



高等院校“十一·五”规划教材

Introduction to Green Chemical Technology

绿色化工工艺导论

朱宪 主编 张彰 王勇 副主编



中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

要 點 釋 義

绿色化工工艺导论

朱 宪 主 编

张 彰 副主编
王 勇

中国石化出版社

内 容 提 要

本书包括了绿色化学清洁生产和绿色工艺技术的最新内容,以及化工模拟、新能源、新材料和高分子加工及农、林、牧、副、渔业绿色工艺方法,并且将这些内容组合、编排,使其中60%成为主要面向大学本科生的学科基础必修课程,40%属于提高、深化和前沿性课程。因此本书也适合作为硕士生的学位必修课教材,同时对从事化工、材料、纺织、印染、制药、轻化工、精细化工、环保生产的工程技术人员具有参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

绿色化工工艺导论 / 朱宪主编. —北京:中国石化出版社, 2008

ISBN 978 - 7 - 80229 - 764 - 7

I. 绿… II. 朱… III. 化学工业 - 无污染技术 - 生产工艺 IV. X78

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 169129 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com.cn

北京密云红光制版公司排版

北京宏伟双华印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 22 印张 548 千字

2009 年 2 月第 1 版 2009 年 2 月第 1 次印刷

定价:45.00 元

《绿色化工工艺导论》

编 委 会

主 编 朱 宪

副主编 张 彰 王 勇

编 著 陈晋阳 鄢 浩 刘 红 郭晓亚 徐 毅

审 校 王 勇

各 章 编 写 人 员

朱 宪	教授、博士、博士生导师	第 1 章, 第 2 章, 第 8 章
徐 毅	讲师、博士	第 3 章

王 勇	教授、博士	第 4 章
郭晓亚	副教授、博士	

刘 红	副教授、博士	第 5 章
-----	--------	-------

陈晋阳	副教授、博士	第 6 章
鄢 浩	副教授、博士	

张 彰	副教授、博士	第 7 章
-----	--------	-------

目 录

第1章 绪论	(1)
第2章 绿色化学与清洁生产	(4)
2.1 环境保护与可持续发展	(4)
2.2 绿色化学概念	(4)
2.3 典型绿色化学反应	(6)
2.4 清洁生产概念	(7)
2.5 化工清洁生产实施	(7)
2.5.1 基本概念	(7)
2.5.2 程序	(7)
2.6 化工清洁生产实例	(16)
2.6.1 清洁生产审核实例	(16)
2.6.2 清洁生产技术实例	(24)
2.7 生态工业园区	(26)
思考题	(28)
参考文献	(28)
第3章 化工模拟	(29)
3.1 分子模拟	(30)
3.1.1 蒙特卡罗(MC)模拟方法	(30)
3.1.2 分子动力学(MD)模拟方法	(33)
3.1.3 耗散粒子动力学(DPD)模拟方法	(38)
3.1.4 周期性边界条件和最小映像约定	(43)
3.1.5 网格列表法	(44)
3.1.6 商业化应用软件	(45)
3.2 单元模拟	(54)
3.2.1 前处理	(55)
3.2.2 确定计算域	(55)
3.2.3 生成网络	(55)
3.2.4 设定初始条件和边界条件	(55)
3.2.5 选择求解模型	(56)
3.2.6 设定求解参数及求解	(56)
3.2.7 后处理	(56)
3.3 流程模拟	(57)
3.3.1 序贯模块法	(57)

3.3.2 联立方程法	(59)
3.3.3 商业化应用软件	(60)
思考题	(68)
参考文献	(68)
第4章 绿色能源技术与工艺	(70)
4.1 概述	(70)
4.1.1 能源及其分类	(70)
4.1.2 绿色能源	(71)
4.2 生物质能源基础	(73)
4.2.1 生物质的定义、特性和分析	(73)
4.2.2 生物质能源的特性、表征及转换	(76)
4.2.3 生物质固体燃料	(78)
4.2.4 生物质液体燃料	(81)
4.2.5 生物质气化	(86)
4.2.6 生物质化工	(89)
4.2.7 其他生物质能技术	(90)
4.3 锂离子电池基础	(91)
4.3.1 锂离子电池的发展历史	(91)
4.3.2 锂离子电池的特点和分类	(92)
4.3.3 锂离子电池的工作原理	(93)
4.3.4 锂离子电池主要评价指标	(94)
4.3.5 锂离子电池的发展方向	(95)
4.3.6 锂离子电池的组成和电极材料	(96)
4.4 燃料电池基础	(102)
4.4.1 燃料电池的发展历史和应用现状	(103)
4.4.2 燃料电池的特点和分类	(103)
4.4.3 质子交换膜燃料电池	(105)
4.4.4 碱性燃料电池和磷酸型燃料电池	(108)
4.4.5 固体氧化物燃料电池和熔融碳酸盐燃料电池	(109)
思考题	(110)
参考文献	(111)
第5章 绿色催化技术与工艺	(112)
5.1 环境友好的固体酸	(112)
5.1.1 固体酸的定义、分类及测定	(112)
5.1.2 沸石分子筛	(113)
5.1.3 杂多酸化合物	(119)
5.1.4 固体超强酸	(126)
5.1.5 应用固体酸取代液体酸的典型石油化工过程	(131)
5.2 环境友好的固体碱	(134)
5.2.1 固体碱的定义、分类及测定	(135)
5.2.2 固体碱在催化反应中的应用	(139)

5.3 新型分子筛	(145)
5.3.1 TS-1 分子筛	(145)
5.3.2 介孔分子筛	(153)
5.4 生物酶催化剂	(159)
5.4.1 酶的化学本质	(159)
5.4.2 酶催化剂的特性与分类	(159)
5.4.3 酶的固相化	(161)
5.4.4 影响酶催化反应的因素	(162)
思考题	(163)
参考文献	(163)
第6章 超临界流体技术与工艺	(167)
6.1 超临界流体基本知识	(167)
6.1.1 超临界流体热力学相图和特性	(167)
6.1.2 超临界水的反应特性	(172)
6.1.3 超临界 CO ₂ 的反应特性	(176)
6.2 超临界水技术的应用	(178)
6.2.1 超临界水在化学反应中的应用	(178)
6.2.2 超临界水氧化(SCWO)处理有机污染物	(187)
6.2.3 超(近)临界水中聚合物的降解	(191)
6.2.4 超临界水中纳米材料的制备	(197)
6.3 超临界 CO ₂ 技术应用	(201)
6.3.1 超临界 CO ₂ 萃取分离技术	(201)
6.3.2 超临界 CO ₂ 结晶技术制备纳米微粒	(204)
6.3.3 超临界 CO ₂ 中的化学反应	(205)
6.4 其他超临界流体技术	(213)
6.4.1 超临界甲醇中的化学反应	(213)
6.4.2 超临界流体染色技术	(214)
6.4.3 超临界 CO ₂ 与其他反应介质构成的混合体系的应用	(215)
思考题	(216)
参考文献	(217)
第7章 电化学合成技术与工艺	(218)
7.1 电化学合成概述	(218)
7.1.1 电化学合成的发展史	(218)
7.1.2 电化学合成的特点	(219)
7.2 电化学理论基础	(220)
7.2.1 电解质溶液	(220)
7.2.2 电化学反应热力学	(223)
7.2.3 极化过程与动力学方程	(226)
7.2.4 电极过程研究技术	(233)
7.2.5 电解过程的性能指标	(238)
7.3 电化学合成工艺方法	(241)

7.3.1 直接电解法	(243)
7.3.2 间接电解法	(249)
7.3.3 特殊电化学合成法	(255)
7.4 电化学工程与工业应用	(262)
7.4.1 电化学工程基础	(262)
7.4.2 电化学反应器	(264)
7.4.3 工业电化学合成	(265)
7.4.4 展望	(268)
思考题	(269)
参考文献	(270)
第8章 绿色化工工艺实例	(273)
8.1 绿色无机化工工艺	(273)
8.1.1 先驱物法	(275)
8.1.2 水热法	(275)
8.1.3 溶胶—凝胶法	(276)
8.1.4 低热固相反应	(276)
8.1.5 流变相反应	(277)
8.2 绿色有机化工工艺	(277)
8.2.1 氧化法	(278)
8.2.2 还原法	(279)
8.2.3 间接电氧化法	(280)
8.2.4 三氧化二锰法	(282)
8.2.5 超(近)临界流体法(SCF)	(283)
8.3 绿色制药工艺	(287)
8.3.1 薯蓣皂苷元	(287)
8.3.2 低核苷酸药物	(291)
8.4 绿色精细化工工艺	(294)
8.4.1 磺化清洁工艺的选择	(294)
8.4.2 硝化清洁工艺的选择	(296)
8.4.3 卤化清洁工艺的选择	(300)
8.5 绿色能源化工工艺	(306)
8.5.1 洁净煤技术	(307)
8.5.2 生物质能	(310)
8.6 农、林、牧、副、渔绿色加工工艺	(323)
8.6.1 生态农业	(323)
8.6.2 植物废弃物的绿色加工工艺	(324)
8.6.3 动物废弃物的绿色加工工艺	(331)
思考题	(336)
参考文献	(337)

第1章 绪论

自18世纪以来,工业革命使社会生产力迅速向前发展,但水平仅处于物质文明的初级阶段。西方世界开拓的传统工业化发展道路,其原则为“人类统治自然,人类征服自然”,采取的手段为向大自然贪婪地索取、恣意地掠夺,其后果是人与自然的对抗,并不断受到自然界的严厉报复,引发出一系列全球性问题——人口膨胀、资源枯竭、环境恶化、气候异常、生态破坏……颇具讽刺意味的是,掌握先进科学、技术、文化的人类,恰恰是自然生态环境的最大破坏者,同时也是最大的受害者。非但如此,传统工业的发展并没有解决人类社会的共同富裕问题,反而使两极分化更趋激化,贫富差异日趋悬殊,社会矛盾日益激化。因此,世界各国政府都已清醒地认识到,环境问题是人类共同的问题,是全球性问题。不管是发达国家或是发展中国家,都必须彻底改变发展战略,与自然和谐共处,协调发展,走可持续发展道路,共同面对全球性的环境问题,才有可能减缓或防止全球性的环境恶化,拯救我们共同的地球。

1970年,科学家组织发起了第一个世界地球日,向全世界提出警告,人类工业活动正在破坏地球的自然生态系统的稳定性,呼吁人们保护地球。1972年,罗马俱乐部发表第一个研究报告《增长的极限》,对高增长、高消费提出警告,用系统动力学方法全面阐述了人口问题、粮食问题、自然资源问题和环境污染问题(生态平衡问题)等一系列全球性问题及相互关系,产生了广泛而深远的影响。1972年6月,联合国在斯德哥尔摩召开了人类环境会议,宣读了《只有一个地球》的庄严宣言,向全世界呼吁,控制人口增长,节约能源和资源,改变盲目破坏生态环境的行为,绿化环境等,并第一次提出“贫穷是一切污染中最坏的污染”。1981年,莱斯特·布朗出版了《建设一个可持续发展的社会》,书中引用了联合国环境方案中一句话:“我们不只是继承了父辈的地球,而且还借用了子孙的地球”,因此要求人类自觉地改变价值观念,从传统工业模式转换到可持续发展的模式。1990年,美国国会通过了《污染防治条例》,指出最佳的环境保护方法是在污染源头防止污染产生。1992年6月,联合国又在里约热内卢召开了世界环境与发展大会,各国政府要员几乎全部参加,期望在全球范围内采取统一行动,解决环境问题。大会通过了《里约热内卢环境与发展宣言》、《21世纪议程》和《关于森林问题的原则声明》等重要文件,并签署了联合国《气候变化框架公约》、联合国《生物多样性公约》,为世界各国制定和实施可持续发展战略提供了范式。同年,世界各国3500位科学家又签署了《全球科学家对人类的警告》,他们指出,世界上大部分重要生态系统已处于崩溃状态,全球现有人口已3倍于地球的长期承受能力,臭氧层已形成2个巨大的空洞,整个地球温度上升,气候变暖,导致自然灾害大增,世界已进入一个危机四伏的新时期。1993年,我国政府制定了《中国21世纪议程——中国21世纪人口、环境与发展白皮书》,规定了我国经济持续发展的总体目标和实施清洁生产的战略步骤。2007年12月12日,联合国气候变化大会高级别会议在印度尼西亚巴厘岛开幕,与会的联合国秘书长潘基文等在开幕式上呼吁,国际社会共同制订启动新一轮气候变化谈判的路线图,并希望能在2009年达成最终协议。大会决议草案要求发达国家在2020年前,将温室气体减排25%~40%,并要求所有国家遵循“共同但有区别的责任”原则,有效参与应对气候变化带来的挑

战。联合国秘书长潘基文在开幕式上说,气候变化是“显而易见并且是全球性的”,所有国家,要将应对气候变化问题置于“高度优先”的地位,而任何推延都可能使我们超过“引爆点”,这意味着生态、经济等代价将急剧增加。与全球变暖作斗争是“对我们这一代人的道德挑战”,让“气候危机变成气候协议”,发达国家应带头减排温室气体,发展中国家也需得到鼓励以控制排放,从而“迎来一个绿色经济的新时代、一个建立在清洁技术和低排放技术基础上的真正可持续发展的时代”,“这不是一场战斗的结束,而是一场战斗的开始。”然而,人们也可以在此次气候变化会议上看到,发达国家和发展中国家围绕温室气体减排、技术转让等问题的争议仍然不少,但不论在目前和今后还会对气候变化有怎样的争议,有一点必须明确,气候变化与环境恶化都属于发展中的问题,必须通过持续的经济发展和不间断的技术进步来解决。而在解决这一问题的过程中,发达国家和发展中国家都必须根据《联合国气候变化框架公约》,承担起“共同但有区别的责任”。在温室气体减排问题上,中国的立场非常明确,强调长期坚持《联合国气候变化框架公约》及《京都议定书》所确立的目标、原则、承诺和合作模式,并要求发达国家向发展中国家提供资金和技术支持,帮助发展中国家提高应对气候变化的能力。中国政府已于2007年6月4日发布了《中国应对气候变化国家方案》,提出了一系列应对气候变化的相关政策和措施,通过提高能源利用效率和调整能源结构,减少二氧化碳排放,从而确保经济持续而健康地增长。这一兼顾科学与发展的态度,得到了广大发展中国家的认同和支持。

2008年是联合国大会确定的国际环境卫生年,2008年也是《京都议定书》承诺期的开启年。不管是“路线图”,还是《欧洲原子能共同体条约》,大都显现出全球气候变化的背景。其实,自然环境仅是我们人类赖以生存的自然空间,但各国面临的挑战可谓林林总总,无论内政还是外交,各种问题的解决都需要一个和平、和谐的氛围,这是一种更高更广更深层次的环境。

近年来,要求实施清洁生产呼声最高的是化学工业,据美国 Toxics Release Inventory 在1994年发表的统计结果,世界上排放废弃物最多的十类工业中,化学工业名列榜首,而且化学工业每年排放的废弃物是其余九个工业行业的总和。化学工业是基础工业,已渗透到各行各业,特别是高新技术的发展,依赖于化学工业的发展,但是化学工业也给人类赖以生存的生态环境带来了严重的破坏。

为了彻底改变化学工业对环境造成的污染,必须彻底改变“先生产,后治理”的传统观念,代之以可持续发展的新理念。为此,在1996年,美国设立“总统绿色化学挑战奖”,以表彰在绿色化学与技术研究领域取得卓越成就的美国环境科学家。1998年,美国成立绿色化学研究所,专门从事化学工业绿色化的研究。1992~2001年,有关绿色化学与技术的国际会议召开了近20次。2002年以来,化学、化工、材料、能源、环境等领域的国际国内学术会议,都专门开设了绿色化学与技术主题。1998年,我国主持召开了第一届国际绿色化学高级研讨会,以后每年举行1次,目前已举办了10次。

化学工业是目前城市生态环境最大的破坏因素,必须实施绿色化学工艺才能彻底改变传统化学工业对环境的污染,形成清洁生产。而要形成化学工业的清洁生产,其关键在于研究和开发“绿色化学工艺”。“绿色化学工艺”的基础是绿色技术,核心则是构筑能量和物质的闭路循环。可以这么说,如果把化学工艺的绿色化看成是一门科学或技术的话,那么不如把它看做是一门高超的科学艺术更为确切。因为,只有深刻理解和熟练掌握了有关化学化工各领域的基础知识和先进技术,并做到融会贯通和灵活运用,才有可能创造出“绿色化学工

艺”这门艺术。本书参照目前高校中本科生使用的《化学工艺学导论》的编排，进一步强调化学工艺的“绿色化”，在完成《化学工艺学导论》教学大纲要求的基础上，介绍“绿色化学工艺”主要研究领域的最新研究进展及比较成功的一些实例，可供大学本科生及研究生作教材使用，使读者在阅读本书后，能够掌握化学工艺学的基础理论知识和基本技能，并对“绿色化学工艺”形成初步概念，对今后的实际工作有所启迪和帮助。

第2章 绿色化学与清洁生产

2.1 环境保护与可持续发展

保护人类生存环境,实施可持续发展战略,是21世纪国际社会“环境与发展”与“和平与发展”两个同等重要主题的内容之一。人类只有了解和掌握环境保护与可持续发展的基本思想和整体概念时,才会主动、自觉地在生产、管理、设计及研究等工作中把环境保护放在重要地位。北京申办2008年奥运会提出的“科技奥运”、“绿色奥运”、“人文奥运”,也把环境保护提到了极其重要的位置。

当今世界,和平与发展已成为主要潮流,世界范围的经济复苏,特别是发展中国家的迅速崛起,更促进了全球经济的高速持续增长,但随之也带来了自然资源的无限制消耗及严重的环境污染和生态平衡的破坏,特别是人类对自然客观规律认识的局限性、滞后性以及生产方式、技术水平的相对落后性,使地球环境不断恶化,生态环境遭到日益严重的破坏,人类生存环境已受到前所未有的威胁。为此,世界各国政府在“保护地球生存环境”的原则下统一起来,召开了多次由政府首脑出席的“世界环境与发展大会”,专门研讨世界范围内的环境保护问题。世界经济发展规律及教训都已证明,“三废治理”或“先发展,后治理”是一种低层次的治标不治本的行为,只有从产生污染的源头杜绝污染发生,才是主动的、高层次的治本举措。据此,1992年《里约热内卢宣言》正式提出了“可持续发展”和“绿色科技”的全球化发展战略。环境科学家的任务不再局限于环境污染的治理,而是要求对环境污染进行有效控制和修复,以及对污染环境进行修复,以及从污染源开始杜绝环境污染的发生。美国环境保护署(EPA)专门设立绿色化学机构,在美国正式启动“绿色化学”计划,并称之为“21世纪最重要的研究领域”。改革开放以来,我国的经济走上了快速发展轨道,经济增长率连续多年保持在15%左右。最近几年,即使国家采取宏观调控政策,以防止全国性经济发展过热,全国平均经济增长率还是连续保持在10%以上。但随之而来的环境污染也呈几何级数上升,特别是化学工业部门。近年来,我国政府正逐年加大环境治理的力度,国家与地方政府每年用于“三废”治理的资金投入超过GDP 1%,上海市已超过GDP 3%,也即每年至少投入120亿元以上。但是与世界上发达国家,甚至和发展中国家相比,仍处于落后地位。环境保护已成为世人瞩目的热点问题,是世界公认的21世纪最重要的研究领域之一。

据调查研究,对城市生态系统破坏最严重的是化学工业以及与化学工业相关的工厂企业,而化学工业又是国民经济的支柱产业,渗透在各行各业,它的产品是人类衣、食、住、行赖以生存的原料,化学品是制药、汽车、纺织、造纸、电子、建材、机械、农业和日用工业品等行业的重要基础,也是高新技术领域如计算机、通信和生物技术不可缺少的产品。化学工业的总产值,一般占国民经济总产值10%~30%,是21世纪的基础工业。由此可见,绿色化学将成为21世纪最重要的科学技术之一,已是显而易见的事实。

2.2 绿色化学概念

绿色化学(Green Chemistry)又称环境友好化学(Environmental Benign Chemistry),在其基

础之上发展出来的技术又被称为环境友好技术(Environmental Friendly Technology)或清洁生产技术。清洁生产技术(Clean Technology)的主要内容就是把传统的化学绿色化,即设计环境友好的化学反应路线,物质和能量构成闭路循环的化学工艺流程以及绿色产品,将传统的化学工业改造成可持续发展的绿色化学工业,使化学反应和化工过程从源头起就不产生环境污染。目前,得到国际认可和被大多数人接受的“绿色化学”定义,可表述如下:

绿色化学是更高层次的化学,是一种新的创造性的思想。它将整体预防的环境战略持续地应用于化工生产过程、产品和服务中,以增加生态效率和减少人类社会及环境的风险。对化工生产过程,要求节约原材料,合理利用能源,不用对人类有毒、对环境有害、对生态系统有不良影响的原料,降低成本,降低消耗,减少废弃物的排量和毒性;对产品,要求符合绿色产品标准,产品与生态系统相容,对环境无污染,对人类无害,尽量减少从原材料提炼到产品最终处置的全生命周期的不良影响;对服务,要求将环境因素纳入设计和所提供的优质服务中去。其主要特点如下:

①化学反应的原子经济性。化学反应路线的设计,保证了化学反应的原料中每个原子都参与了反应,并全部转变成产物,无副反应发生,无有害物质生成。既充分利用了资源,又不污染环境。

②化学反应的清洁性。化学反应的原料,都选用对环境无污染,对人无害的物质。化学反应的媒介、化学反应的技术也对环境友好,如采用电子束、离子束、高能射线和超临界物质作反应媒体。化学反应的产物对环境和人类无害,与生态系统相容,是绿色产品。

③化学工艺的循环性和闭路性。化学工艺的设计,使原料、副产物、媒介物和能源均处于闭路循环之中,整个工艺流程只有原料和必需的能量输入,除了产出的产品,其余的物质和能量在工艺过程的内部进行循环,对环境无影响,或者说对环境做到“零排放”。

④化学反应技术的可持续性。采用高新技术,特别是生物技术、基因技术、酶技术来开发新的化学反应和合成新的化合物。

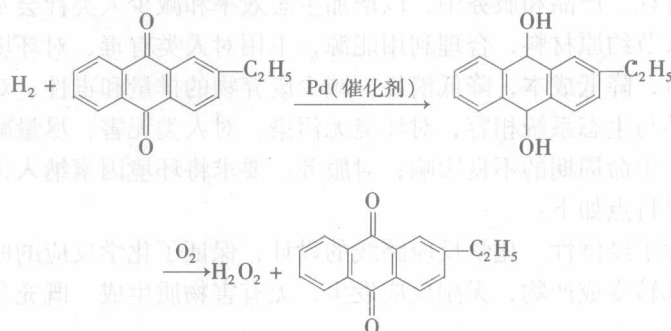
⑤化学生产的可持续性。充分利用自然界可再生的自然资源代替不可再生的资源来作为化学反应的原料,充分利用自然界可再生的能源来代替不可再生的能源,如利用可再生的植物资源代替矿物资源生产化工原料,利用太阳能、沼气、水能和风能代替石油和煤炭,使化工生产能持续发展。

绿色技术的实施,彻底改变了过去被动的、滞后的污染控制观念和手段,强调在污染产生之前就加强预防、管理和控制并予以清除,即在产品的设计、生产以及服务的全过程中,将污染物的产生和对生态系统的不利影响降低到最小。绿色化学的另一重要任务是采用绿色技术,将自然界取之不尽、用之不竭的可再生的物质和能源来代替储量有限,渐趋枯竭的不可再生的矿产资源和能源,生产化工原料和化工产品。例如,地球上种类繁多的植物,它们利用太阳能不断地进行光合作用,将水和二氧化碳转化成各种有机物,并放出氧气。目前,地球上的植物大约有2亿亿吨,这些植物是可再生的天然资源,每年的再生量约1640亿吨,主要是淀粉和植物纤维,它们都是葡萄糖的高聚物,属于碳水化合物。植物中也含有少量的蛋白质及含磷、硫、氮等元素的有机化合物。淀粉和低聚糖能被人类消化吸收,是人类的主要粮食来源。但是,世界上的绝大多数植物由纤维组成,而纤维是不能被人类消化吸收的。植物纤维是一种葡萄糖基的线型大分子,目前,除了造纸和当作燃料外,还远远没有对它加以开发利用。主要困难在于还没有找到一种方便、有效、价廉而且又是绿色的方法,将植物纤维中的纤维素、半纤维素和木质素分开,进而再将它们降解为葡萄糖单体,通过发酵生成

酒精，进而合成其他有机化工原料。可以预言，一旦人类掌握了植物纤维绿色化转化的技术，人类就拥有了一座巨大的食物、能源和有机化工原料的仓库，在很大程度上解决了人口和资源的全球性危机。

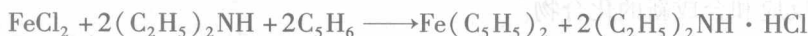
2.3 典型绿色化学反应

过氧化氢合成：

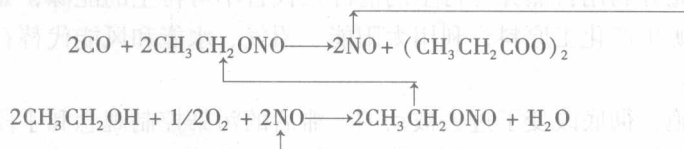


在这里，乙基蒽醌是一个中介循环剂，可反复使用，由于它的中介作用，使原来很难直接反应的 H_2 和 O_2 ，变得容易反应，生成过氧化氢。该反应需在有机溶剂中进行，选择绿色溶剂是关键，目前选择聚芳烃作溶剂，使该工艺成为绿色化学工艺。

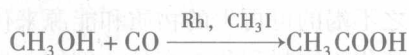
二茂铁的绿色化学合成：



草酸酯的绿色化学工艺：



乙酸绿色化学合成：



甲醇羰基化法合成乙酸是一个典型的原子经济反应，它的原子经济性达到 100%。

环氧丙烷绿色化学合成：



新工艺使用的 TS-1 分子筛催化剂无腐蚀性，无环境污染，反应条件温和，温度 40 ~ 50℃，压力低于 0.1MPa，氧化剂采用 30% 过氧化氢水溶液，安全易得，反应几乎按化学计量关系进行。因此是一个低能耗、无污染的绿色化学过程。此反应的原子经济性虽然只有 76.3%，但生成的副产物仅是水，对环境是友好的，因此具有很好的工业应用前景。

2.4 清洁生产概念

清洁生产是一种可持续发展的生产过程，它充分、合理地利用资源和能源，并把整个预防污染的环境战略持续地应用到生产全过程和产品生命周期全过程中，以减少对人类和环境的危害。清洁生产可以被简单地表述为：用清洁的能源和原辅材料，通过清洁的生产过程，生产出清洁的产品。

清洁生产的目标是确立“原料—工业生产—产品使用—废品回收—二次资源”这种仿生态系统的全过程控制新模式。

清洁生产的原则如下：

- ①采用清洁能源，大力开发可再生能源，提高能源利用率。
- ②尽量提高原材料的转化率和选择性，充分、合理地利用物质资源，尽量采用可再生资源。
- ③废弃物最小化，即最大限度地削减有害物质的产生量和排放量。
- ④污染源头预防，也就是说将污染消灭在产生污染地方。
- ⑤无害化工艺，即实施生产全过程控制，形成能量和物质的闭路循环，充分利用资源和能源，整个过程只有原料和能量的输入和产品的输出，对环境没有污染。
- ⑥环境相容，即原料和产品与环境相容，对生态系统的平衡没有不良影响。

2.5 化工清洁生产实施

一个工厂企业，要实现清洁生产，也即符合绿色化学原则，必须经过严格的科学的工作程序，其过程如下：

2.5.1 基本概念

清洁生产审计是对工厂企业目前的以及将来的生产计划和生产过程、生产工艺、产品及服务实行全生命周期的预防分析和评估，特别是对生命周期全过程中的重点环节或“瓶颈”，主要工序产生的污染进行定量监测，对全过程的物料和能量进行衡算，找出高物耗、高能耗的环节及原因。在此基础上，以绿色化学和技术为原则，提出对策，制定方案，构成清洁生产框架。

2.5.2 程序

清洁生产的工作程序，一般有如下七个阶段：

(1) **筹划和组织** 在企业内部进行清洁生产思想和清洁生产审计工作的宣传、教育。建立清洁生产审计工作领导班子，制定审计工作计划，并落实资金和人员。

(2) **预评估** 对企业内部生产全过程进行现场调查、摸底，重点了解原辅料、主要产品、能源、用水及废弃物在生产过程中的流入、流出和去向，并了解设备水平、设备管理和设备维修保养情况，尤其要了解污染物排量、毒性、目前处理方法、效果、废弃物年处理费用、“三废”综合利用情况以及存在的主要问题，从中找出审计的重点工序，发现污染严重、消耗大、环境压力大、但有明显清洁生产机会的车间、工段或工序，作为重点整治对象，并针对重点审计对象，设置清洁生产目标。

清洁生产的目标设置是依据国家有关部门的标准和企业本身的条件，并参照国内外同行业同规模、有类似生产过程的厂家水平，进行定量化。不但要有减污、降耗的绝对量，而且还有相对量指标，必须实行目标责任制和目标管理。

在预评估中发现的一些问题，如果马上可以解决的，应该立即解决；如果投入少量资金能解决的，应该近期抓紧解决；对那些重点问题、难题，必须组织力量、资金，认真研究解决方案，边审计，边解决。

(3) 评估 评估工作的基本流程见图 2-1。评估的全过程即正式对整个生产流程进行物料和能量的实际测量，并进行衡算，从中找出废弃物产生的原因，找出原材料浪费和“跑，冒，滴，漏”的环节及原因。发现物料流通、生产过程、质量管理、废物排放和产品服务各个环节存在的问题及不足，为实施清洁生产提供基本数据。这里要特别强调的是，重点资料应包括工艺资料，原材料和产品及生产管理资料，废弃物管理，处理及排污费等资料和国内外同行业资料。

(4) 方案的产生和筛选 图 2-2 为该项工作的操作流程。在评估的基础上，制定清洁生产初步方案。初步方案可以具有一定数量，各具特色，各有优点，供进一步筛选用。表 2-1、表 2-2 和表 2-3 是一些方案的实例，仅供参考。



图 2-1 评估工作的基本流程

图 2-2 方案的产生和筛选流程

表 2-1 清洁生产核对清单

良好操作	内 容
废物分离	· 防止有害废物与无害废物的混合 · 恰当分组存放材料 · 将不同类溶剂分开 · 将液体废物同固体废物分开
预防性维护计划	· 建立设备履历卡，注明设备所在位置、特性及维护情况 · 建立总体预防性维护进度表 · 将制造厂发的设备维护手册置于手边 · 建立人工或计算机操作的设备修理履历档案
培训和意识树立的计划	提供下述培训 · 设备操作，将能源使用及材料浪费减至最小程度 · 妥善的物料搬运，减少浪费和溅洒 · 阐明有害废料的生成和处置在经济和环境方面的影响，强调污染预防的重要性 · 查明并减少产生在空气、土地和水中的物料损失 · 发生事故时尽量减少物料损失的紧急措施

良好操作	内 容
有效监督	· 领导层承诺一项积极的污染预防计划 · 严密监督可提高生产率并减少无意中产生的废物 · 集中废物管理。各部门指定一位安全及废物管理负责人 · 教育职工了解污染预防的效益 · 建立污染预防目标 · 进行污染预防评估
职工参与	· 将企业各方面和各部门都组合到污染预防工作中来 · “质量小组”(职工和检验人员之间的自由座谈会)可确定出减少废物的途径 · 征求并奖励职工对减少废物的建议
生产进度计划	· 尽量增大批量,以减少清除废物 · 将设备用于一种单一产品 · 变更批量次序以降低清除频率(如由浅浴至深浴次序)
成本会计、费用分配	· 将空气、地面和水中的全部排放物的直接和间接成本均计入特定的产品加工中去 · 将废物处理和处置费用分摊到产生废物的操作中去 · 将水、电费摊入规定的产品加工中去 · 凡涉及化学性应用或排放的资金和财产购置计划,均需经事先批准

资料来源:①企业污染预防指南,美国国家环境保护局,1992年5月,EPA/600/R-92/088。

②航空工业废物消减清单,加利福尼亚州卫生服务部替代技术处。

表 2-2 通用工业污染预防核对清单

废物来源	废物类型	污染预防和回收利用方法
材料验收	容器底部沉积物 不合格材料	· 采用“即时”订货制(对原材料采用“即需即订”的办法) · 建立集中采购计划 · 指定专人负责订货、检查、粘贴标签(注明采购日期、内装何物)和负责发放有害物料
	过剩材料	· 指定专人验收化学样品,并向供货方退回未用的样品
	泄漏残渣	· 按确定需要数量订购化学试剂
	泵、阀、罐管道渗漏物	· 鼓励化学品供货方成为负责的合作者(如接受退还过期的供货) · 建立库存控制计划、以便自始至终跟踪化学物品 · 循环使用库存化学物品 · 实行先进先出的物料使用方针
	受损容器	· 研究一项由其他部门使用留滞化学物品的流动库存办法 · 物品验收前,要进行检验/试验 · 审核物料采购规格说明
	空容器	· 在容器上注明采购日期,优先使用旧存 · 确认库存搁置失效日期 · 试验过期物料的有效性 · 对稳定的化合物不做库存搁置寿命要求 · 定期检查库存物品 · 采用计算机辅助工厂存货管理制度 · 实行定期物料跟踪 · 所有容器均应粘贴标签 · 建立管理站以发放化学物品和收集废弃物 · 在可能条件下,对泄漏物采用干式代替湿式清除法(如用扫帚而不用软管)