

LUSEHUAXUEJISHU

闵思泽 等著
江西科学技术出版社

绿色化学技术

六位中科院院士的评述



绿色化学技术

闵思泽 等著

江西科学技术出版社

图书在版编目(CIP)数据

绿色化学技术/闵恩泽

—江西南昌:江西科学技术出版社

ISBN 7-5390-1816-X

I. 绿色化学技术 II. 闵恩泽

III. 环境综合研究 IV. X2

国际互联网(Internet)地址:

HTTP://WWW.NCU.EDU.CN:800/

绿色化学技术

闵恩泽等著

出版 发行	江西科学技术出版社
社址	南昌市新魏路17号
	邮编:330002 电话:(0791)8513294 8513098
印刷	南昌市红星印刷厂
经销	各地新华书店
开本	850mm×1168mm 1/32
字数	395千字
印张	15.375
印数	5000册
版次	2001年1月第1版 2001年1月第1次印刷
书号	ISBN 7-5390-1816-X/X·5
定价	35.00元

(赣科版图书凡属印装错误,可向出版社出版科或承印厂调换)

前 言

绿色化学与技术是当今国际化学科技的前沿,其核心是利用化学原理从源头上根除化学工业对环境的污染。绿色化学与技术的理想是采用“原子经济”反应,即原料中的每一原子转化成产品,不产生任何废物和副产品,实现废物的“零排放”,也不采用有毒、有害的原料、催化剂和溶剂,并生产环境友好的产品。

我国是世界上人口最多的国家,也是经济发展速度最快的国家之一。为了满足国民经济高速发展对石油和化学产品的需求,如按现有的技术扩大产量将大量增加废物,污染环境,浪费资源,同时生产成本中环境监测、废物处理等费用也将显著增加。所以,发展绿色化学与技术不仅是环境保护的要求,也是充分利用资源、降低成本的经济效益的要求。因此,中国科学院化学部于1995年确定了《绿色化学与技术》院士咨询课题。

1997年咨询课题完成,中国科学院向国务院呈送了“绿色化学与技术——推进化工生产可持续发展的途径”和《绿色化学与技术》研讨会学术报告汇编。

咨询课题进行过程中,于1996年,中国科学院化学部在北京召开了“工业生产中绿色化学与技术”研讨会,会后出版了“绿色化学与技术研讨会学术报告汇编”。在此基础上,《化学进展》杂志于1998年出版了“绿色化学与技术”专辑。本书在上述专辑的大部分论文基础上,又请著者对原文进一步作了修改补充,成为本书的主要内容。1998年中国科学院、中国工程院院士大会,有4位院士作了有关绿色化学与技术的报告,也将这些论文收入本书。根据我们对绿色化学与技术的理解,为使本书的内容更充实完善,还请一些专家在不对称合成、无毒无害原料等方面专门撰写了一些论文。

根据绿色化学与技术研究内容,本书按原子经济反应和提高反应选择性、无毒无害催化剂和溶剂、无毒无害原料与可再生资源、环境友好产品、清洁生产技术等分章节加以编排。

本书的出版得到中国科学院学部联合办公室、化学部常委会咨询课题组的指导和支持,各位著者付出了辛勤的劳动,此外,北京大学化学与分子工程学院寇元教授还大力帮助编辑和审稿,在此一并表示深切的谢意。

编 者
1999年4月

关于呈送“绿色化学与技术咨询报告” 的报告

科发学部字〔1998〕0326 号

国务院：

中国科学院化学部于 1995 年确定了“绿色化学与技术”咨询课题，经课题组两年多的调查研究，形成了咨询报告，并在化学部常委会上讨论通过。

绿色化学与技术处于当前国际化学的前沿。绿色化学又称环境无害化学，在其基础上创新的技术称绿色技术、环境友好技术或洁净技术。绿色技术的核心是利用化学原理从根本上消除化学工业对环境的污染，它具有少产废物，甚至不产废物，达到“零排放”的特点。绿色技术采用无毒、无害原料、催化剂和溶剂，生产环境友好产品。本咨询报告阐述了绿色化学与技术的定义，介绍了国外主要发展动向及国内有关绿色化学与技术的动态，并提出了七点建议：

一、加强对绿色化学与技术的宣传，使广大企业家、科技人员、工人以及各级政府机关和领导，认识绿色化学的重要性的意义，共同推动绿色化学与技术的发展；

二、制定涉及化学品生产、使用的环境保护法规；

三、制定对绿色化学与技术的奖励、支持政策；

四、加强专题学术活动；

五、建议有关部门加快实施以绿色技术对现有装置进行技术改造并取得实效；

六、建议国家科技部组织调研，将绿色化学与技术研究工作列入“九五”基础研究规划；

七、建议石化、制药、造纸、酿造、印染等行业在滚动修订“九五”发展规划时，逐步将绿色化学与技术的内容补充进规划中，同时安排科研工作。

现将中国科学院化学部咨询报告“绿色化学与技术——推进化工生产可持续发展的途径”呈上，供参考。

附件：绿色化学与技术——推进化工生产可持续发展的途径；“绿色化学与技术”研讨会学术报告汇编。

1998年7月24日

绿色化学与技术——推进化工生产可持续发展的途径

在即将进入 21 世纪之际,世界各国都在为未来经济与社会可持续发展制定发展战略。我国也已制定了“科教兴国”和“可持续发展”战略,并在 1993 年世界环境与发展大会之后,编制了《中国 21 世纪议程》的政府白皮书,郑重声明了走经济与社会持续协调发展道路的决心。保护环境是社会发展中的一个重要方面,当前我国工业生产造成的环境污染仍十分严重,许多废气、废水与废渣仍未经严格处理就大量排放,造成污染难以降低的局面。一方面旧账未清,许多老厂的治污措施,尚因种种原因,并未完全到位。另一方面又建设了许多污染较难治理的小厂,使环境对污染的负担呈有增无减的局面。

展望未来,要走可持续发展道路,必须在工业生产技术上有飞跃的质的变化,否则增加生产就增加废物排放量,治理不但要针对过去、现在已形成的污染,还将包括未来因增大产量所增加的污染,末端污染治理不但量在增加,问题也愈来愈复杂。近些年来国际上较普遍开展的绿色化学与技

术的研究,目的是发展环境友好技术、环境无害技术或清洁生产。强调化学过程的原子经济性,反应的高选择性,不生成或很少生成副产品或废物,实现或接近零排放过程;工艺过程中使用无毒无害原料、溶剂及催化剂,同时生产环境友好产品。这样可不需要或很少需要末端治理。这方面的工作,我国尚处于开创阶段,但其重要性已逐渐为各方面所认识。为此,中国科学院化学部于 1995 年确定《绿色化学与技术》院士咨询课题。

1995 年先组织了有关单位对国外绿色化学与技术的情况进行了调查,经过筹备,于 1996 年 6 月在北京召开了“工业生产中绿色化学与技术”研讨会,会议有中科院院士 6 人及各方面专家、教授等共 40 多人参加,会上作了 21 篇学术报告,并对今后的建议进行了热烈讨论,会后出版了“绿色化学与技术研讨会学术报告汇编”。会议以后,一年多来,国内对绿色化学与技术问题,已引起了一些单位重视。国家自然科学基金委员会与中国石油化工总公司经过协商并决定联合资助“九五”重大研究项目“环境友好石油化工催化化学与化学反应工程”,于 1996 年 4 月公布了申请指南,12 月召开了项目论证会,并于 1997 年 3 月批准立项,现已开展研究。中国科学技术大学绿色科技研究与开发中心于 1997 年 3 月在该校举行了专题讨论会,并出版了“当前绿色科技中的一些重大问题”论文集。1997 年 5 月 13~16 日举行了“可持续发展问题对科学的挑战——绿色化学”为主题的香山科学会议第 72 次学术

讨论会。会议的中心议题为:可持续发展对物质科学的挑战;化学工业中的绿色革命;绿色科技中的一些重大科学问题和中国绿色化学发展战略。

近年来,国际上绿色化学与技术的学术等活动也十分活跃,早在 1994 年 8 月的第 208 届美国化学会年会上,就举办了专题为“Design for the Environment: A New Paradigm for the 21st Century”的讨论会,讨论了环境无害化学(Environmentally Benign Chemistry)、环境友好工艺(Environmentally Friendly Process)或绿色技术(Green Technology)。同年 4 月,在圣地亚哥举行的美国化学会上,工业和工程化学部也有这方面的专题报告。同年 2 月举行的美俄双边催化讨论会也讨论了如何利用催化技术来开发环境无害工艺。

1996 年美国化学会主席 Ronald Breslow 在美国化学会评论中以“化学的绿色化”(“The Greening of Chemistry”)为题(见 August 26, 1996 C&EN)发表评论:“1996 年有两项重要的第一次:第一次 Green Chemistry Challenge Awards 和第一次 Gordon Conference 以此为主题”。

1996 年 7 月美国第一届总统绿色化学挑战奖在华盛顿国家科学院颁发。授予 4 家化学公司与 1 位化学工程教授,奖励他们利用化学基本原理从根本上减少环境污染的成就。小企业奖授予 Donlar 公司,该公司开发了两个高效工艺以生产热聚天冬氨酸,它是一种代替聚丙烯酸的可生物降解产品。变更反应条件奖授予 Dow 化学公

司,由于其用 100%二氧化碳代替氟氯烃作苯乙烯泡沫塑料的发泡剂。设计更安全的化学品奖授予 Rohm & Haas 公司,由于其开发成功 Sea - Nine™海洋生物防垢剂。变更合成路线奖授予 Monsanto 公司,他们不用剧毒氢氰酸原料,从无毒无害的二乙醇胺原料出发,经过催化脱氢开发了安全生产氨基二乙酸钠(DSIDA)的技术,实现零排放。学术奖授予 TexasA & M 大学 M. Holtzapple 教授,由于其开发了一系列技术,把废弃的生物量转化成为动物饲料、工业化学品和燃料。会上美国化学会主席 Ronald Breslow 赞扬受奖者在化学制造中开拓了一个惊奇的革命,它将改变人类的生活。

1996 年哥顿会议(Gordon Conference)第一次以环境无害有机合成为主题召开,讨论了原子经济、环境无害溶剂等。这是在世界高学术水平的学术论坛上首次讨论绿色化学专题。

1997 年美国绿色化学的学术活动仍十分活跃。美国化学会在 213 届全国会议上,召开了“Green Chemistry/Environmentally Sustainable Manufacture as a Competitive Advantage”。1997 年 6 月召开了“Green Chemistry and Engineering Conference”,主题为 Implementing Vision 2020。1997 年 8 月在英国召开了 1997 年哥顿会议。这些会议讨论了环境无害溶剂、环境无害催化、在清洁环境中的合成和加工、生物加工与可再生资源、过程分析化学等。

总的看来,虽然经过二年的调研,收集了不少资料与

信息,由于绿色化学与技术涉及的面广,所以这次调研结果只是初步有了一个概貌,尚待今后的深入,现将调研结果汇报于下:

- (一)绿色化学与技术的定义;
- (二)国外主要发展动向;
- (三)国内有关绿色化学与技术的动态;
- (四)几点建议。

(一)绿色化学与技术的定义

绿色化学又称环境无害化学(Environmentally Benign Chemistry),在其基础上发展的技术称环境友好技术(Environmentally Friendly Technology)、绿色技术(Green Technology)或洁净技术(Clean Technology)。其目的是依靠科技发展,创造出生产单位产品的产污系数最低,而且资源及能源消耗最少的先进工艺技术,从化学反应入手根本上减少环境污染,而不是开发对废气、废水、废渣等治理的环保局部性终端治理技术。

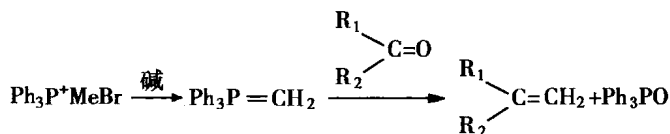
理想的绿色技术应是高选择性化学反应,极少副产品,甚至达到“原子经济”,100%选择性,实现零排放;采用无毒、无害的原料;采用无毒、无害的催化剂和溶剂;同时采用的高选择性反应也要求具有一定转化率,达到技术上经济合理。此外,环境友好产品的生产也包括在内。

(二)国外主要发展动向

- 1.“原子经济反应”是有机合成追求的理想目标,是

实现“零排放”绿色技术的基础

近年来,有机合成面临环境保护、充分利用资源的挑战,合成效率(Synthetic Efficiency)成为当今合成方法学研究中关注的热点。合成效率要求达到高的选择性(化学、区域、非对映体和对映体选择性),同时也要求原子经济性(Atom Economy),即原料分子中究竟有百分之几的原子转化成为产物。理想的原子经济性的合成反应是原料分子中的原子百分之百地转化成产物,不产生副产物或废物,实现废物的“零排放”(Zero Emission)。在工业生产中,如丙烯氢甲酰化制丁醛、齐格勒-纳塔聚合、己二腈合成等都是原子经济性反应的典型例子。但是在精细化工制品中,从原子经济性的角度来考虑,有些反应是很不经济的。如 Wittig 反应溴化甲基三苯基磷分子中仅有亚甲基



被用到产物中,即 357 份质量中只有 14 份质量被利用,也就是利用率为 4%,因此探索寻找原子经济性的反应成为有机合成中的热点。

1997 年在美国化学会年会上,有机化学部举行了“有机合成的设计和优化”的专题讨论,认为:理想的合成(Ideal Synthesis)应是“从易得的原料,通过安全、高效、环

境无害的过程,一步获得目标分子,并且产率 100%”。也有化学家认为:理想的合成应只是构筑目标分子骨架,而不再需要进一步精心设计官能团,并设计了“SYNGEN”计算机软件来提供符合这一要求的程序。有的化学家认为:在优化有机合成过程中,要考虑材料与时间的经济性和效率,要求产生最少的废物和副产品,而且要求对环境无害,因此化学家需要发明新反应和采用新反应物,设计高效的合成路线;在设计合成时,要打开新思路去考虑。

最理想的原子经济反应是加成反应。据报道,近年已发现了一些新的原子经济加成反应,例如采用钌作为催化剂,再加入钨盐,可促进一些新原子经济加成反应。

以上说明对于一些按原子经济性考虑不理想的大宗化工产品或精细化工产品的生产,要求采用新的原子经济反应来加以代替,创造发明新反应。

在已有的原子经济反应如烯烃氢甲酰化反应中,虽然反应已经是理想的,但是原用的油溶性均相铑络合催化剂与产品分离比较复杂,或者原用的钴催化剂运转过程中仍有废催化剂产生,所以对这类原子经济反应的催化剂仍有改进的余地。所以近年来开发水溶性均相络合物催化剂已成为一个重要研究领域。由于水溶性均相络合物催化剂与油相产品分离比较容易,再加以水为溶剂,避免了使用挥发性有机溶剂,所以开发水溶性均相络合催化剂也已成为国际上的研究热点。1995 年 NATO ASI 系列召开了水溶性有机金属化学与催化会议。除水溶性

铈-磷、钨-磷络合物已于1984年成功用力丙烯氢酰化生产外,近年来水溶性铈-磷、钨-磷络合物在加氢二聚、选择性加氢、C-C键偶联等方面也已获得工业应用。 C_6 以上烯烃氢甲酰化制备高碳醛、醇的两相催化体系的新技术国外正在积极研究。以上可见,对于已在工业上应用的原子经济反应,也还需要从环境保护和技术经济等方面继续研究,加以改进。

2. 提高烃类氧化反应的选择性已有新途径

烃类选择催化氧化是石油化工中最重要和研究最多的反应之一。据统计,用催化方法生产的各类有机化学品中,选择催化氧化生产的产品占25%;但是,与其他类型的催化反应相比,烃类催化氧化的选择性最低。近年来,烃类选择性氧化已成为开发环境友好工艺的主攻方向,这里的关键是提高选择性来达到少产甚至不产副产品与废物,同时也充分利用原料来降低成本。

利用钛硅分子筛催化过氧化氢氧化烃类是提高氧化选择性的新方向。意大利埃尼集团首先发现钛硅分子筛能作为氧化催化剂,第一次把分子筛的应用从过去的酸催化扩展到氧化催化,并且已成功地用于环己酮氨氧化制环己酮肟和苯酚氧化制苯二酚。

对于己内酰胺这一重要的化纤单体的生产,其中间体环己酮肟的生产是,先制备羟胺无机酸盐,然后再与环己酮反应制成环己酮肟。制备羟胺无机盐的方法已有多种工业化,但这些方法的选择性差,都生成大量副产物,

以采用最多的拉西法为例,每生产 1 吨己内酰胺在这一步骤要副产 2.8 吨硫酸铵。意大利埃尼集团采用 30% 过氧化氢水溶液,在叔丁醇等溶液中,以钛硅分子筛(TS-1)为催化剂,进行环己酮氨氧化反应,环己酮转化率 99.9%,环己酮肟选择性 98.2%, H_2O_2 利用率 93.2%,该步骤不副产硫酸铵。一套采用本方法的 1.2 万吨/年己内酰胺的示范装置已在意大利 Perto Mirghera 建成,正式运转,并计划对一套 13.5 万吨/年的工厂进行改造,这是一种高效、经济、对环境无害的己内酰胺绿色生产技术。

同样采用钛硅分子筛以过氧化氢作氧化剂,已开发成功一种由苯酚氧化制对苯二酚的环境友好工艺,一种环境无害的丙烯氧化生产环氧丙烷的绿色技术正在进行中型试验,此外,烷烃过氧化氢氧化制醇和酮、苯氧化制苯酚、醇氧化制酮和醛等也均在研究。

在可变价金属复合氧化物催化剂上进行的烃类选择氧化,大多是按氧化还原(Redox)机理进行,首先烃类分子在催化剂晶格氧活性位上氧化,同时活性位转化成低价态,这种低价态活性位可再氧化。这样可以设想,在反应器内烃分子与催化剂的晶格氧发生反应,失去晶格氧的催化剂被输送到再生器中,用空气氧化到初始高价态,然后送回反应器与烃分子再反应。这种新工艺的优点是,因无气相氧存在,非选择性氧化反应减少,这就大大提高了氧化的选择性;可以用空气作氧化剂,不需纯氧,节省操作费用;可采用高浓度原料,这样反应产物浓度高,容

易分离回收。

DuPont - Monsanto 公司已成功开发了丁烷晶格氧氧化制顺酐的提升管循环再生工艺,建成第一套工业装置。氧化反应的选择性大幅度提高,顺酐收率由原有工艺的 50% 提高到 72% 以上。此外,间二甲苯晶格氧氨氧化制间苯二氰也建有一套工业装置。在 Mn、Cd、Tl、Pb 等变价金属氧化物上,通过甲烷、空气周期切换操作,实现了甲烷氧化偶联制乙烯新反应。由于晶格氧氧化具有的潜在优点,近年来已成为选择氧化研究中的前沿。工业上重要的邻二甲苯氧化制苯酐、丙烯和丙烷氨氧化制丙烯腈均可进行晶格氧氧化反应的探索。

3. 用二氧化碳代替剧毒的光气作原料生产大宗有机化工原料已取得进展

在化学工业中常常使用光气、氢氰酸、氢氟酸、氯气、丙烯腈、甲醛、环氧乙烷、硫酸等作为原料,以便为制得的中间体提供进一步转化所需的官能团和反应性,但是这些原料都是有毒有害的。为了人类的健康和安全,需要用无毒无害的原料代替它们来生产各种化工产品。在这方面,人们已进行了不少工作,其中用二氧化碳代替剧毒的光气作原料生产大宗有机原料已取得进展。

用二氧化碳代替光气生产有机化工原料包括氨基甲酸酯、有机碳酸酯、异氰酸酯和聚合物。

美国异氰酸酯的产量每年为数百万吨,几乎全部用光气化技术生产,最近 Monsanto 公司宣布,已开发成功一