

绿色化学

Green Chemistry

吴辉禄 编著

50ml



西南交通大学出版社
[Http://press.swjtu.edu.cn](http://press.swjtu.edu.cn)

X78
6090

绿 色 化 学

Green Chemistry

吴辉禄 编著

西南交通大学出版社

· 成 都 ·

图书在版编目 (C I P) 数据

绿色化学 / 吴辉禄编著. — 成都: 西南交通大学出版社, 2010.3
ISBN 978-7-5643-0620-5

I. ①绿… II. ①吴… 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 (2010) 第 046979 号

绿 色 化 学

吴辉禄 编著

责任编辑	牛 君
封面设计	本格设计
出版发行	西南交通大学出版社 (成都二环路北一段 111 号)
发行部电话	028-87600564 87600533
邮 编	610031
网 址	http://press.swjtu.edu.cn
印 刷	成都蓉军广告印务有限责任公司
成品尺寸	148 mm×210 mm
印 张	8.375
字 数	233 千字
版 次	2010 年 3 月第 1 版
印 次	2010 年 3 月第 1 次
书 号	ISBN 978-7-5643-0620-5
定 价	15.00 元

图书如有印装质量问题 本社负责退换
版权所有 盗版必究 举报电话: 028-87600562

前 言

化学为人类作出了巨大的贡献，至今它仍然在迅速发展，但是纵观整个化学工业，人类已经意识到一些化学工业虽能为我们提供所需要的产品，但存在着严重的环境污染问题，而绿色化学正是实现防止污染的基础和重要工具。绿色化学体现了科学发展观，是减少资源消耗、实现循环经济和可持续发展的重要科学基础。它吸收了当代化学、物理、生物、材料、信息等学科的最新理论和技术，具有明确的科学目标和社会需要，是一门新兴的交叉学科。绿色化学是化学学科发展的必然选择，是适应人类的需求而逐步形成的，是化学发展的高级阶段。

绿色应成为今后化学的特征之一，化学逐渐由污染环境演化成环境友好。人类的需求支配着化学的发展轨迹，人类的绿色需求必将使化学朝着绿色的方向发展。21 世纪化学面临的挑战是：一方面要继续为人类的衣、食、住、行和医疗保健等事业作出应有的贡献；另一方面又要不产生对人类健康和环境有害的影响。所以现在迫切的任务是探索绿色化学的新概念和实现绿色的途径，只有当零排放和可接受的原料等概念成为化学家工作的指导思想的时候，未来以化学为基础的工业才可能实现绿色化。

绿色化学发展极快，内容极丰富，为了适用于大学一个学期教学用，选编本书，编写内容紧密结合绿色化学学科的基础性、新颖性、科学性和先进性。编写此书的目的是普及和传播绿色化学的理念，使学生学习绿色化学的基本概念、基本原理和发展规律，并能在今后的科研及生产实践中，运用这些规律去分析问题和解决问题。

全书共分六章，前四章分别为绿色化学概论、绿色化学原理、绿色化学研究内容和绿色化学技术，介绍了绿色化学形成与发展状况、基本原理和方法；后两章分别为绿色化学与化工污染防治、绿

色化学的发展趋势，介绍了绿色化学在化工生产中的应用和研究发展方向。本书既便于教师实施教学基本要求，又有利于学生拓展知识面。

本书可作为高等院校化学、化工、环境、生物等专业的绿色化学教材，也可作为从事化学和环境保护工作的科研人员、企业管理干部以及高等院校相关专业师生的学习参考书。

在编写过程中，作者参阅和引用了大量相关的文献资料和学术专著，在此谨向原作者表示衷心的感谢！

由于条件和水平所限，书中难免有疏漏之处，恳请广大读者批评指正。

编 者

2010年2月

目 录

1	绿色化学概论	1
1.1	当今社会发展所面临的困难	1
1.2	绿色化学的兴起和发展	6
1.2.1	绿色化学在国外的	6
1.2.2	绿色化学在我国的	9
1.3	绿色化学的内涵	11
1.4	美国总统绿色化学挑战奖介绍	13
1.4.1	更新合成路线奖 (Alternative synthetic pathways award)	14
1.4.2	改进溶剂和反应条件奖 (Alternative solvents and reaction conditions award)	18
1.4.3	设计更安全化学品奖 (Designing safer chemical award)	21
1.4.4	学术奖 (Academic award)	24
1.4.5	小企业奖 (Small business award)	28
2	绿色化学原理	32
2.1	绿色合成的基本原则	32
2.2	化学反应的原子经济性和环境效益	33
2.2.1	原子经济性	33
2.2.2	提高反应物转化率和目标产物选择性	38
2.2.3	原子经济性和环境效益	38
2.3	绿色化学的任务	40
2.3.1	设计安全有效的目标分子	40
2.3.2	寻找安全有效的反应原料	41
2.3.3	寻找安全有效的合成路线	44

2.3.4	寻找新的转化方法	49
2.3.5	寻找安全有效的反应条件	51
2.4	绿色化学十二原则	55
2.4.1	防止污染优于污染治理	57
2.4.2	提高反应的原子经济性	58
2.4.3	无害化学合成	59
2.4.4	设计安全化学品	61
2.4.5	采用安全的溶剂和助剂	65
2.4.6	提高能源经济性	69
2.4.7	利用可再生资源合成化学品	71
2.4.8	减少衍生物	73
2.4.9	采用高选择性的催化剂	75
2.4.10	设计可降解化学品	76
2.4.11	预防污染的现场实时分析	78
2.4.12	防止生产事故的安全工艺	79
3	绿色化学研究内容	81
3.1	开发原子经济性反应	81
3.1.1	Wittig 反应与原子经济性	82
3.1.2	有机合成反应的原子经济性分析	83
3.1.3	提高合成反应原子经济性的途径	87
3.2	绿色原料	93
3.2.1	原料的重要性	93
3.2.2	原料的绿色化学评价	95
3.2.3	绿色原料碳酸二甲酯的合成与应用	97
3.2.4	二氧化碳的利用	107
3.2.5	绿色氧化剂过氧化氢的利用	110
3.2.6	生物质资源的利用	113
3.3	绿色溶剂	117
3.3.1	溶剂选择的考虑因素	118

3.3.2	水	119
3.3.3	离子液体 (Ionic liquid)	121
3.3.4	超临界 CO ₂	127
3.3.5	无溶剂有机合成	128
3.4	高效催化剂	128
3.4.1	催化剂的作用	128
3.4.2	绿色化学与催化	133
3.4.3	高效无害催化剂的设计	136
3.5	绿色化学品	143
3.5.1	设计更安全化学品的方法与策略	144
3.5.2	绿色产品的例子	145
4	绿色化学技术	157
4.1	生物技术	157
4.1.1	生物技术及其发展	158
4.1.2	生物技术的分类和应用	159
4.2	催化技术	165
4.2.1	催化剂和催化作用	165
4.2.2	催化剂研究的进展	166
4.2.3	绿色化学中的催化技术	177
4.3	超临界流体技术	179
4.3.1	超临界二氧化碳技术	181
4.3.2	超临界水技术	190
4.4	等离子体技术	193
4.5	微波技术	194
4.5.1	微波加快化学反应速率的理论解释	195
4.5.2	微波在无机合成中的应用	195
4.5.3	微波在有机合成中的应用	196
4.6	超声波技术	198
4.6.1	空腔的形成和影响因素	199

4.6.2	声化学效应的理论解释	201
4.6.3	声化学技术在绿色化学中的应用	203
4.7	膜技术	204
4.7.1	膜分离技术	205
4.7.2	膜催化技术	207
5	绿色化学与化工污染防治	209
5.1	化工生产的主要污染物	212
5.1.1	污染参数	212
5.1.2	废水	214
5.1.3	废气	219
5.1.4	废渣	223
5.2	化工污染治理与绿色化工	224
5.2.1	污染源的控制	224
5.2.2	化工废水的治理	231
5.2.3	化工废气的治理	238
5.2.4	化工废渣的治理	239
5.3	化工清洁生产技术	242
5.3.1	化工环境与发展趋势	242
5.3.2	化工清洁生产技术实例	243
5.3.3	清洁生产方案	246
6	绿色化学发展趋势	248
6.1	绿色化学的发展方向	248
6.2	不对称催化合成	250
6.3	酶催化和生物降解	251
6.4	分子氧的活化和高选择性氧化反应	252
6.5	清洁的能源	253
6.6	可再生资源的利用	255
	参考文献	257

1 绿色化学概论

化学是一门基础科学，它不仅是认识世界，而且也是创造新的物质世界的学科；化学是一门中心的、实用的和创造性的科学。化学为人类作出了巨大的贡献，化学研究的进展和化工科技的进步，为人类带来了巨大的益处（图 1.1）。例如，药品的发展有助于治愈疾病、延长人类的寿命；聚合物技术的创新，有助于制衣和建筑材料的更新换代；农药、化肥的发展，控制了虫害，提高了农作物产量。

然而，纵观整个化学工业，人类已经意识到一些化学工业虽能为我们提供所需要的产品，但存在着严重的能源浪费和环境污染。在严峻的现实面前，人类已认识到，只有从污染的源头杜绝污染的产生，才是主动的、高层次的治本举措。

1.1 当今社会发展所面临的困难

当前，人类正面临着有史以来最严重的环境危机，突出表现为十大环境问题：大气污染、全球变暖、臭氧层破坏、海洋污染、淡水资源紧张和污染、土地退化和荒漠化、森林锐减、生物多样性减少、酸雨日趋严重、有毒化学品和危险废物。在这十大环境问题中有七项直接与化学和化工产品中的化学物质污染有关。最近进行的一系列检测表明，我国城市中已有一半左右儿童的血铅含量超过了国际公认的铅中毒标准，而血铅含量增高将导致智能降低和注意力缺失，我们的子孙后代正受到平均智能降低的严重威胁！

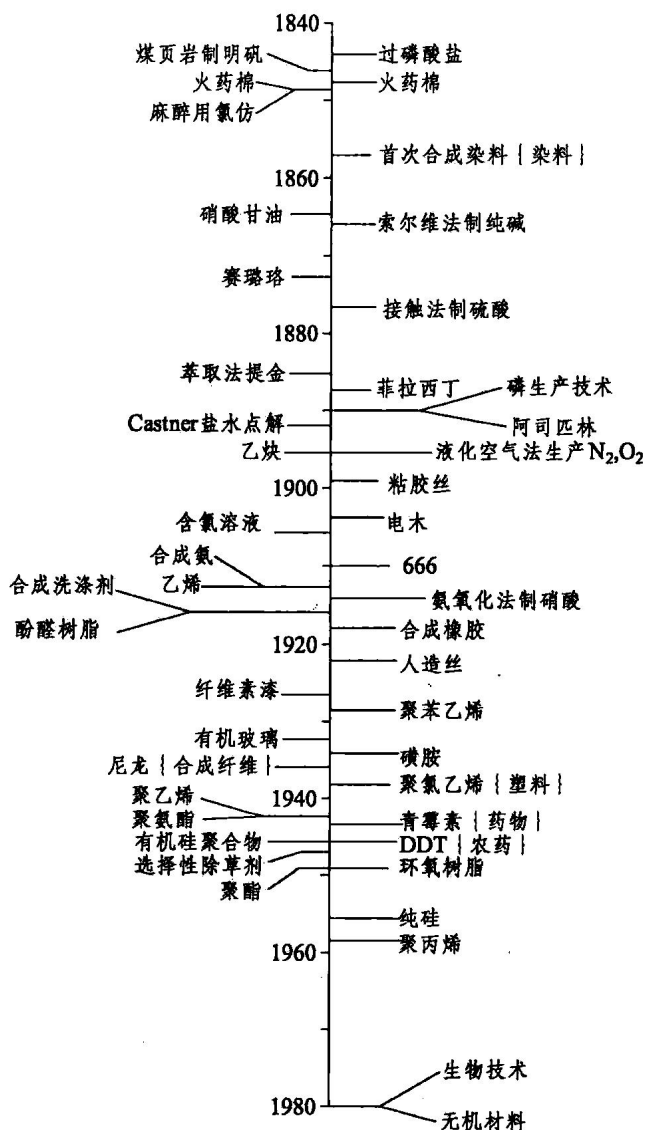


图 1.1 1840—1980 年化学工业的重大发明创造 (Chem. & Ind. 1984, p. 863)

1. 大气污染

大气圈从古到今一直被作为排放大量废弃物质的大容器。大量

的碳氢化合物、碳氧化合物、硫氧化合物、氮氧化合物、粉尘类物质等不停地排向大气圈，直接污染大气并危及人类的生命。同时，这些物质到达对流层后，在太阳光的紫外线照射下会发生一系列化学反应，大气对流层变成了一个大的光化学反应容器。光化学烟雾主要就是氮氧化合物与烃类物质在紫外线照射下，经过一系列复杂反应后形成的一种大气污染现象。

2. 全球气候变化

人类活动产生了大量的二氧化碳等气体，这些气体积聚在大气层中形成一个具有温室效应的隔热层，引发温室效应，使地球表面的温度逐渐上升。自 1906 年以来，全球温度升高了约 $0.74\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。对 21 世纪的温度升高状况，最乐观的估计是预计还会升高 $1.8\sim 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。有些科学家认为全球平均温度比工业化前升高 $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 是一道坎，超过这道坎极有可能造成重大的、不可逆转的危害。20 世纪 80 年代，全球平均气温比 19 世纪下半叶升高 $0.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，如果照此下去，到 2050 年可能升高 $1.5\sim 4.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，届时将引发海平面上升，旱涝灾害加剧，农业和自然生态将严重受损。

3. 臭氧层破坏

人类过多使用氯氟烃类化学物质及排放损耗臭氧层的其他物质，导致臭氧减少、臭氧层被破坏。1984 年，英国科学家首次发现南极上空出现“臭氧空洞”，随后发现在北极上空也出现了臭氧减少的现象。臭氧层具有过滤太阳紫外线的作用，它保护了地球上的生命。尽管消耗臭氧层的物质已很大程度被淘汰，其成就也“令人瞩目”，但是南极上空的臭氧层空洞现在比过去更大了。随着臭氧层被破坏，生物圈中的各种生物都将受到不利的影响。

4. 海洋污染

由于近海排污、远洋倾废、油船泄漏等，人类每年向海洋倾倒

600 万~1 000 万 t 石油、100 万 t 有机农药、1 万 t 汞以及其他无数废弃物。导致海面遍布垃圾，海水成分剧变，赤潮（又称红潮等）到处发生，鱼虾接连死亡，海洋状况不断恶化，终将殃及人类自身安全。

5. 淡水资源紧张和污染

地球上的淡水资源是有限的，虽然地球表面 $\frac{2}{3}$ 以上的面积都被水覆盖，但这些水中 97% 是海水，剩余的少量淡水又大都集中在终年积雪的高山和寒冷的南北两极。而水污染现象越来越严重。我国的水资源总量在世界上并不少，但人均占有量却只有世界人均占有量的 $\frac{1}{4}$ ，是全球几个贫水国家之一，可用水少得可怜。同时，我国的水污染状况也很令人担忧。

6. 土地退化和荒漠化

由于自然因素（气候异常等）和人为因素（过度放牧、开垦草地、连续旱作等）的综合作用，造成植被退化，风蚀加速，引发土地荒漠化。全球每年有 600 万公顷（1 公顷 = $\frac{1}{100}$ km²）土地变为荒漠。荒漠化包括土地退化、水蚀、风蚀、水土流失和盐碱化。荒漠化除造成气候变化等环境效应外，其直接结果就是使地球可利用的土地减少。面对日益增多的人口，人类的生存发展将面临更大的压力。因此，荒漠化是目前人类亟待解决的一大突出的环境问题。

7. 森林锐减

由于乱砍滥伐林木、大规模开垦林地、过量采集薪材以及空气污染等因素，森林植被遭受严重的破坏。全球热带森林约有 18 亿公顷，20 世纪 80 年代平均每年砍伐 590 万公顷，其中 490 万公顷是原始森林，致使森林生态系统严重退化；全球温带森林约有 16 亿公顷，主要集中在工业化国家，虽然这些国家的森林总面积基本不变甚至有所增加，但大部分是人工林，树龄和品种单一，生物多样性和生态功能明显退化。

8. 生物多样性减少

由于人类活动特别是大规模砍伐森林和过度放牧,加速了动物、植物、微生物的物种灭绝进程。据科学家估计,全球热带雨林一旦毁灭,就意味着世界上的 80% 植物灭绝。遗传基因、物种、生态系统等三个层次的生物多样性受到损害,对生物圈产生不利影响。此外,保护生物多样性对科学、美学、文学、伦理学等均有重要意义。

9. 酸雨日趋严重

人类活动释放的硫氧化物和氮氧化物在大气圈中与水汽化合,生成含酸(硫酸和硝酸等)雨水降落到地球表面上,严重污染环境和危害生态系统。酸雨腐蚀各种材料,损害森林,造成作物减产,破坏水生、陆生的生态环境。

10. 有毒化学品和危险废物

当前全世界已登记的化学物质约 800 万种,每年又有许多新品种问世,每天都有大量有害化学物质进入环境之中,这些有害物质直接或间接地进入生物体和人体,造成急性或潜在危害。发达国家每年把约 5 000 万 t 危险物品扩散到发展中国家,危及这些地区生态系统和人体健康,长期积累终将对全球环境产生危害。

与此同时,人类还面临着其他新的挑战:人口增长、可耕地面积减少、生态平衡破坏、能源短缺……

面对上述问题和挑战,化学怎么办?

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意义。

当代全球问题的实质是人类生存的危机,是人类赖以生存的自然环境的破坏,即人与自然矛盾的激化。绿色象征人与自然的和谐,绿色化学是人类生存和社会可持续发展的必然选择。

1.2 绿色化学的兴起和发展

近 10 多年来,绿色化学和技术已成为世界各国政府关注的最重要问题之一,也是各国企业界和学术界极感兴趣的重要研究领域。政府的直接参与,产学研密切结合,促进了绿色化学的蓬勃发展。

1.2.1 绿色化学在国外的发展

1. 初级阶段 (1990—1994 年)

1990 年,美国环境保护署颁布了污染防治法令,它源于“废物最小化”思想,其基本内涵是对产品及其生产过程采用预防污染的策略来减少污染物的产生,体现了绿色化学的思想,是绿色化学雏形。该法令强调防止污染物形成,而不是对已污染的环境进行防治。它的颁布确定和推动了绿色化学在美国的兴起和迅速发展。同年,联合国环境署在全球推动了“清洁生产”,呼吁世界各国都要从末端污染控制战略逐渐转向一体化污染预防战略,减少对环境的污染。1991 年,“绿色化学”由美国化学会首次提出,并成为美国环境保护署的中心口号,从而确立了绿色化学的重要地位。同时美国环境保护署污染预防和毒物办公室启动“为防止污染改变合成路线”的奖励基金。至此,由工厂、科研机构、政府部门等自愿组合的多种合作关系的绿色化学组织诞生。1992 年,美国环境保护署对六项化学合成方法的改进进行了奖励。这些合成方法从不同的角度考虑了减少对人类健康和环境污染造成的不良影响,对环保事业作出了一定的贡献。随后美国环境保护署污染预防和毒物办公室与自然科学基金会签署了共同资助绿色化学研究的合约。1994 年,美国环境保护署研究和发展办公室又与自然科学基金会成立了新科学成果研究小组,该研究小组每年召开题为“可持续环境工艺”的专题研讨会。美国工业界的工程师和商业领导开始研究如何在以后的化学发展中引导

世界,分析巨变的商业界影响工业竞争的因素,并对今后的发展进行了展望。

2. 发展阶段(1995—1998年)

1995年3月16日,美国总统克林顿设立了总统绿色化学挑战奖,下设五个奖项;① 更新合成路线奖;② 变更溶剂/反应条件奖;③ 设计更安全化学品奖;④ 小企业奖;⑤ 学术奖。此奖项旨在推动社会各界合作进行防止污染和工业生态学研究,鼓励支持重大的创造性科学技术突破,从根本上减少乃至杜绝化学污染源,通过美国环境保护署与化学化工界的合作实现新的环境目标。美国环境保护署和国家科学基金会设立专项基金,资助有重要实用前景的绿色化学课题,1995—1998年期间对82项研究成果进行了奖励,总奖金为2400万美元。美国环境保护署污染防治和毒物办公室制定了“为环境而设计”和“绿色化学”的研究计划。另外,日本也制定了以环境无害制造技术等绿色化学课题为内容的“新阳光计划”。1996年,联合国环境规划署对绿色化学进行了新的定义:“用化学技术和方法去减少或消灭那些对人类健康或环境有害的原料、产物、副产物、溶剂和试剂的生产和应用”,从而更加确切地规定了绿色化学的范畴。从1996年开始,美国每年在华盛顿科学院对在绿色化学方面作出了重大贡献的化学家和企业颁奖,迄今为止已颁了12届。例如,斯坦福大学的Trost教授与密西根州立大学的Dranhs和Frost两位教授分别获得了1998年的学术奖,Trost教授提出了一套讨论化学过程的新标准,包含选择性和原子经济性两个方面,是一个重大的理论突破。

1996年7月21至26日,在新英国大学举办了第一届题为“环境友好的有机合成反应”的Gordon研究会议,次年,在牛津大学又召开了同样主题的第二届Gordon研究会议。1997年,美国国家科学院举办了第一届绿色化学与工程会议,展示了有关绿色化学的重大研究成果,包括生物催化、超临界流体中的反应、流程和反应器设计及“2020年技术展望”等。次年又召开了主题为“绿色化学:

全球性展望”的第二届绿色化学与工程会议，此次会议由美国化学学会主办，高度赞扬了在对环境友好的合成和过程开发中所取得的重大成果。1997年，由美国国家实验室、大学和企业联合成立了绿色化学学院，美国化学学会成立了“绿色化学研究所”。1998年8月举办的第三次 Gordon 研究会议决定今后将联合世界各国每年召开一次，并出版了绿色化学论文集。1998年2月，召开了经济发展和合作治理危险顾问小组会议，会上美国环境保护署提出了四项革新性活动，其中一项即是绿色化学；1998年8月在意大利召开了第二次会议，提出了近期亟待解决的有关问题。为了推动绿色化学更好地发展，推动绿色化学的研究和教育，来自工商界、科研所、国家实验室、政府机构的代表成立了绿色化学所，研究对环境友好的化学过程和推广绿色化学的教育。

3. 高潮阶段（1999年—）

绿色化学发展到1999年，达到了世界性发展的阶段。首先诞生了世界上第一本英文国际杂志 *Green Chemistry*，同时还在 Internet 上建立了绿色化学网站。绿色化学研究的 Gordon 会议在英国牛津多次召开，在欧洲掀起了绿色化学的浪潮。英国出版了第一本绿色化学专著 *Theory and Application of Green Chemistry*。1999年6月29日至7月1日举办了美国的第三届绿色化学和工程会议，主题是“向工业进军”，讨论现代工业如何有效利用资源，应用绿色化学科研成果等问题。8月美国化学学会召开国际性专题会议“如何利用再生资源”，研究从可再生资源中再生化学物质的途径。同年6月28日，在英国伦敦举办了“生态设计及维持发展”会议，与会70多名代表讨论了生物化学设计的有关问题。7月12至13日召开了“可持续产品设计”会议。值得一提的是澳大利亚皇家化学研究所 (RACI) 于1999年也设立了绿色化学挑战奖，旨在推动绿色化学在澳洲的发展，奖励为防止环境污染而研制的各种易推广的化学革新及改进，表彰为绿色化学教育的推广作出重大贡献的单位和个人。其重点是：① 更新合成路线，提倡使用生物催化、光化学过程、仿