

绿色化学与环境保护

教波¹, 李建平²

(1.西昌学院 生化系, 四川 西昌 615022; 2.西昌市川兴中学, 四川 西昌 615021)

【摘要】绿色化学致力于从源头上制止污染物的生成,它研究的问题遍及化学的整个领域。本文介绍了绿色化学的概念、原则及绿色化学与环境保护的关系,并对绿色化学原理在化工生产中的应用进行了阐述。

【关键词】绿色化学; 原子经济性; 环境保护

【中图分类号】X131 **【文献标识码】**A **【文章编号】**1673-1891(2005)04-0096-03

近几十年来,化学科学及化学工业的迅猛发展,为人类创造了巨大的物质财富和现代文明,但“三废”的排放也对环境造成较为严重的污染,成为日益严峻的环境问题。化学面临着人类可持续发展、环境保护等的巨大挑战,如何从根本上降低、以至消除副产品或废弃物的生成,从而达到保护和改善人类赖以生存的环境,成为化学工作者面临的重大问题。绿色化学正是在这一背景下应运而生的。

1 绿色化学概述

1.1 绿色化学的内涵

绿色化学又称环境无害化学、环境友好化学、清洁化学,是指设计没有或者只有尽可能小的环境负作用,并且在技术上和经济上可行的化学品和化学过程。绿色化学主张在通过化学转换获取新物质的过程中充分利用每个原子,具有“原子经济性”。其最大特点在于它是在始端就采用实现预防的科学手段,因而过程和终端均为零排放或零污染。因此它既能够充分利用资源,又能够实现防止污染,是发展生态经济和工业的关键。

1.2 绿色化学的基本原则

Anastas等在《绿色化学-理论和应用》一书中提出了绿色化学的12条原则,这12条原则是:(1)防止废物的生成比其生成后再处理更好;(2)设计合成方法应使生产过程中所采用的原料最大量地进入产品之中;(3)设计合成方法时,无论原料、中间产品还是最终产品,均应对人体健康和环境无毒、无害(包括

毒性极小);(4)化工产品设计时,必须使其具有高效的功能,同时也要减少其毒性;(5)应尽可能避免使用溶剂、分离试剂等助剂,如不可避免,也要选用无毒无害的助剂;(6)合成方法必须考虑过程中能耗对成本与环境的影响,应设法降低能耗,最好采用在常温常压下的合成方法;(7)在技术可行和经济合理的前提下,采用可再生资源代替消耗性资源;(8)在可能的条件下,尽量不用不必要的衍生物,如限制性基团、保护/去保护作用、临时调变物理/化学工艺;(9)合成方法中采用高选择性的催化剂比使用化学计量助剂更优越;(10)化工产品要设计成在其使用功能终结后,它不会永存于环境中,要能分解成可降解的无害产物;(11)进一步发展分析方法,对危险物质在生成前实行在线监测和控制;(12)要选择化学生产过程的物质使化学意外事故(包括渗透、爆炸、火灾等)的危险性降低到最小程度。

从这12条原则可以看出,绿色化学涉及化学反应的全过程,它不仅要求从末端控制污染,而且要求一体化预防污染。它第一次着眼于防止污染物的形成,致力于最终使污染物处理成为不必要,从而从源头上控制了污染。

2 绿色化学原则在资源与环保方面的应用

从绿色化学的目标来看,有两个方面必须重视:一是开发以“原子经济性”为基本原则的新化学反应过程;另一个是改进现有的化学工业,减少和消除污染。

收稿日期:2005-10-16

作者简介:教波(1963-)男,化学副教授。

2.1 以“原子经济”思想指导合成路线的设计

1991年,著名化学家B.M.Trost提出以“原子经济性”的观念来评估化学反应的效率,也就是,在化学反应中究竟有多少原料的原子进入到产品之中。理想的“原子经济性”反应,应该是有100%的反应物转化到最终产物中,而没有副产物生成。显然,“原子经济性”的观念是绿色化学的基本原理之一。

过去,在设计合成路线时,只注意它的产率和产品的纯度,没有考虑目标产物以外的副产物或废弃物的生成。基础有机中的几大反应类型具有不同的原子经济潜力。加成反应、Diels-Alder反应、聚合反应、重整反应等是原子经济反应。而取代反应、消除反应是原子经济性较差的反应。在改进和设计新的合成路线和合成方法时,就应尽量选择原子经济反应,尽量缩短合成路线,采用无毒无害的原料、溶剂、催化剂和利用可再生资源的原料,进一步更新合成路线,优化反应条件,减少废物排放,甚至达到零排放。

2.2 简化反应步骤,减少污染排放,开发新的合成工艺

用绿色化学的原理重新审视过去认为在设计和效益都是合理的工艺路线,对于有机合成化学提出了新的、更高的要求。1997年的美国“总统绿色化学挑战奖”变更合成路线奖的获得者BCH公司的工作即是一个很好的例证。该公司开发了一种合成布洛芬的新工艺,布洛芬是一种广泛使用的非类固醇类的镇静、止痛药物,传统生产工艺包括6步化学计量反应,原子的有效利用率低于40%,新工艺采用3步催化反应,原子的有效利用率达80%,如果考虑副产物乙酸的回收,则达到99%。

2.3 改进反应条件,消除污染物的排放

2.3.1 采用无毒、无害的原料、试剂 化工生产中经常采用有毒、有害的原料,如剧毒的光气、氢氰酸、苯类、醛类等原料和中间体,它们严重地污染环境并危害人类的健康。采用无毒无害的原料、试剂可以从源头上控制、消除污染。例如,合成尼龙的己二酸一直是有致癌作用的苯为起始原料,在制备过程中要产生有毒的苯酚及氮氧化物废气,污染环境。采用生物合成技术,以葡萄糖为起始原料,用遗传工程获得的微生物为催化剂,成功地合成了己二酸。这个新技术革除了大量有毒的苯,是利用生物原料的绿色化学反应例子。

2.3.2 采用无毒、无害的催化剂 催化剂是化学反应中经常使用的物质。然而,用过的催化剂留在反应

终端,也是造成环境污染的重要组成部分,特别是有些废物含有有毒的重金属。因此,采用无毒、无害的高效催化剂,已成为绿色化学的重要研究方向。例如,获得单一手性分子的方法中,外消旋体的拆分是一个重要的途径。但是,理想的产率也只能达到50%;另一半异构体只能废弃,而可能对环境造成污染。从绿色化学的角度看,原子经济性是很差的。因此,对于合成单一的手性分子,催化的不对称合成反应应该是首选的,也是最重要的。催化的不对称反应是有机合成化学研究的热点和前沿,也是有关手性药物研究的主要兴趣之一。2001年的诺贝尔化学奖授予了Knowles, Noyori和Sharpless三位化学家,以表彰他们在催化不对称反应的研究方面所取得的卓越成就,也说明开展催化不对称反应研究的重要意义。

2.3.3 采用无毒、无害的溶剂 选择与环境友好的“洁净”的反应介质是绿色化学研究的重要组成部分。传统化学工业中广泛使用挥发性有机化合物,会造成较大的环境污染,因此,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。

在无毒无害溶剂的研究中,最活跃的研究项目是开发超临界流体,特别是超临界二氧化碳作溶剂。其最大优点是无毒、不可燃、价格低廉,化学性质惰性,操作安全,所以是环保上可接受的优良溶剂。

近临界水(Near-Critical Water)的研究也引起了重视。近临界水有许多优点和特点:相对来说,需要的温度和压力都较低;作为溶剂,对有机物的溶解性能相当于丙酮或乙醇;近临界水的介电常数介于常态水和超临界水之间,因此,近临界水足以既能溶解盐,又能溶解有机化合物:水与产物易分离,用于分离纯化的耗费很小。在近临界水中进行的有机反应也有一些值得注意的特点。由于近临界水具有很大的离子化常数(ionization constant),对于某些需要酸催化或碱催化的反应,近临界水也可催化反应,而不必另加催化剂。近临界水的应用更适合于小规模、高附加值的化工过程。对于“洁净”的反应介质,近临界水中的有机反应研究是一个值得注意的课题。

以水为介质的有机合成反应是环境友好合成反应的一个重要组成部分。水作为溶剂有许多优点:价廉易得,安全可靠。在有机反应中可省略反应物的保护和脱保护的合成步骤,通过简单的相分离,即可得到产物。而进行以有机溶剂为介质的反应时,产物的

分离往往耗能较大,且有大量有机溶剂排放。因此,水相有机合成反应的研究成为有机合成化学一个活跃的研究领域。2001年美国“总统绿色化学挑战奖”的学术奖授予我国在美学者李朝军教授,表明水相有机反应的研究正在受到越来越多的关注。他发展的水相催化的有机反应,在药物、精细化学品、石油化学品和农业化学品的合成,以及高聚物和塑料的合成等方面都有广阔的应用前景,为传统上只能在惰性气体和有机溶剂中进行的有机合成反应开辟了崭新的领域。换行离子液体在作为与环境友好的“洁净”溶剂方面也有很大的潜力。首先,离子液体可望替代化工工程中大量使用的挥发性很强的有机溶剂,且它的用量少,可使反应器减小,有利于建立极少废料和污染物的技术系统,也符合化工过程经济化的原则。其次,离子液体对有机、金属有机、无机化合物有很好的溶解性,无可测蒸气压,无味,不燃,易与产物分离,易回收,可循环使用。第三,催化剂是实现反应绿色化的重要手段,离子液体不仅是反应介质,而且还参与反应的进行,离子液体往往具有溶剂和催化剂的双重功能,与传统催化剂相比,它具有更高的选择性、更高催化活性和循环使用次数,它可以有效地抑制副反应,缩短反应时间,并使反应在较为温和的条件下进行,成为真正的环境友好的反应体系。

2.4 材料的再利用和无害化

利用可再生的生物质(Biomass、生物原料)代替当前广泛使用的不可再生的石油,是一个具有重大意义的长远发展方向。将生物质转化成动物饲料、工业化学品及燃料的技术是一个十分活跃的研究领

域。美国的M.Holtzaple教授在这方面取得了杰出的成就,而获得了1996年美国绿色化学挑战奖学术奖。生物质的利用以及人类生活中废弃物的再利用,有利于形成一个良性的生态循环。

2.5 开发和生产绿色产品

所谓绿色产品,是指产品在使用过程中和使用后不会危害生态环境和人体健康,产品具有合理的使用功能及使用寿命,产品易于回收、利用和再生,报废后易于处理,在环境条件下容易降解。如日常生活中适用的包装材料,用后可以进行再利用,如用再生纸作购物袋,用再生塑料制造各种容积,不但可节约宝贵的资源,还可以减少固体废弃物的排放。再如目前大量使用的聚苯乙烯发泡塑料快餐盒,使用后成为白色垃圾,在自然条件下,很难降解,对环境带来严重的影响。为了加速它的自然降解,生产时可在其中加入光敏剂、化学助剂等,使其在使用后短时间内即分解成无害物质。

2.6 充分发挥计算机辅助分子设计和材料设计

利用计算机辅助分子设计和材料设计是一门新兴学科分支,已在有机合成等领域已显示出其优势。计算机辅助设计化学实验能够大大减少探索性实验的次数,减少实验过程并开发出对环境无污染的化学技术,这正是绿色化学所要达到的目的。

绿色化学在节约原料、保护环境、保障人类健康与安全方面发挥了日益显著的作用,并受到社会的广泛关注。世界各国的许多科研机构和政府部门都在致力于绿色化学的开发和推广应用。相信随着科学的进步和人们绿色意识的提高,我们的赖以生存的地球环境会变得更加美好。

参考文献:

- [1] P.T.阿纳斯塔斯,J.C.沃纳.绿色化学-理论与应用[M].北京:科学出版社,2002.
- [2] 胡常伟,李贤均.绿色化学原理与应用[M].北京,中国石化出版社,2002.
- [3] 贡长生,张克立.绿色化学化工实用技术[M].北京,化学工业出版社,2002.
- [4] 顾国维.绿色技术及其应用[M].上海,同济大学出版社,1999.

Green Chemistry and Environmental Protection

AO Bo¹, LI Jian-ping²

(1.Xichang College, Xichang 615022, Sichuan; 2.Chuanxing Middle School, Xichang 615021, Sichuan)

Abstract: Green chemistry tries to prevent pollution from the very beginning. It covers all the range of chemistry. This paper probes into the conception and the principles of green chemistry, and discusses the relations between green chemistry and environmental protection and the ways of achieving green chemistry in chemical products.

Key words: Green chemistry; Atom economy; Environmental protection

(责任编辑:李道华)