

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。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. 酶化学和仿生酶の利用

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

(H_2 、CO) 就是一个高消耗的过程, 一直制约着合成气路线的发展。甲烷氧化制备乙烯经过 20 年的研究未能取得进展; 甲烷氧化制备甲醇, 常规催化过程在这一研究上还未取得好的结果。目前, 等离子体活化甲烷研究是发达国家在一碳化工研究领域的一个热门课题, 等离子体甲烷转化可以得到很高的甲烷转化率。现在, 甲烷转化制合成气、烯烃、乙炔、液体烃和合成甲醇等方面研究取得了较快进展。等离子体甲烷转化是一种工艺简单、设备小、原料利用率高、投资少、无污染、高效的合成方法, 将对能源、化工、材料、环境保护等方面产生重大影响, 并可能由此产生新的产业。

(二) 全封闭零排放再循环化学工艺的开发

在无法从源头防止污染的情况下, 采取环境安全的方式进行再循环化学工艺的开发也是绿色化学化工研究的一个方向。

封闭循环技术的突出优点是, 有害物不外排, 有用的废弃物回收利用, 使排放物的处理技术与主生产工艺融为一体。封闭循环技术不仅能根除污染, 而且能变废为宝、化害为利, 充分利用资源, 实现零排放。例如, 磷酸是一种重要的化工原料, 也是磷肥生产的中间产品。磷矿用硫酸处理制得磷酸, 传统的生产过程中, 排放的污水含有十多种有害物质, 以往, 采用石灰乳与污水中的有害成分反应生成沉淀物除去的方式进行处理, 处理后的水达标排放。处理效果虽好, 但投资高、占地大, 水不能循环使用, 五氧化二磷不能回收利用。成都科技大学与磷肥厂合作研究成功的“磷酸污水封闭循环处理工艺和装置”, 应用固液分离技术, 以“旋流分离、絮凝、重力沉降、过滤”四个过程组成两级分离封闭循环系统, 使污水处理系统融入了磷酸生产系统中, 成了一个回收工段, 实现了污水的零排放。这套系统在根治污染的同时, 节约了用水, 回收了五氧化二磷。

(三)末端治理技术

末端治理技术在人们早期对环境污染问题有所觉察时即开始研究和应用,如今已有了一大批成果。今后,无法采用无污染途径或全封闭再循环系统又必须要利用的化学化工过程,仍要采用这种方式来防止化学化工对环境的污染。如何利用高效经济的方法来处理一些难处理的排放废物,是当今绿色化学化工的任务之一。目前,在采用新技术处理难处理的排放废物方面,有了不少的突破。

超临界流体技术还可以用来进行污水处理。生化处理技术在城市生活废水处理和生化性较好的工业废水的处理中得到了广泛的应用,然而对难生化、有毒害、高浓度的有机废水的处理,以往除了焚烧法以外,还没有行之有效的方法。利用超临界水氧化技术处理含有毒成分的有机废水,可在很短时间内把废水中的有机物氧化降解成简单无害的小分子化合物,是目前很有发展前途的水处理技术,美国、德国和日本已建立了中试装置。

低温等离子体用于有机工业废气的治理的研究也取得了进展。对于低浓度、高流速、大风量的有机和含硫工业废气处理,传统的颗粒活性炭吸附材料法、催化燃烧法、吸附-催化燃烧法等都难以实现工业化推广。复旦大学利用介质阻挡放电产生的低温等离子体对部分挥发性烃类污染物和含硫化合物进行了治理,取得了较好的效果。此法对低浓度、高流速、大风量的有机和含硫工业废气进行处理,具有设备投资少、运行费用低、气阻小、耐腐蚀等优点,是一种可选择的方法。

近几年来,超声降解水体中有机污染物,尤其是难降解有机污染物的研究十分活跃,是刚刚兴起的一项新型水处理技术。超声降解水体中有机物是一个物理化学过程,液体在超声辐射下产生空化气泡,这些空化气泡吸收声场能量并在极短时间内崩溃而释放能量。空化气泡可被看做具有极端物化条件和含有

高能量的微反应器,在空化气泡崩溃的极短时间内,会在其周围极小的空间范围内产生 $1\,900 \sim 5\,200\text{K}$ 的高温和超过 50 MPa 的高压,并伴有强烈的冲击波和微射流等现象。在这些极端的条件下,进入空化气泡的水分子可发生 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{HO}$ 热分解反应,放出 HO 自由基,进入气泡内的有机污染物蒸气也可发生类似燃烧的热分解反应,在空化气泡表面层的水分子即可形成超临界水,是一种理想的反应介质,有利于大多数化学反应速率增大。有机污染物可以经 HO 氧化、气泡内燃烧分解、超临界水氧化三个途径进行降解。降解途径与有机污染物的物化性质有关,反应区域主要在空化气泡内及其表面层。一般而言,非极性、憎水性、易挥发的有机物多通过空化气泡内的热分解进行降解,而极性、亲水性、难挥发的有机物多通过空化气泡表面层或液相主体的 HO 氧化进行降解。通过超声降解,大分子的有机污染物可分解成环境可接受的小分子化合物。目前,实验室小试证明,其技术上是可行的,但要工业化处理仍有费用高、效率低等局限性。为解决这些问题,超声降解与其他水处理技术和使用催化剂的研究也开始进行。由于这项技术集高级氧化、燃烧、超临界水氧化等多种水处理技术为一身,使用条件温和、操作简单方便,虽尚处于探索阶段,但其发展前景相当可观。

(四)回收利用技术的开发

工业废料并非均是有害的,据统计,美国每年产生的 120 亿吨工业废料中,有 90% 以上是非毒性的无害废料,对这部分废物应回收再利用。即使对有毒害的废物,其高效经济的回收利用技术也是值得研究和开发的。

在聚丙烯生产过程中,由于工艺条件的差异,装置出口废气中含有 $10\% \sim 20\%$ 的丙烯,虽然生产过程中有回收装置,但由于错误操作或外来因素的作用,经常导致丙烯的紧急排放,以前这部分气体被送至火炉,造成浪费和污染。有效地利用这些不

可再生能源,是提高企业效益和保护环境的有效途径之一。美国 CDTECH 公司利用催化精馏将这部分丙烯合成异丙苯,此工艺开发已获得成功。清华大学利用催化精馏技术,在小试热态试验中,考察了不同浓度的丙烯转化成异丙苯的反应效果,取得了一定的成果。催化精馏装置简单、且操作压力低,容易与聚丙烯装置进行配套,不会造成不良影响。利用沸石催化剂的催化精馏工艺,无‘三废’污染,是清洁生产工艺,很有发展前途。

废电池对环境的污染一直是一个令人头痛的问题,利用机械分离原理,将废电池中的碳棒、碳粉、锌皮分离开来的机器已在重庆试制成功,并获得国家专利。该项技术使废电池中的碳粉和锌皮得以回收利用,变废为宝,又避免了废电池对环境的污染,具有很好的经济效益和社会效益。

从原油中提炼出汽油和柴油等留下的重质原油,一般用来制造沥青,或用作发电燃料和工业原料等,日本正计划研究一项新技术将重质原油加以化学分解,使其转化为氢和一氧化碳的混合气,然后再合成所需要的燃料如汽油、柴油、甲醇等,在合成过程中将硫除去,以减少合成燃料对环境的污染。

此外,利用超临界水使废弃的高分子聚合物资源化也是目前研究的一个方向。在超临界水中,高聚物可以分解成单体或低分子化合物,而且反应速度快,不发生碳化,不污染环境,使高聚物能循环使用。

(五)联合生产工艺的开发研究

将一个生产工艺所产生的排放物变成另一个生产工艺的原料,几个原来完全独立的生产工艺结合起来的联合生产工艺,正在作为绿色化学化工的一个方面被人们研究和开发。熔融还原炼铁与清洁能源二甲醚的化工联合生产工艺就是一个范例。

由于焦炭的日益匮乏和环境污染严重,传统的高炉炼铁正面临着被淘汰的危险,作为非焦炼铁技术之一的熔融还原炼铁

工艺正以其特有的优势展现在绿色化学化工的舞台上。熔融还原炼铁工艺直接使用储量丰富的煤炭、精矿或块矿生产液态煤,省略了炼焦和烧结工序,缩短了工艺流程,具有基建投资和生产成本低,生产灵活,铁水质量高等优点。熔融还原炼铁工艺虽然克服了高炉炼铁的污染问题,但其生产过程中附产大量煤气(主要成分为 CO 、 H_2 和 CO_2),如任意排放,既浪费资源又造成新的污染。而该组成煤气经水煤气变换反应可转换成富氢合成气,可用于合成甲醇、氨、二甲醚等化工产品。其中,二甲醚具有与柴油相近的十六烷值,且燃烧过程可实现低 NO_x 和无硫排放,是柴油的理想替代燃料,还可以替代氟里昂用作气雾剂、发泡剂,对臭氧层的破坏系数为零,是一种重要的清洁能源和环保产品,已引起人们极大的关注。将熔融还原炼铁工艺与二甲醚直接合成工艺组成联合工艺,不仅使熔融还原炼铁工艺在经济上更具有竞争力,有利于熔融还原炼铁工艺的推广,而且能提高能源的利用率,降低能耗和生产成本,防止环境污染。由此可见,联合工艺对未来的工业、环保和能源具有重要的经济价值和社会价值。

三、发展中的绿色化学化工技术

绿色化学化工是近些年来发展起来的一门新兴学科,在科学发展日新月异的今天,在各国科学家的努力之下,已取得了不少成就。

1. 可再生能源的开发和利用

我们目前所用的主要能源是石油和煤炭,地球上石油和煤炭的储量是有限的,属于不可再生的,也就是可持续发展的能源。如果在超临界水中将树枝等植物中的纤维素、半纤维素、木质素分解成醇等用作能源,由于树枝等植物是可以再生的,因此这种能源就是可再生的、可持续发展的能源。我们目前虽然

在很长一段时间内仍以使用石油和煤炭等不可再生的能源为主,但由于石油和煤炭总有一天会枯竭,开发可持续发展的再生能源,是当今一项十分迫切的任务。这些能源包括:生物质能、太阳能、风能、地热能、海洋能等等,这方面的研究已取得了很大的进展。我国在‘十五’期间将要建立一批可再生能源的试点示范工程,为产业化、市场化奠定基础。

由于氢是一种高效、清洁、可再生的二次能源,一些发达国家从 20 世纪 70 年代已开始研究氢能的制备和应用。传统的制氢工艺主要有水解法制氢、烃类水蒸气重整制氢、重油(或渣油)部分氧化重整制氢等,但由于这些方法存在着效率低、能耗大等诸多缺点,因此寻找新的、有效的制氢工艺是各国学者不断追寻的目标。生物法制氢技术是一项符合可持续发展战略要求的课题,引起了人们极大重视,德国、以色列、日本、葡萄牙、俄罗斯、瑞典、英国、美国等投入了大量的人力和物力对该项技术进行研究。1999 年,我国利用碳水化合物为原料,以厌氧活性污泥进行发酵制氢,实现了生物制氢技术的突破,开创了利用非固定化菌种生物制氢的新途径,首次实现在中试条件下连续长期持续产氢,使我国的生物法工业制氢技术处于世界领先水平。

地球上存在着极其丰富的二氧化碳,二氧化碳作为碳源在自然界中能进行循环,例如,人和动植物呼吸,吸入氧气,呼出二氧化碳,而植物光合作用,吸入二氧化碳,放出氧气,使地球上的二氧化碳含量固定在一定的范围内。然而,随着现代工业的发展,向大气中排放大量的二氧化碳,使大气中的二氧化碳含量逐年提高,打破了其在自然界的良性循环,引起的温室效应使地球的生态环境遭到破坏。如何既充分利用二氧化碳,使其成为 21 世纪的新能源,以弥补因石油等大量消耗而造成的‘碳源危机’,又有效地解决温室效应问题?这方面的研究已引起世界各国的重视,并取得了不少的成果。用二氧化碳合成醇、有机酸、酯类、

胺类等以及在催化剂的作用下合成液态烃和汽油已成为可能。近来,提取和合成光合作用所需的酶,以开发仿生固定二氧化碳技术和利用微生物固定二氧化碳、利用海藻固定二氧化碳等技术,已取得了一定的进展。

2. 环境无害制冷剂的研究

作为主要的传统制冷剂氟里昂,由于其对臭氧层有破坏作用,还会产生温室效应,因此已被逐步禁用。目前各国都在研究开发其替代产品,其中,含氢氯氟烃和氢氟烃两大类替代品,由于氢分子的存在,会在大气中被氧化成含氧产物,这些产物进一步降解,大部分成为水溶性物质,可随降雨而消失,很难到达平流层,因此对臭氧层破坏的可能性较小。

研究发现,将乙二醇和丙基乙二醇等多元醇混合物,在小于 -10°C 的温度下与液氧一起充入密闭容器中混合而成的制冷剂,对大气臭氧层几乎没有破坏能力。

安全、无环境污染而有效的自然制冷剂的开发研究也是目前考虑的一个方向,例如二氧化碳、氨、丙烷、丁烷混合物等,都具有良好的热物理性质,对大气环境无害、易获得,低成本以及与现有设备基本相容,具有很好的应用前景和经济效益,目前尚存在一些安全问题制约着其推广应用。

3. 可降解高聚物的研究

“白色污染”给地球造成了很大的负担,它是由一些难降解的人工合成高聚物造成的。这些高聚物在我们日常生活中随处可见,例如塑料饭盒、塑料薄膜等等,其使用量特别大。由于它们很难自然降解,于自然中很难消除,用焚烧的方法处理又会产生有害物质,因此,在人们赞誉它们使用方便的同时,又为它们的堆积如山而感到头痛。

目前生物可降解高聚物的研究已取得了很大的进展。巴西坎皮纳斯大学开发出一种新的“生物泡沫塑料”,其70%的成分

是由粟米、大豆、蓖麻等多种菜油制品提炼而成的,仅 30%为石油提炼物。这种生物泡沫塑料可取代传统泡沫塑料作轻型包装材料,并可在两年内化解在大自然中,生产成本低,无毒副作用。

此外,还有用己酸、乳酸以及己酸内酯聚合而成的脂族聚酯;用己酸内酯聚合而成的聚己酸内酯;在直链淀粉中引入甘油、山梨糖等增塑剂,控制一定的加工条件,生产出如同塑料的高聚物以及聚酯等等。这些高聚物在适当的环境温度下,通过微生物的作用可以降解成低分子无毒物质,用它们取代难降解高聚物制造各种一次性餐饮具、包装袋、塑料薄膜等等“白色污染”将不复存在。

4. 金属防腐技术的新进展

磷化处理是传统的防腐方法之一,即将钢铁零件放入磷酸盐溶液中,经处理使金属表面形成一层保护膜以达到防腐目的,但磷化过程中产生的含磷、含铬废液对环境产生严重污染。同时,为了缓解酸性物质对金属表面的腐蚀,还要加入苯系化合物,在冲洗过程中,多余的酸根和苯系化合物被排放,严重污染周边环境。生物植酸及其盐类研制成功标志着我国金属表面处理技术迈入绿色环保型的世界先进行列,北京鳌力络生物技术有限公司从稻壳中提取植酸并利用生物过程技术制成生物植酸及其盐类产品,将其用于金属防腐工艺,各项技术指标均超过磷化处理技术指标。

5. 聚天门冬氨酸的研究和应用

聚天门冬氨酸是一种氨基酸的聚合物,它存在于软体动物和蜗牛的壳中,相对分子质量从 1 000 至数十万,除了具有水溶性羧酸的性质外,还具有生物可降解特性,且无毒无污染,是一种环境友好的生物高分子材料,它的用途十分广泛。

聚天门冬氨酸可用作多价螯合剂、缓蚀剂、阻垢剂,可螯合钙、镁、铜、铁的多价金属离子,尤其是可以改变钙离子的晶体结

构,使其形成软垢,因而具有很好的缓蚀、阻垢作用,可用于水处理工程、处理锅炉等。

聚天门冬氨酸可以作肥料和农药,对各种土壤都适用,在土壤中很容易进入植物的根部,可吸收和富集氮、磷、钾及钙、镁、硫、铜、锰、铁、硼等对植物有用的元素,促进植物的生长。除直接施用外,还可用作植物种子的包衣,具有提高种子的发芽率和保墒作用。聚天门冬氨酸还具有良好的杀虫、灭菌和分散能力,可作农药使用,既可保护植物不受病虫害的侵害,又可以与其他农药成分复配使用,使其在植物表面润湿、分散、增溶和渗透,充分发挥农药的药效,是一种非常引人注目的新一代环境友好的肥料和农药。

聚天门冬氨酸还是一种可降解的高效吸水性材料。高分子聚天门冬氨酸具有很强的吸水性,可将其加工制成超强吸水剂、胶凝剂、毛巾、尿布以及一些保健用品。

除此以外,聚天门冬氨酸在日用化学、医药等领域也有十分广泛的用途,例如,聚天门冬氨酸钠在漂白剂过氧化物存在的情况下仍具有较高的稳定性,且生物降解性能好,可取代传统的分散剂制得餐具洗涤剂。

由于聚天门冬氨酸具有如此多的优点和广泛的用途,聚天门冬氨酸的人工合成工艺路线备受世界各国大公司的关注。美国 Donlar 公司发明了一种热聚合成聚天门冬氨酸的方法,率先实现了 L-天门冬氨酸工业规模的生产,其转化率高于 97%。由于这种方法的发明和应用,Donlar 公司获得了 1996 年美国的“总统绿色化学挑战奖”。

6. 天然保健产品的研究与开发

(1)天然色素的研究与开发 许多用于食品、饮料的化学合成色素具有不同程度的毒性,有的甚至致癌。因此世界各国相继制定法规淘汰了大多数有毒害的化学合成色素,使不仅具