文章编号: 1005-0523(2003)05-0126-05

绿色化学化工的研究进展

熊丽萍¹, 章家立¹, 刘棉玲², 何忠义¹

(1. 华东交通大学 基础科学学院; 2. 华东交通大学 学报编辑部, 江西 南昌 330013)

摘要:对绿色化学和绿色化工进行了综述,着重介绍了绿色化学和化工在日用化工、化学合成、农药、水处理、材料以及能源等方面的应用进展.对绿色化学化工的发展方向提出了一些见解.**关键词:**绿色化学;绿色化工;研究;进展

中图分类号: TU

文献标识码: A

1 前言

近几十年来,人口的增加和资源消耗的扩大,产生了大量生活污染物和工业污染物使人类的生存环境迅速恶化.当代全球十大环境问题中至少有7个直接与化学物质污染有关,必须大力发展绿色化学才能从根本上治理环境污染问题.

绿色化学^[1]指设计没有或只有尽可能小的环境负作用且在技术上和经济上可行的化学品和化学过程,其最大特点是在始端就采用实现污染预防的科学手段,因而过程和终端均为零排放或零污染.

1984年美国环保局提出的“废物最小化”是绿色化学的最初思想.1989年美国环保局又提出了“污染预防”的概念,是绿色化学思想的初步形成.1990年美联邦政府通过了“防止污染行动”的法令,将污染的防止确立为国策,该法案条文中第一次出现了“绿色化学”一词,1995年美国设立了“总统绿色化学挑战奖”,1999年英国皇家化学会创办了第一份国际性《绿色化学》杂志,标志着绿色化学成为化学科学的前沿.

我国政府于1994年发表了《中国21世纪议程》白皮书,将推行清洁生产作为优先实施的重要技术,1999年在北京举行“21世纪核心问题论坛——

《绿色化学基本科学问题论坛》”,对绿色化学的基本科学问题进行了充分的研讨.绿色化学应用的12条原则^[2]是目前国际化学界所公认的准则,是近年来绿色化学领域开展的研究工作内容,指明了未来绿色化学的发展方向.

2 绿色化学在各个领域中的应用

2.1 绿色化学在日用化工上的应用

1) 造纸工业.造纸工业是我国环境污染最严重的三大产业之一,每年有害废水的排放量高达50亿t.上世纪八、九十年由于行业需求极大地推动了生物技术在造纸工业研究的步伐,继木聚糖酶在纸浆漂白中得到应用之后,多项生物技术已经进入生产实用阶段,如利用木素降解菌处理纤维原料,代替或部分代替污染严重的化学法制浆;另外^[3]天津轻工学院、华南理工大学等单位把纤维素酶应用于废纸脱墨和改性,木素酶用于漂白等方面进行了试验,结果显示出它们具有良好的应用前景.

许多采用非氯化物质如 H_2O_2 、 O_3 、 O_2 等漂白剂对纸浆在中高浓度条件下进行漂白的无污染漂白技术来代替目前使用的 Cl_2 或二氧化氯、次氯酸盐等会生成含氯化物,特别是dioxins和氧芴的污染环境的有毒物质的漂白剂.1999年美国绿色化学挑战奖的学术奖就授予了美国Carnegie Mellon大

收稿日期: 2002-05-10

作者简介: 熊丽萍(1971-),女,江西高安人,华东交通大学讲师,学士.

学的 T. J. Collins 教授,他开发的 TAML [Fe(III)] 活化剂使 H_2O_2 在较低的温度下 (50°C) 选择性漂白木浆,并能去除木质素残留物。

2) 制革工业.我国是世界皮革出口大国,但每年排放的废水^[4]超过 1 亿 t,70~80% 的污染源来自制革准备工段.首先应对原料皮、废弃物妥善回收利用;其次是研究和寻找无毒、少毒的化工辅料及工艺技术,如四川联合大学研制成功的 Cr-Zr-Al 异核配合鞣剂可解决软革松面和提高革的丰满性,废液中铬含量大大降低,目前仍是国内外皮化行业唯一商品化的异核多金属鞣剂;再次是工艺过程中的水、溶剂等资源的循环使用,尽可能减少二次污染。

3) 涂料工业.涂料在生产和使用中释放的有机物仅次于交通,是城市主要空气污染源^[5],而涂料常常在室内使用,与人们的日常生活更为密切.20 世纪 70 年代以来,低或无溶剂的涂料得到很大的发展,其中主要包括低溶剂高固含量涂料、粉末涂料、辐射固化型涂料、水分散剂涂料和水基涂料。

4) 制冷技术.由于氟里昂会破坏臭氧层,造成臭氧层空洞,应采用天然制冷剂(如水、空气、氨、氮、碳氧化物等)和使用氟里昂制冷剂替代品,目前 CFCs 的主要代替品为氢碳氟化合物(HFCs)和氯碳氟化合物(HCFCs).这些物质均易挥发,不溶于水,能被氧化降解.最有发展前景的绿色制冷剂是由美国杜邦公司首先开发的 1,1,1,2-四氟乙烷,世界年产量达 15 万 t 左右。

2.2 绿色化学在化学实验室中的应用

在我国,每天都有数以万计的大中院校、科研院所在进行各种各样的化学实验,大多都没有进行预处理就直接排放^[6],使得化学实验室已经成为比较大的污染源.要解决好实验室的污染问题,首先就是要使溶剂循环使用,充分利用反应产物,进一步规范实验操作,妥善处理化学实验的废弃物。

其次微型、小量一半微量化学实验^[7]是近几十年来发展较快的一种化学实验的新方法、新技术已有大量文献报道,被誉为“化学实验的革命”,在准确性和严密性上无明显差别。

再次,在设计新的实验时,可以利用计算机辅助设计.先建立一个化合物的数据库,目标产物确定后,从数据库中找出能够到达目标产物的经济合算、资源利用率高,对环境污染最低的途径。

2.3 绿色化学在农药中应用

由于农药及其在环境介质间传递所引起的污

染很难根治,使得近年来研究者的注意力从农药的强杀伤力和广谱性上逐渐转移到高选择性和环境友好型农药的研究上来。

高效安全的农药品种在市场上渐唱主角.在众多的新型农药中,生物农药可以说是绿色农药的首选,绿色农药分类主要包括生物农药,合成农药,光活化农药和化学信息农药.近年来,我国已经生产了一些植物源农药^[8]用于绿色食品生产中,如楝素、鱼藤酮,苦参碱和藜芦碱等,绝大部分植物源杀虫剂都具有对人畜安全,不污染环境,不易使害虫产生抗药性等优点.开发单一活性异构体农药或降低产品中无效、低效手性异构体的比例是当代农药生产的发展方向之一,如顺式氰戊菊酯和顺式氯氰菊酯的药效是氰戊菊酯和氯氰菊酯的 4 倍和 2~3 倍。

2.4 绿色化学在水处理中应用

在工业用冷却水中加入高效稳定剂,其主要成分为缓蚀剂、阻垢剂和杀菌剂.它可将生产中的直流冷却水(一次性用水)改为循环冷却水,从而节省大量的淡水资源。

从绿色化学的角度考虑,新型的缓蚀剂是由钼酸盐替代原来的铬酸盐和重铬酸盐,由脂肪胺替代芳香胺,毒性和污染性都显著降低.如绿色产品聚天冬氨酸替代原来的有机磷酸铬和磷酸盐类。

以前使用的杀菌剂为氯化型杀菌剂,它们在水中易生成三卤代甲烷等对人体有毒有害物质.现在使用环境友好型杀菌剂如过氧乙酸替代氯化型杀菌剂。

中水^[9]是一种生活污水和工业污水经绿色化学技术处理以后可用于工农业生产的非饮用水.近年来淡水资源日趋紧张,中水的生产越来越得到人们的重视.我国的北京、上海等地先后建成了具有一定规模的中水生产装置。

废水处理方面大量发展新型水处理剂之外,还大量使用声、光、电、磁、纳米等新型技术。

2.5 绿色化学在有机合成上应用

美国著名有机化学家 Trost^[10]在 1991 年首先提出了原子经济性的概念.认为高效的有机合成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,达到零排放.目前,在大工业品中,如氢甲酰化反应、Ziegler-Natta 聚合、从丁二烯和氢氰酸合成己二腈等都是原子经济性反应的典范^[11].尽可能地实行原子经济性反应外,还应该注重以下几个方面:

1) 反应原料的绿色化

反应原料的绿色化包括两方面:①采用无毒、无害原料;②用可再生资源为原料.我国已研制出由甲醇碳化法合成碳酸二甲酯以代替剧毒光气为原料的合成法.Noyori等^[12]在超临界CO₂中从CO₂和H₂合成了甲酸被认为是最理想等反应之一.

利用可再生的生物资源代替当前广泛使用的石油原料是化学工业可持续发展的方向之一.中国科大关于木质素结构和以木质纤维为原料的绿色合成研究已取得阶段性成果.我国科学家利用自行设计的催化剂,在过氧化氢的作用下,直接从丙烯制备环氧丙烷被认为“具有环境最友好的体系”.

2) 高效合成法和使用环境友好催化剂

精细化工和医药生产中往往涉及分离的多步骤反应,因此,高效的多步合成无疑是洁净技术的重要组成部分.其主要是一瓶多步串联反应^[13]、多中心多向反应和一瓶多组分反应^[14].

近年来兴起的组合化学给传统的有机化学带来了革命性的变化,它提供了一种达到分子多样性的捷径.已筛选出许多药物的先导化合物,成为一个活跃的学科前沿.

许多传统的硫酸、氢氟酸等液体酸催化剂对设备、环境、人身都有危害,且不易循环再使用.由此应用可循环的固体酸如沸石,酸性粘土和杂多酸替代Lewis酸已经成为明显的发展趋势.近年来,负载型试剂的研究开发给化学工业的技术革新带来新的希望,这种固体催化剂只需通过简单的过滤即与产物分离,而且可重复使用.

国内外许多有机化学家开始研究应用酶来催化非天然手性有机化合物的合成.1984年Klibanov所开创了非水介质中酶的研究推动了酶在有机合成中的应用.一些新的非水介质酶催化的手性合成在医药、食品、农药和其它特种材料的研制与生产中得到应用,展现出广阔的应用前景^[15].生物催化剂^[16]使用后可被降解,是环境友好的催化剂,生物催化反应具有高度的立体选择性,能使潜手性化合物只生成两个对映体中的一个,从而减少了废物的排放.生物催化反应主要应用于手性药物合成,食品添加剂合成以及功能高分子材料的合成.

3) 物理方法促进化学反应

光、电、热等是引发和促进有机反应的有效手段,是绿色化学的方向之一.最近有报道^[17]利用光学可对化学键进行准确的切割.有机光化学合成和有机电化学合成早已成为现代化学合成法的重要

技术.微波促进化学反应的研究^[18]也取得很大进展,已成功地用于Diels-Alder反应、Micheal加成、氧化还原、杂环化合物的合成、缩合等许多重要的有机反应.微波辐射下苯甲酸的合成是一个微波化学实验的范例,避免了常规合成中将副产物二氧化锰进一步以大量亚硫酸钠或草酸溶解的操作步骤.

20世纪40年代发展起来的超声波化学^[19]已引起人们的极大关注.利用超声波的空化作用,可提高许多化学反应的反应速度、选择性、催化剂的分散性以及能降低能耗和减少废物排放等.如Grignard试剂和 α,β -不饱和二氧戊环的反应在声化学条件下,产率达100%,而常规搅拌反应产率仅为5%.

4) 反应溶剂

化学污染不仅来源于原料和产品,而且与反应介质、分离和配方中使用的溶剂有关.

超临界和近临界流体在提取、萃取、色谱分离和作为反应溶剂等方面都表现出特有的优越性.其中,超临界二氧化碳流体由于价廉、无毒、不可燃等优点而应用最广.最近近临界水^[20]研究已引起高度重视.

水相合成已取得了重大进展.有机铟试剂是水相有机合成中发展金属类反应的成功实例之一,铟无毒,可由简单的电化学方法回收,可重复使用.Breslow于1980年发现,环戊二烯与甲基乙烯酮的环加成反应在水中比以异辛烷为溶剂快700倍.

离子液体^[21]是一种可设计溶剂,是一类新的溶剂,有独特的性质,如Franklin酸性氯代铝酸盐离子液体是一种强效的Lewis酸,以此为溶剂进行Friedel-Crafts反应不但无污染且具有更高的产率和选择性.在中性离子液体中研究较多的有[BMIM][BF₆]和[BMIM][BF₄],(BMIM是1-丁基-3-甲基咪唑鎓),可与烷烃、水形成三相混合物,已用于氢化、聚合、Diels-Alder反应和芳杂原子的烷基化.

固态反应是在无溶剂化作用的新颖化学环境下进行的反应,有时可比在溶剂中反应更有效;并有更好的选择性.某些固态反应已用于工业生产.

2.6 绿色化学在高分子材料应用

高分子材料由于其本身结构的特点,不容易降解.2000年我国废旧塑料在600万t以上,而回收利用率仅10%.实施高分子材料绿色工程是解决高分子材料带来的环境问题的根本所在.首先应该在材料的合成制备阶段,从源头上制止废弃的高分子污染,在分子链中引入对光、热、氧、生物酶敏感的基

团。其次是利用无污染的物理方法来改善废弃高分子材料的相容性和加工流变性,来制备具有一定使用价值的废弃高分子材料,或通过聚合物的可控解聚和降解,从废弃材料中回收有经济价值的单体、低分子量油脂及其它化学品。

可生物降解塑料^[22]包括光降解塑料、生物降解塑料、光降解—生物降解塑料(目前公认的产品是聚乳酸)。另外,对废弃旧塑料主要还是一级和二级回收利用。废旧塑料的一级回收主要有手工法、风力法、磁选法和浮选法。二级回收是作为废旧塑料综合利用的最主要途径。2002年全世界生物降解塑料的市场已经达到3.5~4.0万t。目前开发的生物降解塑料包括天然高分子的合成、微生物发酵合成以及化学合成三个大类几十个品种,主要应用于医用材料(药物送达和缓释体系;可吸收性术后缝线;骨科用器材)、包装材料(容器;薄膜、片材;发泡缓冲包装材料;涂覆材料)、农用材料和水产用品。

2.7 绿色化学在能源中的应用^[23]

我国是世界上最大的产煤国和消费国,煤炭为国民经济做出巨大贡献的同时,也带来一系列环境污染问题。防治污染的洁净煤技术可分为煤炭燃烧前、燃烧中和燃烧后的净化技术以及煤炭的转化技术。其中有常规技术、高新技术和某些尖端技术,如用等离子体或离子束脱硫脱硝等。煤的气化技术是洁净煤技术的重要组成部分,是煤炭转化的主要途径之一,能够减少用煤过程造成的环境污染。

地球上的绿色植物每年产生的碳氢化合物高达300亿t以上,其能量储备相当于8万亿t煤或8百亿t石油,且可在自然环境中降解,因此将生物物质用作化学原料和能源是绿色化学的战略目标。将淀粉或纤维素降解成葡萄糖,再用细菌发酵和(或)酶进行催化,生产出我们所需要的化学物质的方法,已经有了一定的基础。如美国政府给予补贴的用玉米生产燃料酒精就是一例。Texas A&M大学的M. Holtzapple教授利用废弃的生物物质经石灰消化处理,然后进行发酵,生产出有机化学品和燃料。

太阳能、水力能、海洋能、风力能、生物物质能均属于清洁能源,我国水力能资源丰富,水力能实际可利用2.5亿kw,全国陆地表面每年接受太阳能相当于1.7亿t标准煤的能量。如果能够合理的开发和利用,既可以替代相当部分的矿物能源,又可减少环境的污染。

3 绿色化学的展望

从绿色化学的目标来看有两方面必须重视:一是开发以“原子经济性”为基本原则的新化学反应过程;另一个是改进现有化学工业,减少和消除污染。以下几个方面研究应值得重视。

- 1) 发展高效、高选择性的“原子经济性”反应,加强有关的新技术、新反应、新配体及催化剂的研究;
- 2) 降低或避免使用对环境有害的原料,开发出新的绿色化学工艺;
- 3) 开发出环境友好的反应介质;
- 4) 资源再生和循环使用技术研究;
- 5) 综合利用的绿色生化工程。

参考文献:

- [1] 王佛松,王夔,陈新滋,等.展望21世纪的化学[M].北京:化学工业出版社,2000.
- [2] Anastas P. T., Warner J. C., Green Chemistry[M]. Theory and Practice. Oxford: Oxford University Press. 1988.
- [3] 曲音波.制浆造纸生物技术研究进展[J].生物技术通报,1998,(6):14~19.
- [4] 张铭让,林炜.绿色化学和技术与皮革工业的可持续发展[J].中国皮革,2001,30(1),5~7.
- [5] 张兴华.水基涂料[M].北京:中国轻工业出版社,2000.
- [6] 李军.化学实验室绿色化之思考[J].化学教育,2002,(1):37~39.
- [7] 白林,陈明凯.绿色化学实验[J].化学教育,2002,(7~8):51~53.
- [8] 张大弟,张晓红.农药污染与防治[M].北京:化学工业出版社,2001.
- [9] 苏砚溪.绿色化学技术与应用[J].安徽化工,2002,115(1):6~8.
- [10] Trost. B M. The atom economy—A search for synthetic efficiency[J]. Science. 1991,254,1471.
- [11] 杜灿屏,刘鲁生,张恒.21世纪有机化学发展战略[M].北京:化学工业出版社,2002.
- [12] Jessop P G, Ikariya T, Noyori R. Homogeneous Catalytic Hydrogenation of Supercritical carbon dioxide[J]. Nature. 1994,368~231.
- [13] Richard A, Bunce. Recent Advance in the use of Tandem Reactions for Organic Synthesis [J]. Tetrahedron. 1995, 51(48):13103~13159.
- [14] 王恩举.漫谈绿色化学[J].大学化学,2002,17(4):24~29.
- [15] 张玉彬.生物催化的手性合成[M].北京:化学工业出

- 版社, 2002.
- [16] 杜灿屏. 生物合成和生物转化领域的研究. 化学进展, 1999, 11(2): 218~219.
- [17] P. Feulner, R. Romberg, S. Pfrigo, et al. Recent Progress in the investigation of core hole-induced photon stimulated desorption from adsorbates; excitation sitedependent bond breaking, and charge rearrangement [J]. Surface Science, 2000, 451(1~3): 41~52.
- [18] Deshayes, Sandrine, Loupy A, et al. Microwave Activation in Phase Transfer Catalysis [J]. Tetrahedron, 1999, 55(36): 10851~10870.
- [19] Luche J L. A few questions on the sonochemistry of solutions [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 1997, 4(2): 211~215.
- [20] Green Organic Synthesis Dives into Near-Critical Water. C&E News. 2000, Jan, 3P, 26.
- [21] Zhao Dongbin, Wu Min, Kou Yuan, et al. Ionic liquids: applications in catalysis [J]. Catalysis Today, 2002, 74(1~2): 157~189.
- [22] 朱宪. 绿色化学工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [23] 贡长生. 绿色化学: 我国化学工业可持续性发展的必由之路[J]. 现代化工, 2002, 22(1): 8~14.

Research and Development of Green Chemistry and Chemical Engineering

XIONG Li-ping¹, ZHANG Jia-li¹, LIU Mian-ling², HE Zhong-yi¹

(1. School of Basic Science; 2. Department of Journal Editorial, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: The research and development of green chemistry and chemical engineering in the application of chemical synthesis, pesticide, water treatment, material and energy were briefly discussed in the paper. Several research viewpoints of this field were also suggested.

Key words: green chemistry; green chemical engineering; research; development