



中国石油与化工行业 绿色化进展报告

ZHONGGUOSHIYOUYUHUAGONGHANGYELVSEHUAJINZHANBAOGAO

张海涛◎主编



中国时代经济出版社

华东理工大学跨学科研究经费出版资助
华东理工大学资源能源战略与循环经济研究中心（RECE）主持编写
中国资源节约研究网（WWW.CERS.ENT.CN）鼎力支持

中国石油与化工行业 绿色化进展报告

张海涛◎主编

编委会

主任：郭 强
委员：郭 强 唐亚林 孔令丞 修光利
张海涛 于立宏 张 勇 莫神星

图书在版编目 (CIP) 数据

中国石油与化工行业绿色化进展报告/张海涛主编.—北京：中国时代经济出版社，2008.4

ISBN 978-7-80221-566-5

I . 中… II . 张… III . 石油化工 - 无污染技术 - 研究报告 - 中国 - 2007 IV . TE65

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 051649 号

中
国
石
油
与
化
工
行
业
绿
色
进
展
报
告

张海
涛主
编

出 版 者	中国时代经济出版社
地 址	北京市西城区车公庄大街 乙 5 号鸿儒大厦 B 座
邮 政 编 码	100044
电 话	(010) 68320825 (发行部) (010) 88361317 (邮购)
传 真	(010) 68320634
发 行	各地新华书店
印 刷	北京鑫海达印刷有限公司
开 本	850×1168 1/16
版 次	2008 年 4 月第 1 版
印 次	2008 年 4 月第 1 次印刷
印 张	11.5
印 数	1~3000 册
字 数	310 千字
定 价	24.00 元
书 号	ISBN 978-7-80221-566-5

前 言 >>

我国石油和化学工业经过几十年的发展，特别是近 20 年的发展，已经形成了包括石油天然气开采、石油化工、化学矿山、化学肥料、无机化学品、纯碱、氯碱、基本有机原料、农药、染料、涂料、精细化学品、橡胶加工、新型材料等主要行业的石油和化学工业体系。

但由于中国石油和化学工业的自身特点，导致本行业在快速发展的同时，也带来了一系列的问题：①石油和化学工业自主创新能力不强，严重影响行业的可持续发展；②石油和化学工业的快速发展与资源、能源短缺的矛盾；③石油和化学工业的快速发展与环境容量的矛盾。

正因如此，在“十一五”规划纲要对国民经济所作的全盘规划中，既对石油和化学工业的发展提出了许多明确的目标，也对行业的自主创新、产业布局、结构调整、实施循环经济及资源节约与综合利用、环境保护、能源替代、安全生产、危险化学品管理以及新领域的发展等诸多方面提出了具体要求，同时也为行业创造了更广阔的发展空间和发展机遇。

石油和化学工业绿色化是本行业实现上述目标的唯一出路。由于石油和化学工业绿色化进程是一个复杂的系统工程，涉及多部门、多学科的融合，目前的研究刚刚起步，本书在总结前人研究成果的基础上，提出的研究思路是：石油和化学工业绿色化应从占本行业主导地位的煤化工、石油化工着手，建立基于循环经济的生态工业园区，引导、鼓励企业研发、引进并采用清洁生产工艺，通过政府、市场及企业本身形成有效的压力机制开展石油和化学工业绿色化工作。

第一章石油和化学工业绿色化进程概述阐述了石油和化学工业绿色化的研究进展，针对研究过程中存在的问题提出了本行业绿色化进程的研究对象、相关理论与主要措施以及绿色化进程的压力机制。

第二章基于循环经济的石油和化学工业绿色化进程主要通过国家各个层面相关政策的介绍与具体实施，为读者展示我国石油和化学工业近年来开展循环经济，最终实现产业绿色化的情况。

第三章基于清洁生产的石油和化学工业绿色化进程主要通过国家发展和改革委员会对清洁生产工作的布置安排与各地方、大型企业清洁生产的实践，为读者展示我国石油和化工行业清洁生产的情况。

第四章煤化工绿色化进展介绍了国家对煤化工的产业政策，特别是电石与焦化的行业准入条件，说明煤化工必须走绿色化的道路；介绍了煤化工发展绿色化应从产业规划与产业布局的高度出发，重视煤化工的多联产；介绍了多联产的核心技术以及煤气化技术的进展情况。

第五章石油化学工业绿色化进程介绍了国家对炼油与乙烯行业的中长期发展规划；介绍了过程系统工程技术、炼化一体化技术、清洁燃料、石油替代路线等石油化学工业绿色化的主要措施。

目录

第一章 石油和化学工业绿色化进程概述 001

- 一、石油和化学工业绿色化背景 001
- 二、石油和化学工业绿色化研究进展 003
 - (一)石油和化学工业绿色化的定义 003
 - (二)石油和化学工业绿色化的实现途径 004
 - (三)石油和化学工业绿色化的基本内容 005
 - (四)石油和化学工业绿色化评价体系 009
 - (五)石油和化学工业绿色化进程中存在的问题及解决方法 011
- 三、石油和化学工业绿色化进程的主要理论基础 012
 - (一)循环经济 012
 - (二)清洁生产 013
- 四、石油和化学工业绿色化压力机制 015
 - (一)国家层面的压力 015
 - (二)市场的压力 016
 - (三)内部环境驱动力 017
- 五、实现石油和化学工业绿色化的途径 017
 - (一)发展循环经济是实现石油和化学工业绿色化的首要途径 017
 - (二)清洁生产是实现石油和化学工业绿色化的重要手段 019
 - (三)煤和石油化工应是石油和化学工业绿色化的主要领域 019

第二章 基于循环经济的石油和化学工业绿色化进程 021

- ### 第三章 基于清洁生产的石油和化学工业绿色化进程 044
- 一、概述 044
 - 二、贯彻落实《清洁生产促进法》加快推行清洁生产 045
 - 三、北京市清洁生产实施情况 051
 - (一)构建政策保障体系,制定北京市地方配套政策和标准 051

(二)实施三大支撑体系,鼓励引导企业开展清洁生产审核	052
(三)实施清洁生产取得的成效	053
(四)存在的问题	053
四、上海市清洁生产的进展和实施	054
(一)建立了联合推进清洁生产的管理机制	054
(二)建立了上海市清洁生产公共服务平台	054
(三)组织开展清洁生产宣传和培训	054
(四)开展清洁生产试点示范	055
(五)加强对“双超”和“双有”重点行业和企业的清洁生产审核力度	055
(六)组织和发挥行业协会的作用	056
(七)2007年的工作思路	057
五、江苏省清洁生产实施情况	057
(一)主要工作	058
(二)下一步工作	060
六、以节能降耗减污为重点,推动浙江清洁生产	063
(一)制定政策,落实责任	063
(二)加强宣传培训,广泛动员	063
(三)突出重点,规范清洁生产审核	063
(四)清洁生产试点成效显著	063
(五)开展清洁生产国际合作,吸收国外先进理念	064
(六)将清洁生产作为发展循环经济的主要抓手	064
七、广东省清洁生产实施情况	065
(一)主要工作情况	065
(二)主要体会	067
(三)几点建议	068
八、甘肃省推行清洁生产情况	068
(一)推进清洁生产的主要措施	068
(二)取得的工作成效	070
(三)存在的主要困难、问题及有关建议	071
(四)今后主要工作	072
九、青岛市促进企业实施清洁生产	072
(一)青岛市清洁生产工作成效	073
(二)青岛市清洁生产促进工作采取的措施	073
(三)青岛市推进清洁生产下一步主要工作及措施	074
十、深圳市鼓励企业清洁生产,推动循环经济发展	076
(一)基本情况	076

- (二)初见成效 076
- (三)做法、措施 077
- (四)几点体会 077
- (五)今后打算 079

十一、四川省转变观念求突破,引导推动抓重点,积极探索

清洁生产渐进发展道路 079

- (一)在推行清洁生产中所做的主要工作 079
- (二)清洁生产工作存在的主要问题 080
- (三)下一步工作打算 081

十二、河北省推进清洁生产实施减排增效实现经济社会可持续发展 082

- (一)加强宣传培训,提高清洁生产意识 082
- (二)强化政策引导,加大资金投入 082
- (三)加强督导服务,严格审核验收 083
- (四)强化目标考核,完善激励机制 083
- (五)问题和建议 083

十三、中国石化集团实施全过程污染控制,全面推行清洁生产 083

- (一)中国石化实施清洁生产的成效 084
- (二)中国石化实施清洁生产的措施 085
- (三)中国石化下一步清洁生产方面的工作打算 087
- (四)建议 088

十四、中国石油集团大力推行清洁生产,创造能源与环境和谐 089

- (一)坚持以人为本,实施生态设计管理,使清洁生产成为促进公司业务发展的持续动力 090
- (二)开展“绿色”示范活动,实施技术创新工程,使清洁生产成为提高市场竞争力的基础保证 091
- (三)推行 HSE 管理体系,实施清洁生产审核,使清洁生产成为持续提高环境绩效的重要措施 091

第四章 煤化工绿色化进展 094

一、概述 094

二、煤化工多联产技术 110

- (一)煤化工多联产技术概述 110

(二)多联产的实现途径	110
三、煤气化工艺	115
(一)GSP 气化技术	115
(二)Shell 煤气化技术的发展历程	117
(三)德士古(Texaco)水煤浆气化工艺	119
(四)恩德粉煤气化炉的气化工艺	121
(五)多喷嘴对置式水煤浆气化技术	122
(六)灰融聚流化床粉煤气化技术	123
(七)煤气化工艺的选择	125

第五章 石油化学工业绿色化进程 126

一、概述	126
-------------	------------

二、石油化学工业绿色化进程的重要手段——过程系统工程	136
-----------------------------------	------------

(一)过程系统工程在石油化工工程设计中的作用	136
(二)数学规划的优化技术在石油化工中的应用	136
(三)大型精对苯二甲酸过程控制与优化	137
(四)过程系统能量集成技术	137

三、石油化学工业绿色化进程的重要内容——炼化一体化	138
----------------------------------	------------

(一)炼化一体化的优势	138
(二)炼化一体化的技术	138
(三)国内大型炼化一体化实例	139
(四)炼化一体化的发展趋势	140

四、清洁燃料	140
---------------	------------

(一)清洁燃料标准	140
(二)清洁燃料脱硫原理	141
(三)清洁燃料生产技术	141

五、石油替代路线	142
-----------------	------------

(一)通过煤替代石油路线	142
(二)煤经甲醇制烯烃	144
(三)生物能源发展进展	145

附件一 循环经济试点工作方案 147

一、开展试点工作的必要性	147
---------------------	------------

二、试点工作的指导思想和总体目标 147

三、试点工作的范围和重点内容 148

(一)重点行业 148

(二)重点领域 148

(三)产业园区 148

(四)省市 148

四、试点工作的组织领导和措施 148

五、对试点工作的要求 149

附件二 国家循环经济试点单位(第一批) 150

附件三 循循环经济试点实施方案编制要求 152

一、实施方案编制大纲 152

二、实施方案编制的具体要求 152

(一)试点单位基本情况 152

(二)发展循环经济的工作基础 152

(三)发展循环经济的指导思想、目标和主要任务 153

(四)主要任务和工作重点 153

(五)项目规划和投资 153

(六)保障措施 153

(七)需要国家给予的支持 153

(八)实施期限 153

参考文献 164

后记 173

第一章

石油和化学工业绿色化 进程概述

一、石油和化学工业绿色化背景

石油和化学工业是国民经济的重要产业，石油和化工产品广泛用于工业、农业、人民生活等各个领域。它为农业生产提供化肥、农药和塑料薄膜等农用化学品；为能源工业（电力、交通、冶金和居民生活）提供石油、天然气、液化气等原燃料；为机械工业（航天、汽车、船舶、机械等）提供合成材料、轮胎、涂料和胶粘剂等配套产品；为纺织工业提供合纤单体、合纤聚合物、染料及纺织助剂；为轻工家电业提供各种塑料材料、功能材料；为电子工业提供印刷电路板基材、塑封料、光刻胶、高纯试剂和特种气体等电子化学品；为建筑业提供塑料建材、保温材料、建筑涂料、防火材料等建筑原材料；为医药工业提供基本化工原材料；为军事工业提供军用化工产品；为人民生活提供各种相关的日用化学品。国民经济的方方面面都离不开石油和化工产品，石油和化工产品在国民经济产业链中占有举足轻重的地位。

我国石油和化学工业经过几十年的发展，特别是近 20 年的发展，已经形成了包括石油天然气开采、石油化工、化学矿山、化学肥料、无机化学品、纯碱、氯碱、基本有机原料、农药、染料、涂料、精细化学品、橡胶加工、新型材料等主要行业的石油和化学工业体系。目前，我国已经有十余种主要石油化工产品的产量居世界前列，其中化肥、合成氨、纯碱、硫酸、染料、磷矿、磷肥、合成纤维、胶鞋等产量居世界第一位；农药、烧碱、轮胎产量分别居世界第二位；原油加工、乙烯、涂料等居世界第三位；原油生产、合纤单体、合成胶、合成树脂、合成纤维能力和产量、部分合成单体生产能力和产量都居世界前列。

按照国家统计局的统计规定，属于石油和化学工业的为石油和天然气开采业、石油加工、炼焦及核燃料加工业、化学原料及化学制品制造业、化学纤维制造业、橡胶制品业以及塑料制品业。上述行业 2005 年的经济统计见表 1-1 和表 1-2^[1]。

表 1-1 2005 年石油和化学工业经济与资源能源数据表

行业	工业总产值 (亿元)	能源消费量 (万吨标煤)	工业固体废物产生量 (万吨)	工业废水排放量 (万吨)	工业废气排放量 (亿立方米)	工业二氧化硫排放量 (万吨)	工业二氧化硫去除量 (万吨)
石油和天然气开采业	6286.27	3761.33	149	11252	1935	3.2	11.6
石油加工、炼焦及核燃料加工业	12000.49	11881.87	1841	68122	9129	70.9	89.2
化学原料及化学制品制造业	16359.66	22494.07	9233	339052	15887	116.8	111.1
化学纤维制造业	2608.39	1342.0	342	48516	2886	11.5	5.8
橡胶制品业	2196.74	1079.38	94	6118	563	4.4	2.3
塑料制品业	5067.89	1446.81	41	2288	577	1.3	0.3
合计	44519.44	42005.46	11700	475348	30977	208.1	220.3
行业总计	251619.50	223319.30	124324	2159779	268052	1980.5	1087.8
所占比例 (%)	17.7	18.8	9.4	22	11.6	10.5	20.3

表 1-2 2005 年石油和化学工业能源消耗情况表

行业	煤炭消费量 (万吨)	原油消费量 (万吨)	天然气消费量 (亿立方米)	电力消费量 (万千瓦时)
石油和天然气开采业	338.07	1386.75	83.46	384.43
石油加工、炼焦及核燃料加工业	18919.09	26021.27	19.52	312.74
化学原料及化学制品制造业	11209.03	2513.08	154.43	2124.70
化学纤维制造业	760.15	10.62	0.32	232.65
橡胶制品业	363.18	0.82	0.38	208.8
塑料制品业	223.61	0.08	0.60	321.65
合计	31813.13	29932.62	258.71	3584.97
行业总计	216557.51	30086.24	479.13	24940.39
所占比例 (%)	14.7	99.5	54	14.3

由上可见，石油和化学工业为国民经济和社会发展作出了巨大贡献。但由于中国石油和化学工业的自身特点，导致本行业在快速发展的同时，也带来了一系列的问题：

(1) 石油和化学工业自主创新能力不强，严重影响行业的可持续发展。20多年来，石油和化工的发展基本依靠引进技术。全国现有的石油化工产品生产装置中，18套乙烯裂解装置全部从国外引进，所有的乙二醇、PTA、大部分聚乙烯以及一半的聚丙烯装置也都是从国外引进；大型合成氨、大型磷肥制造、工程塑料、高吸水性树脂、专用涂料、新品种农药和染料、有机原料（双酚 A、BDO 等）等一些关键技术和核心技术以及大型生产装置都需要依靠国外进口。虽然石油和化学工业引进了大量的国外技术，但由于自主创新能力较弱，我国石油和化学工业的总体技术水平只相当于国外 20世纪 90 年代初期的水平，只有 1/4 的技术装备达到了国际先进水平，大多数子行业 80% 以上的技术和装备依靠国外进口，还有相当一部分产业部门的技术装备水平不及国外 20世纪 60~70 年代的水平^[2~3]。

(2) 石油和化学工业的快速发展与资源、能源短缺的矛盾。由表 1-1 和表 1-2 可见，石油和化学工业的耗能大约占全国工业能源消耗的 18.8% 左右，每年电耗约占全国工业用电的 14.3% 左右。石油和化学工业每年消耗的煤炭多达 3 亿吨、天然气 258 亿立方米、原盐 3800 多万吨、化学矿近 6000 万吨、天然橡胶近 170 万吨。而同时我国主要能源资源人均占有量不到世界平均水平的一半，其中原油仅为 8%，天然气只占 4.1%，水为 25%，储量最多的煤也只占到 86%，加之高耗能产品的无序发展，加剧了资源的不足。

(3) 石油和化学工业的快速发展与环境容量的矛盾。石油和化学工业也是污染较重的行业，2005 年行业排放工业废水约 47 亿吨，工业废气约 30977 亿立方米，产生固体废弃物约 1.17 亿吨。废水排放量约占全国工业废水排放总量的 22%，居各行业第一位；废气排放量约占全国工业废气排放总量的 11.6%；固体废弃物排放量约占全国工业固体废弃物排放量的 9.4%。化学工业也是运输量最大的行业，化学工业大宗产品多，运输量大，每年的运输量达几十亿吨。

正因如此，在“十一五”规划纲要对国民经济所作的全盘规划中，既对石油和化学工业的发展提出了许多明确的目标，还对行业的自主创新、产业布局、结构调整、实施循环经济及资源节约与综合利用、环境保护、能源替代、安全生产、危险化学品管理以及新领域的发展等諸多方面提出了具体要求，同时也为行业创造了更广阔的发展空间和发展机遇。

“十一五”规划纲要提出，到 2010 年石油和化学工业的结构更加合理，高耗能产业的比例有所下降，污染环境的状况得到改观，经济增长的质量得到提高，初步进入循环经济的轨道，万元 GDP 能耗比 2005 年下降 15%~20%，单位工业增加值用水量比 2005 年下降 30%，工业用水重复利用率达到 90% 以上，工业固体废弃物综合利用率将达到 70% 以上，主要污染物排放总量减少 10%，并建成一批符合循环经济发展要求的资源节约型、环境友好型先进企业和化工园区。石油和化工行业的发展趋势将是发展环保型产品，采用先进技术，实现清洁生产，最大限度地降低“三废”排放量。一批落后的生产工艺势必被逐步淘汰；采用先进工艺技术，降低原材料消耗；增加节水措施，提高水的重复利用率；加快化工废水处理设备、药剂、废气处理设备、排烟设备的系列化、成套化，以提高化工环保产业技术和装备水平。

二、石油和化学工业绿色化研究进展

(一) 石油和化学工业绿色化的定义

目前，国际上并没有完整统一的石油和化学工业绿色化的定义。华南理工大学的纪红兵等指出^[4]，绿色化学是当今国际化学科学的研究前沿，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。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。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。

张泽指出^[5]，绿色化学的核心是利用化学原理从源头上消除化工过程对环境的污染，其理想是采用“原子经济”反应，即原料中的每一原子都转化成产品，不产生任何废物和副产品，实现废物的零排放；同时也不采用有毒、有害的原料、催化剂和溶剂，并生产环境友好的产品。因此绿色化学又称环境友好化学。在其基础上发展的化工技术和化工生产实践，即绿色化工。

天津大学王静康院士认为^[6]，绿色化学是当今国际化学科学的研究前沿，是21世纪化学工业可持续发展的科学基础，其目的是将现有化工生产的技术路线从“先污染、后治理”改变为“从源头上根除污染”。绿色化学的理想一方面是实现反应的“原子经济”性，要求原料中的每一原子进入产品，不产生任何废物和副产品，实现废物的“零排放”，并采用无毒无害的原料、催化剂和溶剂；另一方面是生产环境友好的绿色产品，不产生环境污染。

（二）石油和化学工业绿色化的实现途径

天津大学王静康院士认为应通过如下途径实现石油和化学工业绿色化^[6]：

（1）绿色化学与化工观念的建立。从教育、经济、立法以及社会责任等角度让政府、企业、各级教育机构与化学和化学工程界认识绿色化学与化工的重要性和紧迫性。

（2）形成绿色化学与化工一体化的发展模式。不仅是分子水平的化学和大规模的化学工程技术的融合，还要形成化学化工与其他学科的交叉，建议我国建立几个“化学科学与工程”国家实验室与科技基地作为绿色科技创新平台；持续大力度地对基础和应用基础研究投入，为创新突破作积累；加强政府、企业、各级教育机构与化学和化学工程界沟通与合作。

（3）加强相关人才的培养。未来的化学和化学工程师应该在开发合成路线、设计生产工艺以及改进生产技术等方面接受并适应绿色化学与化工的要求。

中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院闵恩泽院士指出^[7]，2003年5月国际工程学会在美国Sandestin主办了“绿色工程：定义原则”的会议，目的是确定一套绿色工程的原则以指导工程师在设计产品和工艺时，使其符合企业、政府和社会的需要，这包括了成本、安全、使用性能和对环境的影响，最后发表了“工程师工作框架的Sandestin原则”，提出了在工程项目中为全面实现绿色工程，工程师要遵循的9条原则。这9条原则是：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在工程活动中考虑整个生态循环；④尽可能保障所有的物质和能量安全地输入和输出；⑤尽可能减少对自然资源的消耗；⑥努力减少废物产生；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革新、创造和发明技术以实现可持续发展，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参与工程解决方案的开发。

华南理工大学的纪红兵等^[4]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。

(三) 石油和化学工业绿色化的基本内容

根据 Crystal Faraday 协会在 2004 年提出的路线图中给出的 7 个技术领域，绿色化学化工的基本内容是绿色产品设计、原料、反应、催化、溶剂、工艺改进和分离技术。

1. 原料的绿色化

化学化工原料在化工产品的合成中极其重要，它影响着化工产品的制造、加工、生产和使用的全过程。

华中师范大学化学学院的李菲认为^[8]，可再生资源对环境无害或危害极小，而且资源分布广泛，适宜就地开发利用，是很好的绿色原料。当前发展开发利用包括生物质能在内的新型可再生环保能源对于建立可持续发展的能源体系，改变能源生产和消费方式，促进全球经济发展和保护环境具有深远意义。并提出了有机废弃物为原料的生物产氢技术、有机废水资源的微生物发酵产氢技术、新型固体超强碱催化合成 γ -十一内酯、气化处理有机废弃物、有机废物发酵生产乳酸以及燃料乙醇等 6 项绿色原料生产工艺。

美国明尼苏达州的研究人员发现^[9]，采用比传统工艺更为环境友好的方法可以来自于植物油的生物柴油出发制得聚合物生产的基本原料——烯烃和不饱和酯类。

西北工业大学理学院应用化学系张雪娇等^[10]认为碳酸二甲酯毒性很低，欧洲在 1992 年将它列为无毒化学品。作为一种新型的绿色化学品，碳酸二甲酯本身已经可以通过甲醇的氧化羰基化实现绿色化生产。因结构中有甲基、羰基和甲氧基等基团，因此在有机合成中作为羰基化、甲基化、甲酯化等试剂，其作用越来越引人注目。碳酸二甲酯可替代光气、硫酸二甲酯、卤代甲烷等剧毒物质，以及作为绿色溶剂在绿色化学中的应用。

天津合成材料研究所的刘丽湘等认为^[11]，三光气 [双 (三氯甲基) 碳酸酯] 没有光气的毒性，使用方便、安全，是光气的理想代用品。近 20 年来工业界发现使用三光气代替光气有许多优势：投料量与反应物的量接近理论值，反应条件温和，所得产品的纯度和质量明显提高，同时生产设备少，工艺简化，辅助材料减少。

2. 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化工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。

3. 新型反应技术

从绿色化角度来看，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、纳米技术等的结合使得开发新型反应路径仍有空间。

绿色表面活性剂是由天然的或可再生资源加工而成的，即具有天然性、温和性、刺激性小等优良特点。同传统表面活性剂一样，绿色表面活性剂具有亲水基和憎水基。与传统表面活性剂相比，绿色表面活性剂具有高效强力去污性、优良的配伍性及良好的环境相容性，并表现出良好的乳化性、洗涤性、增溶性、润湿性、溶解性和稳定性等。除此以外，每一种绿色表面活性剂都具有其特有的性能^[12~17]。

天然植物纤维具有价廉质轻、比强度和比刚度高等优良特性，特别是植物纤维属于可再生资源，可自然降解，因此具有良好的工业应用前景。以低价的天然植物纤维为增强材，生物降解树脂作为基材，开发出环境友好、可自然降解的绿色复合材料，已经成为代替玻纤增强复合材料强有力的选择。因此，绿色复合材料的研究开发也越来越引人注目。

绿色水处理剂又称环境友好水处理剂，是指其生产过程清洁化，使用过程不影响人体健康和环境，并可以生物降解为对环境无害的水处理剂。绿色水处理剂可表现在阻垢剂、缓蚀剂、絮凝剂上，其中阻垢剂已基本实现“绿色化”并投入使用^[18~21]。

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一种反应，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^[22~24]。

(1) 不对称催化

手性是自然界的基本属性，生物活性物质与受体作用时大多都以手性方式进行，因此不对称合成在各个领域，尤其是药物、农药和香料化学等领域受到了高度重视。

不对称催化，即在手性催化剂的存在下，通过前手性底物的各种不对称转换反应得到旋光活性化合物。在不对称催化合成中，手性催化剂与反应底物和试剂作用生成高价态的反应过渡态（氧化加成），继之这种反应过渡态经历分子内重排，在发生还原消除之后给出所期望的光活性产物。手性催化剂，在绝大多数情况下由过渡金属、手性配体、非手性配体和（或）配基组成。

(2) 膜催化技术

膜催化技术是近年来多相催化领域中出现的一种新技术，该技术是将催化材料制成膜反应器或将催化剂置于膜反应器中操作。反应可选择性地穿过膜而离开反应区域，有效地调节某一反应物或产物在反应器中的区域浓度，打破化学反应在热力学的平衡状态，实现反应高选择性和提高原料的利用率。

膜催化技术将膜技术应用于催化反应领域，使催化反应和分离过程同时进行，其突出的优点为：①催化活性好。由于膜的比表面积比较大，单位表面积上原子（或分子）占有率高，活性中心多，所以能有效地与反应分子接触，显示出很高的催化活性。②选择性高。膜的微孔多，其孔径分布范围广，孔径、孔体积以及空隙分布等均可采用不同方法加以有效控制，有利于分子扩散，提高催化剂的选择性，尤其是生物膜催化剂，其选择性可达到100%。③载体型的膜催化剂呈现出耐高温、耐化学稳定性，机械强度提高、催化剂寿命长等特点。

(3) 酶催化技术

酶是存在于生物体内且具有催化功能的特殊蛋白质。通常所讲的生物催化主要指酶催化，其具有以下特点：①催化的高效性。对于同一反应，酶催化比一般化学催化效率高 $10^6\sim 10^{13}$ 倍。酶催化剂用量少，一般化学催化剂的摩尔分数是0.1%~1%。而酶催化反应中酶的摩尔分数为 $10^{-6}\sim 10^{-5}$ 。②选择性高。每种酶只能加速一种特定结构的底物或结构相似底物的化学反应。例如，酯酶只能催化酯类化合物的水解，过氧化氢酶只能催化过氧化氢的分解。这种高选择性也就是酶催化的专一性，其包括结构专一性和立体异构专一性。③反应条件温和。酶催化可在室温常压和近中性介质环境下进行。可以降低能耗，减少不必要的副反应。由于酶催化的反应条件往往相同或相似，因此，一些连续反应可采用多酶复合体系，使这些酶催化反应在同一反应器中进行，以简化工艺操作步骤，尤其是省去一些不稳定中间体的分离过程。同时应用

连续的酶催化反应体系，可以使反应过程中某些化学平衡上不利的反应朝生成所需产物的方向进行。

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^[25]。

（1）超临界流体

超临界流体（SCF）是物质处于其临界点以上时所呈现的一种无气液相界面、兼具气液两重性的流体^[26~27]。

在超临界流体状态下进行化学反应，由于超临界流体的高溶解能力和高扩散性，能将反应物甚至将催化剂都溶解在SCF中，可使传统的多相反应转化为均相反应，消除了反应物与催化剂之间的扩散限制，有利于提高反应速率。同时，在超临界状态下，压力对反应速率常数有较强烈的影响，微小的压力变化可使反应速率常数发生几个数量级的变化，利用超临界流体对温度和压力敏感的溶解性能，选择合适的温度和压力条件，有效地控制反应活性和选择性，及时分离反应产物，促使反应向有利于目标产物的方向进行。在超临界流体中进行的催化氢化、催化氧化、烷基化以及高分子聚合、酶催化等研究都取得了很大的进展。

（2）离子液体

离子液体是在室温或室温附近呈液态的由离子构成的物质。具有呈液态的温度区间大、溶解范围广、没有显著的蒸汽压、良好的稳定性、极性较强且酸性可调、电化学窗口大等诸多优点。而且，随着离子液体中阳离子和阴离子的不同，离子液体的物化特性会发生较大变化，可以根据需要合成出不同特性的离子液体。因此，在分离过程和化学反应领域显示出良好的应用前景^[28~31]。

（3）无溶剂有机合成

在传统的有机合成中，有机溶剂是最常见的反应介质，因为这些溶剂可很好地溶解有机物，保证物料混合均匀和热量交换稳定，有时反应介质与反应物之间、反应介质与催化剂的相互作用还可以增强反应效果。但有机溶剂的毒性和难以回收又成为对环境污染的主要因素。无溶剂有机合成由于反应过程完全不用溶剂，彻底克服了反应过程中溶剂对环境造成的污染；有利于降低成本；无溶剂合成为反应提供了与传统溶剂不同的新的分子环境，有可能使反应的选择性、转化率得到提高；可使产物的分离提纯过程变得较容易进行。采用无溶剂的固相反应是避免使用挥发性溶剂的一个研究动向^[32~33]。

6. 过程强化技术

为了实现绿色氧化和还原反应，需在常规研究方法的基础上，采用新技术进行过程强化。能应用于氧化和还原过程的强化技术包括微波、超声波、光、等离子体、激光、磁等，通过有效合理地使用这些强化技术，使某些氧化和还原效率有突破性的提高。

（1）微波技术

微波应用于有机反应，能加快反应速率，缩短反应时间，具有产物易于分离、产率高等优点^[34~36]。

（2）超声技术

声化学反应能改变反应的进程，提高反应的选择性，增强化学反应的速率和产率，降低能