



仲崇立 编著

绿色化学导论

LUSEHUAXUE DAOLUN



化学工业出版社

绿色化学导论

仲崇立 编著

化学工业出版社
·北京·

(京)新登字 039 号

2022/09

图书在版编目 (CIP) 数据

绿色化学导论/仲崇立编著. —北京: 化学工业出版社, 2000.8 (2000.9 重印)
ISBN 7-5025-2876-8

I. 绿… II. 仲… III. 化学-无污染技术-研究
IV. 06-39

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 08660 号

绿色化学导论

仲崇立 编著

责任编辑: 白艳云

责任校对: 李 丽 李 林

封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印制厂印刷

北京同文印刷厂装订

开本 787×1092 毫米 1/32 印张 4 $\frac{3}{4}$ 字数 87 千字

2000 年 6 月第 1 版 2000 年 9 月北京第 2 次印刷

印 数: 2001—5000

ISBN 7-5025-2876-8/X·53

定 价: 12.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

绿色化学是20世纪90年代出现的一个多学科交叉的研究领域。其目标为开发可以消除或减少有害物质的使用与产生的环境无害化学技术，是从源头上防止污染的科学方法，也是使化工生产可持续发展的途径，已成为国际科研的前沿与未来化学进展的主要方向之一。

目前，我国十分重视绿色化学方面的研究工作，也已取得了一些研究成果，但远不如国外开展的那样广泛和深入。绿色化学方面的资料不多，绿色化学的知识不普及，因此需要一本系统地介绍绿色化学的基础知识、原理、研究方法与研究进展的参考资料。本书即为满足这一需要而编著的。

本书不仅系统地介绍了绿色化学的基础知识，而且收集、整理了该领域大量的最新研究成果。读者可从这些具体的研究成果获得有益的启迪。同时，本书还收集了同绿色化学相关的网上资源，读者可利用这些网址跟踪绿色化学领域的研究进展，掌握其研究动向及最新的资料，从而了解该领域的国内外研究现状与发展趋势。

本书共分八章。第一章是绪论，第二章、第三章介绍绿色化学的原理与研究领域，第四章介绍重要的可更新资源——生物质及其提级转化生物燃料的技术，第五章、第六章分别介绍如何从绿色化学的角度评估各种类型的化学反应及

化学的影响与更安全化学品的设计方法，第七章介绍可以综合评估一个产品或过程的资源利用、能源利用与环境污染情况的可持续性分析方法，第八章总结了绿色化学的今后主要研究方向。本书可作为环境保护课程的教材，也可供科研人员参考。

本书在编写过程中，得到了荷兰皇家科学院院士、荷兰 Delft 技术大学 J. de Swaan Arons 教授的热情帮助。De Swaan Arons 教授向本人提供了绿色化学方面的大量宝贵资料，特别是其关于量化可持续性的开拓性研究成果，使本书的第七章得以顺利完成，在此表示深深的谢意。另外，北京化工大学的屈一新博士、汪文川教授、李成岳教授及化学工程学院的领导给予本人很大的支持与帮助，使本书得以顺利完成，在此一并致谢。

由于绿色化学是一个多学科交叉的研究领域，所需的知识面较广，加上本人水平所限，不当与错误之处在所难免，敬请读者批评指正。

仲崇立

2000年4月

内 容 提 要

本书介绍了绿色化学这一新兴交叉学科的理论与应用，阐明了绿色化学在建立可持续技术方面的作用与意义。

全书共分八章：绪论；绿色化学的原理；绿色化学的研究领域；生物质与生物燃料；各种不同类型化学反应的绿色化学评价；化学影响的评估与更安全化学品的设计；可持续性分析；绿色化学的研究动向。

本书可作为化学、化工、环境科学与工程等专业学生的绿色化学课程教材，也可供有关科研人员参考。

目 录

第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 绿色化学概论	3
1.2.1 绿色化学的定义	3
1.2.2 绿色化学的目标	4
1.2.3 绿色化学的优点	5
1.3 绿色化学的网上资源	6
1.4 准备知识	7
第二章 绿色化学的原理	12
2.1 污染防止优于污染形成后处理	13
2.2 最大限度地利用资源	14
2.3 最大限度地使用或产生无毒或毒性小的物质	15
2.4 设计化学产品时应尽量保持其功效而降低其毒性	16
2.5 尽量不用辅助剂而需要使用时应采用无毒物质	18
2.5.1 辅助剂的一般使用	18
2.5.2 辅助剂的影响	18
2.5.3 绿色的辅助剂	19
2.6 能量使用应最小并应考虑其对环境及经济的影响	21
2.7 最大限度地使用可更新原料	22
2.8 尽量避免不必要的衍生步骤	24
2.9 催化试剂优于化学计量试剂	26
2.10 化学品应设计成使用后容易降解为无害物质	27

2.10.1	现状	27
2.10.2	环境中的持久性物质	27
2.11	分析方法应能实现在线监测并在有害物质形成前加以控制	28
2.12	化工过程物质的选择与使用应使化学事故的隐患最小	29
第三章	绿色化学的研究领域	31
3.1	原料的选择	31
3.1.1	原料的重要性	31
3.1.2	绿色原料的例子	32
3.2	试剂的选择	38
3.2.1	选择试剂的考虑因素	38
3.2.2	绿色试剂的例子	40
3.3	溶剂的选择	44
3.3.1	溶剂选择的考虑因素	44
3.3.2	绿色溶剂与反应条件的例子	46
3.4	产品的选择与设计更安全的化学品	50
3.4.1	设计更安全化学品的方法与策略	50
3.4.2	绿色产品的例子	52
3.5	催化剂与合成转换的选择	55
3.5.1	催化剂与合成转换的重要性	55
3.5.2	绿色催化与合成的例子	56
3.6	过程分析化学	62
3.7	过程的可持续性分析	63
第四章	生物质与生物燃料	64
4.1	不可再生与可再生能源	64
4.2	生物质作为原料与能源的优点与限制	66

4.3	生物质提级转化的方法	67
4.4	生物质提级转化生物燃料过程的例子	71
第五章	各种不同类型化学反应的绿色化学评价	77
5.1	常用类型化学反应的比较	77
5.2	各种类型化学反应的绿色化学评价方法	85
第六章	化学影响的评估与更安全化学品的设计	87
6.1	化学产品或过程对人类健康与环境影响的评估方法	87
6.2	原料的评估	93
6.3	设计更安全化学品的的方法	95
第七章	可持续性分析	101
7.1	可持续性的定义	101
7.2	量化可持续性的参数	104
7.3	可持续性分析的方法	108
7.4	可持续性分析的例子	109
7.4.1	乙醇生产过程的可持续性评估	109
7.4.2	发电过程可持续性的评估	114
第八章	绿色化学的研究动向	116
8.1	氧化剂与催化剂	116
8.2	生物模拟多功能试剂	117
8.3	组合绿色化学	117
8.4	可同时防止与解决污染问题的化学技术	118
8.5	无溶剂反应与无溶剂分离技术	118
8.6	能源相关的研究	119
8.7	非共价键衍生	119
8.8	无害介质水中的反应	120
8.9	超临界 CO ₂ 作为绿色溶剂的利用	120
8.10	毒性与化学品设计中的计算机应用	121

8.11 可持续性分析	122
8.12 原子经济性反应的开发	123
参考文献	124
附录 与绿色化学相关的网址	131

第一章 绪 论

1.1 引言

化学对人类作出了巨大贡献。人类生活的各个方面,从衣、食、住、行的生活必需品到汽车、电视、洗衣机等奢侈品,无不同化学有关。高科技的发展更是离不开化学的有力支持。可以说化学改变了人类的生活方式,提高了人类的健康与生活水平。但化学的这些巨大贡献伴随着一定的代价,那就是制造、使用与处理这些合成化学物质对人类健康及生活环境造成的负面影响。美国 TRI^[1](Toxics Release Inventory) 1994 年的统计结果表明,化学工业为最大的有害物质释放工业,超过排在前 10 名的其他 9 个工业行业的总和。可见化学工业在环境污染中的特殊地位,这就对化学工业与化学研究者提出了挑战,同时也带来了巨大的研究与发展机遇。

化学物质对环境的影响只有在近期才得到广泛的重视。在二次世界大战以前及其随后的一段时期里,很少有人谈到化学物质的制造、使用及处理方式对环境的影响。只有到了 20 世纪 50 年代末 60 年代初期,人们才开始关心化学物质如何对人类健康与环境造成危害这一问题,认识到化学物质的使用可能导致意想不到的副作用。因此,有害化学物质的处理及环境保护受到了重视,并成为主要的研究方向之一。

人们对于化学物质危害性的认识是逐渐深入的，所采取的预防与治理方法与措施也是逐渐发展的。大致经历以下几个阶段^[2]。

(1) 利用稀释来解决污染问题 在人类对化学物质的危害性及环境保护的重要性的认识还很肤浅的时候，人们没有制定任何法规与标准来控制化学物质向环境中释放和大量暴露于人类，而是将其直接排放到水、大气及土壤里作为最后的处理方法。当时，人们认为只要将化学物质在某一特殊溶剂中降低到一定浓度即足以减轻其主要的的影响。这一逻辑现在看来是不合理的，但在当时对慢性毒性、生物积累等知识不太了解的情况下，这一做法还是得到了广泛的支持，成为当时人们处理有害物质的主要方法。

(2) 通过命令与管理规则来进行废物处理与抑制 随着对毒性作用点及环境影响的进一步了解，人们制定了一些环境保护方面的条例来严格控制有害物质向任何一个可接受体系的排放数量，规定出一些标准及某一化学物质的最大安全浓度。这种做法的一个主要缺陷为，通常没有考虑其他物质的存在对所控制物质的叠加影响。如果某一受控物质在水中本来处于安全浓度，但由于第二种物质的存在而使其产生有害影响，那么人们就不能受到足够的保护。这种缺陷广泛地存在于当前的环保规则中，并且是通过命令与管理规则来控制有害物质浓度方法所无法克服的问题。

随着环境知识的积累及环境保护法规的日益完善，人们认识到，为了减少废物对人类健康与环境的影响，应在废物排放之前进行处理或在排放之后进行抑制。通过一些处理技

术将废物转变成毒性小的物质，以减少化学有害物质的影响。

(3) 防止污染 1990年，美国国会通过了“污染防治条例”(Pollution Prevention Act)。该条例制定了国家环境政策，并指出最佳的环境保护方法是在源头防止污染的产生。通过一系列的方法与技术，污染是可以防止的，从而避免了进一步处理的必要。

目前已开发出许多污染控制的办法。如通过工程控制使废物的产生最少、通过在线适时控制技术降低不必要的溶剂挥发等，均大大降低了废物的产生，提高了资源的利用率，从而减少了对人类健康与环境的负面影响。

(4) 绿色化学 本书要介绍的绿色化学是防止环境污染的一种特殊方法。其研究目标为，寻找一个基本的方法来改变某一产品或过程的内在本质，以降低其对人类健康及环境的影响。因此，绿色化学是开发从源头解决污染的一门科学，对环境保护及社会的可持续发展具有重要的意义。本书以后的章节将详述绿色化学的概念、原理、方法、应用及主要研究动向等。

1.2 绿色化学概论

1.2.1 绿色化学的定义

绿色化学 (Green Chemistry)，又称为环境无害化学 (Environmental Benign Chemistry)，是利用化学来防止污染的一门科学。其研究目的为，通过利用一系列的原理与方法来降低或除去化学产品设计、制造与应用中有害物质的使用与

产生，使所设计的化学产品或过程更加环境友好。绿色化学包括所有可以降低对人类健康与环境产生负面影响的化学方法、技术与过程。

传统上，化学家在开发化学物质合成方法时主要考虑效率。因为效率不仅反应一个合成方法的质量，也是实际应用及经济方面的首要考虑因素。因此，经济考虑在开发与设计合成方法中曾起主要的作用。另外，合成化学家由于处于一个化工过程的始端，在开发与设计如何合成所需化学产品的方法时，往往忽略处于过程末端的废物处理问题。所以，许多已存在的化工过程，虽然具有满意的经济效益，却对人类健康及环境造成了极大的负面影响，有的甚至到了必须被关闭的程度。因此，化学工作者对环境污染负有很大的责任。同时，人们也认识到，处于上游的合成化学家对处于末端的污染问题可以起主要的作用。

历史上，一个化工过程的费用主要是原料和设备的费用。因为当时人们对废物几乎不加处理就排放到环境中。随着环境污染的日益严重，废物处理已成为化工过程必须考虑与处理的问题之一。因此，目前一个化工过程的费用已不仅仅是原料加设备的费用，还应包括后续的废物处理费用，而后者往往可以使整个过程的费用大为增加。因此，绿色化学不仅可以直接减轻化工过程对人类健康与环境的负面影响，还有利于降低化工过程的整体成本，是推动化工过程可持续发展的途径。

1.2.2 绿色化学的目标

绿色化学的研究目标是利用可持续的方法来降低维持人

类生活水平及科技进步所需化学产品与过程所使用与产生的有害物质。

危险性 (risk) 是危害性 (hazard) 与暴露性 (exposure) 的函数, 可以简单地表示为两者的乘积:

$$\text{危险性} = \text{危害性} \times \text{暴露性}$$

传统上, 人们通过环保条例与规则来控制有害物质的暴露性以降低危险性。如制定标准来控制某一化学物质在水中的安全浓度, 为操作人员采取保护措施等。目前已开发出许多方法与技术来控制有害化学物质对人类及环境的暴露。但暴露控制不仅耗费了大量的资金, 而且有失败的可能性。对人类健康与环境具有较大的潜在危险, 因此不是一个理想的危害防止与处理方法。

与以上传统方法不同的是, 绿色化学通过降低有害物质内在的危害性来减小危险性。因此, 不仅可以避免暴露控制的需要, 还可以预防由于意外事故而造成的环境污染, 是从源头防止环境污染的科学方法。

1.2.3 绿色化学的优点

绿色化学是解决世界环境基本问题之一的污染问题的一种方法。与传统的污染处理不同, 绿色化学通过改变化学产品或过程的内在本质, 来减少或消除有害物质的使用与产生。这种方法是非常科学的, 因为物质的化学结构同其毒性具有内在的联系。由于这个联系, 绿色化学家可以设计或重新设计化学物质的分子结构, 使其具备所需的特性又避免或减少有毒基团的使用与产生。同时, 绿色化学追求高选择性化学反应, 极少副产品, 甚至达到原子经济性 (atom econo-

my)、实现零排放 (zero emission)。因此,绿色化学不仅可以防止环境污染,亦可提高资源与能源的利用率,提高化工过程的经济效益,是使化工过程可持续发展的技术基础。

1.3 绿色化学的网上资源

绿色化学是始于 20 世纪 90 年代初的新兴交叉学科,已成为 21 世纪的主要研究方向之一。虽然在美国等发达国家已有较多的研究,但对于多数科研人员来讲,仍是较陌生的研究领域。本节将简要介绍一些与绿色化学相关的研究、教育、企业等方面的一些有用资料。

因特网 (Internet) 是近年来计算机与通讯方面的重要的进展之一。其最初的目的是为学术及军事机构在计算机之间传递数据而开发,但世界互联网的出现,使因特网成为人们交流与获得最新信息的主要手段。目前因特网的使用者不断增加,而因特网上资源的数量与质量也在不断提高。

通过因特网人们不仅可以获得文字、图形,而且可以获得声音与图像。因特网的用户不仅可以下载文件,还可以阅读各种在线出版物,使用各种在线数据库。因此,因特网在现代社会及人类生活中发挥着极其重要的作用,也是科研人员获得最新信息的有力工具。

目前因特网上已存在较多的同绿色化学相关的一些科研机构、企业、学术出版物等的网址。作者进行了收集与整理,详细情况示于附录中。感兴趣的读者可以通过这些网上资源获得国内外绿色化学方面的研究动向、最新进展、教育、出版物等方面的资料。值得说明的是,因特网的网址经

常发生变化,有些网址或许已经改变,也有新的网页不断出现,请读者注意。

1.4 准备知识

绿色化学是一门多学科交叉的综合性学科,为了使不同专业的读者能更易于阅读本书,现将所涉及的化学、生物、环境等学科的一些基本的定义、名词与概念加以简单介绍。

(1) 加成反应(addition reaction) 不饱和分子与其他分子在反应中相互加合生成新分子的反应,反应中同时发生不饱和分子中 π 键的断裂和与加合原子或基团间新的 σ 键的生成。依据进攻试剂的性质或 π 键断裂及 σ 键形成的方式,加成反应一般分为亲电加成、亲核加成、催化加氢和环加成等类型。

(2) 重排反应(rearrangement reaction) 重排反应是构成分子的原子通过改变相互的位置、连接、键的形式等产生一个新分子的反应。重排反应可利用热、光及化学诱导等方法来影响与控制。

(3) 取代反应(substitution reaction) 有机化合物分子中的原子或基团被其他原子或基团所取代的反应。取代反应依键的断裂方式和取代基团的性质不同而分为三种基本类型:亲核取代、亲电取代和游离基取代。

(4) 消除反应(elimination reaction) 指在有机化合物分子中除去两个原子或基团以生成不饱和化合物的反应,又称消去反应。消除反应有以下几种方式:

① β -消除(又称1,2-消除)。在相邻两个原子上消除两