

# 绿色化学

## 应用及发展

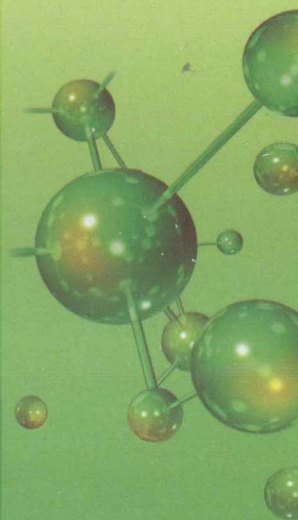
application and development of green chemistry

邵玲◎著



国防工业出版社

National Defense Industry Press



# 绿色化学应用及发展

邵玲 著

国防工业出版社

·北京·

## 内 容 简 介

本书较全面、系统地介绍了绿色化学的应用及所取得的重大发展。全书共分8章,主要内容包括绿色原料、绿色催化剂、绿色氧化剂和还原剂、绿色溶剂、化工清洁生产技术、绿色化学品、绿色分析化学技术的应用及发展等。

本书可供化学、有机化学、合成化学、催化化学、生物化学、物理化学、材料化学、分析化学、应用化学、电化学、精细化工专业高等院校师生以及相关专业技术人员参考和学习使用。

### 图书在版编目(CIP)数据

绿色化学应用及发展/郜玲著. —北京:国防工业出版社,2011.7

ISBN 978-7-118-07554-0

I. ①绿... II. ①郜... III. ①化学工业—无污染技术—研究 IV. ①X78

中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第116476号

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路23号 邮政编码100048)

天利华印刷装订有限公司印刷

新华书店经售

\*

开本 850×1168 1/32 印张 6 字数 121 千字

2011年7月第1版第1次印刷 印数 1—2500 册 定价 33.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)68428422

发行邮购:(010)68414474

发行传真:(010)68411535

发行业务:(010)68472764

# 前 言

化学是一门自然科学，它能把巨大的自然力和自然科学并入生产过程，推动生产发展和社会进步。

——马克思

21 世纪的化学应该向什么方向发展？为什么科学发展到今天，人类面临的依然是生存问题？反思传统的科技发展观，我们依然记得：人类一直在利用科学技术的力量把地球和自然作为征服的对象，决不允许自然违抗人类的意愿。人类的很多生活方式，无论生产与生活都在直接或间接地、肆意地、无节制地向大自然索取，并且在索取的过程中伤害大自然，由此出现了一系列危及人类生存的新问题：资源问题、污染问题、健康问题，等等。科技的发展之路依然沿着这个思路走下去吗，化学的发展何去何从？在人类的反思过程中，一个全新的理念——绿色化学由然而生，并且很快渗透到人类生产、生活的各个领域。

本书围绕绿色化学的理念，从绿色原料、绿色催化剂、绿色

氧化剂和还原剂、绿色溶剂、绿色生产技术,到绿色产品及其分析测试,将绿色化学在化工生产中的应用及发展研究呈现在读者面前,诠释了绿色化学是化学工业的必然选择。

党中央、国务院反复强调:“保护环境是我国的一项基本国策,是可持续发展战略的重要内容,直接关系到现代化建设的成败和中华民族的复兴”,“加快经济建设,决不能以破坏环境为代价,决不能把环境保护同经济建设对立起来或割裂开来,决不能走先污染后治理的老路,那样代价太大”,“建设项目必须实行环境污染治理设施与主体工程‘三同时’(同时设计、同时施工、同时投入运行)的规定”。“大力推行清洁生产,防止资源浪费”。为此,绿色化学以其“原子经济性”为基本原则,一方面充分利用资源,防止浪费,另一方面实现“零排放”,达到不污染环境的效果。绿色化学的目的就是将现有化工生产的技术路线从“先污染、后治理”改变为“从源头上根除污染”。绿色化学作为新时代的产物,是 21 世纪化学工业可持续发展的科学基础,是当今国际化学科学研究的前沿。绿色化学的理想,一方面是实现反应的“原子经济”性,要求原料中的每一原子进入产品,不产生任何废物和副产品,实现废物的“零排放”,并采用无毒无害的原料、催化剂和溶剂;另一方面是生产环境友好的绿色产品,不产生环境污染。绿色化学与化工越来越受到各国政府、企业和学术界的关注。严峻的现实迫使我们必须寻找一条不破坏

环境、不危害人类生存的可持续发展道路。

每一门科学的发展史上都充满着探索与进步,绿色化学的理论不是一成不变的,它将随着科学的发展和实践的发展而不断发展更新,未来经济和社会可持续发展要求传统化学工业必须向绿色化学与化工方向发展。绿色化学与化工不仅可以防止环境污染,也可提高资源与能源的利用率,提高化工过程的经济效益,对化工过程的可持续发展具有巨大的推动作用。

笔者一直从事环境污染物的分析及治理方法的研究,结合学科前沿,对绿色化学进行了初步探索,寻求绿色分析方法与技术,并探求根除污染的方法。本书的撰写基于两个目的,一是对以往研究工作进行总结和深化,二是希望对环境保护有所贡献。

本书的特色之处在于展现了绿色化学的主要任务是采用绿色的合成技术,生产出安全适用的绿色产品,采用绿色分析测试技术进行产品的检验,最终回收再利用。从前沿性和新颖性角度论述了绿色化学与化工的新进展和展望。

在本书撰写过程中,领导和同事们给了我很多帮助和支持,运城学院应用化学系弓巧娟教授予以精心的指导,使我获益匪浅,在此表示衷心的感谢。

感谢我的导师,中北大学胡双启教授对本书初稿的宝贵意见。恩师的教诲,永远铭记,终身不忘。

在撰写过程中,参阅和引用了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。

由于绿色化学是一个涉及面十分广泛的学科,对于本书未能包括国内外很多优秀学者的成果,挂一漏万在所难免,对此作者深表歉意。

由于条件和水平所限,书中难免有疏漏和不足之处,敬请读者不吝指教,提出改进意见。

愿本书的出版能促进我国绿色化学和化工的深入发展,为我国化学学科的发展做出贡献。

邵玲  
2011.5

# 目 录

<b>第 1 章 绿色原料应用及发展</b> .....	1
1.1 石油的替代原料 .....	1
1.2 有毒有害原料的替代物 .....	5
1.2.1 替代光气的绿色原料 .....	6
1.2.2 替代氢氰酸的绿色原料 .....	7
1.3 绿色原料碳酸酯 .....	8
1.3.1 碳酸二甲酯 .....	8
1.3.2 双(三氯甲基)碳酸酯 .....	12
1.4 新型能源的原料 .....	12
<b>第 2 章 绿色催化剂应用及发展</b> .....	14
2.1 固体碱催化剂 .....	15
2.2 超强酸催化剂 .....	16
2.3 分子筛催化剂 .....	21
2.4 杂多酸催化剂 .....	24



2.5	非晶态合金加氢催化剂 .....	26
2.6	水溶性均相络合催化剂 .....	30
2.7	离子液体催化剂 .....	33
2.8	酶催化剂 .....	34
2.9	金属卟啉仿生催化剂 .....	35
2.10	纳米材料催化剂 .....	37
<b>第3章 绿色氧化剂和还原剂应用及发展 .....</b>		<b>47</b>
3.1	空气/氧气 .....	48
3.2	过氧化氢 .....	49
3.2.1	钛硅分子筛催化环己酮氨肟化制备环己酮肟 .....	50
3.2.2	丙烯环氧化制备环氧丙烷 .....	51
3.2.3	其他有机含氧化合物的制备 .....	52
3.3	臭氧 .....	53
3.4	其他氧化剂 .....	54
3.4.1	高铁酸盐 .....	54
3.4.2	有机高价碘试剂 .....	55
3.4.3	固载氧化剂 .....	55
3.5	绿色还原剂 .....	56
3.5.1	氢气 .....	56
3.5.2	聚硅氧烷固载 NADH 模型物 1-烷基-1,4-二氢烟酰胺(PNAH) .....	56

第 4 章 绿色溶剂的应用及发展 .....	58
4.1 水 .....	59
4.2 超临界流体 .....	68
4.3 固定化溶剂 .....	71
4.4 离子液体 .....	72
4.5 氟溶剂 .....	75
4.6 无溶剂反应 .....	78
第 5 章 化工清洁生产技术应用及发展 .....	81
5.1 有机化工原料的清洁生产技术 .....	83
5.1.1 合成苯乙烯的工艺 .....	83
5.1.2 以丁二烯为原料制己内酰胺新工艺 .....	84
5.1.3 BP/Lurgi 公司丁二醇 GEMINOX™ 工艺 .....	85
5.1.4 有机胺生产异氰酸酯工艺 .....	89
5.1.5 用丙酮氰醇法生产甲基丙烯酸甲酯 工艺 .....	90
5.1.6 苯酚羟基化制邻、对苯二酚工艺 .....	91
5.1.7 丁烷晶格氧化制顺酐的移动床工艺 .....	93
5.1.8 苯一步法制取苯酚新工艺 .....	96
5.1.9 高选择性甲苯歧化工艺 .....	97
5.1.10 固体催化剂合成丙二醇醚工艺 .....	99

5.1.11	丙烯氨氧化合成丙烯腈工艺	100
5.1.12	环己烷的绿色催化氧化工艺	102
5.2	精细化学品的绿色合成技术	102
5.2.1	精细化工的清洁生产过程	103
5.2.2	精细化学品的绿色合成技术	105
5.3	其他化学工业清洁生产技术	108
5.3.1	二苯甲酮的绿色合成方法	108
5.3.2	环己烯一步氧化合成己二酸	108
5.3.3	聚丙烯酰胺合成新技术	109
5.3.4	氯乙烯清洁生产工艺	110
5.3.5	氯乙酰氯的清洁生产	111
5.3.6	乙醛的合成	111
5.3.7	合成气一步法制二甲醚(DME)	111
5.3.8	黄磷炉尾气制甲酸清洁工艺	112
<b>第6章</b>	<b>绿色化学品应用及发展</b>	<b>114</b>
6.1	绿色水处理剂	114
6.1.1	二氧化氯	114
6.1.2	绿色缓蚀阻垢剂	120
6.1.3	海洋船舶防垢剂	121
6.1.4	环境友好抗菌剂——四羟甲基硫 酸磷	123
6.1.5	绿色水处理杀生剂	124

6.1.6	绿色絮凝剂	125
6.1.7	纳米光催化材料	126
6.1.8	TAML 活化剂	128
6.1.9	高铁酸盐	128
6.2	绿色工业用品	130
6.2.1	乙酰乙酸酯——密封胶的安全替代品	130
6.2.2	绿色涂料	130
6.2.3	可降解的绿色塑料	130
6.3	绿色农业用品	133
6.3.1	绿色杀虫剂	133
6.3.2	绿色肥料——磁性化肥	136
6.4	新型绿色燃料	136
6.4.1	生物柴油	136
6.4.2	汽油醇	137
6.4.3	油脂表面活性剂	137
<b>第7章</b>	<b>绿色分析化学技术应用及发展</b>	<b>138</b>
7.1	绿色的样品处理技术	138
7.1.1	微波消解和微波萃取	138
7.1.2	浊点萃取	140
7.1.3	单滴微萃取	140
7.1.4	中空纤维膜萃取	141
7.1.5	离子液体萃取	141

7.1.6	固相萃取(SPE)和固相微萃取 (SPME).....	142
7.1.7	超临界流体萃取(SFE) .....	143
7.2	绿色分析技术.....	145
7.2.1	近红外技术 .....	145
7.2.2	化学发光分析法 .....	146
7.2.3	X射线荧光分析法 .....	147
7.2.4	顶空气相色谱分析技术 .....	148
7.2.5	其他绿色分析法 .....	148
<b>第8章</b>	<b>绿色化学前景与展望</b> .....	<b>152</b>
8.1	绿色化学教育新发展.....	152
8.1.1	在实验教学中实践绿色化学思想 .....	153
8.1.2	在其他活动中开展绿色化学教育 .....	156
8.1.3	绿色大学的建设与发展 .....	156
8.2	绿色化学大有可为.....	157
8.2.1	绿色化学与国防 .....	157
8.2.2	绿色化学与能源 .....	161
8.2.3	其他社会生活领域中的绿色化学 .....	162
8.2.4	新的机遇与挑战 .....	163
<b>附录</b>	<b>历届美国“总统绿色化学挑战奖”介绍</b> .....	<b>165</b>
<b>参考文献</b>	.....	<b>176</b>

# 第 1 章 绿色原料应用及发展

初始原料的选择在很大程度上决定着一个化学反应类型或合成路径的特性。其选择是绿色化学首先应考虑到的关键因素。

## 1.1 石油的替代原料

化工原料一般可以分为有机化工原料和无机化工原料两大类。目前,90%以上的有机化学品都是以石油为原料加工合成的。石油加工是一个高能耗的产业,比如,在美国石油炼制所耗能量就占其总消耗量的15%。并且,由于原油质量在不断下降,这种能耗还在持续增加。此外,由石油转化为有用的有机化学品的过程中,通常要发生氧化反应,而氧化步骤是所有化学合成中污染最严重的过程。因此,开发石油的替代原料,以减少人类对石油的依赖,是人类面临的重大问题。

研究表明,农业资源和生物资源是很好的替代品。许多农产品,比如玉米、大豆、马铃薯、糖浆等均可转化为有用化学品或

燃料,诸如纺织品、尼龙和燃油等。农业废物、生物质和非食物性生物制品通常都含有木质纤维素,也可作为化学化工原料。如 Holtzaple 教授成功开发了将废弃的生物质转化为动物饲料、工业化学品及燃料的技术,并获得了 1996 年度美国“总统绿色化学挑战奖”的学术奖。Frost 和 Draths 教授开发出以纤维素和淀粉水解制得的葡萄糖为原料合成己二酸的方法,取代了传统以石油提取的苯为原料合成己二酸的方法,并获得 1998 年度美国“总统绿色化学挑战奖”的学术奖。美国 Biofine 公司发展了一种将废弃纤维素转化为乙酰丙酸的新技术,该化合物是生产其他重要化工产品的关键中间体。并由于这一研究成果获得了 1999 年的美国“总统绿色化学挑战奖”之一——小企业奖。Biofine 技术可以在  $200^{\circ}\text{C} \sim 220^{\circ}\text{C}$  的条件下,经过大约 15min,使用稀硫酸将纤维素类原料转化成乙酰丙酸。这些纤维素类原料可以是造纸废物、城市固体垃圾、不可循环使用的废纸、废木材甚至农业残留物。传统的反应由于有焦油的形成只能得到很低产率的乙酰丙酸, Fitzpartrick 发明了一种反应器可以消除副反应使反应朝有利于产物形成的方向进行,乙酰丙酸产率可达 70% ~ 90%,同时可得到有价值的副产品甲酸和糠醛(呋喃甲叉)。再如目前各个国家广泛开发研究的生物柴油,它是可以再生的动物及植物脂肪酸单酯为原料来合成的,既可减少对石化燃料的需求量,同时还可以减少传统石油燃料对环境造成的污染。此外,我国在生物质转化方面的研究也取得了一定的成果。如寇元等关于金属纳米离子催化加氢将纤维素分解为多元

醇单体的工作,提出了纤维素转化的一个新思路。石油化工科学院开发的高压醇解法制生物柴油可望完全实现工业化。

生物质包括农作物、植物及其他任何通过光合作用生成的物质。用生物质作为化学化工原料,具有很多优点:

(1) 生物质的结构单元具有结构多样性,生物质给出的产品材料,通常具有特定的立体结构和光学特征结构,在合成过程中可以利用这些已有的结构因素,用于生产不同的产品,同时,利用基因工程,还可以对植物的生长进行调变,使植物生长出更多我们需要的化学品所需的结构。

(2) 生物质的结构单元通常比原油的结构单元复杂,如果在最终产品中能够利用这种结构单元的复杂性,则可以减少副产物的生成。

(3) 由原油的结构单元衍生所得到的物质,通常需要氧化,而在碳氢化合物中引入氧的方法是极其有限的,且经常需要使用有毒试剂(比如铬、铅等),造成环境污染。而由生物质衍生所得物质常常已是氧化产物,无需再引入氧。

(4) 使用生物质可减少二氧化碳在大气中的浓度,从而减缓温室效应。

(5) 增大生物质的使用量可延长地球上石油资源的使用时间,为必须使用石油作原料的产品的生产提供保证,从而为可持续发展做出贡献。

总之,用生物质为原料来替代石油,产生的危害要小得多。同时,生物质的转化具有高效、高选择性和清洁生产的特点,反



应产物单纯,易于分离纯化,能源消耗低,非常符合绿色化学的要求,而且还可以合成一些化学方法难以合成的化合物,因此,生物质是理想的石油品替代原料。但是用生物质作为化学化工原料,也有不足之处:

(1) 利用生物质作原料的化学工业系统尚处于研究开发之中,经济上还没有竞争力。石油工业已相当成熟,从石油开采到从原油中提取出各种有用的烃类,再将其加工成为中间体或最终化学品,已形成了大规模的、高效的生产系统。许多得到高纯单一产品过程的操作及其机理均已被人们掌握。这些都使石油工业在经济上具有相当的竞争力。

(2) 现在考虑用作化学化工原料的生物质是传统的食品原料,把食品原料改作化学化工原料是否会带来新问题。

(3) 生物质的生产因植物生长的季节性存在困难。在一年中,一定时间种植,一段时间之后才能收获。而实际上,现在的化学品生产厂家要求天天有相同质量的原料供应,改换为生物质之后,很可能年初和年底得到的原料质量就不尽相同,无疑将对生产产生很大的影响;另外,生物质的组成极为复杂,不同种类的物质,其组成和性质都可能不尽相同,若需要对每一类生物质有针对性地修建工厂,这将使生物质的利用变得十分困难。

同时,传统的化学品生产装置可能还不能处理由生物质提取得到的结构单元以获得我们需要的化学品,这无疑向传统化学品生产商提出新的挑战。

木质素和纤维素是地球上极为丰富、且为可再生的有机资