

绿色化学

LÜ SE HU A X U E

主 编 张继红

副主编 孔德新 胡培亮

绿色化学

绿色化学研究与应用

绿色产业革命

绿色化学品与当代生活

对绿色化学的思考



安徽师范大学出版社

安徽师范大学出版基金资助项目
安徽师范大学重点扶持课程资助项目

绿色化学

L U S E H U A X U E

主 编 张继红

副主编 孔德新 胡培亮

绿色化学

绿色化学研究与应用

绿色产业革命

绿色化学品与当代生活

来自绿色化学的思考

安徽师范大学出版社

责任编辑：马乃玉 孔令清

装帧设计：孙若琼 丁奕奕

图书在版编目 (C I P) 数据

绿色化学 / 张继红主编. — 芜湖：安徽师范大学出版社，2012.8

ISBN 978-7-81141-820-0

I. ①绿… II. ①张… III. ①化学工业—无污染技术

IV. ①X78

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第181217号

绿 色 化 学

张继红 主编

出版发行：安徽师范大学出版社

芜湖市九华南路 189 号安徽师范大学花津校区 邮编：241002

发 行 部：0553-3883578 5910327 5910310(传真) E-mail: asdcbsfxb@126.com

经 销：新华书店

印 制：安徽芜湖新华印务有限责任公司

版 次：2012 年 8 月第 1 次修订

印 次：2012 年 8 月第 1 次印刷

规 格：787×960 1/16

印 张：19.5

字 数：290 千

书 号：ISBN 978-7-81141-820-0

定 价：38.00 元

凡安徽师范大学出版社版图书有缺漏页、残破等质量问题，本社负责调换。

前 言

绿色化学是 20 世纪 90 年代兴起的、具有明确社会需求和科学目标的一门新兴交叉学科,其宗旨是利用化学原理和方法从源头上减少或消除化学品生产过程中有毒有害物质的使用和产生。绿色化学以新的科学的理念引领 21 世纪化学工业的发展方向。

绿色化学是环境友好化学,其内涵的基本思想体现了当代新的绿色理念,不仅对今天的化学家应该做什么,不应该做什么都给予了科学的理论指导,也让离不开化学品的当代人懂得,如何来科学选择自己的衣食住行才是健康安全的、才是有利于生态环境的。

本书着眼化学的“绿色化”,沿着化学的“绿色化”到产业的“绿色化”直至生活“绿色化”这条线索,介绍了绿色化学基础知识与应用、绿色化学引发的绿色产业革命的发展态势、化学品“绿色化”对人类日常生活的影响以及绿色化学给人类带来的思考等内容。

全书共分六章:第一章、第四章由胡培亮编写,第二章和第三章由张继红编写,第五章、第六章由孔德新编写,全书由张继红统稿和定稿。

本书编写过程中,得到了谢筱娟老师的指导和帮助。此外,还参考了大量相关书籍与研究论文,在引用时已尽可能注明出处,实在查无出处的或引用不当的,敬请谅解。在此向他们表示深深的感谢。

由于绿色化学涉及诸多学科,所需的知识面较广,加上编者水平所限、时间仓促,难免有不妥之处,敬请批评指正。

本书 2007 年由安徽人民出版社出版以来,在教学中收到了良好的效果,得到了读者的广泛好评。此次借安徽师范大学出版社重新出版之机会,由孙礼林老师负责修订,同时更新了书中部分内容。

编者

2012.6

目 录

前 言	1
第一章 绪 论	1
第一节 化学相关知识介绍	2
一、什么是化学	2
二、化学反应速率	3
三、化学平衡	8
四、有机化学相关知识	10
第二节 化学给人类带来的困惑	18
一、20 世纪化学的贡献	18
二、20 世纪人类面临的危机	19
第三节 绿色化学兴起的背景和历史沿革	29
一、环境保护的三个时期	29
二、绿色化学的兴起	31
三、绿色化学在中国	32
第四节 绿色化学与可持续发展	34
一、传统化学工业与传统发展观	34
二、绿色化学与可持续发展观	35
习 题	37
第二章 绿色化学	38
第一节 什么是绿色化学	38

一、绿色化学的概念与内涵	38
二、绿色化学与传统环境保护的差异	39
三、绿色化学与传统化学的差异	39
四、绿色化学与清洁生产	40
五、绿色化学与绿色化工	41
第二节 化学反应中的原子经济性	41
一、原子经济性概念	41
二、原子利用率和产率区别	43
三、原子经济性与环境因子	44
四、原子经济性与化学反应类型	46
第三节 绿色化学十二条原则	48
一、预防优于治理原则	48
二、原子经济原则	49
三、环境友好原则	49
四、设计更安全化学品原则	50
五、尽量不用辅助剂原则	50
六、能耗最低原则	51
七、尽可能采用可再生资源原则	53
八、尽量避免衍生物生成原则	55
九、催化剂优于化学计量试剂原则	58
十、产品可降解原则	59
十一、实时监控原则	60
十二、化学意外事故发生率最低化原则	61
第四节 绿色化学研究内容和任务	62
一、设计更安全的化学品	62
二、寻找绿色原料和试剂	63
三、选择合适的反应条件	63
四、设计理想的合成路线	64

习 题	68
第三章 绿色化学研究与应用	69
第一节 绿色化学评估	69
第二节 设计更安全的化学品	70
一、化学品的功与过	71
二、化学品安全性评估	73
三、设计更安全的化学品	77
四、绿色化学品的应用实例	90
第三节 选择绿色原料和试剂	93
一、化学原料的评估与选择	93
二、化学试剂的评估与选择	98
三、绿色原料和试剂的应用实例	98
第四节 溶剂绿色化	107
一、传统溶剂存在的主要问题	107
二、改变传统溶剂	108
三、绿色溶剂的应用实例——超临界二氧化碳	114
第五节 催化剂绿色化	124
一、催化剂在绿色化学中的重要作用	124
二、传统催化剂存在的主要问题	127
三、绿色催化剂研究与应用	128
第六节 设计原子经济的合成路线	134
一、合成路线原子经济性评估	134
二、原子经济合成路线的设计与应用	136
习 题	144
第四章 绿色产业革命	146
第一节 绿色产业革命	146

一、绿色产业的内涵	146
二、绿色化学所引发的绿色产业革命	149
三、绿色化学是我国化学工业可持续发展的必由之路	152
第二节 绿色能源	153
一、绿色能源定义	154
二、几种绿色能源	154
第三节 绿色农药	162
一、化学农药的危害	163
二、绿色农药	165
第四节 可降解塑料	168
一、白色污染	168
二、可降解塑料	169
第五节 绿色涂料	176
一、传统涂料的危害	177
二、绿色涂料	178
第六节 绿色制革工业	181
一、制革工业存在的污染问题	181
二、国内外绿色皮革化学品的研究现状	181
第七节 绿色造纸	184
一、造纸工业中的污染概况	184
二、绿色化学在造纸化学品中的应用	185
习 题	189
第五章 绿色化学品与当代生活	190
第一节 环境标志	190
一、环境标志的内涵	190
二、环境标志的由来	191
三、中国环境标志图形及说明	192

四、企业如何获得环境标志认证	192
五、在我国实施环境标志制度的意义和作用	193
六、我国实施环境标志取得的成效	195
七、几种和化学相关的环境标志产品简介	199
第二节 食品安全	203
一、食品安全的概念及内涵	203
二、食品安全的重要性	205
三、食品安全存在的主要问题	207
四、食品安全问题存在的主要原因	211
五、我国应对食品安全采取的主要措施	214
六、解决我国食品安全问题的对策	225
第三节 饮品安全	231
一、安全饮品认证及其意义	231
二、安全饮品标志及内涵	233
三、安全饮品认证与 QS 认证的区别	233
四、安全饮品认证与管理体系认证的区别	234
五、安全饮品认证与其他产品认证的区别	235
六、安全饮品认证与 HACCP 认证的关系	236
第四节 药品安全	236
一、药品安全的典型事件	236
二、药品安全存在的主要问题	238
三、药品安全问题的主要对策	243
第五节 日用品安全	245
一、日用品安全的内涵	246
二、化妆品风波	246
三、牙膏含氟是否危害健康	258
第六节 室内装潢安全	262
一、室内化学污染物产生的原因及危害	263

二、室内建材中主要化学污染物及其危害	264
三、解决室内空气污染问题的对策与建议	266
习 题	270
第六章 来自绿色化学的思考	271
第一节 谋求绿色发展	271
第二节 构建绿色文化	276
一、构建绿色观念形态的文化	276
二、构建绿色制度形态的文化	281
三、构建绿色知识形态的文化	282
四、构建绿色行为文化	284
第三节 实施绿色生产	284
一、绿色生产是节约资源和能源的生产	285
二、绿色生产是环境友好的生产	285
第四节 倡导绿色消费	288
一、宣传绿色消费知识,普及绿色消费理念	289
二、加强绿色消费理论研究,运用理论成果指导消费	292
三、完善激励和约束机制,培育和规范绿色市场	292
第五节 培养绿色化学人才	293
一、培养目标	293
二、培养规格	294
三、学科体系和知识结构	294
习 题	295
主要参考文献	297

第一章 绪 论

化学是一门古老的科学，也是一门最贴近人类生活的科学。远古时期，人类因为火的诞生而走出了原始的生活，人类把火奉为神灵顶礼膜拜。后来化学药物的发现、发明，使人类在温饱及医疗方面的需求得到了前所未有的满足，人类为化学带来的福祉而感到惊喜。随着化学科学的飞速发展，纤维、塑料和橡胶三大高分子材料的发明，大大提升了人类生活质量，也有力地推动了科技的发展。化学利用自然资源为人类创造了巨大的物质财富，可谓功不可没，人类不禁为化学的创造性而感到惊叹。然而，当人类社会进入到科技高度发达的今天，环境危机、健康危机以及资源危机接踵而至，各种恶劣气候的多次发生、各类怪病的频繁出现、为争夺石油不断挑起的战争等，使人类对化学的发展产生了疑虑，甚至开始对化学产生了恐惧感，“化学品”三个字在一些广告中也常被误解为危害健康的祸首。

不可否认化学为人类作出了卓越贡献，但也无法回避传统化学工业发展所带来的一系列环境问题，这些问题不解决，人类将无法可持续发展。这些问题是化学发展过程中出现的，因此必须依靠发展化学来解决。“绿色化学”正是在这一背景下诞生的一门新兴交叉学科，它是化学学科的一门分支，其宗旨是让化学在为人类服务的同时减少其危害或不产生危害。

绿色化学倡导环境友好，主张不设计、不生产、不使用对环境 and 人类健康有害的化学品，注重生态环境的保护，被誉为是更高层次上的、可持续发展的化学。

第一节 化学相关知识介绍

绿色化学是一门交叉学科,涉及多门学科的相关知识,为便于不同专业读者的学习,本节将对与绿色化学学习有关的化学基本知识作简单介绍。

一、什么是化学

化学是研究物质化学运动的科学。它的研究对象包括物质的组成、结构、性质、化学变化规律及其伴随的能量效应与应用。化学运动不涉及原子核内物质的变化与能量效应。

化学所研究的物质既包括所有天然物质,如地球上的矿物、空气,海洋里的水和盐,所有动植物等;又包括所有人造物质,如塑料、人造纤维等。可以说,世界万物皆由化学物质构成。

化学所研究的变化,包括自然界中物质间自发的相互作用与转化。如煤的自燃、铁的生锈;涉及与生命有关的化学过程,如淀粉在人体内经化学变化分解成葡萄糖为人体所吸收;以及那些自然界中并不存在的,由人类自己发明和创造的新的物质变化,如化学家将氮气和氢气合成为氨气等。总之,化学研究首先是了解自然,然后在了解自然的基础上去改造自然,合成自然界中存在的物质,制造自然界中不存在的新物质,最终为满足人类社会的各种需求,实现人类的文明进步。

有观点认为,化学是一门中心科学,这种中心科学地位表现在以下三个方面。

对于传统科学而言,化学的中心科学地位表现为承上启下的中心作用。通常认为传统科学有六门,分别是数学、物理、化学、天文学、地理学、生物学。一般而言,科学可按照它的研究对象由简单到复杂的程度划分。位于前面的科学如数学和物理,研究对象简单,理论性强也不缺乏深度,对后面的科学研究有着指导意义。后面科学研究的对象相对要复杂得多,多要借用前面科学的理论和方法才得以更好地发展。而化学处于中间位置,既要用到其前面科学的研究理论,又为后面科学的发展提供理

论依据。

对于当代新兴科学而言,化学的中心科学地位体现在与多学科的交叉和渗透中,并为许多学科领域服务。诸如,信息、生命、材料、环境、能源、地球、空间和核科学堪称当代之八大新兴学科或朝阳学科,其研究和发展无不与化学相关。如在“生物化学”基础上形成的“分子生物学”,新兴的环境、材料、能源和核科学,都需要化学理论和方法的指导;此外,与化学息息相关的信息、地球、空间科学、农业、物理学、生物学、地质学、计算机科学、电子学、药学、工程学、冶金学以及其他众多的学科领域,化学也都是不可或缺的。

对于人类社会而言,化学的中心科学地位体现在我们的生活以及社会发展的方方面面。化学研究不仅满足了人类基本的生存需求,还对人类生活质量的提升乃至人类未来的发展产生重大影响。因此,从科学为人类服务角度去看,我们有理由说化学以其实用性和创造性奠定了其中心科学的地位。可以毫不夸张地说,我们生活在一个化学的世界里。诺贝尔奖获得者伍德沃德和西博格对化学的作用分别作出了这样的评价:“化学家为人类在古老的自然界旁边建立了一个新自然界”,“化学是人类进步的关键”。

二、化学反应速率

化学反应速率是指化学反应的快慢。有些化学反应进行得很快,几乎在一瞬间就能完成,例如炸药爆炸、酸碱中和反应等;也有一些化学反应进行得很慢,例如煤炭和空气中的氧在室温下可以长期共存而不发生显著的变化。即使同一反应,在不同的条件下,反应速率也不相同。例如钢铁处于常温和干燥的环境中氧化较慢,如果环境温度高、湿度大就会加快其氧化速率。

反应速率通常是用单位时间内反应物或生成物浓度的变化值(减少或增加)来表示,如果这个速率是一段时间内的平均速度,可以表示为:

$$\bar{v} = \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad (1-1)$$

如果确切地描述某一时刻的反应快慢,那么必须将时间间隔尽量减小,此时的反应速率就是这一瞬间反应的真实速率,称为瞬时速率,可用下式来表示:

$$\nu = \pm \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad (1-2)$$

式中 ΔC 是 $\Delta t \rightarrow 0$ 时参加反应某物质浓度的变化量。

在人类的生产和生活中,常会碰到需要加快或减慢反应速率的情况。因此,人们只有了解化学反应速率的一般规律以及影响化学反应速率的各种因素,才能去控制或改变化学反应速率。那么哪些外界条件会对反应速率产生影响呢?它们又是怎样影响的呢?首先我们来考察一下分子的微观运动与宏观运动所表现出的反应速率有什么关系,进而再来讨论外界条件是如何通过影响分子的微观运动而对反应速率产生影响的。

化学反应的实质是旧化学键的断裂和新化学键的形成。按照化学反应动力学理论原理,参与反应的分子必须具备足够的能量,才能够克服反应所需要的能垒、发生“有效碰撞”,化学反应才得以进行。这种达到一定能量发生有效碰撞的分子我们称之为“活化分子”,反应所需要克服的能垒我们称之为“活化能”(见图 1-1)。

图 1-1 中 E_1 、 E_2 分别代表正反应、逆反应的活化能, ΔE 是正、逆反应体系分子的平均能量之差或是正、逆反应的活化能之差,在数值上等于反应前后体系热力学能(又称内能)的变化值。如果反应是在封闭体系中、恒压条件下进行,且与环境无任何形式的功的交换,则 ΔE 在数值上也等于该反应的热效应 Q 。这种情况下,当 $E_1 > E_2$ 时,反应吸热,当 $E_1 < E_2$ 时,反应放热。所以,即便一个

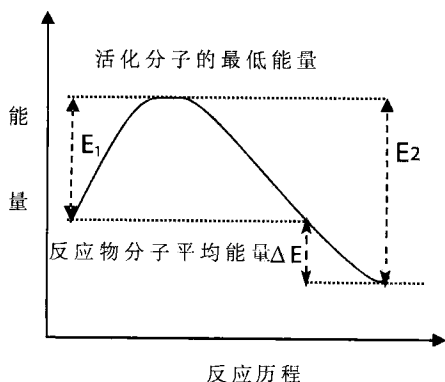


图 1-1 活化能示意图

化学反应是放热的,如使反应能够进行,仍要为反应物提供必需的能量,以克服反应所需要的活化能。如果某反应所需的活化能很低,则这类反应也就很容易发生,很多时候反应体系可能仅靠从环境中吸收少量的能量(如热或光)就可使反应进行。而对于一个所需要的活化能很高的反应,即便该反应是强放热的,如果不对其提供足够的额外的能量,则反应也不会发生。煤炭可以长期放置在空气中而不发生明显的氧化反应,就是这个道理。

由此可见,反应体系的活化能和活化分子数是影响该反应速率的两个内在要素,在外界条件一定的情况下,这两个要素与反应物的本性有关,我们不妨把它们看做是影响反应速率的内因。影响反应速率的不仅取决于内因,还有外因,这就是外界条件,诸如温度、浓度以及催化剂等。化学反应速率的变化是内因和外因共同起作用的结果,而内因是事物变化的根据,外因是事物变化的条件,外因通过内因起作用。因此,我们可以通过控制外界条件来影响反应内在的微观运动,从而达到控制反应速率的目的。下面我们就来讨论外界条件是如何通过内因来影响化学反应速率的。

为使讨论简单并不失一般性,现以基元反应(反应物一步直接生成产物)或简单反应为例进行讨论。对于如下:



的简单反应,其化学反应的速率方程服从质量作用定律,即基元反应的速率与反应物浓度的乘积成正比,可表达为:

$$\nu = kC_A^a \cdot C_B^b \quad (1-4)$$

又根据阿累利乌斯公式:

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (1-5)$$

可得:

$$\nu = k C_A^a \cdot C_B^b = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} C_A^a \cdot C_B^b \quad (1-6)$$

ν 表示反应速率;

k 表示反应速率常数,其大小由反应物的本性决定,不随反应物浓度的改变而改变。当 $C_A = C_B = 1 \text{ mol/L}$ 时, $\nu = k$,故速率常数 k 是某反应在一定温度下,反应物为单位浓度时的反应速率。在相同条件下,不同反应的速率常数不同。 k 值越大,反应速率越快。同一反应 k 随温度的改变而改变,一般情况下,温度升高, k 值增大;

k_0 为频率因子,是给定反应的特征常数,它与反应物分子的碰撞频率、反应物分子定向碰撞的空间因素均有关,与温度无关;

E 表示实验活化能,是与温度无关的经验常数;

C_A 、 C_B 分别表示反应物 A、B 的浓度;

a 、 b 分别表示初始反应物 A、B 的计量系数。

显然,凡是能对式(1-6)中各因素产生影响的外界条件,都能直接影响化学反应的速率。诸如温度、压力(气相反应)、反应体系中参与反应的物质的浓度及催化剂等。在此,我们重点介绍温度、浓度和催化剂对反应速率的影响。

关于温度对反应速率的影响,由式(1-5)可见,温度主要影响反应的速率常数。温度不仅对化学反应速率有影响,而且影响非常显著,由于温度影响是指数级的,其微小的变化就会对反应速率产生很大影响。根据范德霍夫规则,温度每上升 10°C ,化学反应速率增大约 2~4 倍。温度为什么会对反应速率产生影响呢?因为温度的升高,反应体系的能量就会升高,体系中分子的能量分布状态将发生相应变化。一些能量较低的分子吸收能量就会成为活化分子,结果是活化分子在体系分子中占的比率会大大提高。由于化学反应速率取决于体系活化分子的有效碰撞频率,活化分子数的增加,必然使有效碰撞频率增加,从而也就使反应速率加快,反之亦然。反应速率一般随温度的升高而增大,但对不同的反应,增大的程度不同。

关于浓度对反应速率的影响。浓度对反应速率的影响会因反应机理

的不同而异,除基元反应与简单反应外,关系较为复杂,但总体上有着类似于式(1-4)的关系趋势,即反应物浓度增加,正反应速率随之提高,同理,如果提高生成物的浓度,那么逆反应速率就会加快。因此,当一个化学反应进行时,在其他条件不变的情况下,随着反应的不断进行,正反应速率会不断下降,逆反应速率则不断提高,最终正反两个反应的速率相等,体系中各种化合物的浓度不再发生变化,达到了宏观上的平衡。

关于催化剂对化学反应速率的影响。所谓催化剂是指能改变化学反应速率,而本身的组成、物质的量及化学性质在反应前后保持不变的物质。例如在工业合成氨过程中采用的铁系催化剂,在实验室分解 KClO_3 的反应中用 MnO_2 作为催化剂,植物叶子只有借助叶绿素才能发生光合作用,叶绿素在这里就起到了催化的作用。人体的代谢过程,也少不了各种酶的催化作用。催化剂能使反应速率改变而本身在反应前后保持不变,这种作用称为催化作用。在催化过程中,很多催化剂与反应物形成中间体(形成中间化合物),该中间体转化为最终产物时,催化剂又重新被释放出来,继续参与下一轮反应循环。整个反应完成后,催化剂除物理形态可能发生变化外(如变粗糙或膨胀),仍保持与反应前一样的组成与化学性质。

催化剂为什么会改变反应速率呢,这是由于催化剂的加入改变了化学反应的历程,从而使反应活化能也发生了变化,所以改变了反应速率。催化剂能降低反应活化能,提高反应的速率,同样道理也能提高反应的活化能而降低反应速率,这种使化学反应速率减慢的物质,可称为负催化剂。它们在生产上和科研中也有特殊的用途,例如在塑料或橡胶制品中需要加入一些负催化剂,以减缓其老化的进程,这种负催化剂通常称为防老化剂,而建筑塑料或化纤织物中常要添加一些减缓着火燃烧的负催化剂,常称为阻燃剂等。

有催化剂参与的反应,我们称之为催化反应,通常可分为均相催化和多相催化。均相催化指催化剂和反应底物为同一相,例如催化剂和反应物都是气相;多相催化指催化剂和反应底物为不同相,例如反应底物是气相,催化剂是液相或固相。就催化剂与反应底物的分离而言,多相催化要比均相催化简单得多,因而更有利于化工生产的节能。事实上,催化过程