

绿色

第2集

LUSE HUAXUE HUAGONG

化学化工

詹益兴 主编

湖南大学出版社

绿色化学化工

第2集

詹益兴 主编

湖南大学出版社

2002年·长沙

图书在版编目 (CIP) 数据

绿色化学化工. 第2集/詹益兴 主编. —长沙:
湖南大学出版社, 2002.6

ISBN 7-81053-492-0

I. 绿... II. 詹... III. 化学工业—无污染技术
IV. TQ

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 038095 号

绿色化学化工 第2集

Lüse Huaxue Huagong Di-er Ji

詹益兴 主编

-
- | | | |
|-------------------------------|-----------------|--------------|
| ☐ 责任编辑 | 马 力 | |
| ☐ 出版发行 | 湖南大学出版社 | |
| | 社址 长沙市岳麓山 | 邮码 410082 |
| | 电话 0731-8821691 | 0731-8821315 |
| ☐ 经 销 | 湖南省新华书店 | |
| ☐ 印 装 | 湖南大学印刷厂 | |
-

- | | | | | | |
|-----------------------------|-------------------------|--|---|-----------------------------|-------|
| ☐ 开本 | 850×1168 32 开 | ☐ 印张 | 7 | ☐ 字数 | 169 千 |
| ☐ 版次 | 2002 年 6 月第 1 版 | ☐ 2002 年 6 月第 1 次印刷 | | | |
| ☐ 印数 | 1-3 000 册 | | | | |
| ☐ 书号 | ISBN 7-81053-492-0/O·36 | | | | |
| ☐ 定价 | 12.00 元 | | | | |
-

(湖南大学版图书凡有印装差错, 请向承印厂调换)

《绿色化学化工》丛书编委会

主 任 詹益兴

副主任 俞 涛 刘仲华 宋晓岚 罗盛祖 陈贻文

编 委 (以姓氏笔画为序)

王安群 尹兆武 龙有前 刘仲华 朱楚斌

宋晓岚 陈贻文 张人韬 张永康 罗盛祖

俞 涛 黄 良 黄建安 詹益兴 黎 敏

《绿色化学化工—第2集》编著者

主 编	詹益兴				
副主编	宋晓岚	刘仲华	龙有前	陈建文	李湘洲
作 者	黄材家	黄建安	钱 瑾	黎继烈	金至清
	李红梅	邓继勇	张桂芳	王文涛	王安群
	肖 鑫	张人韬	叶 敏	张筱芳	许 方
	张永康	熊 英	文美蓉	柳 莉	杨伊明
	方勤敏	尹兆武	陈 健	阳静蓝	郑立萍

前 言

绿色是地球生命的象征,绿色是持续发展的标志。

近代科学技术的飞速发展和世界经济的迅猛增长,创造了五彩缤纷的物质新世界,铸造了光辉灿烂的文明新篇章。然而,由于长期忽视环境保护,过度开发自然资源,采用欠佳的生产手段和不适当的消费方式,造成了严重的资源短缺、环境污染和生态恶化,发生了骇人听闻的八大公害事件,出现了威胁人类的全球环境十大问题,地球正面临着被人类的发明创造所毁灭的危险。在酿成环境污染的各种因素中,化学物质占有最大的比例,其范围之广、品种之多、数量之大,都是无以复加的。

在茫茫宇宙中,迄今为止只知知道惟有一艘宇宙船——地球号以其甜蜜的乳汁在独自养育着全部生命体系,难道说这个地球——人类的母亲还不值得我们爱恋吗!难道说人类还不应当把自己的聪明才智全部倾注给她吗!如果我们能够对这惟一的、美丽的、脆弱的行星——地球奉献真诚爱心,给予精心呵护,那么人类仍有希望在她的怀抱中长期生存、繁衍和发展。

人们在饱尝环境污染的危害之后,终于领悟到绿色环境之甘甜。随着人们环境意识的日益增强,波及全球的绿色革命正在兴起。1972年的斯德哥尔摩“联合国人类环境会议”,使环境问题引起世界各国的重视,保护自然环境、维持生态平衡是全人类的呼声;1992年的里约热内卢“联合国环境与发展大会”,指出了解决环境问题的根本途径,走可持续发展之路成为世界各国的共识。

人类从无视环境到善待自然,从被动治理污染到主动保护环境,标志着人类社会发展到了新的文明时代。开发绿色技术

是新时代的召唤,发展绿色化学化工势在必行。为此,我们编著《绿色化学化工》系列丛书,旨在抛砖引玉,为增强环境意识、发展绿色化学化工献出我们的一片爱心。书中以大量翔实的资料,介绍绿色化学化工基础理论、基本知识和专题研究进展,还以较大篇幅介绍绿色原料制品、绿色技术制品和综合利用制品等产品开发方面的成果,既有学术意义,又有实用价值。

本丛书的编著和出版工作得到中国化工学会化学工程专业委员会、湖南大学出版社、长沙市科学技术协会、长沙色谱学会以及学术界专家教授和厂家商界朋友们的鼎力相助,特致谢意!

人类只有一个地球!保护自然环境就是保护人类自己!我们应当十分珍惜资源,备加爱护环境,潜心探讨绿色化学理论,精心研究绿色化工技术,着力开发环境友好产品,为发展绿色化学化工、为实施可持续发展战略作贡献。

绿色化学化工方兴未艾,绿色化学化工大有作为。

编 委 会

2002年1月

目 次

上 编 基础理论

01.可持续发展与绿色化学化工	(1)
02.生物质资源与绿色化学化工	(20)
03.生物多样性与绿色化学化工	(37)
04.垃圾治理与绿色化学化工	(57)

下 编 产品开发

LY.绿色原料制品

01.马来松香	(106)
02.中草药粉刺霜	(112)
03.刺五加浸膏	(117)
04.松焦油驱蚊剂	(121)
05.柠檬醛二乙缩醛	(126)
06.紫罗兰酮香料	(130)
07.蓝锭果红	(135)

LJ.绿色技术制品

08.乙酸苄酯非酸催化合成	(139)
09.化学镀仿金液	(143)
10.水性塑料粘合剂	(147)
11.水型油墨	(152)
12.丙二酸二乙酯的杂多酸催化合成	(162)
13.邻苯二甲酸二异辛酯的杂多酸催化合成	(166)

14. 改性戊二醛鞣革剂	(170)
15. 苯丙共聚乳液	(173)
16. 苯甲酸异戊酯	(177)
17. 钢铁常温发黑液	(180)
18. 氟化镍	(183)
19. 硅溶胶建筑防水堵漏剂	(188)
20. 铜件化学抛光液	(191)
21. 氯-醋乳液	(194)

ZL. 综合利用制品

22. 多穗柯棕	(198)
23. 改性 PS 胶粘剂	(203)
24. 紫草宁	(207)
25. 腈纶制高吸水性树脂	(213)

上 编

基础理论

01.可持续发展与绿色化学化工

化学工业是利用化学反应改变物质结构、成分、形态等生产化学产品的工业部门。化学工业的特征为:① 一种知识密集型的工业;② 以装置为中心进行生产;③ 新产品的开发对于化学工业的发展具有很大的魅力;④ 在原料、产品、技术、资本等方面具有国际性;⑤ 多样化。

它几乎与国民经济所有部门紧密地联系在一起,它渗透到各行各业,无处不在、无时不有。如空间技术、宇宙开发所需要的高能量的燃料、耐高温的外壳是由化学化工研究开发和生产的;信息技术需要的单晶硅等也是由化学化工研究开发和生产的;生命科学所需要的分析手段和分子原子理论也离不开化学;化学化工与轻工业、石油工业、煤炭工业、冶金工业、建材工业、农林牧副渔业、交通运输业等等都有不可分割的关系。据日本学者统计,化学工业总生产额的 80% 是工业部门所用的原材料和中间产品。可以说,化学工业与钢铁工业、石油工业一样已成为主要的基础工业部门。

环顾我们的四周,想想我们每天的生活,化学同样是无处不在、无时不有、时时伴随着我们。人们的衣、食、住、行均离不开化工产品。例如各种高聚物在我们的衣、食、住、行中随处可见;各种去污剂使我们的生活更加方便;各种农药和化肥对农作物

的灭虫、增产起了很大的作用。

化学与化学工业对满足人们的基本要求和提高人们的生活水平作出了巨大的贡献,然而,在人们享受这些成果的同时,它也给环境带来了严重的负面影响。人类赖以生存的整个地球环境受到了威胁,人类的生存与发展面临着前所未有的挑战,而这一系列问题中大多数与化学化工有着直接的或间接的联系。

一、可持续发展战略的提出和绿色化学化工的兴起

1. 可持续发展战略的提出

1972年6月5日,在瑞典首都斯德哥尔摩召开了“联合国人类环境会议”,共有113个国家、地区和一些国际机构的1300多名代表参加,这是第一次有关人类环境保护的世界性研讨会议。与会代表认真讨论了当代环境问题,认识到人类只有一个地球,环境污染和不断恶化,已成为制约全世界发展的重大因素,各国必须采取行动,保护环境,拯救地球,人们开始进行环境治理和污染防治。从20世纪70年代到80年代发达国家不断增加环保投资,如1972年英国环保投资占国民生产总值的1.5%,1980年增加为2%;日本1972年为1.8%,1975年为2.1%;原联邦德国1970~1974年为1.5%,1980年为2.1%。但这一时期仅仅强调的是单纯的环境问题,进行的是区域性环境治理,并没有很好地认识到应将环境问题与经济和社会的发展有机地联系起来。环保投资在不断增加,环境治理在不断进行,而环境恶化仍在加剧,全球范围的生态环境不仅没有得到改善,而且生态失衡越来越严重,以至开始危及人类的生存。人们开始反思以往的发展路线。由于传统的发展模式单纯地追求国民生产总值GNP增长,没有考虑环境的保护、生态的平衡、资源合理持续的利用,有的甚至以牺牲环境为代价来求得发展,往往GNP增长越迅速,环境污染越严重,资源也消耗得越快,所造成的严重后果是:环

境急剧恶化,资源日趋短缺,人民的实际福利水平下降,发展将难以持续。

1987年,世界环境与发展委员会发布了长篇报告《我们共同的未来》,首次明确地定义了“可持续发展”的含义,即“满足当代人的需要又不危及后代人满足其需要的发展”。

1992年6月,“联合国环境与发展大会”在巴西里约热内卢举行,183个国家地区的代表团和联合国及其下属机构等70个国际组织的代表出席了会议,102位国家元首或政府首脑亲自与会。在这次会议上,“高生产、高消费、高污染”的传统发展模式及“先污染、后治理”的道路受到了普遍的批判,环境保护和经济发展相协调,可持续发展的道路被普遍接受。从此,实施可持续发展战略成为全世界统一的行动纲领。

2. 绿色技术是可持续发展战略的重要支柱

以牺牲生态环境为代价的传统发展模式使人们认识到,人类要发展,也必须发展,但在发展中必须兼顾自然、社会、经济等各个系统之间的平衡,在发展的同时,必须保护好地球的生态环境,人类才能无忧地生存下去,走可持续发展的道路是实现这一目标惟一的途径。而绿色技术是保证人类可持续发展的有效手段之一,是可持续发展战略的重要支柱。

那么,什么是绿色技术呢?从物质技术的角度来说,“技术是人们为实现物质文明的目的而使用的各种手段的总和”。传统的科学技术给人类带来了高度的物质文明,但它的高能耗、高物耗、高污染也给人类社会带来了生态失衡的后果。对照传统科学技术概念,绿色技术应是“为实现人类可持续发展而采用的旨在保护环境,维持生态平衡的各种手段的总和”。也就是说,绿色技术应是不仅给人类带来巨大的物质文明,同时能保护人类生态环境、保障人类可持续发展的技术。

3. 绿色技术的重要组成部分——绿色化学化工的兴起

怎样使化学化工更好地为人类可持续发展战略服务,在造福于人类的同时,又不产生环境污染,不破坏生态平衡?只有一条路可走,即在化学化工领域中使用绿色技术,用绿色化学化工来替代传统的化学化工。在可持续发展战略提出的今天,绿色浪潮波及各个领域,绿色化学化工作为绿色技术的重要组成部分亦应运而生。

什么是绿色化学化工?笼统地说,绿色化学化工是一种能最大限度从资源合理利用、环境保护和生态平衡等方面满足人类长期可持续发展需要的化学化工。“绿色化学化工”的特点是:在获取新物质的转化过程中,充分利用每一个原子,实现“零排放”,既充分利用资源,又不产生环境污染,也就是说,“绿色化学化工”是一种无污染的新型化学化工。从科学观点认识,绿色化学化工是对传统化学化工思维的更新和发展;从环境观点认识,它从源头上消除污染;从经济观点认识,它合理利用资源和能源、降低生产成本,符合经济可持续发展的要求。发展绿色化学化工的目的是把现有化学化工生产的技术路线从“先污染、后治理”改为“从源头上根除污染”。绿色化学又称环境无害化学或环境友好化学,它从源头上避免和消除对生态环境有毒有害的原料、催化剂、溶剂、试剂的使用和产物、副产物等的产生,力求使化学反应具有“原子经济性”,这种反应使原料分子中的所有原子百分之百地转移到目的产物中,实现废物的“零排放”,同时,生产出的产品对生态环境也不会产生不利的影响。因此,绿色化学化工是发展生态经济和生态工业的关键,是实现可持续发展战略的重要组成部分。

在可持续发展战略提出的今天,绿色化学是当今国际化学科学研究的前沿。1996年,美国政府设立的“总统绿色化学挑战奖”,奖励在利用化学原理从根本上减少化学污染方面的成就。所设奖项包括:(1)变更合成路线奖;(2)改变溶剂/反应条

件奖;(3)设计更安全奖;(4)小企业奖;(5)学术奖。这比较典型地说明了绿色化学研究的方向。1997年由美国国家实验室、大学和企业联合成立绿色化学学院;美国化学会成立“绿色化学研究所”。日本制定了以环境无害制造技术等绿色化学技术开发为内容的“新阳光计划”。欧洲、拉美地区也纷纷制定了绿色化学与技术的科研计划。绿色化学与技术已经成为世界各国政府关注的最重要的问题与任务之一。政府直接参与,产、学、研密切合作已成为国际上绿色化学研究与开发的显著特点。

在我国,绿色化学的提出已有7年的历史。1995年中国科学院化学部确定了《绿色化学与技术——推进化工生产可持续发展的途径》的院士咨询课题,并“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”;1997年国家自然科学基金委员会与中国石油化工集团公司联合资助了“九五”重大基础研究项目“环境友好石油化工催化化学与化学反应工程”;中国科技大学绿色科技与开发中心在该校举行了专题讨论会;北京香山科学会议第72次学术会,以“可持续发展问题对科学的挑战——绿色化学”为主题作了深入探讨。1998年在合肥举办了第一届国际绿色化学高级研讨会;《化学进展》杂志出版了“绿色化学与技术”专辑;四川联合大学也成立了绿色化学与技术研究中心;1999年国家自然科学基金委员会设立了“用金属有机化学研究绿色化学中的基本问题”的重点项目;1999年5月在成都举办了第二届国际绿色化学高级研讨会;2001年12月首届全国绿色化学化工学术研讨会在长沙举行。上述活动已推动了我国绿色化学的发展。

二、绿色化学化工的发展途径

1990年美国颁布了污染防治法,并确立其为国策。这个以国家法律肯定下来的政策明确规定:“凡可行时,污染应当从源

头防止或削减;不能防止的污染,只要可能,就应当以环境安全的方式进行再循环;不能防止或再循环的污染,当可行时,就应当以环境安全的方式加以处理;只有作为最后的求助手段,才可向环境排废或释放。”这个政策根据不同的实际情况将污染防治措施分为四个优先级。将这个政策落实到化学化工领域,“从源头上防止污染”是绿色化学化工研究开发的主要方向,也是人类发展的最佳选择,但是,要完全做到是很难的,因此,这个政策所规定的再循环生产和末端处理技术也是绿色化学化工应根据实际情况进行研究的范畴。根据这个思路,绿色化学化工的发展途径有以下几个方面。

(一) 从源头防止或削减污染的途径——环境友好的化学反应体系和条件的探索

研究新的反应体系和新的反应条件,是从源头防止或减少污染的必然途径,也是当今绿色化学化工领域需要解决的首要问题,已取得不少的进展,以下介绍部分热门课题。

1. 环境友好介质——超临界流体技术的应用

什么是超临界流体?以水为例,日常条件下,水是一种极性液体,容易溶解一般的无机物,而难溶解有机物。水临界点是 374.3°C 、 22.1 MPa ,超过水的临界点时,气体和液体的界面消失,成为浑然一体的超临界流体。超临界水具有低介电常数、高扩散性及高传输能力等特点。在临界点以上,几乎所有的有机物都能溶解于水,而无机物则变得难溶于水。例如在 573 K , NaCl 的溶解度约为 40% ,到 723 K 时只有大约 10^{-4} ;在 573 K 时 CaCl_2 的溶解度为 70% , 773 K 时仅仅为 10^{-5} ,几乎不溶。超临界流体兼有液体和气体两者的性质,流体中热运动非常激烈,可保持物质在分子、原子水平上反应,控制一定的条件,可使物质在超临界流体介质中分解或提取。常用于超临界流体技术的物质还有二氧化碳、乙醇、正丙醇等。其中,水和二氧化碳均系环

境无害物质,因此,它们的超临界流体技术的应用研究也报道得最多。

目前,水和二氧化碳的超临界流体技术已开始用于绿色化学反应过程之中,例如,利用超临界二氧化碳作亲电反应和催化氧化反应,使烯烃环氧化、环己烷及环己烯催化氧化等;超临界水用于纳米级金属氧化物的制备、重油催化加氢脱硫等。

超临界流体技术在可再生能源的生产技术研究上也有不少进展。淀粉和纤维素是太阳光合作用生成的可再生生物资源,可以用于生产能源、化学品、食品、药物等,传统的工艺是利用水解和发酵进行生产,存在转化率低、“三废”治理难、腐蚀性强等问题。而在超临界水中,可将稻草、树枝等生物物质中的纤维素、半纤维素、木质素以及淀粉等高分子聚合物分解生产能源、化学品、食品、药物等,不仅彻底克服了传统工艺的缺点,而且这种能源和物品是可以再生的、可持续发展的能源和物品,现在的问题就是要寻找适当的工艺条件和添加剂,控制分解产物,降低成本,达到实用的水平。

超临界流体技术还可以用于提取天然药物和香料。二氧化碳的临界温度和压力都比较低,因此对于一些热不稳定的药物和香料可以在超临界二氧化碳的介质中从植物中提取,提取以后,降低压力,二氧化碳即为气体挥发,而留下纯净的药物或香料,消除了用有机溶剂为介质提取药物和香料的污染。

2. 酶化学和仿生酶的利用

在化学合成工艺中,常常使用催化剂使原来反应条件高、反应历程长的化学反应变得容易而快速。但在传统化学合成中常常使用金属尤其是过渡金属作催化剂,这些催化剂多数是有害的物质,对环境污染严重。生物体内的酶能在常温常压下将许多复杂物质进行化学转化,例如,口中咀嚼米饭,在常温常压下,立刻就能将米饭中的淀粉转化成糖,等等,这些现象给人以启

示。现今,在化学家的努力下,将酶作为催化剂(仿生催化)应用在化学合成工艺中已在很多方面取得了成功,并越来越得到重视。例如由化学家 Anderson、微生物学家 Zmijewski、化学工程师 Vicenci 及其合作者发明的用新的合成路线来制备一种抗痉挛药物就是从使用生物酶进行生物催化还原反应,把一个酮还原成一个光学纯醇开始的,本项改革获得了 1999 年美国“总统绿色化学挑战奖”。

天然酶来源有限、难以纯制、敏感易变,开发人工酶、模拟酶来替代天然酶进行化学催化反应也是新合成反应方法的一个方向。

3. 等离子体技术的应用

等离子体技术是研究处于激发态下的高能、高活性、高速离子、电子、原子、分子、中性粒子等组成的部分电离的气体直接或间接、部分或全部参加的化学反应的过程。低温等离子体是一种非平衡能量体系,总体温度低,而电子的温度可高达 $10^3 \sim 10^4$ K,在该体系中,可进行一些常规条件下不能发生的或反应速率很小的绿色化学反应,可实现原子经济型反应,实现污染物的零排放。

传统化学工艺采用石墨和金属触媒在高温高压条件下合成人造金刚石,此工艺需强酸煮沸,排出大量酸雾,污染环境。采用微波等离子体、以甲烷为碳源合成金刚石薄膜,整个过程无污染,而且,合成的薄膜质量高、晶型完整,光、电、热、机械等性能优良,广泛应用于硬质合金刀具涂层、热敏传感器、X 射线窗口等等。

地球上石油资源日益枯竭,而主要成分为甲烷的天然气、煤层气储量丰富,如何利用自然界丰富的甲烷资源为人类服务,是化学家一直在研究的课题。用常规的方法对甲烷进行处理利用,不是能耗大就是不成功。例如,甲烷常规催化制备合成气