

高等学校“十二五”规划教材

# Green Chemistry

# 绿色化学

周淑晶 主编

冯艳茹 李淑贤 副主编



## 绿色化学十二条原则:

- (1) 防止污染优于污染治理——防止产生废弃物，从源头制止污染，而不是从末端治理污染。
- (2) 原子经济性——合成方法应具有“原子经济性”，即尽量使参加过程的原子都进入最终产物。
- (3) 绿色合成——在合成中尽量不使用和产生对人类健康和环境有害的物质，不进行有危害的合成反应。
- (4) 设计安全化学品——设计具有高使用效益、环境友好的化学产品。
- (5) 采用无毒无害的溶剂和助剂——尽量不要用溶剂等辅助物质，不得已使用时它们必须是安全的。
- (6) 合理使用和节省能源——生产过程应该在温和温度和压力下进行，降低能耗，提高能效。
- (7) 使用可再生的原料合成化学品——尽可能使用可再生资源，特别是生物质资源。



化学工业出版社

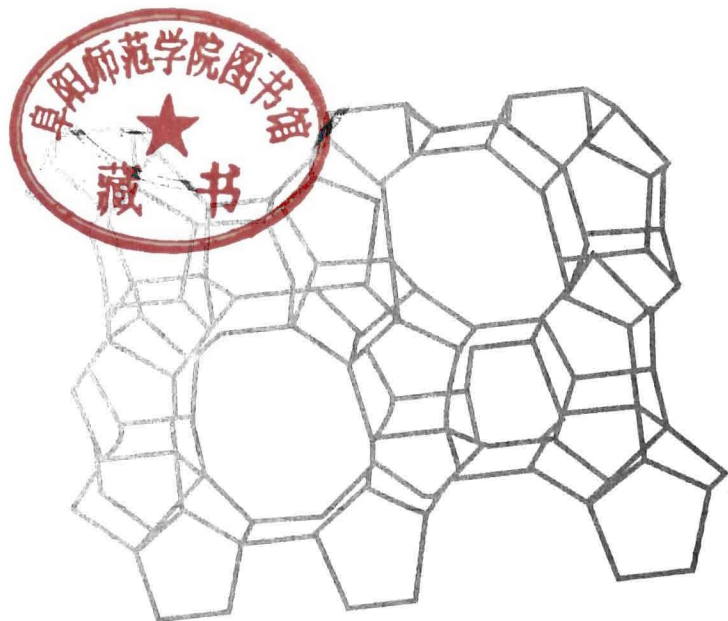
高等学校“十二五”规划教材

Green Chemistry

# 绿色化学

周淑晶 主编

冯艳茹 李淑贤 副主编



化学工业出版社

·北京·

本书围绕绿色化学的基本原理，分别介绍了绿色化学的内涵、任务、产生与发展，绿色化学的基本原理，绿色有机合成，绿色原料，绿色溶剂，绿色催化剂，绿色化学反应，绿色化学品等内容。全书以绿色化学产品的形成过程为主线，以绿色化学原理为基础，从有机合成技术的绿色化到绿色原料、溶剂、催化剂的选择到涉及的绿色化学反应，直至最后生成绿色化学产品，脉络清晰，集科学性、应用性、先进性于一体，本书着力引入绿色化学的最新研究成果，特别注重将最新的科研成果引入到教材中。

本书可作为高等院校化学、化工、制药、环境、生物等相关专业本科生或研究生的教材，也可作为相关行业科技工作者的参考资料。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

绿色化学/周淑晶主编. —北京: 化学工业出版社, 2014. 1  
高等学校“十二五”规划教材  
ISBN 978-7-122-19099-4

I. ①绿… II. ①周… III. ①化学工业-无污染技术-  
高等学校-教材 IV. ①X78

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 279619 号

---

责任编辑: 宋林青  
责任校对: 宋 玮

文字编辑: 向 东  
装帧设计: 史利平

---

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)  
印 装: 大厂聚鑫印刷有限责任公司  
787mm×1092mm 1/16 印张 11 $\frac{3}{4}$  字数 289 千字 2014 年 2 月北京第 1 版第 1 次印刷

---

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899  
网 址: <http://www.cip.com.cn>  
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

---

定 价: 25.00 元

版权所有 违者必究

# 前 言

绿色化学是使人类和环境协调发展的更高层次的化学，其根本目的在于从节约资源和防止污染的观点来重新审视和改革传统化学。绿色化学是从源头上解决污染的一门学科，对环境、经济和社会的和谐发展具有重要的意义。

从科学观点看绿色化学是对传统化学思维的创新和发展；从环境观点看它是从源头消除污染保护生态环境的新科学和新技术；从经济观点看它是合理利用资源和能源实现可持续发展的核心战略之一。

本书围绕绿色化学的基本原理，分别介绍了绿色化学的内涵、绿色化学的产生和发展、原则、研究内容以及技术方法等内容。全书以绿色化学产品的形成过程为主线，以绿色化学原理为基础，从有机合成技术的绿色化到绿色原料、溶剂、催化剂的选择再到涉及的绿色化学反应，直至最后生成绿色化学产品，脉络清晰，集科学性、应用性、先进性于一体，着力引入绿色化学研究的最新成果，特别注重将最新的科研成果引入到教材中。

本书可作为高等院校化学、化工、制药、环境、生物等相关专业本科生或研究生的教材使用，也可作为从事相关行业的科技工作者和爱好者的参考资料使用。

由于作者水平有限，书中难免有欠缺之处，敬请广大读者批评指正。

编者

2013年9月

# 目 录

1	绪论	1
1.1	绿色化学的内涵	1
1.2	绿色化学的任务	3
1.3	绿色化学的产生与发展	11
	参考文献	13
2	绿色化学的基本原理	14
2.1	防止污染优于污染治理	15
2.2	提高原子经济性	16
2.3	绿色合成	18
2.4	设计安全化学品	19
2.5	采用安全的溶剂和助剂	21
2.6	合理使用和节省能源	22
2.7	利用可再生的资源合成化学品	24
2.8	减少化合物不必要的衍生化步骤	27
2.9	采用高选择性的催化剂	28
2.10	设计可降解化学品	30
2.11	防止污染的快速检测和控制	31
2.12	减少或消除制备和使用过程中的事故隐患	31
	参考文献	32
3	绿色有机合成技术	33
3.1	无溶剂合成	33
3.2	固相合成	34
3.3	液相合成	36
3.4	电合成	36
3.5	光合成	38
3.6	催化技术	38
3.7	超声技术	49
3.8	微波辐射技术	54
3.9	膜技术	60
3.10	生物技术	61
	参考文献	65
4	绿色原料	67
4.1	二氧化碳	68
4.2	碳酸二甲酯	69

4.3	碳酸二乙酯	73
4.4	生物质资源	73
	参考文献	80
5	<b>绿色溶剂</b>	81
5.1	水	81
5.2	超临界流体	82
5.3	室温离子液体	85
5.4	聚乙二醇水溶液	85
	参考文献	86
6	<b>绿色催化剂</b>	87
6.1	固体酸碱催化剂	87
6.2	固载化均相催化剂	103
6.3	生物酶催化剂	108
6.4	膜催化剂	113
	参考文献	118
7	<b>绿色化学反应</b>	120
7.1	原子经济性和 <i>E</i> -因子	120
7.2	化工生产的零排放	124
7.3	常见反应的原子经济性分析	129
7.4	原子经济性反应实例	131
	参考文献	136
8	<b>绿色化学品</b>	137
8.1	绿色食品	137
8.2	绿色农药	141
8.3	绿色材料	146
8.4	绿色涂料	166
8.5	绿色表面活性剂	169
8.6	绿色染料	172
8.7	氟利昂和哈龙的替代品	175
	参考文献	181

# 1 绪论

---

## 1.1 绿色化学的内涵

### 1.1.1 绿色化学的定义

“绿色化学”1991年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，同时作如下定义：“在化学品的设计、制造和使用时所采用的一系列新原理，以便减少或消除有毒物质的使用或产生。”1996年联合国环境规划署对绿色化学给出了新的定义：“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。”按照美国《绿色化学》(Green Chemistry)杂志的定义，绿色化学是指在制造和应用化学产品时应有效利用(最好可再生)原料、消除废物和避免使用有毒的和危险的试剂和溶剂。而今天的绿色化学是指能够保护环境的化学技术。它可通过使用自然能源避免给环境造成负担、避免排放有害物质。

绿色化学概念从一提出来就明确了它的现代内涵，即研究和寻找能充分利用的无毒害原材料，最大限度地节约能源，在各环节都实现净化和无污染的反应途径。绿色化学的现代内涵又体现在以下五个方面：①原料绿色化，以无毒、无害可再生资源为原料；②化学反应绿色化，选择“原子经济性反应”；③催化剂绿色化，使用无毒、无害可回收的催化剂；④溶剂绿色化，使用无毒、无害可回收的溶剂；⑤产品绿色化，产品可再生、可回收。

绿色化学又称环境无害化学(Environmentally Benign Chemistry)、环境友好化学(Environmentally Friendly Chemistry)、清洁化学(Clean Chemistry)，是一门具有明确的社会需求和科学目标的新兴交叉学科，是当今国际化学科学研究的前沿，必将成为21世纪的中心科学。绿色化学的研究目标就是运用现代科学技术的原理和方法，从源头上减少或消除化学工业对环境的污染，从根本上实现化学工业的“绿色化”，走经济和社会可持续发展的道路。

### 1.1.2 绿色化学的研究内容

绿色化学是研究和开发能减少或消除有害物质的使用与产生的环境友好化学品及其技术过程，从源头上防止污染。因此，绿色化学研究的基本内容主要有以下五个方面。

① 原子经济性反应和零排放 最大限度地利用原材料、最大限度地减少副产物、减少废物的排放或使此反应的副产物成为彼反应的原料。从原子的角度讲，尽可能使原料中的原子百分之百参与目标产物的形成，从而达到原子经济性。

② 化学反应原料的绿色化 传统化学反应很多是采用不可再生资源，如石油、煤，或者是对环境有害的物质，如氢氰酸、光气(碳酰氯)、苯、甲苯、硫酸二甲酯等作原料，而绿色化学则致力于采用无毒、无害原料和可再生资源作原料，替代有毒的、对环境有害的原料来生产化学品。

③ 催化剂的绿色化 许多化学反应中催化剂是必不可少的，而传统化学反应中催化剂是一些酸、碱或含重金属的催化剂。它们的排放会对环境造成巨大的污染。应该寻找对环境无害的绿色催化剂取代那些对环境有害的催化剂，例如，各种生物酶催化剂。

④ 溶剂的绿色化 目前，广泛使用的有机溶剂如苯、甲苯等都是有害的、易挥发的、易燃的物质。绿色化学要求抛弃这些对环境有害的溶剂，采用具有环境友好性的绿色溶剂。

⑤ 产品的绿色化 绿色化学要求我们生产的产品是绿色的，不应对环境造成损害。如生产的塑料应该是能降解的绿色塑料；生产的农药应该是低残毒的绿色农药；生产的制冷剂不应应对大气臭氧层造成破坏。

绿色化学的实现途径如图 1-1 所示。

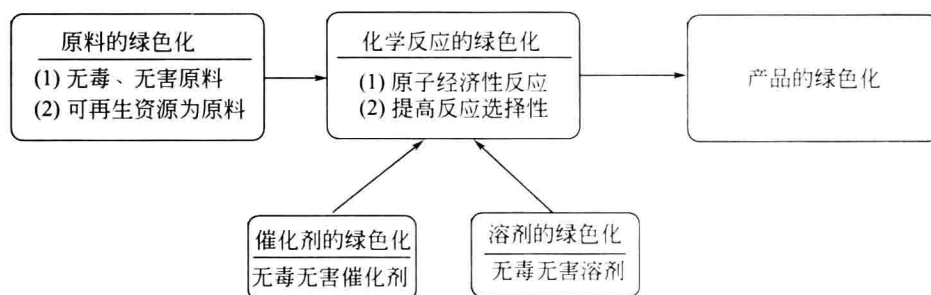


图 1-1 绿色化学的实现途径

作为一门前沿学科，绿色化学研究领域在不断深化，如助剂的绿色化、新的合成路线的选择、绿色化学工艺、绿色过程系统集成等。当然绿色化学的基本内容还有一些其他的表述。总之，绿色化学的核心问题是研究新反应体系（包括新的合成方法和路线），寻求新的化学原料（包括生物质资源），探索新的反应条件（如超临界流体和对环境无害的介质），设计和研究安全新颖的化学产品。

### 1.1.3 绿色化学的特点

绿色化学是当今国际化学化工研究的前沿，通过对绿色化学的发展、内涵和研究内容的介绍可以知道，绿色化学主要有以下四个特点：第一，绿色化学能够实现对自然资源的充分利用，采用无毒、无害的原料提高能源的利用率；第二，在不对环境造成危害的前提下实现化学反应，减少废物向环境的排放量；第三，提高原子的利用率，力图使所有作为原料的原子都被产品所消纳，提高化学物质的分解率，实现工业生产的“零排放”；第四，生产出对环境和人类健康有利的化学产品。

绿色化学与传统化学的不同之处在于前者更多地考虑社会的可持续发展，促进人和自然关系的协调，是更高层次上的化学；与环境化学的不同之处在于前者是研究与环境友好的化学反应和技术，特别是新的催化反应技术，如酶催化反应、膜催化反应、清洁合成技术、生物工程技术等，而环境化学则是研究影响环境的化学问题；与环境治理的不同之处在于前者是从源头上防止污染的生成，即污染预防（pollution prevention），环境治理则是对已被污染的环境进行治理即“末端治理”。

综上所述，从科学观点看，绿色化学是对传统化学思维的创新和发展；从环境观点看，它是从源头消除污染，保护生态环境的新科学和新技术；从经济观点看，它是合理利用资源和能源，实现可持续发展的核心战略之一。从这种意义上说，绿色化学是对化学工业乃至整个现代工业的革命。



## 1.2 绿色化学的任务

简单地说,绿色化学的任务就是依照绿色化学十二条原则的要求,运用化学原理,用最现代化的手段和方法,使化学品的设计、生产和使用的整个过程对人类和环境均不产生危害。具体地说有以下几个方面的任务。

### 1.2.1 设计安全有效的目标分子

要想从源头上消除污染,首先必须保证所需要的物质分子——目标分子是完全有效的。因此,绿色化学的一大关键任务就是设计安全有效的目标分子或设计比被代替的其他分子更安全有效的目标分子。

设计安全化学品的概念早在1983年就在美国首都华盛顿召开过有关的专题学术讨论,设计安全化学品,就是利用分子结构与性能的关系和分子控制方法,获得最佳所需功能的分子,且分子的毒性最低。最理想的情况就是分子具有最佳的使用功能且一点毒性也没有,这里所指的毒性包括对人类、其他所有动物、水生生物及植物和其他环境因素的毒性。然而有时需要在分子功效和毒性之间寻求某种平衡。

这可以从两方面加以解决:第一,进行分子设计,设计新的安全有效的目标分子;人类社会和科学技术的发展,需要具有某种功能的新型分子,这就需要根据分子结构与功能的关系,设计出新的安全有效的目标分子。第二,对已有的有效但不安全的分子进行重新设计,使这类分子保留其已有的功效,消除掉不安全的性质,得到改进过的安全有效的分子。

迄今为止,世界上化合物种类已超过2000万个,且每年还要增加约60万个。传统方法是首先合成一个化合物,再试验其性质,若不满足需要则另行合成。这样工作量十分庞大,花费很多,对资源和环境都会造成不利影响。目前,由于计算机和计算技术的发展,对分子结构与性能的关系研究的不断深入,分子设计和分子模拟研究已引起了人们的广泛关注,实验台+通风橱+计算机三位一体的新的化学实验室已经普及,安全有效化学品的设计将会得到更大、更快的发展。

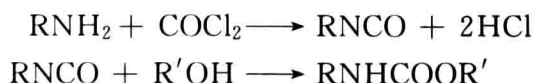
### 1.2.2 寻找安全有效的反应原料

#### (1) 用无毒无害原料取代有毒有害原料

目前,化工生产中经常使用光气、甲醛、氢氰酸、丙烯腈、苯等为原料,毒性较大。这些原料不仅会危害人类的健康和安全,有的可能直接危及人的生命,造成间接的环境污染,有的还会严重污染环境。以光气为例,它本身是一种军用毒气,但它又能与许多有机化合物发生反应,生产出许多种产品。在生产聚氨酯中不用光气作原料是绿色化学产生以来的有名的例子。

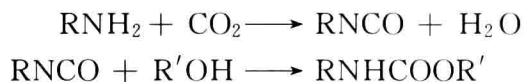
[例 1-1] 用二氧化碳代替有毒有害的光气生产聚氨酯。

孟山都(Monsanto)公司在聚氨酯生产工艺的改进方面提供了一个成功的例子。在用量极大和用处极广的泡沫塑料中,聚氨酯泡沫塑料占的比重最大。它还用于涂料、胶黏剂、合成纤维、合成橡胶。其传统生产工艺为:由胺与光气合成异氰酸酯再合成聚氨酯。



这一工艺不但要使用剧毒的光气作为原料,而且还要生成对环境有害的副产物氯化氢(HCl),对人类的健康和环境均有较大的危害。孟山都公司的新工艺用二氧化碳代替光气与

胺反应生成异氰酸酯，不仅避免了使用剧毒物质光气，其生成的副产物水也不会污染环境，同时解决了两方面的问题。

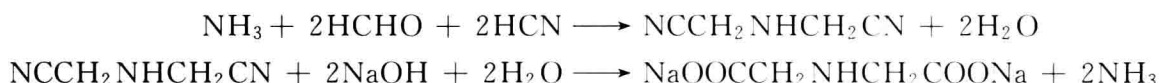


众所周知，二氧化碳是无毒气体，它对环境的害处是产生温室效应，但在生产聚氨酯工艺中， $\text{CO}_2$  是被消耗的原料，不会产生温室效应，而且还为地球上减少  $\text{CO}_2$  立了大功。同时， $\text{CO}_2$  中的  $\text{CO}$  被消耗以后，剩下的氧与氢结合成水，更是一种无污染的副产物。

因此，孟山都公司为聚氨酯设计的新工艺可谓巧妙至极，而设计的指导思想则是绿色化学。为此，1996年，美国政府给孟山都公司颁发了美国总统绿色化学挑战奖。

[例 1-2] 改变工艺避免使用有毒有害的氢氰酸。

亚氨基二乙酸二钠的生产新工艺也是利用无毒无害物质取代有毒有害物质的成功例子。亚氨基二乙酸二钠是制造除草剂的重要中间体，过去以氨、甲醛和氢氰酸为原料分两步合成：



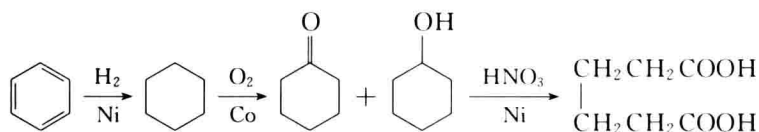
由于氢氰酸是剧毒的试剂，生产过程中必须采用严格的保护措施，以确保生产操作者及环境的安全。该过程每生产 7kg 目标产物亚氨基二乙酸二钠就会产生 1kg 废物，其中含有微量甲醛和氢氰酸。因此，必须经过处理后才能排放。孟山都公司以无毒无害的二乙醇胺和氢氧化钠为原料，在铜催化剂作用下，制得目标产物：



这一方法不再使用氢氰酸等有毒有害物质，产品无需经过复杂的分离程序就可以使用，而且无需进行废物处理。

[例 1-3] 改变原料生产己二酸。

己二酸是一种重要的有机化工原料，美国杜邦公司于 1937 年开始工业化生产。己二酸生产工艺的改进也是成功利用无毒无害物质代替有毒有害物质的典型例子。己二酸是一个重要的化学品，是生产尼龙-66 必不可少的原料，也用作增塑剂和润滑剂。传统己二酸制取工艺大多采用石油路线，以苯为起始原料通过加氢制得环己烷，环己烷氧化得到环己酮和环己醇，再用硝酸氧化环己酮和环己醇得到己二酸。



这一工艺的缺点是所采用的起始原料苯是一种已知的致癌物，生产过程中要释放出氧化亚氮副产物，该副产物是造成酸雨、臭氧消耗、光化学烟雾和全球变暖的“多功能”污染物。

近年来，国内外科技人员对这传统生产工艺进行了有益的探索和研究，主要是开发新的催化剂或催化体系，优选氧化剂和工艺条件，取得了可喜的进展。大多以环己烯为起始原料，以钨酸钠、钨酸、三氧化钨为催化剂，采用过氧化氢直接氧化环己烯或环己醇、环己酮合成己二酸的方法。研究表明，以含钨化合物为催化剂，这一过程不需要使用溶剂，不再使用有毒害的原料苯，过氧化氢氧化剂的腐蚀性也远比硝酸小，同时不产生其他有害污染物，绿色合成己二酸具有可行性，不会对环境造成污染，是清洁合成方法。用过氧化氢催化氧化

合成己二酸，替代传统的硝酸氧化法，有望成为今后己二酸生产的趋势。

当前利用可再生资源生物质替代不可再生资源石油，利用植物纤维生产的一些化学品已经获得工业化，成为可持续发展的方向，值得重视和关注。美国杜邦公司于 20 世纪 90 年代开发了生物催化工艺，利用大肠杆菌将 D-葡萄糖转化为顺,顺-粘康酸，然后再加氢生成己二酸，再用好氧脱硝菌株分离出一种基因株对酶进行编码，从而得到环己醇转化为己二酸的合成酶，该合成酶在合适的生长条件下将环己醇选择性转化成己二酸。

目前，正在研究探索阶段的采用葡萄糖生物酶催化法的生物合成法制取己二酸的方法，该工艺在酶的催化作用下，将取自植物淀粉和纤维素等生物物质的 D-葡萄糖先转化为儿茶酚，再进一步转化生成顺,顺-己二烯酸，最后用 Pt/C 催化剂催化加氢生成己二酸，己二酸收率可达 90%（摩尔分数）。用生物技术生产己二酸，原料葡萄糖来自淀粉、纤维素等生物物质，而不必消耗石油等不可再生资源，改变了己二酸生产依赖苯或环己烷等传统原料来源，生产过程完全采用生物催化法，反应条件温和，同时可以避免使用对环境有危害的化学品，也不产生任何环境污染物，是己二酸洁净生产的一个很好的研究开发方向，具有潜在的发展前景。

## (2) 以可再生资源为原料

在 19 世纪中叶，大多数工业有机化学品都来自植物提供的生物质，少数来自动物生物质。工业革命开始采用煤作为化工原料，在发明了从地下抽取石油的便宜方法后，石油就成了主要的化工原料，目前，95%以上的有机化学品都是由石油加工而得到的。如前所述，石油、煤等均是不可再生的资源，因此，除了要考虑这些资源的有效合理的使用外，还应考虑用可再生的生物资源来代替煤和石油等不可再生的资源。因此，用生物质作化学化工原料的研究受到人们的普遍重视，也是保护环境和实现可持续发展的一个长远和重要的发展方向，是绿色化学的重要研究方向之一。1996 年美国绿色化学挑战奖中的学术奖就授予了 Texas A & M 大学的 Haltzapple 教授，他主持开发了一系列技术，把废弃生物质转化成动物饲料、工业化学品和燃料。

生物质主要指植物生物质，由纤维素（38%~50%）、半纤维素（23%~32%）和木质素（15%~25%）等天然高分子组成，作为替代资源，它们具有储量高、再生速度快和环境友好等特点，以此为原料的能源转化和化学合成目前受到学术界和工业界的极大关注。农业废料（如玉米秆、麦秆等）、森林废物和草类等是木质纤维素的代表。木质纤维素是地球上最丰富的生物质，每年以 1640 亿吨的速度在全世界不断再生，但至今人类只利用了其中的 1.5%，比如从生物质中提取的蔗糖和葡萄糖就可以作为化学化工原料，在酶催化或细菌作用下生产人类所需要的化学物质。

一般生物质都是由有机高分子或超分子组成的，在有效利用它们之前，通常需要首先把它们降解为小分子。纤维素也可降解为葡萄糖，但纤维素常处于结晶状态，且难溶于水，故难于水解。另外，在纤维素中，葡萄糖单体之间是由  $\beta$ -1,4-苷键联结在一起的，它比淀粉中的  $\alpha$ -1,4-苷键更难水解；而且，纤维素和半纤维素紧密地连接在一起，也妨碍了纤维素的降解，故纤维素的降解过程十分复杂。在自然生态系统中，无论是农作物秸秆还是动物胶原蛋白，其降解都是通过酶催化来进行的。为了不破坏生态又提高降解反应的速率，就需要找出每种木质素或动物胶原蛋白降解反应的高效酶催化剂或仿酶催化剂，实现生物质大分子的选择性降解。

Cross 等人的工作在这方面开辟了一个新的局面，他们利用农业废料聚多糖类物质来合

成新的聚合物。该工作利用新的可再生的农业废料作原料，解决了原料的可持续性、原料的污染问题，其合成原理是生物催化转化，因而无需像传统聚合物合成时那样，需要用许多试剂，且其产物可以完全生物降解，因而不存在使用后对环境产生污染的问题。

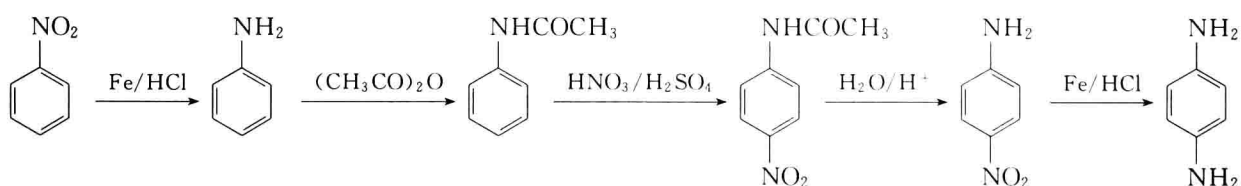
### 1.2.3 寻找安全有效的合成路线

原料和目标产物确定之后，合成路线对环境的友好与否具有十分重要的影响。美国斯坦福大学 Paul A. Wender 曾指出，一条理想的合成路线应该是采用价格便宜的、易得的反应原料，经过简单的、安全的、环境可接受的和资源有效利用的操作，快速和高产率地得到目标分子，而不管这一目标分子是天然物分子还是根据需要设计的分子。大多数的合成都是由相对简单的原料合成较为复杂的分子，故通常有两种方法来以最少步骤获得目标分子复杂性较大增加这一理想合成目标，既可采用已知的由一步反应增大分子复杂性的反应方法，也可采用每一步增大一点分子复杂性，由此逐步增大分子复杂性的多步反应方法。因此，设计和发展增大目标分子复杂性的反应路线对复杂合成十分重要。在寻找安全有效的合成路线时，一个特别需要考虑的问题就是合成路线的原子经济性。

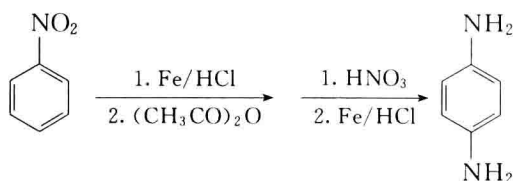
1991 年美国著名化学家 Barry M Trost 提出了化学反应原子经济性的概念，认为高效的合成反应应最大限度地利用原料分子中的每一个原子，使之结合到目标分子中，理想的原子经济反应是原料分子中的原子全部转变为产物，因而也就不生成副产物，实现废弃物的零排放。在寻找安全有效的合成路线时，在其每一步均利用原子经济的化学反应，则这一合成路线必然也是原子经济的。但由于化学反应本身受到化学原理的制约，大多数情况下要在一条合成路线中达到每一步都是原子经济的有一定困难，此时，就要对合成路线进行全面的分析，通过合成路线中各步的整合，达到最终整条合成路线的原子经济性。

比如由硝基苯合成对苯二胺可以选择如下 4 条合成路线。

①

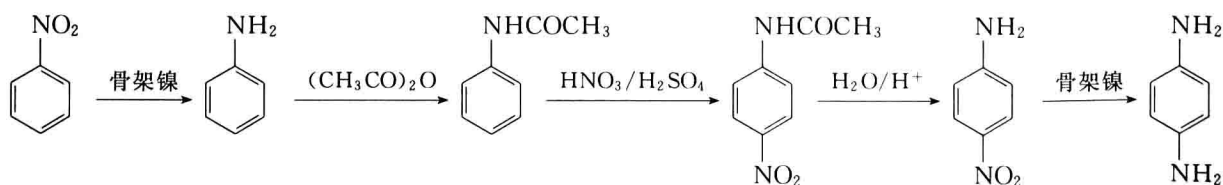


总反应为：

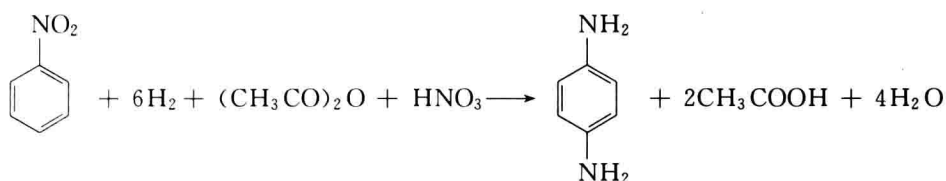


反应物中原子的相对原子质量的总和为 1062，而目标产物仅为 108，即每生产 108g 对苯二胺就要产生 954g 废物，反应的原子利用率仅为 10%。

②

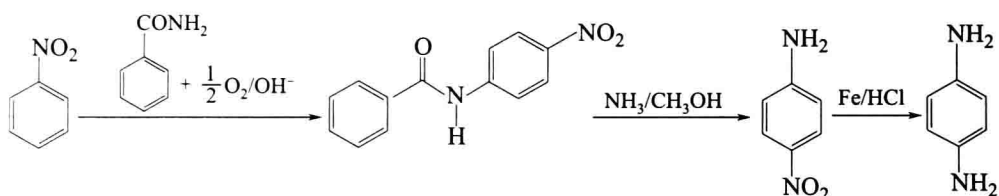


总反应为：

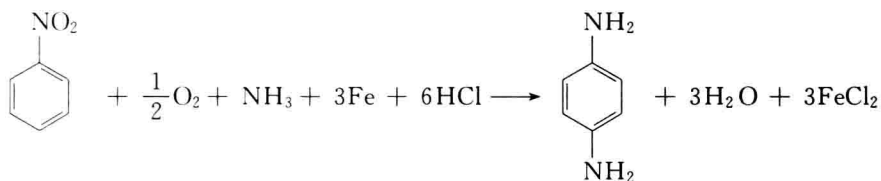


反应物中原子的相对原子质量的总和为 300，而目标产物仅为 108，即每生产 108g 对苯二胺就会有 192g 废物生成，反应的原子利用率为 36%。

③

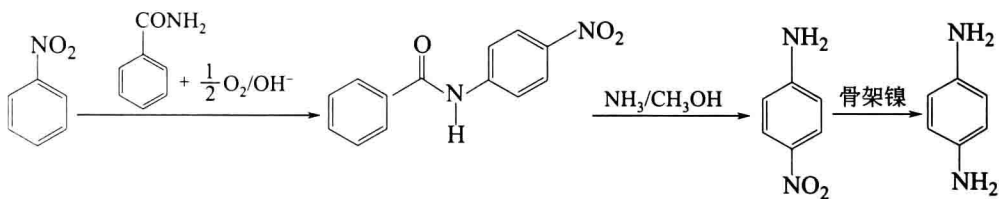


总反应为：

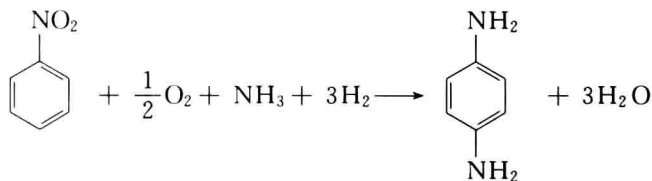


反应物中原子的相对原子质量的总和为 543，而目标产物仅为 108，即每生产 108g 对苯二胺就会产生 435g 废物，反应的原子利用率为 20%。

④



总反应为：



反应物中的相对质量之总和为 162，而目标产物仅为 108，即每生产 108g 对苯二胺就会生成 54g 废水，反应的原子利用率为 67%。

在合成路线①、②中，由于要保护—NH<sub>2</sub>不在硝化过程中被氧化，与合成路线③、④相比，每生产 1 分子目标产物总要多使用 1 分子乙酰，多生成 2 分子乙酸废物。从各路线的原子利用率看，路线④的原子利用率明显高于其他路线。因此，在没有更好路线的情况下，路线④是由硝基苯合成对苯二胺的原子经济性较好的路线，这正是孟山都公司合成对苯二胺的特色路线。

在设计新的安全有效的合成路线时，既要考虑到产品的性能优良、价格低廉，又要使产生的废物和副产品最少，对环境无害其难度是可想而知的。计算机是人脑的延伸，利用计算机来辅助设计，可以减轻人脑的劳动。

1969年 Corey 等和 Bersohn 就开始用计算机来辅助设计合成路线。现在这个方法已经越来越成熟了。其做法是：

- ① 建立一个尽可能全的化学反应的资料库，对计算机进行训练，告诉并教会计算机哪些物质在一起在什么样的条件下会发生什么样的化学反应；
- ② 提出要求，即确定目标产物和可能采用的原料；
- ③ 让计算机找出能生产目标产物的反应及所需原料；
- ④ 以上一步的原料为目标产物再做搜寻，找出该目标产物的合成反应及原料，直到得出预定的原料；
- ⑤ 比较各条可能的反应路线的经济性、技术性、环境效应，从中选出最佳途径。

这种方法存在的一个问题，是在搜寻过程中可能出现的选择很多，且合成路线越长，可能的选择也会越多。比如对于结构较为复杂的分子很容易找出 30 种合成方法，那么进行第 2 步搜寻时，就可找出  $30 \times 30 = 900$  种方法，以此类推到第 5 步就可找出  $30^5$  约为 2400 万条可能的路线。如果一条一条的路线进行实验，要花大量时间、大量经费。如果让操作者仅靠人脑确定取舍，从 2400 万条路线中找出一条路线那是不可想象的。只有借助于计算机赋予它某种“智能”，让其按我们制定的方法自动地比较所有可能的合成路线，随时排除不合适的路线，才能最终找出经济、不浪费资源、不污染环境的最佳合成路线。

#### 1.2.4 寻找新的转化方法

在化学过程中要减少有毒有害物质的使用，可以采用多种方法。近年来的研究发现采用一些特别的非传统化学方法，可获得多种环境效果。

##### (1) 催化等离子体方法

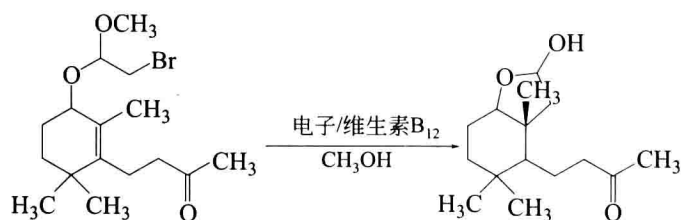
要由二氧化碳和甲烷合成燃料油，按传统的思维方式是：先由二氧化碳与甲烷重整生成合成气，再采用费-托合成工艺把合成气转化为燃料油。



这一过程的缺点是，合成气是一个高耗能的过程，且使用的催化剂易积碳而失活。刘昌俊等采用催化等离子体方法实现了一步直接合成燃料油，改善了产品的选择性，降低了单位产品的能耗。在这一过程中催化剂增强了等离子体的非平衡性，而等离子体又促进了催化剂的催化作用。

##### (2) 电化学方法

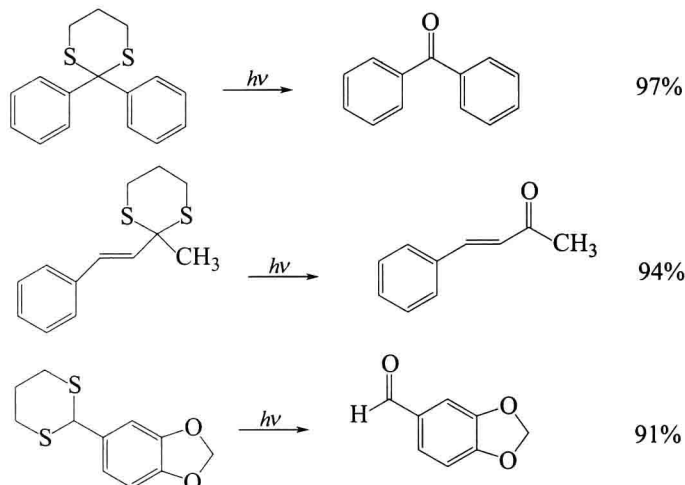
采用电化学过程也可以消除有毒有害原料的使用，而且还可以使反应在常温常压下进行。自由基反应是有机合成中一类非常重要的碳-碳键形成反应，传统的实现自由基环化的方法是使用过量的三丁基锡烷。这样的过程不但原子使用效率低，而且锡试剂是有毒又难以除去的，会造成污染。采用维生素 B<sub>12</sub> 作催化剂进行电化学还原环化，就完全弥补了传统方法的缺陷。维生素 B<sub>12</sub> 是天然的无毒的手性化合物，由它作催化剂进行电化学还原反应，产生自由基类中间体，从而实现温和条件下的自由基环化反应。



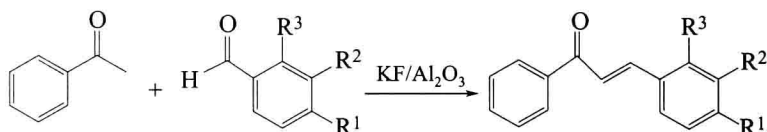
### (3) 光化学及其他辐射方法

采用光和其他辐射的方法,也可革命性地改变传统过程,避免有毒有害物质的使用。

例如,传统的二噁烷、氧或硫杂环己烷的开环反应要用重金属作催化剂,在一定试剂作用下才能进行,而 Epling 等则采用可见光作为“反应试剂”直接使保护基团开环,避免了使用重金属造成的环境污染。



再如,在传统方法下,醇钠或氢氧化钠催化苯乙酮与取代苯甲醛缩合合成查耳酮,产率很低。但在超声波作用下,仅在几分钟内,产率可达到 95% 以上。



#### 1.2.5 寻找安全有效的反应条件

在合成化学品的过程中,采用的反应条件对整个反应过程、对环境产生的影响大小起着决定性的作用。经济上比较容易评价,而且目前考虑较多的是能耗。过程对环境的影响程度由于评估比较困难,因此,目前仍然考虑不多。化学化工产业对人类、对环境的影响不仅来自于其原料及产物,而且一切与整个过程相关的其他因素对人类和环境也都有很大的影响。在这些因素中,反应所用的催化剂和溶剂是两个重要的因素。

##### 1.2.5.1 寻找安全有效的催化剂

由于催化剂在化学反应中能起到加快反应速率、降低反应温度、压力等多种作用,几乎所有的化学化工过程均要使用催化剂。在石油炼制的烃类裂解、重整、异构化等反应及石油化工的烯烃水合、芳烃烷基化、醇酸酯化等反应中,常采用氢氟酸、硫酸、三氯化铝、磷酸、三氟化硼等作为催化剂,这类酸催化反应都是在均相条件下进行的,在工业生产中存在许多缺点,如在工艺上难以实现连续生产,催化剂不易与原料和产物相分离,催化剂对设备有较大的腐蚀作用,对环境造成污染,危害人体健康和环境安全等。这就需要研究开发环境友好的催化剂来取代这些传统的催化剂。

##### (1) 活性组分的负载化

克服这些酸催化剂缺点的方法之一,就是使其负载化,或使均相催化剂多相化。把这些液体酸固载在蒙脱土等类多孔性固体物质上,使有毒有害催化剂转变为环境友好催化剂。例如,传统的 Friedel-Crafts 反应常用氢氟酸、硫酸或三氯化铝、三氟化硼等作催化剂,最常采用的是三氯化铝。三氯化铝虽然有容易获得、价格便宜等优点,但它有如下缺点:①必须

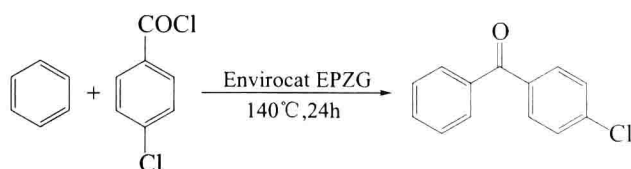
在无水条件下操作，遇水就会释放出氯化氢；②有腐蚀性难于操作；③在烷基化反应中由于会生成多烷基化产物和其他异构化副产物，故一烷基化产物的选择性不高；④在酰基化（酰化、苯甲酰化、磺酰化）反应中由于产物分子的复杂性，需要大于化学计量的三氯化铝；⑤产物混合物的分解需要加入水从而释放出大量的氯化氢，也会产生不纯的有机氯化物。

把三氯化铝负载于蒙脱土上后构成负载型催化剂，如 K10- $\text{AlCl}_3$  用于芳香族化合物的烷基化反应，不但具有与传统的三氯化铝同样高的催化活性，且其单烷基化选择性还高于三氯化铝及其他传统催化剂。在这一催化剂的制备过程中，溶剂的选择、载体的选择、三氯化铝的负载量等均对催化剂的活性和选择性有很大的影响。通过简单的过滤就可使催化剂复原重新投入使用。

又如把氯化锌负载于蒙脱土上，得到一种新型的傅-克反应催化剂，已构成了一种新的工业催化剂的基础。

## (2) 用固体酸代替液体酸

用固体酸代替传统的液体酸也是使有毒、有害催化剂转化为绿色催化剂的有效方法。利用酸性白土、混合氯化物、分子筛等代替液体酸是酸催化上的一大转折，这不仅可以在一定程度上缓解或彻底解决均相反应带来的不可避免的问题，而且由于可在高达 700~800K 的温度范围内使用，大大扩展了热力学上可能进行的酸催化反应的应用范围。例如在 Friedl-Crafts 酰基化反应中，传统方法需要用 1mol 腐蚀性的、易水解的无水三氯化铝催化剂，依此法生产 1t 酰化产物将同时生成 3t 对环境有害的酸性富铝废弃物及蒸气。为克服传统酸催化剂带来的对环境的危害，学术界和化工界致力于发展环境友好的催化剂，比较成功的有无毒的 Envirocats 系列。其中多相催化剂 Envirocat EPZG 用于催化对氯二苯甲酮。对氯二苯甲酮为一合成药物中间体，由苯与对氯苯甲酰氯经傅-克反应生成：



用该催化剂取代传统的三氯化铝，催化剂用量降为原来的 1/10，废弃物氯化氢的排放量减少了 3/4，而产率比传统方法有较大提高，增大到 70%，且产物选择性增大，邻位产物量极少。又如，由苯与乙烯烷基化生成乙苯的反应，传统方法是利用三氯化铝、三氟化硼、氢氟酸作催化剂，其工艺存在设备腐蚀严重，操作条件苛刻，收率低，脱氯化氢、氯代烷烃困难，催化剂与反应物、产物难于分离，有废水需要处理，氢氟酸有毒等诸多缺点，而 Mobil 公司与 Badger 公司共同开发的渗磷 ZSM-5 分子筛克服了上述缺点。再如，中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院研制成功的钴- $\beta$ -沸石-氧化铝固体酸催化剂用于苯的烷基化反应也很好克服了液体酸的缺点。

### 1.2.5.2 寻找安全有效的反应介质

化学化工过程中许多情况下都要用到有机溶剂和助剂，但这些溶剂和助剂不是构成目标分子的物质，不能结合到最终产物中，将成为废弃物进入环境，而这些有机溶剂不仅危害人体健康，对水、大气也有污染。例如二氯甲烷、氯仿、四氯化碳和芳烃等溶剂。这些溶剂中有的被疑为致癌物，低碳数氟氯烃是破坏臭氧层的凶手。在从蒸气裂解  $\text{C}_4$  馏分中抽提丁二烯时，有一些工厂仍在使用剧毒的乙腈作溶剂，有一些工厂则使用有毒的二甲基甲酰胺 (DMF) 作抽提剂；利用丁二烯聚合生产顺丁橡胶时使用有毒的甲苯作溶剂。因此，为了减



少对人及环境的危害，在化学化工过程中尽量不使用溶剂和助剂。在必须使用时，尽量使用对人及环境安全无害的溶剂和助剂。当前绿色化学研究中在溶剂方面最活跃的是以超临界流体 (SCF)，特别是超临界二氧化碳、超临界二氧化碳+水以及水作溶剂的有机反应。

### (1) 选择超临界流体作溶剂

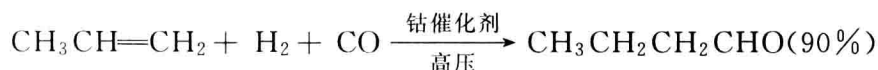
一般的超临界流体具有价格低廉、无毒无害的特点。由于超临界流体在不同的超临界区域内有不同的流体性质，可以通过控制超临界流体的超临界条件来调整其性能，从而提高反应物、催化剂、产物等的溶解性，消除界面传递对反应速率的影响，以满足化学反应所需要的介质条件。

Tanko 等用超临界二氧化碳作溶剂，在研究烷基化芳香族化合物的溴化反应时发现，与传统溶剂体系相比，对一些反应而言，卤化反应的收率和选择性都与传统溶剂一致；而对另一些反应，其产率和选择性均高于传统溶剂。使用超临界二氧化碳作溶剂需要克服的一个问题是许多物质在二氧化碳中的溶解度较小，采用二氧化碳中的表面活性剂等研究已取得较大进展，为广泛使用二氧化碳作溶剂开辟了道路。

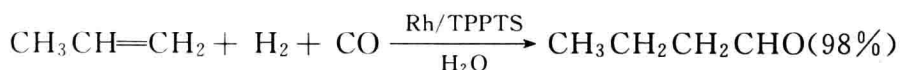
我国在超临界二氧化碳作溶剂方面也开展了一些研究工作。例如，中国科学院广州化学研究所在烯烃烷基化反应中进行了二氧化碳既作溶剂又作反应物的研究，取得了可喜的结果；在丙烯酸自由基聚合反应中，使用二氧化碳作溶剂，通过链转移和交联剂控制聚合物相对分子质量及相对分子质量分布取得了比较理想的效果；用二氧化碳作溶剂、四氢呋喃作共溶剂，研究了 2,5-对二十烷基苯乙烯和丙烯酸的聚合反应，也取得了一些新的成果。

### (2) 水作溶剂的两相催化法

在采用安全无害溶剂方面，另一个重要的研究方向就是采用以水作溶剂的两相催化方法。利用水溶性均相络合催化剂，催化剂在水中有很大溶解度，它和有机反应物组成两相催化体系，反应在有机相和水相的界面上进行，利用催化剂中心原子配体性质、表面活性剂等，使体系在两相界面上形成胶束，以增大两相接触界面，并增大界面上反应物的局部浓度，利用胶束的结构效应还可控制产物的立体选择性。这样不仅反应条件温和、活性高、选择性好，反应后有机相与水相也极易分离；同时用水作溶剂也避免了有机溶剂对环境的污染。例如丙烯的氢甲酰化反应，传统方法是采用钴催化剂，在高压下进行反应。



这种方式对反应条件要求比较严格，同时产物与催化剂分离也比较困难，钴还要造成一定的污染。但采用铑 (Rh) 和钯 (Pd) 的水溶性配合物作催化剂进行两相反应，不仅克服了上述缺点，生成正丁醛的选择性也由 90% 增大到 98%。



TPPTS 为三苯基膦三磺酸钠。

## 1.3 绿色化学的产生与发展

自 20 世纪 90 年代初美国学者提出绿色化学概念以来，瞬时成为化工行业的一块绿色阵地，世界各国争先恐后使出浑身解数竞相追逐。

### 1.3.1 绿色化学在各国的兴起

1984 年，美国环保局 (EPA) 提出“废物最小化”，基本思想是通过减少产生废物和回