

国家自然科学基金资助出版

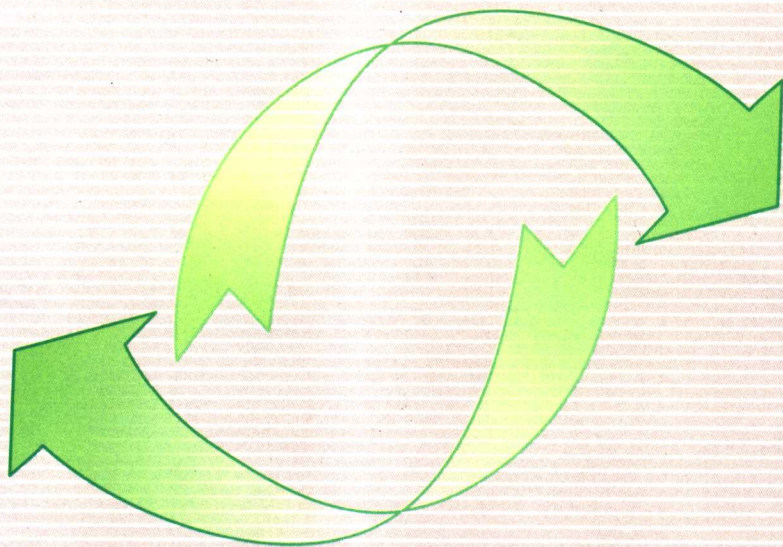
绿色化学化工丛书

绿色氧化与还原

Green

Oxidation
& Reduction

纪红兵 余远斌 编著



中国石化出版社

国家自然科学基金资助出版

绿色化学化工丛书

绿色氧化与还原

纪红兵 余远斌 编著

中国石化出版社

内 容 提 要

本书系统地介绍了实现绿色氧化和还原的催化技术。全书共分六章。第一章简要叙述了实现绿色氧化与还原的环境友好方法和技术;第二章介绍了均相催化剂的有机和无机的固定化方法;第三章分类介绍了包括环氧化、醇氧化、二元醇氧化、醛氧化、酮氧化、烷烃氧化、Wacker氧化、双羟基化、氨氧化、胺氧化、硫醚氧化、肟氧化、碳水化合物氧化、芳烃氧化、芳烃羟基化、酚类羟基化、含氮杂环的氮氧化等的绿色氧化方法;第四章分类介绍了包括炔烃、烯烃、醛和酮、羧酸、酯、酰胺、酐、亚砷和砷、碳水化合物、硝基化合物、芳香环、腈的还原及各类氢解反应;第五章简要介绍了水-有机、氟-有机两相催化体系及相转移催化技术在氧化与还原反应中的应用;第六章主要介绍了模拟酶在氧化反应中的应用。

本书可供从事绿色化学化工、催化、精细化工、石油化工的科研人员、工程技术人员,以及高等院校的教师和研究生阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

绿色氧化与还原/纪红兵,余远斌编著.
—北京:中国石化出版社,2004
(绿色化学化工丛书)
ISBN 7-80164-679-7

I. 绿… II. ①纪… ②余… III. 氧化还原反应
IV. O621.25

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 127433 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

北京精美实华图文制作中心排版

河北天普润印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

787×1092 毫米 16 开本 21.25 印张 4 插页 420 千字

2005 年 1 月第 1 版 2005 年 1 月第 1 次印刷

定价:56.00 元

发展绿色化学

造福全人类

张存浩

〇七年十月

宣传绿色化学化工
推动化学工业可持续
发展

闵恩泽
二〇四年
十月二十日

闵恩泽院士题词

化学是人类财富的创造者
也是环境污染的清除者

朱清时

2004年12月6日

序 一

1987年联合国环境与发展委员会主席、挪威首相 Mrs. Gro Harlem Bruntland 夫人发表了名为《我们共同的未来》的报告，对“可持续发展 (Sustainable Development)”作出以下定义：

“Sustainable development is development that meets the needs of the present without compromising the ability of future generations to meet their own needs.”

亦即，可持续发展所定义的应是这样一种发展，它既满足当代人的需要，又不对后代人满足其需要的能力构成危害。

可持续发展的思想和观念，曾被称为是人类一个世纪以来最深刻的警醒，目前已广为世界各国接受。这一观念的形成，应首先归功于著名的环境运动先驱者、生物学家 Rachel Carson。她于 1962 年出版了随即引起轩然大波的著作《SILENT SPRING》，描绘了农药污染世界并使生态环境毁灭，造成“鸟语不再，惟余空山”的可怕景象，引发了人类对于发展观念的争论。Carson 一度备受主要来自化学工业界对她的学术观点乃至人身的攻击和诋毁。正因如此，她对人类社会的贡献不但被载入史册，而且更受到人们永远的怀念。

由此可见，可持续发展观念形成的根源可溯及化学与化工。化学工作者对此自应有更深切的体念。近年来，人们把绿色化学的观念进一步发展成为“绿色与可持续化学”(Green and Sustainable Chemistry)，以强调化学化工不仅涉及环境，而且直接与可持续发展的多个方面相关。可持续发展观念是以经济、资源、环境、社会等要素的一体化为其特征。绿色与可持续化学作为可持续发展的工具之一，其定义可以取自 1998 年国际经济合作与发展组织(OECD)以“Sustainable Chemistry”为主题的研讨会：

“Within the broad framework of Sustainable Development, we should strive to maximise resource efficiency through activities such as energy and non-renewable resource conservation, risk minimisation, pollution prevention, minimisation of waste at all stages of a product life-cycle, and the development of products that are durable and can be re-used and recycled. Sustainable Chemistry strives to accomplish these ends through the design, manufacture and use of efficient and effective, more environmentally benign chemical products and processes.”

从这一目前已得到人们认可的定义可以看到，在可持续发展大框架之内的绿色化学化工，无疑对经济、资源、环境，乃至构筑循环经济这一良性经济发展模式，都具有重要的意义。

希望《绿色化学化工丛书》的出版，能在其中贡献一份绵薄的力量。是以为序。

何鸣元

2004 年 11 月 18 日

序 二

绿色化学又称环境无害化学、环境友好化学或者清洁化学。绿色化学是化学家通过对化学规律的进一步认识,发展新的技术,避免和减少那些对人类健康、社区安全、生态环境有毒有害的原料、催化剂、溶剂和试剂的使用和有害的产物、副产物等的产生。绿色化学的理想是实现生态环境与化学和化工生产的协调发展。其主要特征在于采用“原子经济”反应,即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”;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。从科学的观点看,绿色化学的要求将导致化学学科基础性的变革。

绿色化学与环境治理是不同的概念。环境治理强调对已被污染的环境进行治理,使之恢复到被污染前的面目,而绿色化学则强调从源头上阻止污染物生成的新策略,即所谓污染预防。应该看到,绿色化学是一个发展的概念,它是从源头减少污染开始逐渐趋于完全无污染的发展过程。真正实现完全绿色化学要经历长期的、深入的研究工作。

绿色化学是化学化工发展的新阶段,它利用近代科学和技术的巨大进展和最新成就,在继续生产人类社会所需要的大量新物质、新产品的同时,又满足在生产过程中充分利用原料并确保生产出的物质不污染环境。因此,绿色化学是发展生态经济和工业的关键,是实现可持续发展战略的重要组成部分。

绿色化学是国际科学研究的热点和前沿,是我国基础科学发展的优先领域。它是经济和社会可持续发展战略的重要组成部分,是解决21世纪环境和资源问题的根本出路之一。国家自然科学基金委员会化学科学部一贯高度重视绿色化学的研究和发展,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”重大基础科研项目“环境友好石油化工催化化学与化学反应工程”；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；同年12月国家自然科学基金委员会召开了《绿色化学的基本科学问题》的九华论坛会；2000年把绿色化学作为“十五”优先资助领域。近年来国家自然科学基金在该领域的支持不断增强，基础研究的队伍逐步壮大，取得了一批重要成果，受到了广大科技界和社会各界的关注。

为了增加科技界和公众对绿色化学化工最新进展的了解，促进绿色化学化工的发展，国家自然科学基金委员会化学科学部与中国石化出版社共同组织国内在绿色化学化工领域从事研究的有关专家，编著出版《绿色化学化工丛书》。希望该丛书的出版对我国的经济社会、资源能源的可持续发展和人类活动与环境协调发展做出贡献。

国家自然科学基金委员会化学科学部

梁文平

2004年11月8日

前 言

绿色化学化工是指利用化学原理在化学品设计、生产和应用过程中消除或减少那些对人类健康、社区安全、生态环境有毒、有害物质的使用和产生,设计和研究没有或只有尽可能小的环境负作用的,并在技术上、经济上可行的化学品和化学过程。其核心目标是实现原子经济性反应和过程的零排放。所以,要评估一个反应或者过程是否绿色,或者说能否使一个原本不够绿色的反应或过程实现绿色化,其关键是要看反应本身及过程在原料、反应途径、反应溶剂、催化剂的选择上是否最大限度地实现了原子经济性和零排放。

广义地讲,氧化和还原反应约占了化学反应的 70%,相应地由于使用环境污染严重的化学氧化剂和还原剂,以及相应的催化剂和溶剂,其造成的污染也占化学工业污染的 60%左右。试想,如果能尽可能地利用清洁的空(氧)气代替环境污染严重的化学氧化剂,用清洁的氢气代替环境污染严重的化学还原剂,用无毒、无害、无重金属的催化剂,特别是用量极少、效果突出的仿生催化剂代替诸如含铬、锰、铅、溴和氯的传统催化剂,用超临界或近临界二氧化碳及水,甚至无溶剂的固相反应代替使用有毒、有害溶剂的反应,再加上最大限度地实现闭路循环,则就有可能使绝大部分氧化和还原反应实现绿色化,相应地也会使整个化学工业的污染大幅度降低,最大限度地实现绿色化学与化工。因此,研究和开发绿色氧化与还原反应及其工艺过程是绿色化学与化工的最重要领域之一,其研究成果不仅具有非常重要的学术价值,而且具有非常广阔的应用前景。

本书正是基于上述设想和思路,试图通过介绍国内外及作者所在课题组所研究的氧化与还原反应绿色化的一些最新成果及实例,特别是希望通过介绍利用固体或固载催化剂、模拟酶(仿生)催化剂及其技术用于绿色氧化与还原的方法和例子,引起国内相关学者、研究人员、工程技术人员及研究生等对绿色氧化与还原反应及过程研究的关注和兴趣,吸引更多的学者或研究人员来共同研究、开发绿色氧化与还原的新技术、新工艺。

本书不考虑大规模化学工业生产过程,重点讨论固体或固载催化剂以及金属卟啉类仿生催化剂在液相氧化还原反应体系及过程中的绿色化学问题。在利用氧化剂和还原剂方面,更多地关注给环境带来较少负面效应的试剂,如氧化剂尽可能地使用空(氧)气、过氧化氢,还原剂尽可能地使用氢气。在溶剂方面,更多地关注对环境污染少或无污染的溶剂,如水、离子液体、超临界流体、液液两相溶

剂体系等，并特别关注溶剂和催化剂的回收及反复使用。另外，为了使氧化与还原反应更好地实现绿色化，还介绍了各种强化和耦合技术在氧化与还原反应中的应用。

本书除第六章由北京工业大学的余远斌撰写外，其余部分由华南理工大学的纪红兵撰写。在本书的资料收集、插图绘制及撰写过程中，得到了华南理工大学的钱宇、王乐夫、李忠、林维明、何笃贵、张美英等老师和王婷婷、匡进高、谢俊锋、石东坡、罗思睿等同学，以及北京工业大学的张燕慧老师和韩勇、王兰芝、陈一霞等同学的大力支持，在此，对他们卓有成效的工作表示衷心的感谢。

本书引用了近期发表的许多论文及书刊中的文献资料，在此谨向这些论文及专著的作者表示诚挚的谢意。

氧化反应与还原反应的范围太大，绿色化学的方法和手段也很多，尽管我们希望尽可能多地介绍一些最近、最新的研究成果，但由于篇幅和我们的能力及视角有限，可能错过了不少典型的实例，而且书中错误、纰漏之处恐难完全避免，恳请读者批评指正。

纪红兵 余远斌

2004年11月18日

《绿色化学化工丛书》顾问

张存浩 中国科学院院士
闵恩泽 中国科学院院士 中国工程院院士
朱清时 中国科学院院士

《绿色化学化工丛书》编写委员会

主 任：何鸣元(中国科学院院士)
梁文平(国家自然科学基金委员会化学科学部
副主任)

副主任：王子康 余远斌

成 员 (按姓氏笔画排序)：

马淳安	王 东	邓友全	江焕峰	刘昌俊
纪红兵	任小锋	李成岳	李天铎	李朝军
余远斌	何鸣元	张义正	张锁江	单永奎
郭庆祥	胡常伟	赵 刚	梁文平	麻生明
黄 峰	韩布兴			

《绿色化学化工丛书》编辑部

主 任：王子康
副 主 任：余远斌 赵 怡
高级编辑：何重金

目 录

第一章 绿色氧化与还原的实现基础

1.1 由计量反应向催化反应转变	(2)
1.1.1 均相催化反应	(2)
1.1.2 多相催化反应	(2)
1.2 由苛刻反应条件向温和反应条件转变	(4)
1.3 由环境不友好催化技术向环境友好催化技术转变	(5)
1.4 由难以回收向可回收和反复使用的催化剂技术转变	(6)
1.4.1 固相催化剂	(6)
1.4.2 均相催化剂的固定化	(7)
1.5 使用绿色氧化剂和绿色还原剂	(7)
1.5.1 氧气/空气	(8)
1.5.2 过氧化氢	(8)
1.5.3 臭氧	(9)
1.5.4 生物氧化酶	(9)
1.5.5 固载氧化剂	(10)
1.5.6 绿色还原剂	(10)
1.6 使用绿色溶剂	(10)
1.6.1 水	(11)
1.6.2 离子液体	(11)
1.6.3 超临界溶剂	(12)
1.6.4 碳酸二甲酯	(12)
1.6.5 液-液两相溶剂体系	(12)
1.6.6 无溶剂化技术	(13)
1.7 绿色强化技术的使用	(14)
1.7.1 微波	(14)
1.7.2 超声波	(14)
1.7.3 光	(15)
1.7.4 等离子体	(15)
1.7.5 激光	(15)

❖	❖
1.7.6 磁场	(16)
1.7.7 电场	(17)
1.7.8 强化技术的组合	(17)
1.8 绿色耦合技术的使用	(17)
1.8.1 反应与分离的耦合技术	(18)
1.8.2 反应与反应的耦合技术	(20)
参考文献	(21)

第二章 均相催化剂固定化技术

2.1 固定于有机高分子上的催化技术	(24)
2.1.1 固定化方法	(25)
2.1.2 氧化反应	(26)
2.1.3 还原反应	(29)
2.2 固定于无机载体上的催化技术	(31)
2.2.1 固定化方法	(32)
2.2.2 氧化反应	(32)
2.2.3 还原反应	(35)
2.3 固定于液相载体上的催化技术	(37)
2.3.1 SLPC 体系	(37)
2.3.2 SAPC 体系	(38)
参考文献	(39)

第三章 绿色氧化反应

3.1 环氧化	(43)
3.1.1 相转移催化	(43)
3.1.2 多元多金属含氧簇合物	(44)
3.1.3 非催化环氧化	(46)
3.1.4 多相催化	(47)
3.1.5 分子氧作为氧化剂	(52)
3.2 醇氧化	(53)
3.2.1 水为溶剂	(53)
3.2.2 负载于无机载体上的催化剂	(55)
3.2.3 水滑石类	(55)
3.2.4 羟基磷灰石	(56)
3.2.5 铁锰尖晶石	(57)

❖	❖
3.2.6 金属氧化物	(60)
3.3 二元醇氧化	(63)
3.3.1 计量氧化剂高锰酸钾	(64)
3.3.2 TEMPO	(64)
3.3.3 电化学氧化	(64)
3.3.4 铈的配位催化	(65)
3.3.5 Ru(Salen)的光催化氧化	(67)
3.3.6 四氧化钨	(67)
3.3.7 固体催化剂	(68)
3.4 醛氧化	(69)
3.4.1 高锰酸钾	(69)
3.4.2 Oxone	(70)
3.4.3 过氧化氢	(70)
3.4.4 氧气	(71)
3.5 酮氧化	(74)
3.5.1 生物催化	(74)
3.5.2 <i>m</i> -CPBA 氧化剂	(74)
3.5.3 过氧化氢为氧化剂的均相催化氧化	(75)
3.5.4 过氧化氢为氧化剂的液固相催化氧化	(76)
3.5.5 氧气为氧化剂的均相催化氧化	(78)
3.5.6 氧气为氧化剂的均相非催化氧化	(78)
3.5.7 氧气为氧化剂的多相催化氧化	(79)
3.6 烷烃氧化	(80)
3.6.1 模拟酶催化剂	(80)
3.6.2 有机过氧化物参加的均相催化	(81)
3.6.3 过氧化氢为氧化剂的均相催化	(81)
3.6.4 过氧化氢为氧化剂的多相催化	(82)
3.6.5 氧气为氧化剂的均相催化	(82)
3.6.6 氧气为氧化剂的多相催化	(84)
3.6.7 臭氧为氧化剂的均相催化	(84)
3.6.8 甲烷的液相氧化	(85)
3.7 烯烃的 Wacker 氧化	(86)
3.7.1 少氯或无氯氧化	(87)
3.7.2 逆向相转移催化	(88)

❖	❖
3.7.3 均相催化剂的固定化	(89)
3.7.4 固体催化剂	(90)
3.7.5 绿色溶剂	(90)
3.8 烯烃的双羟基化	(91)
3.8.1 四氧化钨固定于无机载体	(92)
3.8.2 四氧化钨固定于有机载体	(92)
3.8.3 离子交换法固定化	(93)
3.8.4 四氧化钨的微封装化	(93)
3.8.5 助氧化剂	(94)
3.8.6 离子液体为溶剂	(96)
3.8.7 光催化双羟基化	(96)
3.8.8 其他金属催化体系	(96)
3.8.9 非金属催化体系	(97)
3.9 氨氧化	(98)
3.9.1 烯烃与烷烃的氨氧化	(98)
3.9.2 芳烃及其衍生物的氨氧化	(99)
3.9.3 纤维素的氨氧化	(100)
3.9.4 环己醇的氨氧化	(100)
3.9.5 环己酮的氨氧化	(101)
3.10 胺氧化	(102)
3.10.1 生物酶催化氧化	(102)
3.10.2 过氧化氢为氧化剂	(103)
3.10.3 氧气为氧化剂的均相反应	(104)
3.10.4 氧气为氧化剂的多相反应	(104)
3.11 硫醚氧化	(107)
3.11.1 过氧化氢为氧化剂的均相催化氧化	(107)
3.11.2 过氧化氢为氧化剂的多相催化氧化	(108)
3.11.3 氧气为氧化剂的均相催化体系	(109)
3.11.4 氧气为氧化剂的多相催化体系	(109)
3.11.5 氧气为氧化剂的光催化体系	(110)
3.11.6 生物催化氧化体系	(111)
3.12 肟氧化	(113)
3.12.1 有机氧化剂促进的计量氧化反应	(113)
3.12.2 无机氧化剂促进的计量氧化反应	(113)