

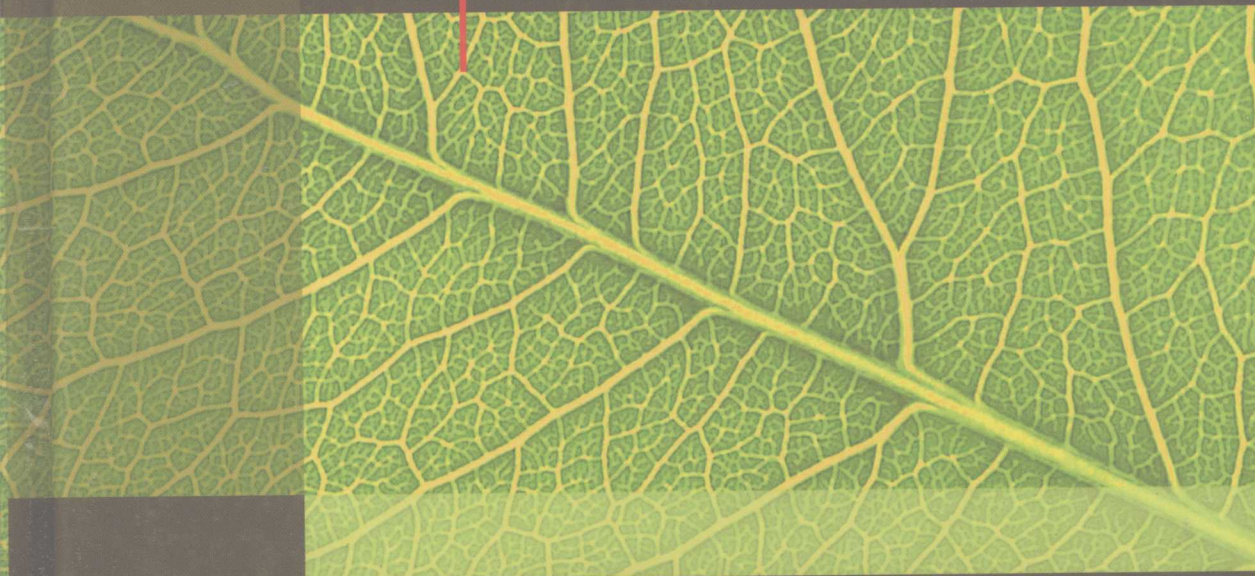


· 导读版 ·

Green Chemistry and Processes

绿色化学与工程

Mukesh Doble, Anil Kumar Kruthiventi



科学出版社
www.sciencep.com

Green Chemistry and Processes

绿色化学与工程

Mukesh Doble

*Professor, Department of Biotechnology,
India Institute of Technology, Madras, India*

Anil Kumar Kruthiventi

*Associate Professor, Department of Chemistry
Sri Sathya Sai University, India*

科学出版社

北 京

图字:01-2009-2229 号

This is an annotated version of
Green Chemistry and Processes
Mukesh Doble, Anil Kumar Kruthiventi

Copyright © 2007, Elsevier Inc.
ISBN: 978-0-12-372532-5

All rights reserved.

No part of this publication may be reproduced or transmitted in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopy, recording, or any information storage and retrieval system, without permission in writing from the publisher.

AUTHORIZED EDITION FOR SALE IN P. R. CHINA ONLY
本版本只限于在中华人民共和国境内销售

图书在版编目(CIP)数据

绿色化学与工程 = Green Chemistry and Processes: 英文/(印)多布尔
(Doble, M.)等著. —影印本. —北京:科学出版社, 2009
ISBN 978-7-03-024417-8

I. 绿… II. 多… III. 化学工业-无污染技术-英文 IV. X78

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 057466 号

责任编辑:孙红梅 霍志国/责任印制:钱玉芬

封面设计:耕者设计工作室

编辑部电话:010-64006589

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2009 年 5 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2009 年 5 月第一次印刷 印张:22

印数:1—1 500 字数:444 000

定价:90.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

导 读

当今的世界,人类已经开始不得不承受先前工业革命所带来的负面影响。全球变暖、恶劣气候、时而发生的化学爆炸与毒害事件,以及长期污染环境造成的各种慢性与新型疾病,已非常明确地表明,我们在为物质文明的高速发展而付出代价。目前,全球严重影响人类生活的重要因素多数与化学化工相关。从工业革命到现在,也不过是 200 余年的时间,但人类赖以生存的地球却已发生了有史以来最严重的变化。

导致这种情况的原因是什么呢?表面上看,这是因为化学工业的发展产生的大量温室气体、有毒有害化学品及危险品使用不当等造成的,而深层的问题则是化学工业在制造大量新奇性能材料的同时,所产生的大量污染。为什么会产生大量污染?为什么必须使用有毒有害的化学品呢?在人类未来的岁月里,我们又应该如何应对呢?当然,最简单的方法是停止这样的化学工业生产,那么我们能够承受由此而带来的影响吗?显然不行。现在的人类已不可能离开化学工业,因为那意味着我们必须再次回到农耕的原始社会。

人类要发展,而且未来对新材料、新药品、新能源的依赖更加严重。发展化学工业是不可避免的,惟一的出路是使化学工业符合可持续发展的需要,而绿色化学正是在这个时候应运而生的,是未来解决化学工业负面影响的必经之路。

绿色化学的概念自 20 世纪 90 年代初被提出后,立即得到了大家的认同。化学家们似乎又找到了激发创造力的新目标。化工行业也不得不重新认识自己,并按照这个目标去改造自身。同时,他们也看到了其中蕴涵的巨大发展潜力和利润空间,实际上绿色化学与化工的发展对所有人都是机会,人类完全有可能一方面获取发展的新的物质支撑,另一方面创造更多的社会财富。

绿色化学的快速发展需要几个方面的同时协作:(1)政府和管理者要正确认识发展绿色化学与化工的重要性;(2)逐步形成相应的立法,规范并引导绿色化学与工业的发展;(3)绿色化学理念的普及和教育,让更多的科学家、工程师、产业工人,乃至大众对发展绿色化学的重要性有一个正确、全面的认识。

其中,对绿色化学的思想进行普及、对绿色化学的研究内容进行详细的阐述、对绿色化学发展面临的挑战进行分析,以及对绿色化学的手段进行总结与展望等则是目前非常重要的工作。专业书籍的出版是最佳的选择。

绿色化学方面的专著已有多种,其中最具影响力的是绿色化学概念的提出者 Anastas P. T. 博士等著的“Green Chemistry: Theory and Practice”(Oxford

University Press, 1998) 和 Matlack A. S. 教授编著的“Introduction to Green Chemistry”(Marcel Dekker, Inc, 2005)。前者系统阐述了绿色化学的思想,以及为什么要发展绿色化学,并且对绿色化学的原则和研究内容进行阐述;后者在对绿色化学理念进行分析的同时,着重讨论了目前一些实际化学反应所进行的绿色化学研究的一些主要内容。国内也陆续出版了一些绿色化学方面的著作,如四川大学胡常伟编著的《绿色化学原理和应用》(化学工业出版社,2002)、中国科学技术大学闫立峰编著的《绿色化学》(中国科学技术大学出版社,2007)等。这些书籍均是多年教学经验的总结,对培养未来绿色化学的人才很有意义。

绿色化学的未来最终目的是应用于化学工业,因此把绿色化学的理念与具体的化学工业进行密切的对接不但是个挑战,更是现在应关注的问题。Doble M. 和 Kruthiventi A. K. 合著的著作“Green Chemistry and Processes”是一本很及时的著作。本书在详细介绍绿色化学理念由来、原则和研究内容的基础上,更多地关注了绿色化学理念在化工过程中的应用,是一本集概念与实践于一体的难得的好书。

本书是作者长期从事生物技术在化学工业中应用的研究成果,作者具有丰富的研究经验。这对本书产生了重要的影响,如目前绿色化学的一个重要的研究内容是利用生物催化的技术实现化学反应在温和的条件下高选择性地合成。生物催化完全符合绿色化学的思想,因此作者结合自己的科研经验,对这部分工作进行了详细的讨论,探讨了如何更好地选择生物催化的特点,详细描述了在水基体系中进行均相生物催化的可能性,并且对生物催化过程设计提出了自己的观点。可以说这形成了本书的一个亮点或者特色。

反应器的设计和过程流程的优化是化工生产中减少污染的有效途径。本书特别关注了微反应器及微混合器,同时对如何优化单元操作进行了讨论。作者认为最佳的反应器应同时包含分离单元,这是个很有价值的观点。另外,作者也强调了过程的集成与强化,认为这是有效提高过程绿色化的手段。

能源已成为世界性的问题,能源同样也是化学的问题。在面临化石能源日益耗尽的今天,我们更应该把目光放在可替代能源的研究方面。本书对这个问题也进行了专门论述(第7章),在分析了能源导致的环境问题的演化规律后,作者指出了未来可替代能源的多种形式,特别指出未来应对生物质能倾注更多的关注。这与国内外研究的现状是关联的,特别是近年来国内对生物质能的研发给予了特别的关注,生物质液化制生物油已取得重要突破,已经设立了以可再生生物质资源为原料、以热解液化为途径、以绿色化学转化为手段的新型能源的重大项目,相信国内在这方面很快会取得重要的进展,为我国的能源安全做出贡献。

另外一个长期困扰化工行业突出的问题是安全问题,这也是绿色化学重点关注的内容。现在的化工事故波及的范围已远远不是几个人及工厂自身的问题,重

大的、恶性的化学事故频发已成为一个社会问题。本书对这个问题给予了特别的关注。用一章的篇幅(第8章)对化工行业安全问题进行了详细的分析,并且提出从根本上解决安全性问题的关键是减少高毒性、易燃性及环境危害性化学品的使用,减少危险化学品的存储,把人群与化学品和溶剂进行分离等。作者还特别强调了如何进行安全反应器的设计,并进行了详细的分析,这些对实际工作中的工程师是很有帮助的。

绿色化学的最终目标是应用,而不同的化学行业所面对的问题虽有共性,但也存在巨大的差异。本书另外的一个特点就是对不同行业的绿色化提出了自己的观点,分别对制药工业、聚合工业、杀虫剂、防污剂和除草剂、商品和香料工业、马来酸酐制造业、螯合剂和表面活性剂工业、半导体制造业、染料工业、纺织工业、制革业、制糖和酿酒业、制浆和造纸业等过程中绿色化的应用实例进行了描述和讨论,这部分特别有参考价值,也是本书最大的亮点。

除了上述重点描述的内容之外,本书整体而言还具备以下特点:

系统性:本书立足于绿色化学的基本概念,很好地抓住了绿色化学研究基本内容的规律,并且把这些规律应用于化工过程的实践分析,前后呼应,系统性较强。例如,讨论问题始终围绕几个关键的问题进行,包括原料、溶剂、反应路线及反应器等,使读者在阅读的时候易于抓住关键。

新颖性:本书讨论的实例均是近年来相关领域的最新进展,信息量也较为丰富,为读者提供了很多新的信息。

创新性:本书在化工过程安全设计,特别是反应器的设计方面进行了重点的阐述,而这部分工作也是未来绿色化工发展的主要内容,因此具有一定的创新性。

本书涵盖的信息量非常大,同时又有所侧重,因此有些部分的叙述会丰富一些,而有些部分的叙述则很简单,甚至是一带而过。这并不意味着这部分不重要,因此建议读者在阅读的时候建立全局的观念,对自己感兴趣的内容不妨再查阅相关资料。另外,建议读者首先熟悉绿色化学的12项基本原则,然后在阅读具体的研究内容时,思考书中给出的是不是最佳的解决方案?还有没有更好的办法?就绿色化学的发展而言,严格讲,所有的例子离最终的绿色化学目标均还有一定的距离,这正是绿色化学提供的机遇所在。

从多年的教学经验看,本书比较适合读者对象应该是化学、化工、环境科学、生物技术等专业高年级同学,或者是研究生、工程师乃至化学工作者与科学家,要求读者具备一些有机化学、无机化学及化工原理等方面的基础知识。

通过把该书介绍给读者,可以为正在从事化工生产的人员、化学工作者,特别是对即将从事相关工作的学生提供一个很好的参考用书,可以帮助我们更好地理解绿色化学并引发如何更好地去实践的思考,是一件很有意义的事。

如前所述,化学与化学工业未来的出路在于绿色化,同时这也是一条漫长的道

路;但绿色化学为我们指明了方向,只有在这个道路上不停地前进,化学工业才有出路,化学工业才能真正造福人类。

闫立峰

中国科学技术大学化学与材料科学学院

前 言

第二次世界大战后,工业化得到了迅猛的发展,却很少关注其对环境、动植物和人类的安全与健康的负面影响。这导致了现在的全球变暖、阻挡有害紫外线的臭氧层的破坏以及由于大量排放有毒化学品造成的对土地与水体系的污染,还有不可再生资源,如石油的大量消耗、由于酸雨导致的森林覆盖率的减少,以及持续严重的健康问题和工业事故,导致人们生命与财产的损失。

“京都协议书”是由 180 多个国家共同签署的一份旨在限制和减少温室气体排放的文件。目标是减少 42% 的温室气体排放、使用可再生能源达 22%、把因放牧等产生甲烷的量减少 22%。能源使用效率提高 12%,由石油转化为天然气的量为 2%。美国和澳大利亚直到 2006 年 11 月之前还拒绝谈判和签署该协议。欧盟 15 个国家已经同意到 2012 年,把温室气体的排放量比 1990 年时减少 8%,但到 2006 年 10 月的时候,该值仅减少了 0.6%。更糟糕的是,目前还有一些欧洲国家的温室气体的排放量仍然是增加的。

工业界对绿色化学是很感兴趣的,主要因为可以减少能耗、增加产量和使用更廉价的原材料以降低成本和提高效益。工业界对提高安全性、健康和工作条件均有浓厚的兴趣,这也是他们对来自立法和类似非政府组织(NGO)及其他劳工组织压力的反应。对过程的持续改进是相对易于进行的,而对过程的重大改进则要求对硬件和设备进行较大的改造,这需要大量的投资,工业界是比较犹豫的。工业强化也要求更换旧的并使用新的设备,同样也需要大量的资金。替代能源目前与以石油为基础的工业相比仍缺乏竞争力,尽管已经有一些领域开始应用可再生能源,但仍不是主流。废物处理目前似乎已经开始成为政府控制污染的主体。另一方面,在源头阻止或减少废物的产生对他们也是很有吸引力的。与工业界关注利润和成本降低相比,政府更多关注的是更广泛的问题和长期的社会效益。

绿色化学包括减少和/或消除化工过程中的有害物质的使用,包括原料、试剂、溶剂、产物和副产物,以及使用可再生原材料和能源用于制造业。本书重点多学科交叉论述绿色化学技术在化学中的应用。衡量“绿色”也是一个挑战,本书也进行了多方位的讨论,对普通标准的不同过程进行了对比研究。第 2 章重点讨论了可减少原材料/溶剂使用、温和操作条件、少废物副产物等的新奇和革新性的合成技术。异相催化可提供温和与高效的环境。它们优于采用等化学计量的均相催化反应,因其可以减少副产物和废物的产生。第 4 章讨论了生物催化的过程在绿色化学中的应用。生物催化的反应简单,可把多步反应集中于一步完成,环境清洁与友好。甚至一些传统化学合成难以实现的合成也可以使用生物催化顺利地进行。新

的溶剂,如离子液体因其环境友好特性、易挥发性有机化合物(VOC)少的贡献,也越来越被大家所接受。本书对于仍在进行中的能够实现温和条件下进行的反应和标定不产生废物的新试剂的研究不予讨论。

微反应器的设计可导致传质与热交换效率几个数量级的提高,同时可以减少反应时间、消除废物和提高安全性。第6章涵盖了过程微型化和强化方面的研究进展、变多步反应为一步反应、通过单元操作合并反应等,还讨论了使用膜和其他新奇的下游过程技术的应用。

碳氢燃料是不可再生的能源,将会很快耗尽。目前世界范围内的很多实验室致力于这项工作,使用可再生的原材料包括乙醇、生物柴油等。生物质也被认为是与太阳能、风能和潮汐能同样重要的能源。

温和的过程,如减少有毒溶剂的使用、避免危险中间体的产生、减少废物或副产物的产生等,这些是内在安全的基础。这种思想可以防止类似 Bhopal 事件的再次发生。绿色化学原则被认为是内在安全性的关键。第9章主要探讨工业上如何减少废物、提高效率和降低能耗。最后一章讨论未来绿色化学的研究趋势和目前的研究前沿。过程的改进是没有尽头的。生物技术将在绿色化学中扮演重要的角色。除非政治家和管理人员真正认识到绿色化学的重要性并产生紧迫感,我们未来的家园才不至于是一片荒漠。

对 N. Aparnaa 女士在书稿准备过程中的文字工作表示真诚的感谢。

Mukesh Doble
2006 年 12 月

关于作者

Mukesh Doble 是印度理工学院生物技术系的教授。他曾发表了 110 篇技术论文、编写了 4 本书、申请 3 项专利,是美国和印度化工研究所的成员。他曾获得印度化工研究所颁发的 Herdillia 奖。

他毕业于印度理工学院,获得工学学士学位,之后在英国 Aston 大学获得博士学位,并在剑桥大学和得克萨斯 A&M 大学进行博士后研究。到目前为止,他在印度的 ICI 和 GE 研究中心工作了 20 余年。

Anil Kumar Kruthiventi 目前是印度 Sri Sathya Sai 大学化学系的副教授。他已发表 40 余篇技术论文,在芳基烷基醚的微生物脱烷基化方面已申请 2 项专利。目前是印度科学代表大会的成员。他曾于 1996 年获全印度技术教育委员会颁发的青年教师职业奖。他毕业于 Sri Sathya Sai 大学,先后获学士与博士学位。

Preface

After the Second World War, industrialization took place at a tremendous pace without giving any thought to its effects on the environment, flora and fauna, and peoples' safety and health. This led to increased global warming, depletion of ozone protective cover from harmful UV radiation, contamination of land and water ways due to release of toxic chemicals by industries, reduction in nonrenewable resources such as petroleum, destructions of forest cover due to acid rains, increased health problems, and industrial accidents resulting in loss of life and property.

The Kyoto Protocol is an international treaty bringing almost 180 nations of the world together in an effort to limit greenhouse gas emissions and reduce the effects of global warming. The reduction is expected to be achieved through industrial greenhouse gas reduction (42%), use of renewable energy (22%), methane reduction from live stock and other sources (22%), energy efficiency (12%), and fuel switch from oil to natural gas (2%). The United States and Australia rejected the treaty and had refused to sign it even as late as November 2006. The EU-15 countries had agreed to cut, by 2012, 8% of the 1990 greenhouse gas emissions values, but the data collected by the European Commission (Oct. 2006) predicted that the values would be only 0.6%. Worse still, many European countries may even exceed their individual limits.

Industries are interested in green chemistry because reduction in energy, improvement in yield, and use of cheaper raw materials lead to reduction in working capital and an increase in profits. Industries are also interested in improving the safety, health, and

working conditions of their workforce, because they are worried about litigations and pressures from NGO and other employee unions. Incremental improvements in processes are easily implementable, while major changes in processes require changes in equipment and hardware; therefore the manufacturing industries hesitate to undertake such a huge capital expenditure. Process intensification also requires scrapping the old equipment and using new equipment, which industries are hesitant to undertake due to expenditure. Alternate energy sources are still not as competitive as the petroleum-based energy. Although a few applications are found in the use of renewable energy, the latter has not made major inroads. Waste treatment is seen as a wasteful activity and industries are beginning to comply with government pollution bodies. On the other hand, preventing or reducing waste at the source through design of innovative processes is much more profitable for them. While industries weigh all actions with respect to profit and cost reduction, it is the duty of the government to take the larger view and weigh the long-term benefits to society. Unless the governments are committed nothing can be achieved.

Green chemistry involves reduction and/or elimination of the use of hazardous substances from a chemical process. This includes feedstock, reagents, solvents, products, and byproducts. It also includes the use of sustainable raw material and energy sources for this manufacturing process. This book is an interdisciplinary treatise dealing with chemistry and technology of green chemistry. Measuring "greenness" has always been a challenge and there are different approaches discussed here. Comparing various processes based on a set of common standards is discussed. Novel and innovative synthetic techniques that lead to reduction of raw material/solvent usage, milder operating conditions, less wasteful side products, etc., are discussed in Chapter 2. Heterogeneous catalysts provide mild and efficient environment. They are superior to methods that use stoichiometric amounts of chemical reagents or homogeneous catalysts since they produce minimum waste and side products. Examples of processes that use biocatalysts are discussed in detail in Chapter 4. Biocatalysts simplify reactions, telescope multiple steps into one and make it environmentally clean and friendly. Even reactions which cannot be performed with chemical synthesis can be carried out with ease using microbes. New solvents such as ionic liquids are becoming very popular since they are benign, environmentally friendly, and do not contribute toward voc. This book does not discuss the research that

is in progress to identify new reagents which are mild and those that do not produce waste.

Miniaturization and innovative reactor designs have led to an increase in mass and heat transfer coefficients by several orders of magnitude, reduced reaction time dramatically, eliminated waste, and improved safety. Chapter 6 covers the approaches followed by manufacturers to achieve process miniaturization and intensification, decrease multistep reaction to single step, and combine reaction with unit operation. Use of membranes and other novel downstream processing techniques are also discussed.

Hydrocarbon fuel is a non-renewable source of energy and it is well accepted that it would not last long. Research using alternate energy sources is being pursued seriously in many research labs worldwide. Use of renewable raw material includes ethanol, biodiesel, etc. Biomass appears to be the future energy source in addition to solar, wind, and wave.

Processes that are milder (i.e., use less toxic solvents, do not produce dangerous intermediates, recalcitrant waste, or side product chemicals, etc.) are inherently safe. Such a philosophy could have prevented Bhopal. The principle of green chemistry believes in designing inherently safe processes. Industries that are seriously taking an all-out effort to decrease waste, improve efficiency, and decrease energy are discussed in Chapter 9. The final chapter deals with the future trends and frontier research in this area. Process improvements will never end. Biotechnology will play a crucial part in achieving the goals of green chemistry. Unless the politicians and administrators in countries of the world realize the importance of green chemistry and the urgency with which it has to be approached, the world will deteriorate into an uninhabitable mass of land.

I would like to thank Ms. N. Aparnaa for her secretarial help during the preparation of the manuscript.

Mukesh Doble
December 2006

About the Authors . . .

MUKESH DOBLE is a Professor at the Department of Biotechnology, Indian Institute of Technology, Madras, India. He has authored 110 technical papers, four books, filed three patents, and is a member of the American and Indian Institute of Chemical Engineers. The recipient of the Herdillia Award from the Indian Institute of Chemical Engineers, he received his B.Tech. and M.Tech. degrees in chemical engineering from the Indian Institute of Technology, Madras, and a Ph.D. degree from the University of Aston, Birmingham, England. He has postdoctoral experience from the University of Cambridge, England and Texas A&M University, USA. He has worked in the research centers of ICI India and GE India for 20 years.

ANIL KUMAR KRUTHIVENTI is an Assistant Professor, Department of Chemistry, Sri Sathya Sai University, India. The author of 40 technical papers, he has filed two patents in microbial mediated *o*-dealkylations of aryl alkyl ethers and is a member of the Indian Science Congress. He is the recipient of the Young Teachers Career Award (1996) from the All India Council for Technical Education, New Delhi, India. He received his M.Sc. and Ph.D. degrees from Sri Sathya Sai University, Prashanti Nilayam, A.P. India.

目 录

前言

关于作者

1 简介	1
绿色化学的定义	3
绿色化学 12 原则	3
世界各国对绿色化学的关注	6
绿色化学专家系统	7
如何实践绿色化学	9
绿色化学引起的交互作用	9
专利概览	11
绿色化的标定	11
安全和危险指数	15
质量和能量指数	16
逐级实现	17
可持续过程指数	21
结论	22
参考文献	23
2 新合成方法	27
简介	27
微波在合成中的应用	32
电-有机合成方法	33
高效低成本合成方法	33
结论	37
参考文献	39
附录 2.1	40
参考文献	42
附录 2.2	44
参考文献	50
3 催化和绿色化学	53
催化和绿色化学	54
结论	66
参考文献	66

4 生物催化:绿色化学	69
简介	69
工业应用方面的优势	70
生物催化工业化的挑战	71
过程设计	82
未来的趋势	83
参考文献	89
5 替代溶剂	93
安全溶剂	94
绿色溶剂	97
水作为溶剂	98
无溶剂条件	99
离子液体	99
结论	103
参考文献	104
6 过程和实施	105
工业实践	107
反应	112
反应器设计	113
微混合器	117
单元操作	121
反应性分离操作	135
其他新型反应器设计	161
过程集成	162
结论	167
参考文献	168
7 替代能源	171
温室气体	172
再生能源	187
再生能源的未来资源	190
结论	190
参考文献	191

8 内在安全性	193
内在安全设计的冲突	228
结论	242
参考文献	243
9 工业实例	245
制药工业与绿色化学	252
聚合工业	264
杀虫剂、防污剂和除草剂	270
溶剂和绿色化学	274
商品和香料工业	277
马来酸酐制造业	280
螯合剂	281
表面活性剂工业	283
工业绿色化需要的支持	284
半导体制造业	284
染料工业	285
纺织工业	286
制革业	288
制糖和酿酒业	288
制浆和造纸业	289
制药工业	291
结论	293
参考文献	294
10 结论与未来发展趋势	297
能源	297
过程强化	299
生物技术:解决所有的问题	302
对未来的预测	308
结论	310
参考文献	311
索引	313