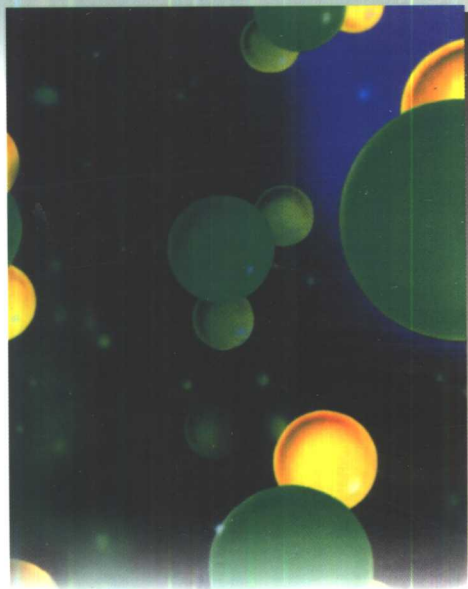


环境工程
实用技术丛书

HUANJIANG GONGCHENG SHIYONG JISHU CONGSHU

绿色化学工艺



朱宪 编著



化学工业出版社

环境科学与工程出版中心

环境工程实用技术丛书

绿色化学工艺

朱宪 编著

化学工业出版社

环境科学与工程出版中心

·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

绿色化学工艺/朱宪编著.--北京:化学工业出版社,
2001.5
(环境工程实用技术丛书)
ISBN 7-5025-3211-0

I. 绿… II. 朱… III. 化学工业-无污染工艺
IV. TQ

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 17554 号

环境工程实用技术丛书

绿色化学工艺

朱宪 编著

责任编辑:路金辉

责任校对:陈静

封面设计:郑小红

*

化学工业出版社 出版发行
环境科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话:(010) 64918013

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
化学工业出版社印刷厂印刷
三河市东柳装订厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 8 $\frac{1}{4}$ 字数 218 千字

2001 年 5 月第 1 版 2001 年 5 月北京第 1 次印刷

印数:1—4000

ISBN 7-5025-3211-0/X·93

定价:19.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

前 言

我们必须记住：我们统治自然界，决不像征服者统治异民族一样，决不像站在自然界以外的人一样，——相反地，我们同我们的肉、血和头脑一起，都是属于自然界，存在于自然界中；我们对自然界的整个支配，仅仅是因为我们胜于其他一切动物，能够认识和正确运用自然规律而已。

我们不要过分陶醉于我们对自然界的胜利。对于我们的每一次胜利，自然界都报复了我们。

——弗里得里希·恩格斯

我们已经习惯于按照这样的假设来生活：凡是对我们来说是好的东西，对世界来说也会是好的——我们错了。我们必须改变我们的生活，以致有可能按照与此相反的假设来生活：凡是对世界来说是好的东西，对我们来说也会是好的。

——温得尔·伯利

我们不只是继承了父辈的地球，而是借用了子孙的地球。

——联合国环境方案

建立在征服自然、统治自然和掠夺自然基础之上的传统工业，使人类与自然的矛盾日趋激化，正在将人类社会的发展引入一条死胡同。传统工业的发展模式引发出了一系列严重的全球性危机——人口激增、资源锐减、环境污染、生态破坏、两极分化……特别是传统的化学工业，已被公认为是世界上最大的污染根源。但是化学工业又是与人类生活关系最密切的工业，已渗透到人类生活的各个方面，从衣、食、住、行到生、老、病、死，乃至当代高科技的发展都与化学化工的进步直接相关，可以说，化学工业作为一门基础工业，对人类社会的进步与发展作出了巨大贡献，并且将永远伴随和推动人类社会的向前发展，因此，化学工业所表现出的“环境污染”和

“特殊贡献”两重性，对广大化学化工研究人员和生产人员提出了挑战。

最初的办法是对化工生产过程中产生的污染进行治理，各国政府和企业投入大量资金和人力，对环境污染的治理方法和技术开展了大量而卓有成效的研究，发展了水处理技术，大气污染治理技术，固体废弃物处理技术和噪声治理技术等环境保护手段，对环境生态的保护作出了重要贡献。但是人们发现，随着人类社会的不断进步和发展，生产规模的迅速增长，环境治理的速度远远落后于环境污染的速度，而且用于污染治理的费用不断上升，如美国在1990年，用于三废污染治理的费用达到1200亿美元，占GNP的2.8%。地球的生态环境随着工业生产的不断进步而迅速恶化，已严重威胁着人类的生存，正如《全球科学家对人类的警告》中所指出的，目前世界上大部分重要的生态系统已处于崩溃状态，世界已进入一个危机四伏的新时期。因此，根本的解决办法只有一条，这就是彻底改变传统工业的生产模式，倡导绿色化生产，在污染源头防止污染的发生，走可持续发展道路。特别是化学工业，只有用“绿色化学工艺”来替代传统化学工艺，实施化学工业的清洁生产，才有可能完全改变化学工业的面貌，使化学工业实现跳跃式发展，同时对环境友好。由于传统的化学工艺基本上对环境或多或少都有污染，因此要完全实现对环境友好的“绿色化学工艺”，在目前来讲是不现实的。“绿色化学工艺”在当前的任务主要是一种导向，是一种发展的目标。虽然已有大量的研究报道，但究其实质，还没有一项能完全达到“绿色化学工艺”的原则要求。但有一点是非常可喜的，这就是人们已开始自觉地注意从污染的源头着手研究污染控制和防治，同时十分注意能源和物质的循环利用，其结果至少是使污染物的排放量大大减少，能源和物质的消耗大大减少，对环境生态的保护起到积极的作用。

作者编著本书的目的，也就是想提请读者在生产过程中时刻注意“绿色化”，同时为了与传统的“化学工艺学”课程相呼应，作者将章节安排为“绿色无机化学工艺”、“绿色有机化学工艺”、“绿色

精细化学工艺”和“绿色高分子化学工艺”。因为“绿色”的概念与生态系统和生态平衡是紧密联系的，所以作者特别编写了“工业生态学原理”，作为知识准备，又考虑到要实现“绿色化”生产，其关键是要有“绿色化”的先进技术手段，因此，作者又增加了“绿色化学技术”这一章内容。贯穿全书的思想是，在设计一个化学工艺时，必需构筑能量循环和物料循环，整个化学工艺对生态环境友好。如若拙作能给读者留下一些“绿色化”的概念，并能在日常工作中考虑到“绿色化”，这就是作者编写此书的初衷所在。

作者在编写过程中，参阅和引用了大量有关的文献资料和学术专著，最终使此书终得完成，因此作者向原文作者表示深切的感谢！

由于“绿色化学工艺”是一门全新的课程，到目前为止，作者还没有看到国内外有相同的著作面世，因此编写的难度较高，更因“绿色”科学技术已引起世界各国科技工作者的热切关注，各类有关文献层出不穷，作者虽尽最大努力收集，但难免挂一漏万，书中疏漏之处，敬请读者不吝赐教。本书虽经多次校阅，但限于作者才疏学浅，不足之处恐难避免，敬请读者批评指正。

朱宪

2001年3月

内 容 提 要

本书为“环境工程实用技术丛书”的分册之一。内容包括工业生态学原理、绿色化学技术、绿色无机化学工艺、绿色有机化学工艺、绿色精细化学工艺，绿色高分子化学工艺。贯穿全书的思想是在设计一个化学工艺时，必须构筑能量循环和物料循环，整个化学工艺对生态环境友好。

本书可供化学工艺设计人员、从事环境保护工作的科研人员、企业管理干部以及高等院校相关专业师生学习参考。

目 录

第 1 章 绪论	1
第 2 章 工业生态学原理	6
2.1 工业环境设计	13
2.2 绿色化学	17
第 3 章 绿色化学技术	35
3.1 生物工程技术	35
3.1.1 基因工程	36
3.1.2 细胞工程	36
3.1.3 酶工程	37
3.1.4 微生物工程	45
3.1.5 生物化学工程	45
3.2 等离子体技术	49
3.3 辐射加工技术	50
3.3.1 辐射聚合	50
3.3.2 辐射交联和降解	51
3.3.3 辐射接枝	53
3.3.4 辐射固化	55
3.3.5 辐射制备复合材料	55
3.4 新型绿色催化技术	56
3.4.1 酸碱催化剂	56
3.4.2 夹层催化剂	58
3.4.3 相转移催化剂	59
3.4.4 仿酶催化剂	61
3.4.5 沸石分子筛催化剂	66
3.5 超临界流体技术	71
3.5.1 超临界二氧化碳技术	72
3.5.2 超临界水技术	87

3.6	传统工艺中的新技术	90
3.6.1	电结晶	90
3.6.2	反应萃取	91
3.6.3	反应精馏	92
第4章	绿色无机化学工艺	97
第5章	绿色有机化学工艺	113
5.1	传统的苯甲醛生产方法	115
5.1.1	二氯代苯水解法	115
5.1.2	甲苯液相氧化法	116
5.1.3	甲苯气相氧化法	116
5.2	间接电氧化法生产苯甲醛	117
5.2.1	电解工艺条件的优化	122
5.2.2	甲苯氧化工艺优化	126
5.2.3	水相和油相的循环处理	128
5.2.4	经济核算	132
5.2.5	甲苯氧化反应动力学	134
5.3	苯甲醛绿色化生产新工艺	139
5.4	环氧丙烷生产的绿色化	147
5.5	聚氨酯的绿色化生产	151
第6章	绿色精细化学工艺	155
6.1	单元反应绿色化	158
6.1.1	磺化反应绿色化	158
6.1.2	卤化反应绿色化	162
6.1.3	硝化反应绿色化	168
6.1.4	还原反应绿色化	174
6.2	精细有机合成及精细化学品生产的绿色化	179
6.2.1	合成沸石催化技术	179
6.2.2	生物技术	185
第7章	绿色高分子化学工艺	220
7.1	可降解高分子材料	221
7.1.1	光降解塑料	222
7.1.2	生物降解塑料	224
7.1.3	光降解-生物降解塑料	227

7.2 废弃高分子材料的资源化	228
7.2.1 废旧塑料的一级回收	230
7.2.2 废旧塑料的二级回收	231
7.2.2.1 直接再生利用	232
7.2.2.2 改性利用	235
7.2.2.3 其他的废旧塑料利用方法	242
参考文献	246

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发展层次,而人类社会也为此付出了严酷的代价。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”,目标是满足富裕人的生活需求,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,引出一系列全球性问题——人口、资源、环境、生态……。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,成为自作自受的愚蠢的高智商动物,使人类社会走向一条不可持续发展的危险之路。

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。据世界银行统计,全球现有的 60 亿人口中,13 亿人口还在极端贫困线以下挣扎,预测 15 年以后,全世界极端贫困人口数将增加一倍。因此,世界各国政府都已清醒地认识到要发展决不能走老路,必需走可持续发展的新路。

人类社会已进入 21 世纪,人类总结了以前所走过的道路,吸取了失败的经验教训,已开始觉悟到人类必需“自觉”地改变发展战略,改变价值观,从人类统治自然、征服自然转变为人与自然和谐共处,协调发展,走可持续发展道路,对现有工业系统进行一场革命,从产品设计、生产流程到服务模式进行全面创新,以形成一种全新的工业革命理念。

- (1) 新工业系统将十分珍惜自然资源,想方设法用尽可能少的材料和能源,获得尽可能多的产品,提高社会效益和经济效益;
- (2) 在工业设计中,尽可能减少污染物的排放;

(3) 工业生产及其产品与生态系统相容；

(4) 倡导服务经济，倡导对自然资源的投资，平衡自然生态系统；

(5) 重视产品的生命周期，也就是说产品的服务功能结束后所形成的废弃物应该与自然生态环境具有相容性。

目前，地球的自然资源日益减少，有些资源，特别是矿石类资源是不可再生的，只会越用越少，总有一天会消耗殆尽，如煤、石油和矿石等，它们限制了工业的发展，限制了经济的增长。据专家预测，地球上经历了 38 亿年演化而储存下来的自然资源，若按目前的消耗速度，到 21 世纪末将几乎耗尽，而且，地球自然系统为人类生存和发展所提供的各种服务，每年产生的价值约合 33 万亿美元，其稳定性一旦被破坏，就不能恢复，这将给人类的生存带来毁灭性的灾难。

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，罗马俱乐部公开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，产生了广泛而又深远的影响。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。但是人类并没有认真地听取这些意见和忠告，相反，从 20 世纪 80 年代以来，环境污染和生态破坏随着科技的突飞猛进，生产力的飞速发展，越演越烈。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。

随着工业生产技术的发展，随着世界各国对环境问题的日益重视，环境保护、环境治理的力度也越来越大。但是，先发展、后治理的传统方式使环境问题非但没有趋缓，反而越来越严重。人们已认识到，只有从污染的源头杜绝污染的产生，才是主动的、高层次的治本举措。1992年，里约热内卢会议提出了“绿色科技”的概念，并指出“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污染的环境进行修复，以及从污染源头开始杜绝环境污染的产生”。由于“绿色”的概念是一种全新的概念，代表了一种全新的生产模式，因此，至今对它的定义和理解还没有完全统一，出现了各种专业名称，如绿色化学、清洁生产、洁净技术、环境友好技术、零排放等，目前，经过全球科学家近十年的研究和探索，对绿色化学与技术的定义和原理已基本取得共识，一般将化学和化工分为两个方面来表述，但是其基本内涵是一致的。

绿色化学的定义如下。

绿色化学是一种更高层次的化学，是一种哲学思想。绿色化学是一种对环境友好的化学过程，其目标是利用可持续发展的方法来降低维持人类生活水平及科学进步所需化学产品与过程所使用与产

生的有害物质。

绿色化学的原则如下。

- (1) 提倡在污染源头防止污染产生；
- (2) 化学反应的设计应遵循“原子经济性”原则，即使所有的反应物都转化为产物；
- (3) 化学反应的原料尽可能采用无毒或低毒物质，并且，这些原料本身的生产也是环境友好的。尽量选用可自然再生的物质作原料；
- (4) 化学反应的产物应是无毒和环境友好的；
- (5) 化学反应所需的溶剂、催化剂和辅助剂都应是无毒物质，而且与环境相容；
- (6) 能量利用率应达到最高；
- (7) 化学合成路线尽量选择常温、常压、简单和安全可靠的方法。

清洁生产定义如下。

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的地方。
- (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。

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，必需彻底改变“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 年以来，有关绿色化学与技术的国际会议召开了近 20 次。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 3 次，2001 年还将在山东省召开第四届国际绿色化学高级研讨会。化学工业是目前城市生态环境最大的破坏因素，必需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知识，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，本书将在以后各个章节中向读者介绍近年来在“绿色化学工艺”研究领域比较成功的一些实例，以使读者在阅读本书后，能够对“绿色化学工艺”形成初步的概念，并对今后的实际工作有所启迪和帮助。

第 2 章 工业生态学原理

生态学是属于生物学与地学之间的边缘学科，也即生态学是研究生物与环境之间的能量与物质收支平衡规律和信息交流以及相互作用机理的科学。有机体与其生存的环境是一个相互联系、相互依赖和相互制约的不可分割的整体，其中每个因素不仅本身对整体起作用，而且因素彼此之间相互影响，只要一个因素发生变化，立即会引发其他因素产生一系列连锁反应，这种错综复杂的生物和非生物因素密切相关，通过能量流动、物质循环和信息传递，在自然界构成一个相对稳定的自然体系，这个自然体系又被称为生态系统。因此，生态系统又可被看成是一定空间范围内生物与非生物通过能量流动、物质循环与信息传递过程，共同结合成的一个生态学单位，是近代生态学研究的一个基本单元。

生态系统主要包括陆地生态系统、水域生态系统和人工生态系统。陆地生态系统主要由森林生态系统和草原生态系统组成；水域生态系统主要由湖泊生态系统和海洋生态系统组成；人工生态系统主要由农田生态系统和城市生态系统组成，生态系统的分类见图 2-1。生态系统的组成可以分为两大部分，即生命成分和无生命成分。生命成分又可分为生产者、消费者和分解者；无生命成分又可分成能源、代谢物质和环境物质等，见图 2-2。

在自然界中，以纯粹一个独立的生态系统形式存在的区域是很少的，往往是以几个生态系统的相互依存、相互交叉和相互融合的形式存在。特别在城市生态系统中，一般都是两个或两个以上的生态系统组合存在。因此，为了对城市生态系统进行全面研究，目前已经有人提出了“景观生态系统”的概念。

在正常情况下，自然生态系统中的能量与物质的输入和输出在一个较长时间段内是自动趋于相等的，以保持生态系统的结构和功

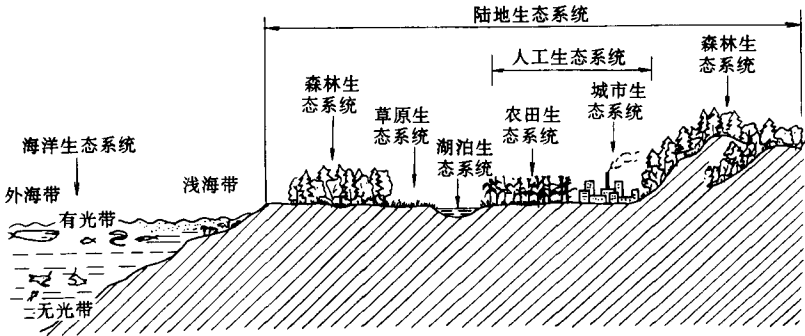


图 2-1 生态系统的分类

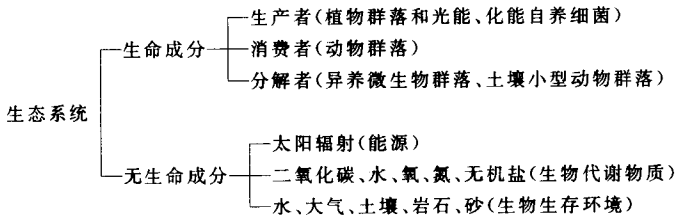


图 2-2 生态系统的组成

能始终处于稳定状态，即使受到一定程度的外来冲击或干扰，生态系统也能通过自我调节和自我净化，恢复稳定状态。因此，生态系统又是一个始终处于动态平衡的“生态平衡”系统。这里所谓的“生态平衡”不是“热力学平衡”，对任何一个封闭系统而言，由于其与环境没有能量和物质的交换，终究是要达到“热力学平衡”，也就是系统内部能量与物质均一分布，陷于无序状态，也即“死”态。与此相反，任何生态系统都是形成耗散结构的开放系统，是一种具有反馈机制的控制系统，它的平衡是通过自我调节或人为调节实现的。生态系统处在“热力学非平衡”的有序状态，系统内各因素之间的相互作用是非线性的，任何随机发生的涨落波动都能通过系统内部的非线性反馈，导致系统整体某种新的有序状态的形成。正因为生态系统是具有耗散结构的、开放的、非平衡的、有自我调节能