

在现今能源结构中,煤是主要的能源。由于煤含硫量高和燃烧不完全,产生的 SO_2 和大量的烟尘对空气造成了严重的污染。我国每年由煤燃烧排放的 SO_2 达 1 600 万吨,烟尘烟灰超过 1 300 万吨,由此产生的酸雨对生态环境造成了严重的破坏。研究和开发洁净煤燃烧技术是当务之急,这方面值得重视的有催化燃烧技术、等离子除硫除尘和生物化学除硫等新技术。

四、资源再生和使用过程中的“三 R”原则

由于自然界的资源有限,人类生产的各种化学品能否回收和再循环使用也是绿色化学研究的一个重要内容。世界塑料的生产量已达 1 亿吨,大部分是由石油裂解的乙烯、丙烯,经催化聚合而成,而这 1 亿吨中约有 5% 经使用后当年就作为废物排放,如包装袋、地膜、一次性饭盒、汽车垃圾等。我国推广地膜使用塑料高达 30 万吨,白色污染和石油资源浪费十分严重。西欧各国提出“三 R”原则:首先,是减少(Reduce)塑料制品的用量;其次,是提高塑料的稳定性,倡导塑料制品尤其是塑料包装袋的再利用(Reuse);最后,重视塑料的再资源化(Recycle),回收废弃塑料,再生其他化学品、燃料油或焚烧发电供气等。

此外,在矿物资源方面也有“三 R”原则的问题,开矿提炼和制造金属材料也是消耗能源和大量劳动力的工业。例如,铝材现已广泛用于建材、飞机和日用品等方面,而纯铝要用电解法制备,是非常耗电的工业,应该做好铝废弃物的回收和再利用,以

节约能源。

第五节 绿色化学是实施可持续发展战略的需要

随着化学工业的发展,人们在化学物质对环境和人类健康的影响方面也有了越来越清醒的认识,对于化学工业危害的简单处理变得越来越不合适了。19 世纪后期和 20 世纪初期,化工厂不经检测就将有毒物质直接排放,这样的处理方法现在已经不再为人们所接受。

就美国一国而言,仅 1994 年就有大约 0.010 25 亿吨的有毒物质被排放到环境中,也就是平均每天排放有毒物质 2 721.6 吨,或者说每分钟排放有毒物质 2 吨多。这些数据摘自《毒物释放详细目录》(TRI)。1994 年,根据 1986 年的《突发事件紧急预案和公共知情权法案》,建立 TRI。之后,依据其章程选择了大约 300 种化合物,主要在导致人类患急性病、癌症或慢性病(非癌症)的可能性,以及对环境的影响方面进行跟踪调查。TRI 没有从书面上证明毒性释放来自“次要”污染物(指年使用量少于 4.536 吨的任何所选化合物)或 TRI 未列出的有毒材料。所以,每年有毒化学物质的释放总量仍然在增加。2001 年,近 650 种化合物出现在 TRI 列表中,“原有工业”(1994 年前报告的)的毒物释放量估计有 0.105 69 亿吨。这仅仅反映了美国 1994 年的化学工业状况。

通过对绿色化学的学习,使人们认识到有责任为了下一代而在改善糟糕的环境方面做点工作,认识到绿色化学不仅为传统化学工业带来革命性的变化,而且也能够促进绿色产业的建立与发展。因此,绿色化学是一种更高层次的化学,化学家不仅要研究化学品生产的可行性和现实用途,还要考虑和设计符合绿色化学要求,不产生或减少污染的化学过程。

绿色化学作为可持续发展的核心战略之一,随着时间的推移和技术进步,它将不再是一种奢侈品,正如杜邦公司的特帕所说:“事实上企业界正在通过应用绿色化学技术而获利,一些积极的公司认识到‘对环境和企业都有利’的口号是可信和实在的。”

以杜邦公司的一家尼龙工厂为例,在 1997 年以前的 15 年内,技术进步已使该厂产率从大约 70%增加到 92%,消除了工厂的很多废物,此外,采用各种方法使 99.8% 的尼龙原料转化为有用的产物,其中包括为准备废弃的材料找到了市场,结果该公司在 1997 年秋季关闭了当地的废物处理设施,并将余下的废水送入城市污水处理厂,这一绿色化技术使杜邦公司每年节约 25 万美元,并且不必花 2 000 万美元再去改进当地的设施。

在农业发展方面,安徽省生产的黄山毛峰、霍山黄芽、岳西翠兰、六安瓜片等茶叶闻名遐迩,享誉海内外。但是,因其茶叶农药残留浓度过高,不符合绿色标准而在出口时遭遇“绿色壁垒”。2000 年,安徽省茶叶在欧盟市场全面受阻。原因是从 2000