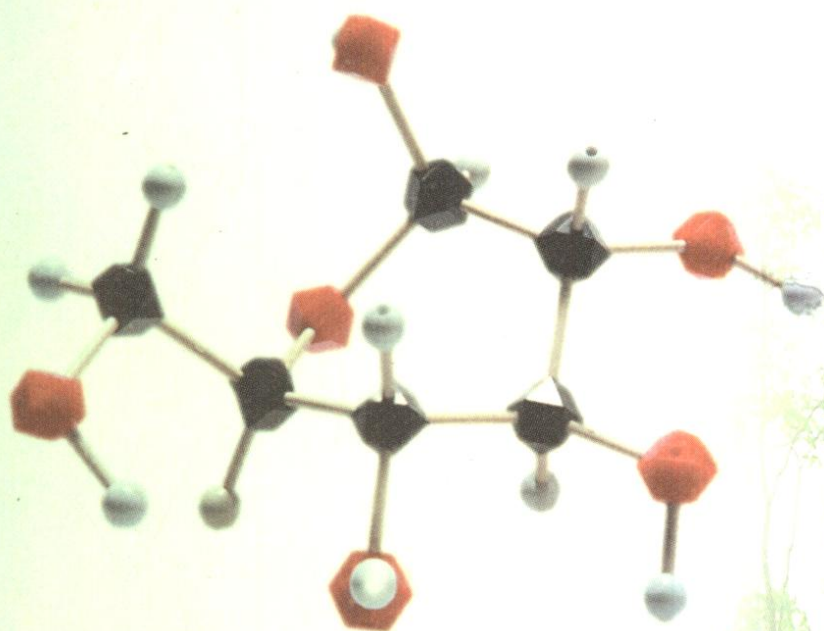


绿色化学化工 实用技术

■ 贡长生 张克立 主编



化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

22

X78
G56

绿色化学化工实用技术

贡长生 张克立 主编

化学工业出版社

材料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

绿色化学化工实用技术 / 贡长生, 张克立主编. — 北京: 化学工业出版社, 2002.4
ISBN 7-5025-3542-X

I. 绿… II. ①贡…②张… III. 化学工业 - 无污染技术 IV. X78

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 007589 号

绿色化学化工实用技术

贡长生 张克立 主编

责任编辑: 丁尚林

责任校对: 顾淑云

封面设计: 刘 欣

*

化学工业出版社 出版发行
材料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) 64982530

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

*

新华书店北京发行所经销

北京市昌平振南印刷厂印刷

三河市延风装订厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 14½ 字数 390 千字

2002 年 4 月第 1 版 2002 年 4 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-3542-X/TQ·1462

定 价: 36.00 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

绿色化学是 20 世纪 90 年代出现的具有明确的社会需求和科学目标的新兴交叉学科，已成为当今国际化学化工研究的前沿领域，是 21 世纪的中心科学。绿色化学的研究目标是运用现代科学技术的原理和方法来减少或消除化学品的设计、生产和应用中有害物质的使用与产生，使所研究开发的化学产品及其过程更加对环境友好。因此，从科学观点看，绿色化学是对传统化学思维的创新和发展，是更高层次的化学科学；从环境观点看，它是从源头上消除污染，保护生态环境的新科学和新技术；从经济观点看，它是合理利用资源和能源，实现可持续发展的核心战略之一。在某种意义上说，绿色化学是对化学工业乃至整个现代工业的革命。

近 10 年来，绿色化学和技术已成为世界各国政府和企业界关注的热点问题之一，也是国际学术界极感兴趣的重要研究领域。政府的直接参与，产学研密切结合，促进了绿色化学的蓬勃发展。1995 年 3 月 16 日美国政府设立“总统绿色化学挑战奖”，奖励旨在利用化学原理从根本上减少与消除化学污染物所取得的成就。从 1996 年起，每年颁奖一次，迄今已颁奖 4 次，这是世界上首次由一个国家政府出台的对绿色化学实行的奖励政策。1997 年，美国在国家实验室、大学和企业之间联合成立了绿色化学学院。美国化学会也成立了绿色化学研究所。以绿色化学为主题的哥顿会议自 1996 年以来在美国和欧洲轮流举行。1999 年 7 月，第四届绿色化学哥顿会议在英国牛津举行，会议主要论题就是催化（包括均相、多相和生物催化）和清洁合成技术。1999 年英国皇家化学会创办了“Green Chemistry”国际杂志。瑞典、荷兰、意大利、德国、丹麦等国积极推行清洁生产技术，实施废物最小化评估办法，取得了很大的成功。

我国由于人口基数大，资源相对紧缺，生态环境的破坏和污染日趋严重。因此，大力发展绿色化学化工是实现我国社会和经济可持续发展的必由之路。1994 年我国政府发表了《中国 21 世纪议程》白皮书，制定了“科教兴国”和“可持续发展”的战略，将推行清洁生产作为优先实施重要技术。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。“21 世纪核心科学问题论坛——《绿色化学的基本科学问题论坛》”于 1999 年 12 月在北京九华山庄举行，来自化学、生命、材料等领域的近 40 名专家出席了会议，从科学发展和国家长远需求的战略高度，对绿色化学的基本科学问题进行了充分的研讨，提出了近期研究工作的重点和目标。这一切极大地推动了我国绿色化学化工研究的快速发展。为了进一步促进我国绿色化学化工研究的不断深入，实现社会、经济和生态环境的可持续发展，作者们结合自己所进行的研究工作，编写了《绿色化学化工实用技术》一书，奉献给广大读者。

本书在介绍绿色化学产生的历史背景和强烈的社会需求的基础上，重点阐述了绿色化学基本原理和实用技术，进而以绿色化学理论与技术为主线，详细地论述了绿色有机合成、绿色无机合成、绿色磷酸盐工业、绿色制药工业、绿色农药工业、绿色精细化学品工业、绿色轻化工业、绿色能源工业、绿色新材料等领域最新的研究成果和清洁技术。同时，对作者所进行的绿色化学化工方面的研究工作也进行适当的介绍；并对我国发展绿色化学工业的科技进步对策作了相应的探讨。因此，本书既适应国情，又跟踪时代，注重理论联系实际，注重知识创新和技术创新，具有较强的前瞻性和适用性，面向 21 世纪发展的未来。

全书由贡长生、张克立主编。参加本书编写工作的有：贡长生（第一章、第三章、第四章），吴军（第二章、第五章、第八章），肖艳华、张珩（第六章），刘安昌（第七章），张克立（第九章、第十章、第十一章），喻发全（第十二章）。全书由贡长生、张克立统稿。

由于绿色化学化工是一个新兴的多学科交叉的研究领域，涉及的学科知识面广，各类相关文献层出不穷，难以收罗殆尽；加上作者的水平所限，不妥乃至错误之处在所难免，敬请广大读者批评指正。同时，对书中所引用文献资料的中外作者致以衷心的感谢！

编著者

于武昌叠翠湖畔

2001年10月

目 录

第一章 绪论	1
第一节 绿色化学的产生和发展	1
第二节 绿色化学的定义和内容	7
第三节 绿色化学是我国化学工业可持续发展的必由之路	9
一、绿色化学引发的产业革命	9
二、绿色化学是我国化学工业可持续发展的必由之路	17
三、发展对策	19
参考文献	22
第二章 绿色化学原理	24
第一节 防止污染优于污染治理	25
一、绿色化学和环境治理	25
二、污染预防是解决环境污染与社会可持续发展矛盾的途径	27
第二节 原子经济性	27
一、原子经济性的概念和 E-因子	27
二、反应类型及其原子经济性	28
第三节 绿色合成	29
一、理想的合成——绿色合成	29
二、采用无毒无害的原料	30
第四节 设计安全化学品	32
一、设计安全化学品的概念	32
二、设计安全化学品的实施基础	34
第五节 采用无毒无害的溶剂和助剂	35
一、溶剂和助剂的应用及其危害	35
二、超临界流体	35
三、无溶剂体系	36
四、以水为溶剂的反应	36
五、固定化溶剂	37

第六节 合理使用和节省能源	37
一、化学工业中使用的能量	37
二、可利用的能量	38
三、优化反应的能量需求	39
第七节 利用可再生的资源合成化学品	39
一、可再生原料的定义	39
二、传统的资源利用对环境的影响	40
三、有限资源所造成的压力	40
四、油脂——一类重要的可再生原料	41
第八节 减少化合物不必要的衍生化步骤	42
一、保护与去保护	42
二、成盐	43
三、增添一个只为被取代的官能团	43
第九节 催化	43
一、催化是实现高原子经济反应的重要途径	43
二、环境友好催化过程	45
第十节 设计可降解化学品	47
一、目前状况	47
二、以能降解为出发点设计化合物	47
第十一节 防止污染的快速检测和控制	48
第十二节 减少或消除制备和使用过程中的事故隐患	48
参考文献	49
第三章 绿色化学化工技术	52
第一节 催化技术	52
一、催化剂和催化作用	52
二、催化剂研究的进展	53
三、绿色化学中的催化技术	63
第二节 生物技术	66
一、生物技术及其发展	66
二、生物技术的分类和应用	66
第三节 微波技术	72
一、微波加快化学反应速度的理论解释	72
二、微波在无机合成中的应用	73

三、微波在有机合成中的应用	74
第四节 超声技术	75
一、空腔的形成和影响因素	76
二、声化学效应的理论解释	78
三、声化学技术在绿色化学中的应用	79
第五节 膜技术	88
一、膜技术与绿色化学	88
二、膜分离技术	88
三、膜催化技术	90
参考文献	92
第四章 绿色磷酸盐工业	95
第一节 湿法磷酸清洁工艺	95
一、磷酸的物理化学性质	95
二、磷酸的用途	98
三、湿法磷酸清洁工艺	99
第二节 亚磷酸生产新方法	102
一、亚磷酸的性质和用途	102
二、亚磷酸目前的生产方法	102
三、亚磷酸生产的新方法	103
第三节 次磷酸生产的综合利用	106
一、次磷酸的结构和性质	106
二、次磷酸及其盐的生产方法	107
三、次磷酸生产的综合利用	107
参考文献	109
第五章 绿色有机合成	110
第一节 高效均相和多相化学催化	110
一、固体酸碱催化	110
二、催化还原	117
三、催化氧化	118
四、催化碳-碳键的形成	121
五、不对称催化	122
六、相转移催化	131
第二节 生物催化和生物过程	132

一、生物催化和仿生催化	132
二、生物转化	154
第三节 环境友好介质中的有机合成	157
一、超临界流体作为有机合成溶剂	158
二、以水为溶剂的合成反应	162
三、离子液体	170
第四节 组合合成	176
一、组合合成——绿色合成中通向分子多样性的捷径	176
二、固相合成	177
三、液相合成	190
参考文献	192
第六章 绿色制药工业	200
第一节 化学制药的绿色化	200
一、萘普生	200
二、青霉素	202
三、维生素 C	203
第二节 中草药制药的绿色化	206
一、小檗碱	207
二、银杏有效成分	207
三、紫杉醇	208
四、甘露醇	211
第三节 生物制药的绿色化	212
一、人促红细胞生长素	212
二、新型肿瘤坏死因子	214
三、新型降钙素 (nCT)	216
四、L-色氨酸	217
五、谷胱甘肽	220
六、转移因子	221
参考文献	222
第七章 绿色农药工业	224
第一节 概述	224
一、绿色农药及其制剂的含义	224
二、绿色农药的分类	225

三、绿色农药的发展趋势	227
第二节 生物农药	229
一、生物农药品种及其特点	229
二、生物农药 Milbemectin 的合成方法	235
第三节 化学信息素	237
一、化学信息素的立体化学结构与生物活性的关系	237
二、化学信息素的结构确证	240
三、三种化学信息素的合成方法	242
第四节 光活化农药	252
一、原理	252
二、光敏剂	253
三、光活化农药重要品种的应用	255
第五节 微胶囊绿色农药制剂	257
一、微胶囊剂的特点和功能	257
二、微胶囊的制备方法	258
三、微胶囊剂的释放机制和释放速度	264
四、微胶囊制剂	265
参考文献	266
第八章 绿色精细化学品工业	268
第一节 化工原料和中间体的绿色化学	268
一、生物化学工程	268
二、精细化工工艺技术	278
第二节 绿色精细化学品	285
一、氟里昂制冷剂替代品	285
二、活性染料的绿色化	287
三、环境友好杀虫剂	291
四、药物合成过程的绿色化	292
五、可降解产品	297
六、其他绿色化学品或过程	299
第三节 工业助剂、催化剂和添加剂的绿色化	304
一、工业助剂和添加剂的绿色化	304
二、催化剂的绿色化	306
参考文献	316

第九章 软化学——绿色无机合成化学	318
第一节 材料的设计与剪裁	318
第二节 先驱物法	319
一、概述	319
二、应用	320
三、先驱物法的特点和局限性	322
第三节 水热法	322
一、概述	322
二、水热法的优势和前景	324
三、水热法的应用举例	324
第四节 助熔剂法	327
第五节 溶胶-凝胶法	328
一、概述	328
二、溶胶-凝胶法的特点	329
三、溶胶-凝胶过程中的主要化学问题	330
四、制备举例	333
第六节 局部化学反应法	334
一、脱水反应	334
二、嵌入反应	335
三、离子交换反应	337
四、同晶置换反应	338
五、分解反应	339
六、氧化还原反应	340
第七节 低热固相反应	340
一、概述	340
二、低热固相反应机理	341
三、低热固相化学反应的规律	341
四、固相反应与液相反应的差别	344
五、低热固相反应的应用	344
第八节 流变相反应	348
一、流变学	348
二、流变相反应	349
三、流变相反应在合成化学中的应用	349

参考文献	354
第十章 绿色轻化工业	356
第一节 制革工业中的清洁工艺	356
一、我国制革工业的现状	356
二、开发绿色皮革化学品	357
三、实施清洁工艺技术	359
四、制革废弃物回收利用	362
第二节 造纸工业清洁生产工艺	362
一、造纸工业的污染源	362
二、机械制浆法	363
三、生化法制浆技术	368
四、无污染漂白技术——生物漂白	371
五、其他生物技术的应用	372
第三节 发酵工业中的清洁工艺	376
一、酿酒行业的清洁生产和综合利用	376
二、酿酒行业废水治理技术	378
参考文献	382
第十一章 绿色能源工业	383
第一节 洁净煤技术	383
一、高硫煤的洁净利用	383
二、烟气的净化	385
第二节 绿色化学电源	392
一、燃料电池	392
二、锂离子电池	396
第三节 液化天然气——绿色燃料	398
一、天然气的纯化	399
二、天然气的液化	399
第四节 机动车燃料的绿色化	401
一、机动车燃料配方的绿色化	401
二、炼油技术的绿色化	402
三、新催化材料	403
第五节 生物质资源的利用	405
一、概述	405

二、生物质资源的利用	405
参考文献	407
第十二章 环境材料	408
第一节 环境材料的概念	408
一、环境材料	408
二、环境材料学	409
第二节 环境材料的评估体系	410
一、LCA 的分析程序	410
二、LCA 的泛涵评估	411
三、LCA 评估实例	412
第三节 典型的环境材料	413
一、纯天然材料的开发利用	414
二、循环与再生材料	414
三、净化材料	415
四、绿色建筑材料	416
第四节 高分子废弃物的回收利用	417
一、引言	417
二、再生利用	419
三、改性再生利用	420
四、资源回收	423
第五节 环境友好高分子材料	426
一、生物降解高分子材料	426
二、光降解塑料	439
三、环境友好材料的发展	443
参考文献	448

第一章 绪 论

绿色化学是 20 世纪 90 年代出现的一个多学科交叉的新研究领域，已成为当今国际化学化工研究的前沿，是 21 世纪化学科学发展的重要方向之一。绿色化学研究的目标就是运用现代科学技术的原理和方法从源头上减少或消除化学工业对环境的污染，从根本上实现化学工业的“绿色化”，走经济和社会可持续发展的道路。因此，绿色化学及其应用技术已成为各国政府、企业和学术界关注的热点。

第一节 绿色化学的产生和发展

1. 全球性环境危机呼唤绿色化学 目前人类正面临有史以来最严重的环境危机，世界人口剧增，资源和能源日渐减少与濒临枯竭，大量排放的工农业污染物和生活废弃物使人类生存的生态环境迅速恶化。

(1) 大气污染、酸雨成灾 由于世界人口的剧增，现代工业和都市的发展，人类燃烧煤、石油、天然气等矿物燃料，并向大气中排放大量有害物质。据测算，每年向大气中排放的硫氧化物 (SO_x) 达 1.6 亿 t、氮氧化物 (NO_x) 0.5 亿 t、一氧化碳 3.59 亿 t、二氧化碳 5.7 亿 t，以及大量有害的飘尘。由此造成空气质量严重下降，全球有 6.25 亿人生活在空气污染的城市中，不仅发达国家的工业城市，就是一些发展中国家的城市也笼罩在烟雾之中。同时，向大气中排放的 SO_x 、 NO_x 与空气中的水汽结合形成“酸雨”，对生态系统和人类财产造成严重危害。

(2) 全球气候变暖 全球气候变暖主要是因为近 100 多年来人类大量燃烧煤、石油和天然气，排放大量二氧化碳等温室效应气体造成的。100 多年来，大气中 CO_2 的含量增加了 30%， CH_4 增加

了 145%， N_2O 增加了 15%，导致全球平均气温上升了 $0.3 \sim 0.6^\circ\text{C}$ 。据联合国《1996~1997 年度世界资源报告》预测，到 2020 年全球能源消耗将增加 50%~100%，由此造成的 CO_2 等温室效应气体排放量将增加 45%~90%。据估计，在未来的 100 年中，全球气温可能再升高 $1.0 \sim 3.5^\circ\text{C}$ 。地球气温升高，将引起南北极的冰川融化，使海平面上升；同时也对农业、水源等产生严重的影响，对人类的生存构成威胁。

(3) 臭氧层被破坏 臭氧层被破坏与氯氟烃 (CFC_s) 大量排放有关。20 世纪中期以来，氯氟烃作为制冷剂、泡沫发生剂、灭火剂等广泛应用。当氯氟烃进入大气后，在光作用下进行分解，释放出大量的氯，诱发连锁反应，极快地破坏臭氧分子。1995 年科学家报告说，南极上空的臭氧层空洞，相当于两个欧洲大陆的面积，而且在西伯利亚、英伦三岛和南美洲等处上空也发现臭氧层空洞。臭氧层的破坏，对地球上生活的人类将带来毁灭性的灾难。

(4) 淡水资源的紧张和污染 世界淡水资源面临两个难题：一是缺水，二是污染。后者又加剧了前者的程度。目前全世界有 100 多个国家缺水，其中 40 多个国家严重缺水，占陆地面积的 60%；20 多亿人缺乏清洁水，14 亿人口在没有废水处理设施下生活。加之长期以来，污水治理没有得到根本解决。全世界每年有 4260 亿 t 各种工业废水和城市生活污水排入水体，造成了几千条河流、数千个湖泊和大多数近海不同程度的污染。事实表明，水质污染引发的疾病已成为人体健康最主要的危害。

(5) 海洋污染 长期以来，人类一直把海洋当作最大的天然垃圾桶，特别是工业发达国家每年都向海洋倾倒大量的工业废物，造成了海洋的污染。同时，海上石油污染，严重影响了海水复氧和海洋生物的生存，导致各种鱼类的大量减少。应该指出，海洋污染的有毒成分正通过生物链又传给人类，危害不容忽视。

(6) 土地资源的退化 土地是人类生息繁衍之地。半个世纪以来，由于人类对土地的过度开发和其他活动的影响，已引起全球土地资源的退化。土地资源退化的最主要表现是水土流失、盐碱化和沙

漠化,三者是相互影响、相互作用,引起连锁反应,产生严重后果。据测算,全世界每年水土流失量约为 240 亿 t;每年有 600 万公顷土地沙漠化,其中 320 万公顷是牧场,250 万公顷是依靠降雨的耕地,12.5 万公顷是灌溉耕地,使近 1/6 人口的生存环境受到影响。

(7) 森林锐减 森林作为陆地生态系统的重要组成部分,起着调节气候、保水固土、保护生物多样性、美化环境等多方面的作用。近几十年来,由于世界人口剧增和毁林开荒,导致森林锐减,每年丧失 1700~2000 公顷面积的森林。据联合国粮农组织统计,地球上每分钟就有 2 万平方米的森林被毁掉,特别是热带雨林的大规模被破坏。森林的破坏对全球的生态环境的影响是巨大的。人们在森林锐减进行深刻的反思后,许多国家开展了大规模的植树造林运动。

(8) 生物多样性减少 由于大自然的进化,造就了地球上生物的多样性。目前地球上生物物种大约有 500 万~3000 万种。近百年来,由于人类大规模农业生产和改造自然活动,导致生物物种的大量灭绝。据估算,现在每年有 5 万个生物物种灭绝,即平均每天灭绝的物种达 140 个。应该指出,生物多样性是维持自然生态平衡和人类生存发展必不可少的基础。

(9) 有毒化学品和危险废物 据估计,全世界每年排放的各种工业废弃物和城市垃圾等约 100 亿 t,其中 5%~10% 属于危险废物。人们处理这些有害废物的方式,通常采用掩埋、或焚烧、或向大海倾倒。但是这些方法既不能消除危险废物的毒害性,也不能阻止向自然界的扩散,只会带来更严重的污染后果。应该指出的是,一些工业发达国家将有害废物进行越境转移,特别是向发展中国家转移,更加促使局部污染的全球化。

(10) 环境公害 噪声对环境的污染如同工业“三废”一样,是一种危害人类的环境公害。噪声能引起耳聋、心烦、疲劳、头晕、头痛、记忆力减退;强噪声会使人眩晕、恶心、视力模糊、血压和脉搏发生波动,影响人们的正常生活和健康。噪声按其来源主要是气体动力噪声、机械噪声和电磁性噪声,特别是城市环境的交