

过氧化氢和过氧乙酸全新应用指南

世界上用途最多的两种化学物质是如何革新污水处理、食品乳品无菌包装、食品安全和化学合成领域的呢？

目录

引言	2
第 1 章 环保应用	4
第 2 章 化学合成	15
第 3 章 无菌包装	23
第 4 章 食品安全	30



EVONIK

引言

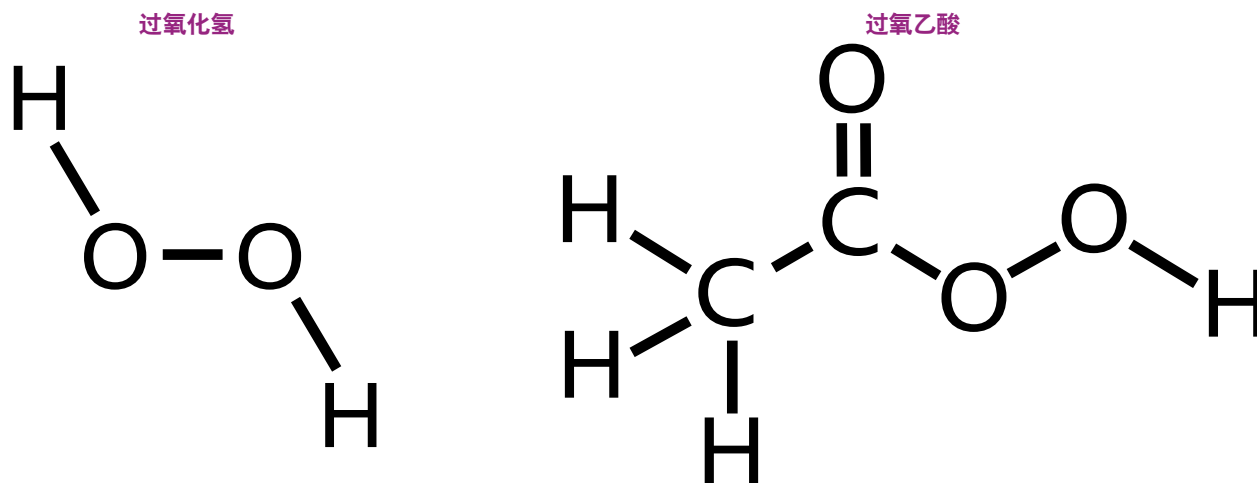
过氧化氢和过氧乙酸可以说是世界上用途最广泛的化学物质。

过氧化氢可以用来合成高价值的有机分子（例如药物），或者降解最难去除的工业副产品。早在 1818 年，过氧化氢就被应用于除臭和消毒。过氧化氢可以杀灭有害病原体，防止包装食品和饮料受到污染，并能为城市废水处理过程中的关键有益菌提供必需的氧气。当然，过氧化氢也是药房和急救包里的必备品，可用于伤口消毒等。¹

过氧乙酸也是一种重要的工业化学品。它是过氧化氢的一种衍生物，其中的一个羟基被乙酰基置换。过氧乙酸最早于 20 世纪初被合成出来，用于化学合成、脂肪油环氧化、制药和水处理，也被用作消毒剂和灭菌剂。由于具有生物杀灭功效，过氧乙酸也可以用做听诊器和牙科器械的灭菌剂、坚硬表面的消毒剂以及食品行业致病菌杀灭剂，近些年来还被用于消毒废水。



EVONIK



基础化学结构和特性

过氧化氢分子由两个氢原子和两个氧原子配对组成。其核心是一个相对较弱的氧-氧化学键。这种弱键对于过氧化氢的大部分化学反应极为重要。

过氧化氢是一种无色液体，可溶于水和各种有机溶剂，也能形成不同浓度的水溶液。在-33°C和108°C之间，35%（常用工业浓度）的过氧化氢溶液可以保持液体状态。

过氧化氢是一种相对较弱的、因此选择性氧化的氧化剂，专门提供单个氧原子。过氧化氢容易氧化硫化物，可参与化学合成反应，并能去除城市废水里有害、恶臭的硫化氢。

在其他氧化应用领域，过氧化氢可与催化剂等活化剂结合使用，例如在过氧化氢法制环氧丙烷（HPPO）工艺中。

然而，氧-氧键也会以均裂方式断裂，形成两个羟基自由基。这些强氧化剂可以用来分解工业废液中多种有机化合物，或者修复受污染的土壤。

过氧乙酸是过氧化氢的一种衍生物，以过氧乙酸、过氧化氢、乙酸和水的平衡混合物的形式存在。典型的商用过氧乙酸溶液中过氧乙酸的浓度为5%-40%（重量）。这种强氧化剂可用于化学合成，同时也是一种极有效的生物杀灭剂，其应用包括废水处理和无菌食品包装。

过氧化氢和过氧乙酸比较稳定，如果操作得当，储存时间可长达1年，几乎不会降解，而且安全风险很低。过氧化氢和过氧乙酸的主要供应商会为客户提供安全操作以及化学品储罐规划与建造方面的建议。

1. Rosaria Ciriminna et al., "Hydrogen Peroxide: A Key Chemical for Today's Sustainable Development," ChemSusChem 9, no. 24 (Dec. 20, 2016): 3374-81, <https://doi.org/10.1002/cssc.201600895>.



过氧化氢、过氧乙酸和可持续性

过氧化氢和过氧乙酸的化学特性使其成为消毒抑菌应用的良好选择，而且还十分环境友好。后续章节将提到，有大量实例表明过氧化氢和过氧乙酸可以防止或减少其他消毒杀菌方法带来的环境后果（例如废水处理的加氯消毒、农业使用抗生素等）。相比许多其他微生物抑制剂，过氧化氢和过氧乙酸不会产生潜在有毒副产物，使用后分解为水、氧气和乙酸（过氧乙酸的分解产物），这些物质对水生生物均无毒性。

第 1 章

环保应用

引言

由于对环境健康的日益重视，全球各地对废物排放的法规要求变得越来越严格。污水处理领域的政策收紧最为明显。

用于城市污水处理的现代设施通常采用三步法对废水进行处理。瑞士是最早强制采用第四个步骤去除痕量微污染物（例如药物）的国家之一。这些微污染物无法被传统城市污水厂的工艺去除，即使在极低的浓度下也能保持生物活性。¹ 目前发展中国家也正在向发达国家靠齐，中国现有的污水处理能力位居全球第二，仅次于美国。²

然而，处理污水的目的并不仅仅是为了达标排放。处理过的城市废水被公认为是一种重要的淡水资源。例如，再生水满足了水资源匮乏的岛国新加坡 40% 的用水需求。³ 加利福尼亚州橘郡是废水再利用领域的另一个先驱，许多其他地区都准备效仿。

“随着人口的增加和气候的变化，我们的淡水供应越来越少，所以我们必须考虑其他水资源，”皇家墨尔本理工大学废水再利用研究员 Linhua Fan 说道。建造海水淡化装置往往是缺水地区默认的选择，将海水转化为饮用水。”然而海水淡化耗能大，不够环保，”Fan 说道。废水回收再利用可以成为一个更绿色、更可持续的选择。

过氧化氢具有天然的消毒和氧化特性，是处理污水和废气的极佳选择。过氧化氢还能用来净化被有机污染物污染的土壤和地下水。过氧化氢及其衍生物的可可持续性不仅体现在环境治理方面的高性能和多用途，还体现在其反应物仅分解为氧气和水。基于过氧化氢的工艺凭借环境友好性曾两次获得美国环境保护署的“美国总统绿色化学挑战奖”。⁴



过氧化氢和过氧乙酸被用于水处理工艺的若干步骤，可将污水净化后再排入环境中。

由过氧化氢制成的过氧乙酸是一种更强效的氧化剂和生物杀灭剂，同样对环境无害，仅分解为水、氧气和乙酸（食用醋的酸性成分，易生物降解）。在环保行业，过氧乙酸强大的消毒特性发挥着巨大作用，可以杀灭城市污水等废水里的有害微生物，防止其进入水体。

赢创生产专门用于环保应用等级的过氧化氢和过氧乙酸。

城市污水处理

过氧化氢和过氧乙酸具有强氧化性以及低水生生物毒性，对环境影响较小，因此非常适合处理城市污水和饮用水。这两种化学物质广谱杀菌，用途广泛，能够分解各种污染物，可用于高效水处理系统。

使用过氧乙酸实现可持续污水处理

在最终排入水体之前，可用过氧化物对经过处理的尾水进行消毒，去除大肠杆菌、粪大肠菌、肠球菌等病原体。这一步骤可以防止细菌进入用于娱乐设施或鱼塘的天然水体。

1972 年，美国开始强制对污水进行消毒，当时含氯消毒是首选方法。氯气和次氯酸盐虽然是高效廉价的消毒剂，但是后来被证明对环境的负面影响较大。

处理过的污水排入江河湖泊后，残氯会对水生生物产生毒性，还会与污水里的有机分子反应，生成消毒副产物。其中一些产物，尤其是 N-二甲基亚硝胺（NDMA）和三卤甲烷具有致癌性，危害人类健康。

许多污水处理厂添加了脱氯工艺来去除残氯，达到允许的排放限值。（过氧化氢就是一种优异的环保型脱氯化学品。）但是脱氯工艺并不能去除消毒副产物。

另一种方法是使用其他化学消毒剂。臭氧是一种常见的饮用水消毒剂，但是这种物质会在污水中产生大量 N-二甲基亚硝胺，因此并不适用。⁵ 而过氧乙酸是一种可持续的选择，因为这种物质仅会分解为水和乙酸，不会产生含氯的消毒副产物，对水生生物的毒性也很低。

这种高效广谱的生物杀灭剂不会产生有害副产物。过氧乙酸的生物杀灭原理基本上与氯气和二氧化氯的相同。⁶ 作为强氧化剂，过氧乙酸会对微生物的细胞壁造成致命的化学损伤。此外，过氧乙酸还能穿透细胞壁，直接氧化细胞内部的氨基酸和蛋白质，破坏其内部运作，从而杀灭微生物体。

现有的含氯污水处理设施可以切换为过氧乙酸体系，只需以较低的成本加装必要设备即可。长期以来，美国许多城市污水处理厂都成功地使用过氧乙酸进行消毒，包括位于孟菲斯和丹佛的几家工厂，其中孟菲斯工厂是全球规模最大的采用过氧乙酸进行污水消毒的工厂。米兰的污水处理厂也采用了过氧乙酸消毒。

最新市场分析显示，在日益关注环境安全的大背景下，过氧乙酸的使用将全方位增长。报告指出，过氧乙酸作为一种可以用于液体和固体表面的微生物抑制剂，兼具环境友好和性能高效的优点，这使得它优于各种其他的杀菌剂。⁷

报告称，“全球消毒剂市场将会高速增长，有望推动过氧乙酸市场的总消费量。” 报告还指出，尤其在可持续的、高成本效益的污水处理领域，过氧乙酸预计将会强劲增长。

使用紫外线、芬顿试剂或臭氧的高级氧化工艺

高级氧化工艺（AOP）是通过强氧化体系去除污水中的有机污染物。AOP 可以去除难以生物降解的有机物，比如药物分子。这些污染物必须被去除，因为一旦投入水体被人体接触，会干扰内分泌系统。AOP 工艺也可以去除消毒副产物。

通常高级氧化工艺中形成的关键氧化剂物质是羟基自由基，其氧化能力仅次于氟。羟基自由基反应性极强，因此必须持续在原位生成。过氧化氢是污水处理中一种优质的潜在羟基自由基来源。羟基自由基可以通过几种不同的方式产生。

“特定高级氧化工艺对某些应用最为有效，”赛莱默的 AOP 专家 Jens Scheideler 说道。赛莱默是一家提供多种高级氧化水处理技术的跨国公司。Scheideler 表示，饮用水再利用最好结合使用过氧化氢和紫外线。紫外光波被过氧化氢分子吸收后，将分子中较弱的氧 - 氧键均裂，由此形成一对羟基自由基，定向氧化反渗透滤液中的微污染物。

Scheideler 说：“对于饮用水再利用，结合紫外线的高级氧化工艺极其有效，因为反渗透滤液有很高的紫外线透过率。”他还表示，该方法的另一个优势是，NDMA 是一种可以被紫外线直接分解的光敏分子。

Fan 也同意这一观点。“紫外线 - 过氧化氢工艺被认为可以非常有效地去除反渗透滤液中可能存在的化合物”。用于水处理的其它高级氧化技术包括将过氧化氢与臭氧或二价铁盐相结合，生成氧化剂——芬顿试剂。这些高级氧化工艺通常适用于处理工业废水。

合流管道溢流污水消毒

现代污水收集系统往往会处理两种不同的水流：一组管道收集来自家庭和其他建筑物的污水，并将其输送到污水处理厂处理，另一组管道收集处理雨水径流。早期的污水系统采用合流制排水系统收集上述两种水流。这些管网建于现代污水处理厂落地之前，当时没有必要将这两种水流分开。事实上，世界各地有许多老城市仍然采用合流制排水系统。根据美国环境保护署的统计，仅在美国就有大约 860 座城市仍在这些系统。⁸

暴雨或融雪水给合流制排水系统带来了问题，因为系统接收的水量会远远超过污水处理厂的处理量。对于合流制排水系统总管，管道工程通常会设置一个堤坝或堰坝。水流较大时，过量的水流过堤坝进入蓄水区，或者直接排入河流，未处理的污水和工业废水就这样被排入环境中。病原微生物流入受纳水体后，会造成健康风险。⁹ 欧盟最近发布了限制洗浴、游泳及其他娱乐用水中微生物数量的多项指令。¹⁰

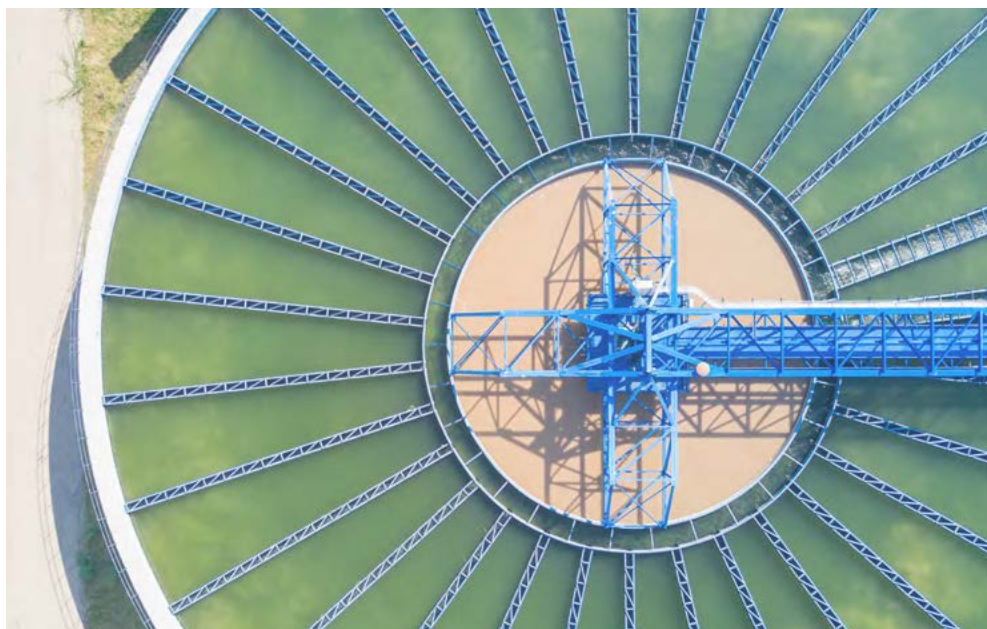
气候变化预计会增加暴雨的频率，使合流制排水系统溢流成为一个日益严重的问题。越来越严格的环境法规更加注重在混合污水溢流泄入水体之前对其进行消毒。¹¹

传统上采用含氯法对合流制排水系统溢流进行消毒处理，但是与上面提到的对处理过的污水进行氯消毒一样，也会产生环境问题。由于这种水流并不稳定，具有间断性，因此在给溢流加氯消毒时，流出的水中很难不含有毒的残余氯。给溢流加氯也会产生致癌的消毒副产物。合流制排水系统溢流中因为含有较高比例的悬浮物，也会影响含氯物质对微生物病原体的消毒效果。

“与含氯消毒剂相比，过氧乙酸的一个主要优势是反应和分解速度快。同时，过氧乙酸与废水或天然有机物反应后几乎不会产生任何有毒副产物。”

—Juan Pavissich, 圣母大学

最近的研究表明，过氧乙酸可以有效替代含氯化合物，对合流制排水系统中的溢流进行消毒。“与含氯消毒剂相比，过氧乙酸的一个主要优势是反应和分解速度快，”圣母大学研究员 Juan Pavissich 在 2017 年发表在《全环境科学》的一篇文章中写道。¹² “过氧乙酸与废水或天然有机物反应后几乎不会产生任何有毒副产物。”Pavissich 的研究表明，水中的颗粒物对过氧乙酸的微生物抑制性能没有影响。



近期发现，过氧乙酸特别适用于对合流制排水系统的溢流进行消毒，溢流与过氧乙酸反应数小时后，可排入水体。¹³

饮用水制备（污水循环再利用）

一般来说，污水经过第三步消毒处理之后，已经几乎无污染且可以被排放到环境中。但是经过进一步处理后污水甚至可以作为饮用水资源重新使用。这种非常规的水源比其他水源（例如海水淡化水）更具可持续性。加利福尼亚州橘郡等水资源匮乏地区已经通过这种方式回收利用废水¹⁴，回收利用的过程中就使用到了过氧化氢。

皇家墨尔本理工大学的 Fan 研究过澳大利亚昆士兰南部最大的废水再利用项目中采用的工艺。Fan 介绍说，废水再利用的第一步是将处理过的尾水再过一道反渗透工艺。反渗透工艺利用高压驱动水流通过反渗透膜，该膜只允许水分子通过，但有时水分子以外的物质也会通过反渗透膜。

“一些有害化学物质会通过反渗透膜进入滤液，”Fan 说道。可以透过反渗透膜的微污染物质包括药类化合物和氯消毒副产物。“这些物质可能是非常有害的化合物，例如 NDMA、[全氟和多氟烷基物质] 以及三卤甲烷，”Fan 说道。“我们的研究方向就是处理反渗透滤液，以确保去除所有的有害物质。”

Fan 表示，过氧化氢和紫外线的组合可以分解反渗透滤液中的所有残留有机污染物。以这种方式处理的水比一般的自来水更干净，可以出售给需要高纯水的行业。³ 处理过的水还可以返回饮用水系统。这些水被输送到蓄水池中，或与天然水源混合，然后通过常规的饮用水处理厂进入供水系统。

供氧和峰值负载平滑

城市污水到达污水处理厂后，经过一级处理碎屑和尺寸较大的固体会被分离。剩余的污水进入二级处理，这是一个生物反应过程，其中好氧菌会降解废水中的有机物。在污水处理过程中，这些生物物质有时需要过氧化氢辅助才能发挥作用。

一种辅助方式是利用过氧化氢提高污水中的溶解氧含量。水样的生物需氧量（BOD）是好氧菌在一定时间内分解样品中所有有机物所需的溶解氧量。需氧量有时会超过供氧量——例如，由于季节性天气的影响，进入污水中的有机物含量特别高。

温度越高，水中能溶解的氧气量就越低。随着氧气量的下降，丝状细菌会开始在反应池中占主导地位。这些物种会形成浮动的细菌团，捕获沉积颗粒或污泥，并阻止其沉降。“丝状细菌的生长会使污水处理池的管理变得非常棘手，”赢创活性氧化物业务线无菌包装和环保应用的市场经理 Jacobo Villagran 说道。“可以使用过氧化氢去除丝状细菌，同时增加水体含氧量。”

仅在美国就有大约

860

座城市仍在使用合流制排水系统

过氧化氢会自然分解产生水和氧气，而好氧菌含有的过氧化物酶会迅速分解过氧化氢并释放氧气。因此，过氧化氢处理几乎可以即时提高溶解氧含量。

同时，过氧化氢可以通过直接氧化水体中含有的一些有机分子来降低废水的 BOD。含硫化物可以被过氧化氢单独氧化；如有必要，可以结合使用过氧化氢和活化剂（例如芬顿试剂）来氧化难氧化的化合物（见本章前述高级氧化工艺）。

“几乎在所有的应用领域中，氯等氧化物逐渐在被过氧化氢取代，”近期一份市场报告指出。⁷“严格的污染控制管理推动了过氧化氢的使用量，并且可能成为未来几年的增长动力。”

抑制臭味以及去除亚硫酸盐和硫化物

城市污水收集系统中经常出现的无氧环境会使厌氧菌变得活跃。它们会还原污水中始终存在的硫酸盐并产生硫化氢。这种难闻的气体以其强烈的“臭鸡蛋”味而闻名，特别对水泵站来说是一个令人头疼的问题。“它们散发着恶臭，”赢创活性氧化物业务线应用技术总监 Greg Melenkevitz 说道。“想象一下，在你的住所附近有这种气味会是什么样。”臭味抑制的方法则是投加过氧化氢。

去除污水中的硫化氢可不仅仅是为了除臭。好氧菌可以将硫化氢转化为硫酸，对泵站设备和混凝土下水管道造成腐蚀，代价昂贵。

硫化氢本身也很危险。如果气体浓度达到 100 ppm，就会危害工人的健康；如果在封闭空间内浓度达到 300 ppm，则能致人死亡。

在控制硫化氢方面，过氧化氢提供了双重作用。首先，它向水中添加氧气，防止水中大量滋生能够生成硫化氢的厌氧菌。其次，它专门氧化硫化物和部分硫物质。这一氧化过程的最终产物取决于污水的 pH 值。在碱性条件下，有害化合物被转化为无害的硫酸盐。在中性 pH 值（城市污水的典型 pH 值）和酸性 pH 值下，会形成元素硫。这种具有生物惰性的物质会被吸附在污泥颗粒上，并与污泥一起被处理。

出于多种原因，过氧化氢正在日益取代含氯消毒剂，成为标准化预处理方法，以防止硫化氢进入污水处理设施。¹⁵ 使用过氧化氢溶液，不再需要储存压缩有毒氯气，并且符合相关的职业健康和安全要求。此外，过量氯会与废水中的有机成分发生反应，产生有害副产物，但过量过氧化氢会分解成水和氧气，提高水中的溶解氧含量。最后，用过氧化氢替代含氯化合物几乎没有成本损失。



SHUTTERSTOCK

工业应用和工艺水再利用

过氧化氢和过氧乙酸具有的特性使其不仅成为高效环保的城市污水处理化学品，而且非常适用于工业废水处理。工艺水的再利用可以大大减少制造业的用水足迹和相关成本，并避免对环境造成负面影响。

工业高级氧化工艺

高级氧化工艺通常在城市污水处理过程的后期使用，以去除生物处理无法分解的污染物。在工业领域，通常在废水处理过程前段使用高级氧化工艺。“在工业领域，我们通常使用 AOP 作为预处理步骤，以提高复杂分子的可生物降解性，或处理影响可生物降解性的有毒成分含量，去除其毒性，”赢创环境技术负责人 Andree Blesgen 说道。“因此，我们用 AOP 对废水进行预处理，然后将其运往化工厂的中央废水处理装置处。”

Blesgen 表示，紫外线 - 过氧化氢工艺比较好，其安装和操作相对简单。缺点是紫外灯耗电高，而且使用寿命相对较短。“你必须每年更换三四次紫外灯，成本比较高，”他说道。此外，紫外线不适用于光线无法穿透的浑浊废水流。在这些情况下，芬顿试剂可能是一个更好的选择。

在该反应中，过氧化氢和二价铁在酸性条件下反应生成羟基自由基。甲醛作为一种常见的工业废水成分，很容易被芬顿试剂氧化。酚类——可能会危害生物降解过程中好氧菌的有毒化合物——也能被氧化。¹⁶ 芬顿试剂的氧化作用可以打开苯酚环，并最终将分子分解成二氧化碳和水。

Blesgen 表示，从工艺技术的角度来看，芬顿试剂的操作比紫外线要复杂一些。溶液必须加酸，以降低反应的 pH 值，然后再次中和。“但是其优势在于，一旦完成前期调试，整个过程将会极其稳定，”他说道。芬顿试剂能处理许多污染物，而且该工艺可以相对较好地应对废水成分的波动。温度、停留时间、过氧化氢添加量等反应参数也很容易调节。“这会带来很多工艺优化的可行路线。”

芬顿试剂的一个明显缺点是，完成氧化处理后，当 pH 值上升时，氢氧化铁会沉淀并形成固体污泥，必须对其进行处理。但 Jochen Schumacher 表示这种沉淀也是一种独特的优势。Jochen Schumacher 之前在水处理系统供应商艾森曼公司工作，目前是 BHU Umwelttechnik 的全球销售负责人。该公司开发了一种名为 Fentox® 的专有双反应器芬顿试剂工艺。

Schumacher 表示，在含有双酚 S（含有两个酚环的硫酸化合物）的废水里，Fentox® 处理不会引起氧化反应，而是会引起聚合反应。中和后，聚合有机物和铁一起从溶液中沉淀析出。这样，有机物可以从水中去除。“我们发现在很多应用中，使用芬顿试剂不仅可以引起氧化反应，还能和污泥一同沉淀大量去除有机化合物，”他说道。“50%-60% 的有机层可以随污泥去除，之后可以将其送去焚烧或填埋。”Schumacher 补充说，出现有机沉淀时，铁的双重作用可以使芬顿工艺极具成本效益。

此外，赢创于 2020 年收购 PeroxyChem 后，可以为废水处理技术提供 HYPROX® OHP 内部环境与工艺设计。HYPROX® OHP 是一种对环境无害的过氧化氢牌号，专为污水处理厂或一般芬顿化学氧化工艺而开发，能够持续减少废水中的高化学需氧量（COD）和总有机碳（TOC）水平。

Schumacher 表示，也可以在光 - 芬顿工艺中加入紫外线。二价铁与过氧化氢反应产生羟基自由基时，会被氧化为三价铁。但是第二个反应会慢慢地将三价铁还原成二价铁。他说：“使用紫外灯会大大加速逆向反应，因此只需更少的铁。”

“在工业领域，我们通常使用AOP高级氧化工艺作为预处理步骤，以提高复杂分子的可生物降解性，或处理影响可生物降解性的有毒成分，去除其毒性。”

——Andree Blesgen，赢创环境技术、工艺技术和工程负责人

使用芬顿试剂往往会产生污泥，不想处理这种污泥的工厂经理应该考虑采用臭氧 - 过氧化氢工艺。“臭氧 AOP 工艺不会产生废物，而且能够提高化合物的有机生物降解性，”赛莱默的 Scheideler 说道。处理过的尾水可以供给微生物水处理设施。臭氧最适合处理 COD（化学需氧量）相对较低的废水，这主要是因为气态的臭氧能够溶于污水的量是有限的。

在决定使用哪种 AOP 作为最可持续、最经济的处理方案时，我们需要进行测试。Schumacher 说：“每种废水都不一样，每个客户的需求也因地而异。”Blesgen 对此表示同意。“废水处理时，往往很难预见哪种技术有效或者无效，这取决于废水中的不同成分，”他说道。“每次对于不同的废水，即使不做中试试验，至少也需要做实验室试验。对于不同的氧化方法，不同的成分有不同的反应。”

Blesgen 通常进行的第一个试验就是投加过氧化氢。“当然，我们是过氧化氢生产商，但这并非主要原因，”他说道。这种化合物用途广泛，相对容易操作，而且直接应用于广泛的领域。“投加过氧化氢是你能做的最简单的事情，如果有效的话，这也将非常经济，”Blesgen 说道。“你不需要有更高级的工厂或者处理工艺。”

冷却塔循环水处理

除了废水处理之外，过氧化氢和过氧乙酸还有许多环保相关的应用。一个例子便是清除冷却塔的微生物膜。

冷却水和工艺水中的微生物喜欢在这种温暖的环境里安家落户，形成微生物膜，逐渐堵塞系统。“当微生物膜变得太厚时，就需要将其清除，但是其难度可能相当大，”Villagran 说道。

冲击处理，即定期向冷却水中注入少量过氧化氢或过氧乙酸，是控制微生物膜形成的一种方法。这种方法也可以有效控制引发



一座采用艾森曼Fentox专有双反应器芬顿试剂工艺的废水处理厂

EISENMANN

军团病的军团菌种。被污染的冷却塔是众所周知的细菌源。¹⁷除了持续处理之外，浓缩的过氧化氢还能用于长期的清洁和维护。“用过氧化氢冲洗可以去除微生物膜，”Villagran 说道。

冲洗系统时，将 50% 浓度的过氧化氢溶液泵送至冷却系统并循环 6 小时，这样就能清除微生物膜。“只要一添加过氧化氢，你就会开始看到微生物膜全部从冷却塔脱落，掉入底部的蓄水池中。”

工业烟气洗涤器

二氧化硫是化石燃料发电厂、制药生产设施等工业场所产生的气体副产物。二氧化硫在大气中反应产生硫酸，进而导致酸雨。因此，现今各国都严格规定和管控二氧化硫的排放。

含有少量过氧化氢的稀硫酸溶液的烟气洗涤器可以有效捕捉各种浓度的二氧化硫。二氧化硫与过氧化氢迅速发生放热反应，产生硫酸。随着洗涤液中的硫酸浓度逐渐升高，可以提取出洗涤液，并重新利用有价值的酸。¹⁸



冷却水和工艺水中的微生物喜欢在冷却塔里安家落户，形成微生物膜，逐渐堵塞系统。浓缩的过氧化氢可用于冷却塔系统的长期清洁和维护。

烟气排放中的一氧化二氮化合物会导致雾霾的形成。单独添加过氧化氢或者与尿素结合使用，可以将这些化合物转化为水溶性氮化合物。而采用普通的洗涤技术就可以将这些物质从废气流中去除。

纸浆和造纸工艺及废水应用

纸浆和造纸业是过氧化氢的最大消费领域，主要用于漂白。半数过氧化氢都是用于该目的，¹⁹ 但是这种化学物质也越来越多地用于处理纸浆和造纸业产生的大量废水。

造纸厂废水中的许多成分来自木材本身。废水可能含有大量悬

浮物和化学成分，例如单宁、树脂酸和木质素及其衍生物。由于这些化合物中有很多都能抗生物降解，因此采用高级氧化工艺进行化学处理。²⁰ 鉴于造纸厂产生的废水量很大，最经济的选择一般是采用高级氧化法将这些难分解的化合物分解成可生物降解的分子，并在随后的生物处理步骤中完全去除这些分子。

Melenkevitz 表示，通常用其他方法处理的造纸厂废渣可能需要过氧化氢进行干预。牛皮纸浆制造法使用热水、氢氧化钠和亚硫酸钠将木屑转化为纸浆，在此期间会产生充满木质素和纤维素以及各种钠盐的黑色有毒废液。

通常在回收锅炉中处理这种“黑液”，燃烧或气化有毒有机物以提取能源，同时回收无机化学物质。

但是有时工艺会出现问题，工厂不得不将黑液排放到废水池中。“突然间，废水的含氧量急剧下降，使废水池的整个生态系统处于危险之中，”Melenkevitz 说道。为了避免杀死废水池中有益的好氧菌，最快捷的做法就是投加过氧化氢。“你可以尝试用曝气反应器释放氧气溶于溶液中，”Melenkevitz 说道。“或者你只需投加一些过氧化氢，问题就会迎刃而解。”

在牛皮纸浆制造法的试剂再生过程中，过氧化氢可用来氧化可能释放的恶臭的硫分子。

**“你可以尝试用曝气反应器释放氧气溶于溶液中。
或者你只需投加一些过氧化氢，问题就会迎刃而解。”**

——Greg Melenkevitz，赢创活性氧化物业务线应用技术总监

控制有害藻华

大量蓝绿藻水华在天然水系中越来越常见。藻华爆发会对水生生态系统产生高度破坏性的影响，造成鱼类大规模死亡。水中的大量藻类会损害鱼鳃；藻类会释放毒素；藻类死亡后，细菌分解藻类时会消耗水中的大量溶解氧，造成鱼和其他物种无法生存。造成藻华与日俱增的原因包括全球变暖导致的水温升高，以及过量氮和磷流入河流。过氧化氢被证明可以有效治理藻华。过氧化氢可以选择性地杀死藻类，同时把对生态系统其余部分的影响降到最低。²¹

石油和天然气市场

地下油气储层通常在同一地下岩层中含有大量的水。当油气开采公司开采碳氢化合物时，同时也会采出水。赢创活性氧化物业务线北美技术产品经理 Robert Gec 表示，这种水可能含有硫化物，与城市废水一样会产生臭味，并形成腐蚀性的硫酸。这

种水还可能含有微生物和藻类，可能会引发生产井出现生物污染。

Gec 表示，过氧化氢和过氧乙酸两步处理法成本效益高、对环境无害，适用于解决这两个问题。“在第一阶段，用过氧化氢处理采出的水，将硫化物氧化。然后用过氧乙酸进行生物杀灭处理。”

这种经过预处理的废水可以送去进行进一步的处理与排放，虽然目前这种废水更多地用于水力压裂。其他用于水力压裂的水源也可用过氧乙酸进行预处理，以防设备出现生物污染。

土壤修复

随着人口的增长和城市的扩张，原来处于城市边缘工业区的土地往往成为住宅和商业用地的首选。人们发现，这些需要被重新开发的土地，往往受到了与之前工业用途有关的化学物质的污染。

由于涉及到大量土壤或地下水，用物理方法清除污染土壤或抽走受污染的地下水进行异地处理是一项极其艰巨的任务。一种更简单但是同样有效的方法是使用化学氧化工艺对土壤进行原位处理。

作为一种对环境无害的强氧化剂，过氧化氢是清理污染土壤的首选化学氧化剂。一般方法是使用针对土壤应用进行改性的芬顿试剂。通常采用浓度更高的过氧化氢溶液结合三价铁催化的方法。

将这一过程称为原位化学氧化并不准确，因为在典型条件下不仅仅会进行氧化反应。一个更准确的术语是催化过氧化氢扩散 (HPP)。²² 在这些条件下，羟基自由基不是反应生成的唯一活性物质；在一系列扩散反应中还会产生过羟基自由基 ($\text{HO}_2^\cdot$)、超氧自由基阴离子 ($\text{O}_2^{\cdot-}$) 和氢过氧化物阴离子 (HO_2^-)。超氧自由基阴离子是一种亲核试剂和还原剂；氢过氧化物阴离子也是一种强效亲核试剂。

易受氧化攻击、亲核攻击和还原攻击的污染物都能被这种多功能混合物分解。这使得过氧化氢成为清除大多数化学污染物的完美选择。



SHUTTERSTOCK

夏季时节，缓慢流动的淡水河流和湖泊表面生长的蓝藻（或“蓝绿”藻华）会对人和动物造成负面的影响。

混合物中存在的过氧化氢本身也有助于污染物降解。在水中，超氧离子被水分子包围，因此活性很低。但是过氧化氢似乎改变了超氧化物的溶剂化状态，并显著提高了其反应能力。这种强效的、多功能的混合物还能将污染物从保护性土壤颗粒中剥离出来，并使其进入溶液中，然后将其分解。²³ 最近的研究表明，即使是对氧化修复有抵抗力的污染物（例如四氯甲烷）以及具有持久性和生物累积性的全氟化合物（例如全氟辛酸），也可以用这种方法进行处理。²⁴

展望

过氧化氢和过氧乙酸具有独特的多功能性、有效性和环境友好性，在环保领域没有任何一种化学物质能与之媲美。

据最新的市场报告：“市场上有许多消毒杀菌剂，例如臭氧、二氧化氯、醛类、次氯酸钠等。”⁷ 但是其结论是，没有一种替代品能够像过氧化氢和过氧乙酸那样兼具高性能和环保效益。

关于赛莱默

赛莱默是全球领先的水技术公司，致力于开发创新的技术解决方案，以应对全球最严苛的水资源挑战。公司的产品和服务专注于市政、工业、民用和商用建筑等领域的水输送、水处理、水测试、水监测和水回用。



此外，赛莱默还为水、电力和天然气等公用事业提供业界领先的产品组合，包括智能水表、管网技术和先进基础设施分析解决方案。公司在全球拥有近 16,000 名员工，运用其在诸多应用领域的技术专长，专注于提供可持续的综合解决方案。赛莱默总部位于纽约州莱伊布鲁克，2020 年营业收入达 48.8 亿美元，旗下多个产品品牌在 150 多个国家和地区均占据市场领先地位。

关于艾森曼环境技术

艾森曼是一家全球领先的工业解决方案供应商，服务于表面精加工、物料流自动化、热加工技术和环境工程领域。艾森曼曾是一个家族企业，为全球客户提供了超过 65 年的咨询服务。公司设计建造灵活、节能、高效的系统，根据客户要求量身定制，支持最先进的制造和内部物流。



2020 年 11 月 11 日，Deurotech 集团接管了目前位于德国伯布林根的艾森曼环境技术。Deurotech 正在显著扩大其在废气净化和环境技术方面的影响力。

关于 BHU UMWELTECHNIK GMBH

BHU Umwelttechnik GmbH 创立于 2000 年 1 月，总部位于德国莱昂贝格，涵盖整个环境问题领域，并专注于城市和工业用水、废水和污泥处理。BHU 专注于技术优化，开发了一系列专有技术，包括 LHPS 反应器、BiosS-Treat® 过滤、废水生物过滤、短串联重复工艺和 AOP 高级氧化技术。



作为先进污水厂的技术供应商，BHU 在中国大获成功，在青岛设有业主 - 合作伙伴办公室。自 2000 年以来，公司在中国建造的工厂数量从原来的 10 个增加到了 100 个。

参考文献

1. "Measures for Water Protection," Swiss Federal Office for the Environment, last modified Dec. 30, 2019, <https://www.bafu.admin.ch/bafu/en/home/topics/water/info-specialists/measures-for-water-protection.html>.
2. Q. H. Zhang et al., "Current Status of Urban Wastewater Treatment Plants in China," *Environ. Int.* (July–Aug. 2016): 92–93, <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.03.024>.
3. Singapore National Water Agency, "NEWater," n.d., <https://www.pub.gov.sg/watersupply/fournationaltaps/newater>.
4. US Environmental Protection Agency, "Presidential Green Chemistry Challenge Winners," last updated 2021, <https://www.epa.gov/greenchemistry/presidential-green-chemistry-challenge-winners>.
5. Massimiliano Sgroi et al., "N-Nitrosodimethylamine (NDMA) Formation During Ozonation of Wastewater and Water Treatment Polymers," *Chemosphere* 144 (Feb. 2016): 1618–23, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.10.023>.
6. Michelle Finnegan et al., "Mode of Action of Hydrogen Peroxide and Other Oxidizing Agents: Differences Between Liquid and Gas Forms," *J. Antimicrob. Chemother.* 65, no. 10 (Oct. 2010): 2108–15, <https://doi.org/10.1093/jac/dkq308>.
7. PR Newswire, "Peracetic Acid Market by Type, (Disinfectant, Sanitizer, Sterilant, & Others), by Application (Healthcare, Food, Water Treatment, Pulp & Paper, & Others), by Geography (North America, Europe, Asia-Pacific, & ROW)," news release, July 23, 2014, linked report no longer available.
8. US Environmental Protection Agency, "Combined Sewer Overflows (CSOs)," n.d., <https://www.epa.gov/npdes/combined-sewer-overflows-csos>.
9. US Environmental Protection Agency, "Combined Sewer Overflow Technology Fact Sheet: Alternative Disinfection Methods," Sept. 1999, <https://www3.epa.gov/npdes/pubs/altdis.pdf>.
10. Directive 2006/7/EC of European Parliament and of the Council, *Off. J. EU: L* 64, Feb. 15, 2006, <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32006L0007&from=EN>.
11. Part VII: Environmental Protection Agency, "Combined Sewer Overflow (CSO) Control Policy; Notice," Federal Register 59, no. 75 (April 19, 1994), <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-10/documents/owm0111.pdf>.
12. Monica McFadden et al., "Comparing Peracetic Acid and Hypochlorite for Disinfection of Combined Sewer Overflows: Effects of Suspended-Solids and pH," *Sci. Total Environ.* 599–600 (Dec. 1, 2017): 533–39, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.179>.
13. Ravi Kumar Chhetri et al., "Chemical Disinfection of Combined Sewer Overflow Waters Using Performic Acid or Peracetic Acids," *Sci. Total Environ.* 490 (Aug. 2014): 1065–72, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.05.079>.
14. "GWRS—New Water You Can Count On," Orange County Water District, n.d., <https://www.ocwd.com/gwrs/>.
15. "Chlorine Dioxide Water Treatment Replacement Applications with Hydrogen Peroxide," USP Technologies, 2018, <http://www.h2o2.com/municipal-applications/wastewater-treatment.aspx?pid=134&name=Chlorine-Replacement-Applications>.
16. "Fenton's Reagent Application for Phenols Treatment," USP Technologies, n.d., <http://www.h2o2.com/pages.aspx?pid=187&name=Fenton-s-Reagent-Application-for-Phenols-Treatment>.
17. Matteo Iervolino, Benedetta Mancini, and Sandra Cristino, "Industrial Cooling Tower Disinfection Treatment to Prevent Legionella spp," *Int. J. Environ. Res. Public Health* 14, no. 10 (Sept. 26, 2017): 1125, <https://doi.org/10.3390/ijerph14101125>.
18. D. Thomas, S. Colle, and J. Vanderschuren, "Designing Wet Scrubbers for SO₂ Absorption into Fairly Concentrated Sulfuric Acid Solutions Containing Hydrogen Peroxide," *Chem. Eng. Technol.* 26, no. 4 (April 2003): 497–502, <https://doi.org/10.1002/ceat.200390074>.
19. "Hydrogen Peroxide," Essential Chemical Industry Online, last updated November 6, 2018, <http://www.essentialchemicalindustry.org/chemicals/hydrogen-peroxide.html>.
20. Laura G. Covinch et al., "Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment in the Pulp and Paper Industry: A Review," *Am. J. Environ. Eng.* 4, no. 3 (2010): 56–70, <https://doi.org/10.5923/j.ajee.20140403.03>.
21. Ben A. Wagstaff et al., "Insights into Toxic *Prymnesium parvum* Blooms: The Role of Sugars and Algal Viruses," *Biochem. Soc. Trans.* 46, no. 2 (April 17, 2018): 413–21, <https://doi.org/10.1042/BST20170393>.
22. Richard J. Watts and Amy L. Teel, "Chemistry of Modified Fenton's Reagent (Catalyzed H₂O₂ Propagations—CHP) for In Situ Soil and Groundwater Remediation," *J. Environ. Eng.* 131, no. 4 (April 2005): 612, [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2005\)131:4\(612\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2005)131:4(612)).
23. Brant A. Smith, Amy L. Teel, and Richard J. Watts, "Identification of the Reactive Oxygen Species Responsible for Carbon Tetrachloride Degradation in Modified Fenton's Systems," *Environ. Sci. Technol.* 38, no. 20 (Oct. 1, 2004): 5465, <https://doi.org/10.1021/es0352754>.
24. Shannon M. Mitchell et al., "Degradation of Perfluorooctanoic Acid by Reactive Species Generated Through Catalyzed H₂O₂ Propagation Reactions," *Environ. Sci. Technol. Lett.* 1, no. 1 (Jan. 14, 2014): 117–121.

第 2 章

化学合成

引言

氧化反应是有机化学家用来合成目标产物的一种最常见的反应。

虽然人们已经知道许多化学氧化剂，但是很少有化学氧化剂能像过氧化氢那样简单、环保。随着人们对绿色化学越来越感兴趣，分解后只产生氧气和水的过氧化氢日益成为人们关注的焦点。¹

“我之所以关注过氧化氢，是因为它可以取代工业化生产中广泛使用的一些潜在有害、致癌或腐蚀性氧化剂，”伊利诺伊大学厄巴纳 - 香槟分校研究可持续催化的 David Flaherty 说道。²“与含氯氧化剂相比，过氧化氢的主要副产物是水。”

赢创过氧化氢工艺化学家 Jürgen Glenneberg 对此表示同意。“过氧化氢的主要优势是安全，”他说道。“众所周知，使用氯会产生有毒的卤化物副产物，过氧化氢则不存在这个问题。”不用同于氯基氧化，过氧化氢氧化也不会产生含盐废水。

过氧化氢能够非常有效地传递单个氧原子。”法国人称过氧化氢

为‘被氧化的水’——我认为这种说法非常准确，”赢创活性氧化物业务线特种产品总监 Stefan Leininger 说道。“过氧化氢含有非常弱的结合氧。它可以有很多不同的反应路线，这取决于其活化情况。”他补充说，使用催化剂可以引导反应沿着所需的路线进行。

采用合适的催化剂时，过氧化氢将与烯类——一种含有碳 - 碳双键的分子——发生反应，并将一个氧原子提供给该双键，形成一个称为环氧化物的三元含氧环。这类化合物的价值很高，因为它随后可以与不同的反应参与物进行大量开环反应。³ 作为一种

氧化剂，过氧化氢的优点是反应慢、有选择性，通常需要通过催化剂激活。但是这种试剂也可用于形成活性更高的氧化剂——过酸。“需要有合适的催化剂或条件才能让烯烃与过氧化氢反应生成环氧化物，”内布拉斯加大学林肯分校研究过氧化氢化学的 Patrick Dussault 说道。“但是形成过酸，轻而易举。”

除了氧化反应之外，过氧化氢还能用来触发重排反应。“过氧化氢并不一直被认为是一种用途特别广泛的化学物质。过去，过氧化氢的应用通常涉及对头发、纸张等进行漂白，”Leininger 说道。“如今，化学家对过氧化氢的使用越来越有创新性，我预计这一趋势将会持续下去。”

以下章节涵盖了过氧化氢和相关过酸在化学合成领域的一些最新应用，着重介绍已在工业领域得到证明的化学转化。希望这篇关于过氧化氢化学的评论文章有助于开发出这种绿色、多功能试剂的更多用途。



EVONIK

非均相催化：过氧化氢法制环氧丙烷和己内酰胺

环氧丙烷是一种需求量很大的化学物质。这种环氧化物被用来制造聚氨酯泡沫，其应用包括汽车保险杠、沙发和冰箱隔热材料。环氧丙烷需求量的年增速预计达到 3.7%；2018 年，环氧丙烷的全球产量超过 1,000 万吨。⁴ 一种名为过氧化氢法制环氧丙烷 (HPPO) 的新型高效绿色工艺正在日益满足这一需求。

HPPO 工艺的关键是意大利的一家化学公司 EniChem (现名 Versalis) 于 1983 年发现的一种催化剂。这种催化剂可以激活过氧化氢，直接并有选择地将丙烯环氧化，得到环氧丙烷。

在 HPPO 工艺面世之前，制造环氧丙烷的各种方法都面临一些严重的限制。“氯醇法历史最为悠久，而且目前仍然是生产环氧丙烷的主要技术，” 赢创高性能氧化剂副总裁 Thomas Bode 说道。氯醇工艺最早于 20 世纪 50 年代推出，采用丙烯、氯和水生产氯丙醇。在氢氧化钙的存在下，氯醇会转化为所需的环氧化物。⁵

赢创 HPPO 工艺负责人 Marc Brendel 表示，氯醇工艺的问题在于其环境足迹。每吨环氧丙烷会产生 2.1 吨氯化钙盐。反应产生的含盐废水还含有微量含氯副产物，导致废水处理难度较大。

出于上述原因，氯醇工艺已不再受到青睐。“中国目前禁止建造新的氯醇生产工厂，” Bode 说道。“他们正在尝试鼓励环氧丙烷

生产商采用 HPPO 工艺。” 虽然欧洲或美国尚未完全禁止氯醇工艺，但是该工艺的一个主要缺点是需要清理产生的废水，以便符合环境法规的要求。“我猜想不会再有新的氯醇工厂建成，” Bode 说道。

用于生产环氧丙烷的氯醇工艺的传统替代方法是共氧化工艺。一个有机分子被氧化，形成有机过氧化物 (R-OOH)，与丙烯进行原位反应，形成环氧丙烷。有机反应参与物生成的反应副产品必须能够售出。取决于使用的有机物，副产品一般是苯乙烯或甲基叔丁醚。

这个反应涉及的问题不是环境问题，而是经济问题。每生产 1 吨环氧丙烷，就会产生 2.3 吨苯乙烯或 2.8 吨甲基叔丁醚。” 因此，这意味着环氧丙烷更像是副产品，而非主产品，”

Bode 说道。“经济效益在很大程度上取决于副产品的售价。”

相比之下，HPPO 工艺没有这种缺点。环氧丙烷是唯一的产品，反应唯一的共产物是水。HPPO 工艺的关键是意大利的一家化学公司 EniChem (现名 Versalis) 于 1983 年发现的一种催化剂。这种催化剂可以激活过氧化氢，直接并有选择地将丙烯环氧化，得到环氧丙烷。⁶

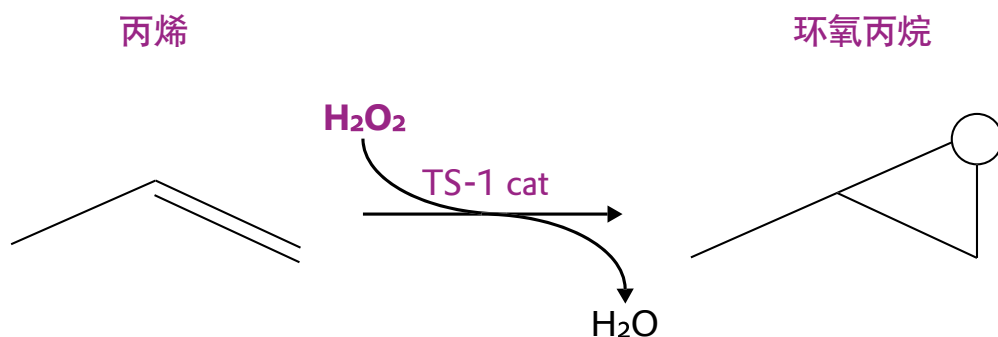
钛硅沸石催化剂 TS-1 将钛原子与多孔固体材料沸石结合到一起。Brendel 表示，钛和过氧化氢生成过氧化钛的反应已经非常成熟。挑战在于找到一种方法来控制过氧化钛的反应性，以便它能选择性地氧化烯烃，形成所需的环氧化物。事实证明，沸石材料是理想选择，过氧化氢和丙烯进入 TS-1 的沸石通道，过氧化氢与沸石反应生成过氧化钛物质，将丙烯氧化成环氧丙烷。

环氧丙烷的需求量

正以每年

3.7%

的速度增长



对于过氧化氢主要生产商及沸石催化剂制造商赢创来说，这一反应显然非常合适。赢创与蒂森克虏伯合作开发了 HPPO 工艺，并将其授权给感兴趣的公司。^{7,8} SK picglobal（原 SKC）在韩国蔚山建立的第一个全球规模的 HPPO 工厂就采用了这项技术。作为交易的一部分，赢创提供催化剂和过氧化氢。另有三个采用赢创 - 蒂森克虏伯技术的 HPPO 工厂已经投产或正在建设中。

陶氏和巴斯夫还合作开发了自己的 HPPO 工艺。⁹ 这两家公司使用环氧丙烷生产下游产品。Glenneberg 表示，赢创和巴斯夫独立开发与沸石催化剂有关的关键知识。他补充说，最初的催化剂是细粉形式，这对工业应用来说并不理想。“你需要知道如何制造活性催化剂，然后将其制成更大的颗粒，用于固定床反应器——这就是诀窍所在，”他说道。

沸石催化剂远不止用于 HPPO 工艺。“对于工业用途，TS-1 是过氧化氢氧化反应的主要催化剂，”Glenneberg 说道。“对于环氧化反应，过渡金属沸石催化剂非常有效，”伊利诺伊大学厄巴纳 - 香槟分校的 Flaherty 说道。“你将得到替换到载体中的金属所固有的化学性质，你还可以控制金属周围的多孔环境，为进行的氧化反应提供择形选择性。”

Flaherty 补充说，沸石环境还可以通过溶剂化适量的过渡态来提高反应速率。它还能防止过渡态浸出到溶剂中，就像表面催化过程中可能出现的情况一样，从而进一步提高选择性和产量。

例如，HPPO 工艺中使用的相同的 TS-1 催化剂被用来生产己内酰胺，这是用于制造尼龙 6 的一种原料。¹⁰ 己内酰胺的合成从环己酮开始。在合成己内酰胺的传统方法中，向环己酮中加入羟胺和硫酸，生成环己亚胺，环己亚胺与更多的硫酸和氨反应，引发贝克曼重排，生成七元环的己内酰胺。

“这种重排需要大量硫酸，所以会产生大量副产品硫酸铵，”Glenneberg 说道。和氯醇工艺一样，反应也会产生含盐废水，必须进行处理。EniChem 的研究人员发现，TS-1 催化剂为第一步反应提供了一项重要优势。科学家们在存在 TS-1 的情况下简单地混合环己酮、氨和过氧化氢，而无需添加硫酸和羟胺。¹¹

Glenneberg 表示，TS-1 催化剂的小孔只允许小分子进入沸石进行反应——六个碳原子或更多分子无法进入孔内。氨和过氧化氢进入催化剂并转化为羟胺，羟胺从沸石中出来后与环己酮发生反应，生成环己亚胺。

日本住友化学公司后来发现，第二种沸石催化剂可以将环己亚胺转化为所需的己内酰胺，因此这一步也不需要硫酸。通过使用

氨、过氧化氢和 TS-1 催化剂，科学家们可以避免产生含盐废水。¹²

投资和生产成本 “都” 比较低，因为在第一步，羟胺是用廉价的原料原位合成的，”Glenneberg 说道。“该工艺也更加环保，因为每个步骤都能避免产生有害的含盐副产品。”

“对于环氧化反应，过渡金属沸石催化剂非常有效。你将得到替换到载体中的金属所固有的化学性质，你还可以控制金属周围的多孔环境，为进行的氧化反应提供择形选择性。”

——David Flaherty，伊利诺伊大学厄巴纳-香槟分校可持续催化研究员



HPPO工厂通常就建在过氧化氢工厂旁边，这样就可以直接使用过氧化氢，以清洁、绿色的方式生产环氧丙烷。

TS-1 催化剂和过氧化氢是一对强大的组合，在 HPPO 和己内酰胺工艺之外也可能有用武之地。Glenneberg 表示，EniChem 还将其用作苯酚氧化催化剂，Flaherty 则正在探索更多潜在应用。

“我们正在试图了解改变沸石催化剂的三个或四个方面将如何影响烯烃环氧化反应的速率和选择性，”Flaherty 说道。“我们希

望开发出定量的结构 - 功能关系，以便我们能够研究烯烃，并确定哪种材料能够获得最多有价值的环氧化物，同时又可以尽量减少过氧化氢非选择性分解的量。”该团队正在系统地测试替换到载体中的不同过渡金属，以及该活性位点周围不同的沸石孔径。该团队还在测试孔隙内的羟基是否可以促进与过渡态和反应性中间体的氢键，从而协助反应的进行。

Flaherty 说：“我们尝试独立改变每个参数，看它们如何影响反应速率。”他补充说，调整这些参数中的每一个都能极大地改变反应的选择性。他认为，正确的参数组合将对工业规模的应用产生显著的影响。”这项工作的启发主要来自于成功的 HPPO 工

艺，”Flaherty 说道。”这项工艺很好地说明了你能够取得什么样的成果。”

Glenneberg 对此表示同意，他说道：“很明显，我们将看到更多的将过氧化氢和钛沸石催化剂结合在一起的应用。”

“这项工作的启发主要来自于成功的HPPO工艺。这项工艺很好地说明了你能够取得什么样的成果。”

——David Flaherty, 伊利诺伊大学厄巴纳-香槟分校可持续催化研究员

均相催化：环氧氯丙烷生产及相关反应

作为最新研制的、同时也是最盈利的一款商用喷气机，空客 A350 XWB 有过半数部件都是采用复合材料制成的。复合材料远比相应的铝制件轻，是建造噪音小、效率高的巨型飞机的关键。许多复合材料部件——包括外翼盒和中央翼盒（盖板、纵梁和翼梁）、机身（蒙皮、框架、龙骨梁和后机身）和尾翼（水平和垂直尾翼）——都由环氧树脂包覆的碳纤维构成。另外，尾翼前缘、机翼上的副翼襟翼、底板和起落架门等复合材料部件也是由环氧树脂包覆的碳纤维构成。¹³ 环氧树脂由环氧氯丙烷制成，环氧氯丙烷是含有一个环氧化物和一个氯原子的三碳分子。¹⁴

目前的环氧氯丙烷生产工艺需要两个步骤，并且会产生一种对环境有害的副产品，必须对其进行处理。其中一条路线从烯丙基氯开始，烯丙基氯与盐酸反应生成二氯丙醇。另一条路线是使甘油与盐酸反应，生成相同的中间体。将氢氧化钠或氢氧化钾加入二氯丙醇，引起氯离子的分子内消除，就可以得到所需的环氧化物。”该反应可以生成环氧氯丙烷，但同时还会产生氯化钠或氯化钾含量较高的废水，”赢创化学家 Holger Wiederhold 说道。”这就是这项技术的缺点。”Wiederhold 负责开发使用过氧化氢为氧化剂的新工艺。

赢创的研究人员开创了一种无废盐产生的一步法生产环氧氯丙烷。他们使用一种均相锰催化剂来驱动烯丙基氯与过氧化氢直接进行环氧化反应。

Wiederhold 表示，赢创已经成功对该反应进行了中试规模的测试，Bode 说公司正在寻求合作伙伴，以实现该技术的商业应用。他们列出了该反应的一些优点：

- 零盐废物
- 氯代烃类副产物更少
- 废水量小
- 蒸汽消耗低
- 产量更高
- 反应选择性更高

工业领域已经规模化生产的均相催化过氧化氢反应之一是生产烷基过氧化物，例如过氧化二叔丁基和过氧化甲乙酮。¹⁵ 这些产品分别由叔丁醇和甲乙酮制成，使用硫酸作为催化剂。这些化合物在有机合成和聚合反应中用作自由基引发剂，尤其用作不饱和聚酯树脂的固化剂。

Glenneberg 表示，结合使用过氧化氢和均相催化剂，将目标烯烃环氧化，这一做法有着悠久的历史。”在学术实验室，钨经常在过氧化氢的反应中用作催化剂，”他说道。”但是钨也有工业应用。其反应可以用来生产几公斤、甚至多达数吨的产品。”

以这种方式制成的一种产品是缩水甘油，即烯丙醇的环氧化物。Glenneberg 表示，钨和过氧化氢形成的一种金属 - 过氧化物络合物可以选择性地将活化双键环氧化。制造缩水甘油时，过氧化钨物质与烯丙醇的羟基形成络合物，使其与双键反应，形成环氧化物。钼、硒和碲化合物也可以形成金属氢过氧化物或过氧化物，以类似的方式反应。¹⁶



空客 A380 有大约 40% 的部件由复合材料制成。其中许多是环氧树脂包覆的碳纤维，环氧树脂的制造原料环氧氯丙烷是含有一个环氧化物和一个氯原子的三碳分子。环氧氯丙烷的传统生产工艺会产生一种对环境有害的副产品，但是赢创的研究人员开创了一种不会产生含盐废水、并能将有害副产品降至最低的环氧氯丙烷生产方法。

除了生产缩水甘油以外，这些催化剂还有许多潜在用途。需要注意的一点是，由于钨催化剂溶于水，因此它会出现于反应混合物的液相层中。但是 Gleneberg 说，不溶于水的烯类可以通过这种方法进行环氧化，只需添加一种相转移催化剂即可，“可以进行多种改性。”

这类反应的唯一缺点是反应结束后不太容易将钨回收。“如果你生产的是昂贵的化学品，那么钨的价格也许可以忽略不计，” Gleneberg 说道。“钨并不是一种有毒金属，所以它对于药物前驱体来说也许是适用的。”

环氧反应会高度放热，但是对于均相工艺，只需采用简单、廉价的热交换器就能处理多余的热量。“而且反应的选择性和活性

通常非常高，”Wiederhold 说道。“因为你有明确的活性位点和温和的反应条件。”

他补充说，在赢创的环氧氯丙烷工艺中，催化剂在添加之后就无需再进行处理。“催化剂和过氧化氢的成本可能会增加，因此团队努力在不影响反应的情况下尽量降低用量。”

“学术界把大量注意力集中在开发更好的催化剂上，这将使过氧化氢等‘绿色’试剂的使用成为可能，”内布拉斯加大学的 Dussault 说道。“人们仍然对钨、钼、铬等高氧化态金属的络合物感兴趣，很长时间以来，人们就知道这些金属能够激活过氧化氢。”现在的目标是开发出只需百万分之一浓度的催化剂就能运行的工艺。

过酸

过氧化氢是一种温和的环氧化试剂，通常需要一种催化剂，而过氧酸的反应能力要强得多。“过酸是非常好的试剂，可以制造环氧化物、二醇等物质，”Gleneberg 说道。

Wiederhold 表示，原位生成的过酸在化工行业中的最大用途之一是生产环氧化植物油和环氧化脂肪酸甲酯。这些物质的年产量约为 50 万吨，主要用于绿色、低 VOC 增塑剂和稳定剂，以生产聚氯乙烯和聚氨酯泡沫。

虽然可以生成各种过氧酸，但是过氧乙酸和过氧甲酸是最简单、最常用的两种。这两种物质分别由过氧化氢与乙酸或甲酸混合制成。

Gleneberg 表示，过氧甲酸很容易进行原位生成，是一种高效反应物。“甲酸是一种强有机酸，能够迅速反应生成过氧甲酸，缺点是在某些情况下易爆。”对于工业过程来说，必须严格遵守安全准则，以免生成对冲击敏感的爆炸混合物。



如今，过氧乙酸原位法在化工行业中的最大用途之一是制备环氧植物油和环氧脂肪酸甲酯。

过氧乙酸的操作比较安全，但是不太容易原位合成。过氧化氢和乙酸可以形成过氧乙酸的平衡水溶液。“混合乙酸和过氧化氢时，需要一些时间来建立平衡，”Glenneberg 说道。添加硫酸可以加速这一过程，但是如果环氧化物对酸敏感，就必须小心，因为形成的环氧化物会发生开环反应，形成相应的二醇。“如果希望得到环氧化物，就必须注意反应条件，”Glenneberg 说道。但是如果需要的产品是二醇，那么这些是理想条件。

另外，也可从赢创等供应商处购买配置好的过氧乙酸溶液，以避免硫酸问题。一些精细化学品是使用过氧乙酸溶液生产的。“浓度较高的过氧乙酸溶液主要用于高级药物合成，”赢创的 Leininger 说道。“过氧乙酸更倾向于亲电氧化。”

这种倾向可能意味着过氧乙酸会选择性地氧化氮或硫杂原子。“合成青霉素时使用过氧乙酸进行选择性硫氧化，”Leininger 补充道。

即使是活性相对较低的空间位阻型烯类也可以通过这种方式进行环氧化。香精香料行业的一种重要产品 α -蒎烯就是用这种方法进行环氧化的。因为该产品对酸敏感，容易开环，所以使用乙酸钠和碳酸钠的混合物来缓冲反应混合物。¹⁷

除了环氧化反应和杂原子氧化反应外，过氧乙酸在工业领域还被用来合成己内酯——一种七元内酯环。¹⁸ 该反应由英国的特种化学品公司 Ingevity 实现，属于 Baeyer-Villiger 反应。这种转化结合了氧化和重排，将环己酮转化为己内酯。

Dussault 表示，过氧乙酸或过氧化氢与酮类的反应模拟了自然界使用过氧化物的方法。“最初是 Baeyer-Villiger 工艺，该工艺还有各种新版本。”这是在分子的碳骨架中插入一个氧原子的简便方法，通过其他方式可能很难实现这一目标。

其他用途

环氧化反应是一种常见的涉及过氧化氢和过氧乙酸的工业化反应。但是事实证明，使用这两种试剂还可以实现许多其他有益的转化反应。

杂原子氧化是一个重要的应用领域。被氧化成相应氧化胺的叔胺是重要的表面活性剂，数千吨这种表面活性剂被用于生产洗发水、洗涤剂等产品。¹⁹ 该反应通常只需将胺和过氧化氢混合在一起即可进行。

一个更复杂的转化是将氨和过氧化氢混合生成胂，该工艺也被称为 Pechiney-Ugine-Kuhlmann 工艺。^{20, 21} 该反应需要用到酮类，例如甲乙酮；在存在氨和过氧化氢的情况下，两个酮分子由一对氮原子连接起来，形成一个叫做酮嗪的结构。随后的水解反应产生胂，同时再生出原始的酮，供循环使用。²² 今天，仍然有大约 10,000 吨产品是通过这种工艺生产的，”Glenneberg 说道。

硫杂原子氧化反应也可以实现工业化生产。只需添加过氧化氢，就能将硫脲转化为二氧化硫脲。这种化合物是一种还原剂，在纺织行业里用于制造毛毡。在硫氧化反应中，过氧化氢被用来生成异硫氰酸甲酯，这种生物活性化合物可用作木材防腐剂。

在化学文献中，过氧化氢在学术 - 实验室规模上的用途非常广泛，但是反应规模通常只有几克。Glenneberg 表示，有很多反应都会使用过氧化氢，但问题是你能把反应规模扩大到什么程度。在许多情况下，可以找到某个相关反应工业化生产的先例。“我们想让人们意识到，过氧化氢不仅可以用于克级实验室规模，还能用于更大规模的应用。”

“我们想让人们意识到，过氧化氢不仅可以用于克级实验室规模，还能用于更大规模的应用。”

——Jürgen Glenneberg，赢创过氧化氢工艺化学家

参考文献

1. Rosaria Ciriminna et al., "Hydrogen Peroxide: A Key Chemical for Today's Sustainable Development," *ChemSusChem* 9, no. 24 (Dec. 20, 2016): 3374–81, <https://doi.org/10.1002/cssc.201600895>.
2. Daniel T. Bregante et al., "Consequences of Confinement for Alkene Epoxidation with Hydrogen Peroxide on Highly Dispersed Group 4 and 5 Metal Oxide Catalysts," *ACS Catal.* 8, no. 4 (April 6, 2018): 2995–3010, <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03986>.
3. Craig W. Jones, *Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives*, RSC Clean Technologies Monographs, 2 (Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, 1999).
4. IHS Markit, Propylene Oxide, Chemical Economics Handbook, Aug. 15, 2019, <https://ihsmarkit.com/products/propylene-oxide-chemical-economics-handbook.html>.
5. Jones, *Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives*.
6. B. Notari, "Titanium Silicalites," *Catal. Today*, 18, no. 2 (Nov. 22, 1993): 163–72.
7. "Propylene Oxide—The Clean Evonik-Uhde HPPO Technology," Thyssenkrupp, 2016, <https://www.thyssenkrupp-industrial-solutions.com/en/products-and-services/chemical-plants-and-processes/hppo>.
8. "The HPPO Technology from Evonik Industries and Thyssenkrupp Industrial Solutions," Evonik, n.d., <http://active-oxygens.evonik.com/product/h2o2/en/products/hppo>.
9. Peter Bassler, Hans-Georg Göbbel, and Meinolf Weidenbach, "The New HPPO Process for Propylene Oxide: From Joint Development to Worldscales Production," *Chem. Eng. Trans.* 21 (Jan. 2010): <https://doi.org/10.3303/CET10210966>.
10. Wolfgang F. Hölderich and G. Dahlhoff, "The 'Greening' of Nylon," *Chem. Innovation* 31, no. 2 (Feb. 2001): 29–40.
11. Versalis, Cyclohexanone Oxime, n.d., https://www.versalis.eni.com/irj/go/km/docs/versalis/Contenuti%20Versalis/EN/Documenti/La%20nostra%20offerta/Licensing/Catalizzatori/ESE_Tecnica_Cyclohexanone_180214.pdf.
12. Eleanor Van Savage, "Sumitomo, EniChem to Build a Plant Featuring New Caprolactam Process," ICIS, Oct. 15, 2000, <https://www.icis.com/resources/news/2000/10/16/124121/sumitomo-enichem-to-build-a-plant-featuring-new-caprolactam-process/>.
13. Jérôme Pora, "Composite Materials in the Airbus A380: From History to Future" (paper, 13th International Conference on Composite Materials, Beijing, June 2001), <http://www.iccm-central.org/Proceedings/ICCM13proceedings/SITE/PAPERS/paper-1695.pdf>.
14. Lingling Wang et al., "Highly Efficient and Selective Production of Epichlorohydrin through Epoxidation of Allyl Chloride with Hydrogen Peroxide over Ti-MWW Catalysts," *J. Catal.* 246, no. 1 (Feb. 15, 2007): 205–14, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.12.003>.
15. Jing Zhang et al., "Continuous Synthesis of Methyl Ethyl Ketone Peroxide in a Microreaction System with Concentrated Hydrogen Peroxide," *J. Hazard. Mater.* 181, nos. 1–3 (September 2010): 1024, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.117>.
16. Jones, *Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives*.
17. Jones, *Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives*.
18. "Stepping Up Commitment to Caprolactone Market by Upgrading Capa™ Plant in Warrington, UK," Perstorp, Aug. 31, 2017, https://www.perstorp.com/en/news-center/pressreleases/2017/20170831_stepping_up_commitment_to_caprolactone_market_by_upgrading_plant_in_uk/.
19. C. J. Toney, F. E. Friedli, and P. J. Frank, "Kinetics and Preparation of Amine Oxides," *J. Am. Oil Chem. Soc.* 71, no. 7 (July 1994): 793–94, <https://doi.org/10.1007/BF02541441>.
20. S. Sridhar et al., "Pervaporation of Ketazine Aqueous Layer in Production of Hydrazine Hydrate by Peroxide Process," *Chem. Eng. J.* 94, no. 1 (July 15, 2003): 51–56, [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(03\)00045-7](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(03)00045-7).
21. J.-P. Schirmann and P. Bourdauducq, "Hydrazine," *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.* 1 (Wiley-VCH, 2001).
22. Jones, *Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives*.

第 3 章

无菌包装

引言：

食品饮料行业的包装趋势

在当今忙碌的生活方式下，消费者希望能够随时随地获取并消费包装好的食品和饮料。赢创活性氧化物业务线无菌包装与环境市场经理 Jacobo Villagran 表示，目前消费者越来越注重健康，他们寻求味道好、保鲜时间更长、防腐剂含量更少的产品。

无菌包装食品——将经过热处理的产品装入经过消毒的包装，然后在无菌条件下密封——可以成为一项理想的技术，满足消费者对长保质期、新鲜度和便利性等方面的需求。无菌包装的主要吸引力在于，它不使用化学防腐剂，也无需对食品本身进行严苛的物理防腐处理，就能将保质期延长数月。

20 世纪 60 年代，食品包装公司利乐开发了塑料涂层纸板盒，大受欢迎，在超市货架上随处可见。从那时起，无菌包装使食品饮料公司能够满足不断变化的需求。^{2,3} 利乐使用过氧化氢对纸板盒进行消毒。在正确的工艺条件下使用时，过氧化氢是一种强效生物杀灭剂，而且可以分解成无害的氧气和水。许多后来进入无菌包装市场的公司也都采用了过氧化氢消毒法。从技术、经济和可持续性的角度看，过氧化氢仍然是无菌消毒处理领域最重要的化学物质。

传统上，无菌包装产品指的是装满果汁和乳制品的纸板盒。这些产品包括运动饮料、营养保健品、富含蛋白质的奶昔、植物性

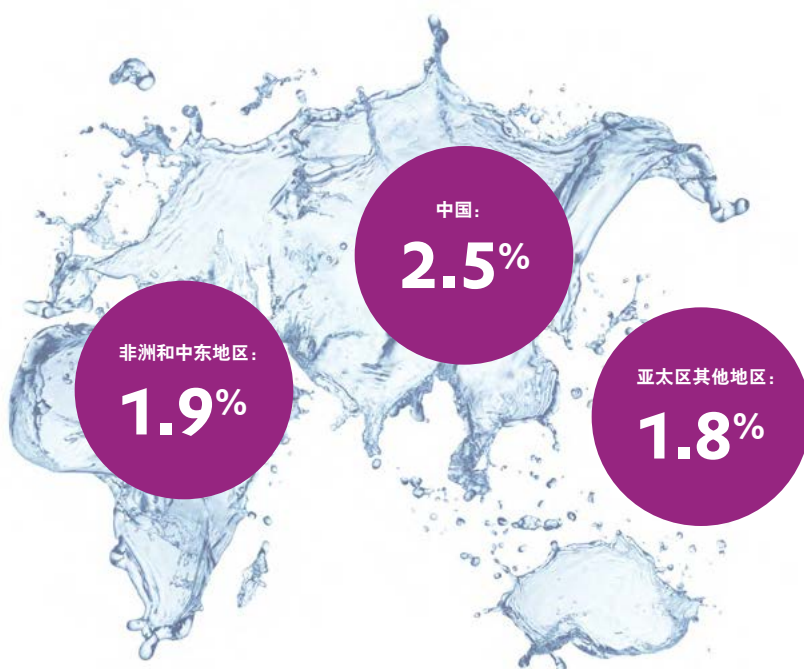
奶制品、咖啡和冰茶，以及早餐麦片冲泡饮品。⁴ 这些较新的产品采用的无菌包装通常是聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）瓶。

此外，无菌包装正在扩展到新的区域市场。根据食品包装公司克朗斯 2020 年的数据，亚洲许多地区与非洲和中东地区的经济增长以及中产阶级的壮大正在为无菌包装商品提供大量新的销路。⁵ 2020 年至 2023 年，中国的包装饮料消费量预计每年增长近 2.5%，亚太区其他地区预计同期每年增长近 1.8%，非洲和中东地区预计每年增长 1.9%。

无菌包装的应用范围

液体或半液体食品饮料存在微生物引起腐坏的天然风险，因此也是受益于无菌包装的主要产品。产品的 pH 值是影响腐坏风险的一个关键因素。碳酸软饮等 pH 值低于 4.5 的产品酸性过大，使微生物孢子无法生长，因此这些产品自然有很长的保质期。牛奶、果汁、运动饮料和非碳酸软饮的 pH 值高于 4.5，还含有微生物生长所需的水和营养物质。为了延长保质期，此类产品需要进行某种化学处理或热处理。

2020 年至 2023 年不同地区包装饮料消费量的预期年增长率：



无菌包装的低酸食品（例如乳制品）需要经过短暂的超高温（巴氏消毒）处理：产品被迅速加热，然后冷却，以杀死微生物，而整个处理过程对食品质量的影响最小。在将产品倒入食品包装并密封之前，采用单独的化学处理对食品包装进行消毒。弗劳恩霍夫工艺工程和包装研究所的 Joachim Wunderlich 说：“这就是无菌的优势——你可以采用最佳方式处理食品。” 克朗斯工艺技术负责人 Patrick Engelhard 同意这一观点：“无菌是高质量产品的一个标志。”

无菌包装需要用到纸板盒。Wunderlich 表示，含有铝层的纸板尤其有益于确保保质期，因为它能有效阻隔影响味道和营养成分的光和氧气。他说，具有更强的隔氧阻光性能的 PET 瓶也被用于无菌市场。

玻璃（瓶）、铝（罐）等传统食品包装材料可以进行蒸汽消毒。但是这些材料有几个缺点。铝价格昂贵，而且不太容易在无菌条件下将铝罐顶部连起来，以密封产品。玻璃瓶又重又易碎，运输过程难度大、成本高。而且玻璃高度透光，会导致瓶里的产品发生光化学降解。

纸板和塑料无菌包装比玻璃和金属便宜。它们需要的材料更少，而且重量更轻，这有助于减少运输的能源需求。^{6, 7}

无菌包装一旦被密封起来，就可以长期储存而不变质，即使在热带地区也是如此。” 我们的客户为红十字会运送奶制品用于救灾，而产品的无菌性完全是通过无菌处理实现的，” 无菌包装公司 Sig Combibloc 技术服务负责人、食品化学家 Hanno Geissler 说道。“保质期可以达到 20 个月，具体取决于产品和包装材料——而这一切都得益于过氧化氢。”

无菌包装需要用到纸板盒。
Wunderlich表示，含有铝层的纸板尤其有益于确保产品的长保质期，因为它能有效阻隔影响产品味道和营养成分的光和氧气。



纸板无菌包装需要的材料更少，而且重量更轻，有助于减少运输的能源需求。

EVONIK

技术

技术概述

无菌食品包装机是大型而复杂的设备，在无菌条件下进行包装消毒、成型、灌装和密封。具体的步骤顺序取决于食品种类和采用的包装技术。一些高速无菌灌装机每小时可以灌装 5 万个 PET 瓶或饮料盒。“包装机经常会出问题，”赢创活性氧化物业务线欧洲、中东和非洲地区应用技术经理 Sandro Bergmann 说道。

过氧化氢和过氧乙酸的强氧化作用使其成为众所周知的杀菌剂。含氯化合物也是有效的灭菌剂，但是会产生有毒副产物，并腐蚀机器。之所以选择过氧化氢和过氧乙酸，是因为它们效果好，而且不会产生有害副产物。这两种物质都会攻击细胞膜以及其中对细胞功能至关重要的酶。“过氧化氢的作用有点像一把锤子，”赢创活性氧化物业务线应用技术负责人 Sebastian Imm 说道。“它能破坏整个细胞，非常简单。”

过氧乙酸是一种比过氧化氢更强的氧化剂。过氧乙酸的亲脂性略强于过氧化氢，因此更容易穿透微生物细胞膜，并从内部对其进行攻击。与过氧化氢不同的是，过氧乙酸能够避免被过氧

物酶分解，并且在存在有机物的情况下仍然具有活性。⁸ 这些特性都使过氧乙酸在类似操作条件下成为比过氧化氢更有效的灭菌剂。过氧乙酸的使用浓度取决于目标微生物种类、所需杀灭率和操作条件（例如接触时间和温度）。

目前已经开发了各种将灭菌剂应用于包装内表面的技术。以下各节将详细讨论这些技术。

用于无菌包装的浸浴技术和过氧化氢要求

最早的无菌包装技术由利乐于 20 世纪 60 年代首创，目前仍在广泛使用。该技术将扁平的纸盒材料通过过氧化氢溶液来杀灭微生物。灭菌后，将纸盒成型、灌装、密封，所有这些步骤都是在包装机内的无菌条件下进行的。

为了达到必要的灭菌水平，同时保持较高的运行速率，目前使用 35% 的食品级过氧化氢溶液，并将溶液加热到 70-86° C。在这些条件下，只需几秒钟的接触时间就能将微生物减少到理想的水平。⁹



无菌食品包装机在无菌条件下进行包装消毒、成型、灌装和密封。

包装通过溶液后，马上会有一对橡胶辊挤出大部分残留的过氧化氢，然后用热空气干燥所有剩余的微量消毒液，再进行包装成型和灌装。用于无菌浸浴技术的过氧化氢是专为这种应用开发的牌号。Imm 表示，在这种无菌灌装工艺中，需要过氧化氢具有一定稳定性以及高纯度。

如果正确储存和操作，过氧化氢可以长期保持稳定。尽管如此，这种化合物在四个关键因素的作用下会迅速分解为氧气和水。这四个因素包括紫外线、高 pH 值、高温和微量金属。

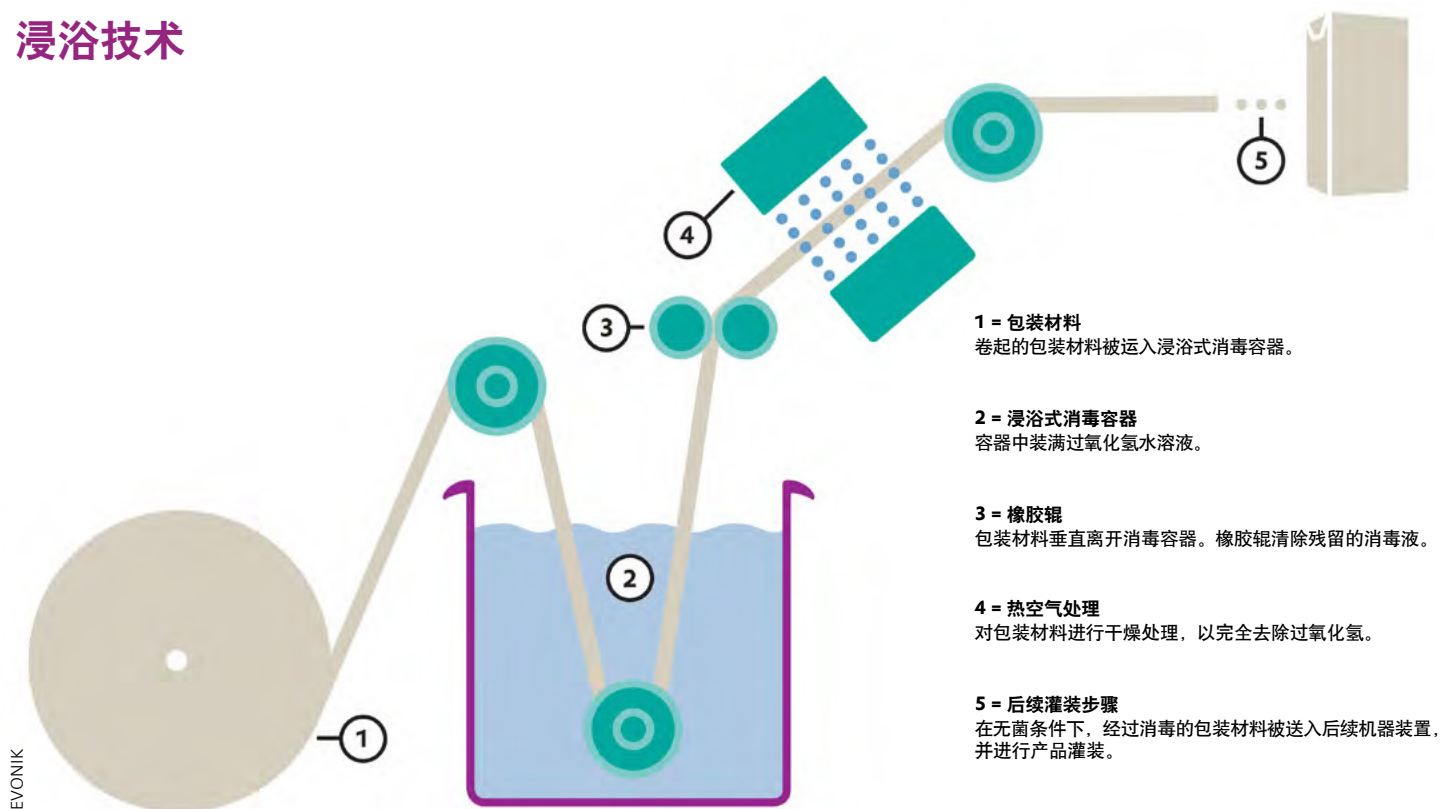
在浸泡灭菌过程中，纸箔穿过不锈钢容器中的过氧化氢溶液。Bergmann 表示，“关键是过氧化氢至少要在一周时间内保持稳定，”否则就可能需要排掉并重新加入溶液，造成不必要的停机。

用于浸浴式无菌包装的特殊牌号过氧化氢具有高稳定性，可以最大限度减少分解。Bergmann 说，赢创生产这种特定应用配方的过氧化氢已有 50 多年的历史。

Imm 介绍说，稳定剂并不直接影响过氧化氢，而是可以保护过氧化氢免受微量金属的影响。稳定剂能够捕捉进入溶液的任何微量金属，这些金属可能是从容器的金属表面浸出的，也可能是包装上携带的。

每个过氧化氢生产商都有一个稳定剂专有配方。”稳定剂是关键的知识，”Imm 说道。过氧化氢供应商之间的区别在于稳定剂混合物。

浸浴技术



用于无菌包装的汽化过氧化氢技术和过氧化氢要求

汽化过氧化氢（VHP）无菌包装机对纸盒进行预成型，然后用汽化过氧化氢对其进行灭菌。无菌纸盒干燥后进行灌装和密封。

采用 VHP 灭菌方法的无菌灌装机的一个典型例子是 Sig Combibloc 技术。在该工艺中，空气和 35% 过氧化氢的混合物通过一对加热管，使混合物达到 270°C，这一温度远高于过氧化氢的沸点 150°C。包装本身也被加热到大约 60°C，以确保过氧化氢蒸气不会冷却到足以在纸盒表面凝结成液滴。用热空气冲洗，将过氧化氢从已经实现无菌化处理的纸盒中吹走。

Geissler 表示，避免凝结可以更容易地在纸盒灌装前去除过氧化氢。“我们将预热和干燥步骤数从 7 个减少到了 5 个。”因此，无菌喷雾周期时间降到了 2 秒以内。对于天然酸性产品，由于 pH 值很低，细菌孢子无法出芽生长，因此只需使用 2%（体积）的过氧化氢蒸气。对于酸度较低的物质，必须使孢子失去活性，减少空气的混入，因此使用 7%（体积）的过氧化氢蒸气。

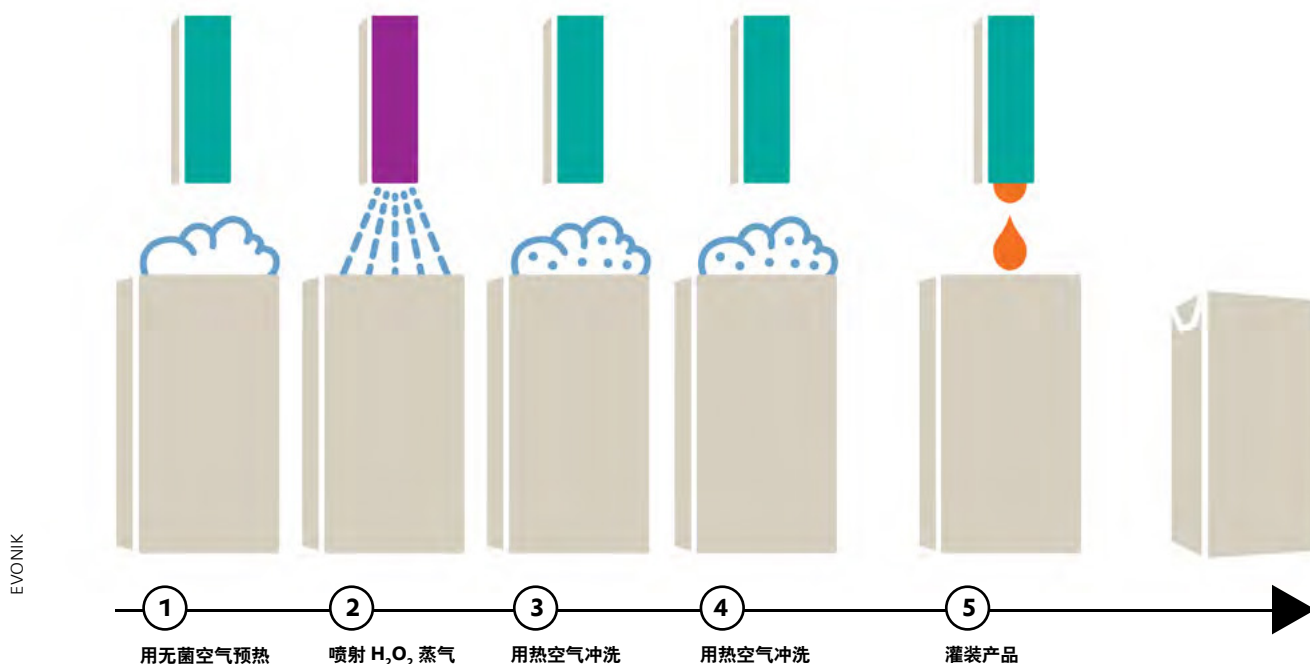
和浸浴技术一样，VHP 无菌包装机也使用专门牌号的过氧化氢。

但是其配方几乎完全相反。浸浴技术中的过氧化氢必须能够保持稳定一周，而对于 VHP 无菌包装机，过氧化氢几乎在进入系统时立刻就被消耗掉了。为 VHP 无菌包装机开发的过氧化氢牌号含有尽可能少的稳定剂，以免残留的稳定剂积累并堵塞蒸气喷嘴。“使用正确牌号的重要性就像不给柴油车加汽油一样——操作不当马上会导致停机，”Geissler 说道。

“我们使用特殊牌号的高质量纯化过氧化氢，使蒸气牌号适用于 VHP 灭菌，”赢创活性氧化物业务线美洲无菌业务经理 Pavel Korzinek 说道。“高纯度原料使我们能够使用最低数量的稳定剂。其结果是，VHP 牌号足够稳定，可以安全交付给客户，同时喷雾器上的残留物非常少。”

无菌灌装机各不相同，每种类型都需要选择合适的过氧化氢等级牌号。选择特定牌号的过氧化氢有益于各种各样的喷雾式灌装机正常运行。Korzinek 表示，客户经常通过同时使用不同的过氧化氢产品来进行比较。“出色的性能是最好的广告，因为高性能可以提高生产效率，降低维护成本，并提高产品质量。”

喷雾技术



“技术支持与产品质量同样重要，”赢创活性氧化物业务线美国首席化学工程师 Kevin Huang 说道。“让客户熟悉我们的产品，可以帮助他们在使用产品时避免出错，并充分发挥产品优势。”

用于无菌包装的过氧乙酸

PET 是一种越来越受欢迎的无菌包装材料。克朗斯的 Engelhard 表示，PET 首先具有良好的氧气阻隔性能，¹⁰ 可以防止产品氧化降解。也许更重要的是，PET 塑料适用于吹塑成型。“你可以随心所欲地设计包装瓶，”Engelhard 说道。“营销人员非常喜欢 PET，因为你可以自己设计包装瓶的形状，用纸盒真的很难做到这一点。”优质产品可以采用新颖或定制的包装，对消费者很有吸引力。PET 瓶还可以回收，非常适合注重可持续性的循环经济。

然而，PET 在用于无菌包装时需要满足特殊要求。如果加热到 70°C 以上，成型的包装瓶就会开始收缩。“我们使用过氧乙酸是因为它在适中的温度下杀菌功效非常高。”Engelhard 说道。“在 40-65°C，过氧乙酸对微生物，特别是细菌孢子有非常高的功效。”

对于无菌 PET 容器的净化，有几种独特的技术：

1. **湿式过氧乙酸冲洗灭菌技术。**这种技术是高压喷洒液体过氧乙酸，随后用无菌水冲洗，以去除容器中残留的灭菌溶液。¹¹ 这种灭菌工艺通常用于 GEA Procomac 无菌系统。
2. **过氧乙酸和蒸气灭菌。**在克朗斯的无菌 PET 包装机中，混合喷嘴将过氧乙酸和蒸气吹入瓶中，在内表面形成雾状物。这样处理两次后，用无菌水冲洗两次包装瓶，以确保冲走所有的过氧乙酸。湿法过氧乙酸冲洗和过氧乙酸蒸气技术都比较有效，这是因为在瓶内有喷射过氧乙酸的额外机械作用。这两种技术的主要缺点是冲洗水和过氧乙酸消毒剂的用量相对较高。出于这个原因，这些灭菌技术已经用得越来越少，而新开发的 VHP 灭菌技术在过去五年里市场份额迅速增加。

3. **包装瓶 VHP 灭菌。**与饮料纸盒灭菌类似，该方法向瓶内注入过氧化氢蒸气和热空气的混合物。根据无菌系统、目标功效、包装瓶类型和其他因素，灭菌混合物会凝结成微滴，也可以保持蒸气相。经过一定的接触时间后，用热空气去除冷凝物或蒸气。VHP 灭菌系统的优势在于无需冲洗水；该系统面对的难题包括容器中残留的消毒剂，以及接触时间（机器速度）、接触温度。特别是，鉴于吹塑 PET 瓶在 70°C 以上开始收缩，一些敏感的低酸产品所需的接触温度可能导致 PET 瓶收缩和变形。

4. **PET 瓶坯 VHP 灭菌。**这种最新技术不是对整个吹塑瓶进行净化，而是在无菌条件下，在吹塑过程之前使用 VHP 对瓶坯进行净化。由于瓶坯比瓶子更小、更厚，因此收缩的风险最小，操作范围更宽。无菌吹塑机可以方便地直接连接到无菌灌装机上。瓶坯烘烤前、烘烤期间或烘烤后都有专有的灭菌技术，具体取决于系统制造商。

展望

一些无菌消毒技术在过去 50 多年里实现了商业化并得到验证，未来将继续使用。Engelhard 表示，利乐仍然使用相同的过氧化氢浸浴技术来处理无菌纸盒是有原因的。为什么要改变一种如此有效的工艺呢？“我们的机器从一开始就使用过氧化氢，我们计划在未来很长一段时间内继续使用这种物质，”Geissler 说道。

“另一方面，VHP 瓶坯灭菌技术的最新进展表明，无菌技术正在从过氧乙酸冲洗转变为汽化过氧化氢灭菌，这展现出了持续改进的潜力，”Korzinek 说道。无菌饮料和乳品行业的重点是可持续性和循环经济。所有主要的饮料和乳品加工商以及无菌设备制造商都在对可回收的、对环境更有益的无菌包装进行持续研发和投资。

关于弗劳恩霍夫

弗劳恩霍夫工艺工程和包装研究所 (IVV) 代表着高品质的食品以及安全、有效、便捷的包装系统。该组织的首要研发工作是有有效利用原材料，并将环境影响降至最低。



关于 SIG COMBIBLOC

Sig Combibloc 是一家全球领先食品饮料行业纸盒包装和灌装技术解决方案供应商。SIG 在全球拥有 5,000 多名员工。



关于克朗斯

克朗斯为加工、灌装和包装技术领域规划、开发、制造并安装机器和成套生产线。公司拥有完备的机械工程、生产线专业知识、工艺技术、微生物学和信息技术，凭借其经验和创新活力成为全球领先的整体系统工程供应商。



参考文献

1. BeverageDaily.com, *State of the Beverage Industry 2017* (June 15, 2017), <https://www.beveragedaily.com/Product-innovations/Survey-Report-State-of-the-Beverage-Industry-2017>.
2. Tetra Pak, "Tetra Pak History," n.d., <https://www.tetrapak.com/au/about/history>.
3. Sig Combibloc, "Our History," n.d., <http://www.sig.biz/company/our-history>.
4. BeverageDaily.com, *State of the Beverage Industry 2017* (June 15, 2017), <https://www.beveragedaily.com/Product-innovations/Survey-Report-State-of-the-Beverage-Industry-2017>.
5. Krones, Krones Group Annual Report 2020, https://www.krones.com/media/downloads/GB_2020_Konzern_e.pdf.
6. Kenneth S. Marsh and Betty Bugusu, "Food Packaging—Roles, Materials, and Environmental Issues," *J. Food Sci.* 72, no. 3 (April 2007): R39–55, <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2007.00301.x>.
7. Marina Ramos et al., "New Trends in Beverage Packaging Systems: A Review," *Beverages* 1, no. 4 (Oct. 2015): 248, <https://doi.org/10.3390/beverages1040248>.
8. Gerald McDonnell and A. Denver Russell, "Antiseptics and Disinfectants: Activity, Action, and Resistance," *Clin. Microbiol. Rev.* 12, no. 1., (Jan. 1999): 147–79.
9. Evonik, Aseptic Packaging: Hydrogen Peroxide and Peracetic Acid for the Food and Beverage Industry, n.d., <https://active-oxygens.evonik.com/en/application-areas/aseptic-packaging>.
10. Maria Ros-Chumillas et al., "Quality and Shelf Life of Orange Juice Aseptically Packaged in PET Bottles," *J. Food Eng.* 79, no. 1 (March 2007): 234–42, <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2006.01.048>.
11. GEA Process Engineering, *Inside Aseptic, The Ultimate Guide for the Beverage Industry Decision-Makers*, 2nd ed., 2013.

第 4 章

食品安全

引言

健康饮食不仅仅意味着摄入热量的管理或者营养丰富的均衡饮食，还意味着食用安全的食品，未受到微生物污染，无食源性病菌和腐坏。消费者在食品安全方面发挥着重要作用，食品行业则是努力确保采购的物品没有受到微生物污染。只有消费者对他们的食品有信心，市场才会增长；过氧乙酸或许是建立这种信心的关键，它使食品可以被安全地食用，并能延长保质期。

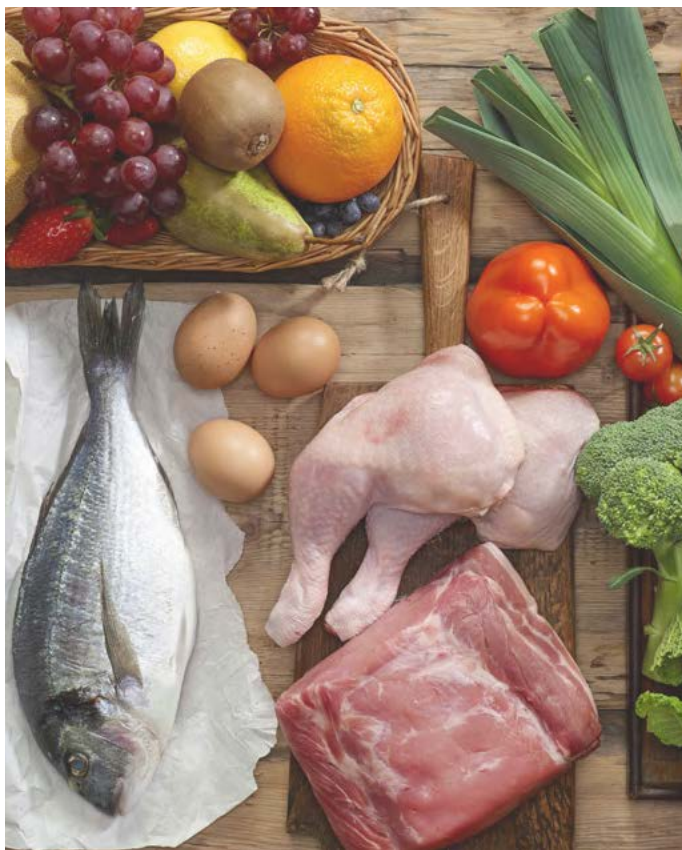
减少牛肉、家禽和海鲜中的微生物

将乙酸和过氧化氢混合起来用作灭菌剂，在畜牧业生产领域有着悠久的历史，尤其是用于设备、加工棚和畜舍的灭菌。虽然一些小型农场仍在使用这种久经考验的方法来保障动物健康并减少抗生素的使用，但是过氧乙酸溶液作为灭菌剂，在畜牧业农业中已经占有一席之地。

“用过氧乙酸处理肉制品已被证明可以有效减少天然存在的微生物含量和食源性病原体，”赢创活性氧化物业务线食品安全副总裁 Andrea Johnson 说道。

与氯、次氯酸盐、碘、氯己定等灭菌剂不同，过氧乙酸被认为可以用于可持续的有机农业，这对于注重健康的消费者来说非常重要。事实上，美国农业部的国家有机项目几乎不加限制地允许将过氧乙酸在有机畜牧业生产中用作消毒剂，在食品接触表面和加工设备领域用作灭菌剂。

用过氧乙酸处理的鸡肉和牛肉也被许多出口市场接受。例如，俄罗斯禁止从美国进口用氯或次氯酸盐处理的鸡肉，但是允许



美国农业部的国家有机项目几乎不加限制地允许将过氧乙酸在有机畜牧业生产中用作消毒剂，在食品接触表面和加工设备领域用作灭菌剂。

进口用过氧乙酸处理的鸡肉产品。虽然欧洲食品安全局认为过氧乙酸作为微生物抑制剂是安全的，并已批准其用于清洁加工设备，而且现在很少有鸡肉仍然用氯或次氯酸盐处理，但是欧盟尚未解除对美国生产的鸡肉的禁令。Johnson 表示，很多国家日益严苛的食品安全要求对用过氧乙酸处理的肉禽产品是有利的，因为过氧乙酸可以将微生物含量降低到需要的水平，以满足出口要求。

“不允许化学处理的肉禽产品进入欧洲并不是出于安全考量，因为欧洲食品安全局已经评估过氧乙酸的使用是安全的，”赢创活性氧化物业务线欧洲应用法与农业市场经理 María José Rodríguez Dopazo 说道。她指出，虽然美国食品和药物管理局全面批准将过氧乙酸用作食品灭菌剂，但是欧盟法规要求对用于动物蛋白食品的每一种消毒剂进行审批。

目前处理刚宰杀的牛或家禽时需要用水来实现各种功能，包括清洗畜体的内外部以及冷却畜体，以保持肉质并防止微生物生长。为了控制可能引起食源性疾病或导致肉类变质的微生物，加工商通常在清洗水和冲洗水中加入 50-800 ppm 过氧乙酸，含量具体取决于接触时间。只需很短的处理时间，就能将细菌量至少减少到原来的 1/100。^{1, 2, 3} 任何残留的过氧乙酸在家禽肉上 30 分钟内降解，在牛肉上 5 分钟内降解。⁴ 加工商还会回收大部分水，通过过氧乙酸防止循环水中出现微生物积累和交叉污染。

威斯康星大学麦迪逊分校肉类科学与动物生物项目助理研究员 Dana Dittoe 表示，家禽肉类和牛肉加工商之所以广泛接受过氧乙酸清洗肉类，在很大程度上是因为其广谱杀菌功效，且在清洗水中含有大量有机物的情况下也能发挥作用。过氧乙酸还被

广泛用于加工设备灭菌。^{5, 6}

Dittoe 指出，与其他微生物抑制剂相比，过氧乙酸的另一个优点是处理肉类后的尾水没有微生物和化学污染，因此可以减少使用后的处理成本。

赢创活性氧化物业务线产品经理 Leah Kramkowski 表示，要在微生物抑制功效和处理成本方面均达到最佳效果，需要根据具体产品和加工过程仔细调整过氧乙酸的应用参数。“过氧乙酸是一种简单的化学物质，但是要正确生产过氧乙酸并将其用于食品应用，需要具备专业知识，”Kramkowski 说道。赢创不仅生产过氧乙酸，还提供工程、微生物学和化学的全面专业知识。

确保循环水产养殖系统不受微生物污染是过氧乙酸和过氧化氢的

一个相对较新但不断增长的应用，尤其是在亚洲，该地区用于生产鱼虾的内陆水产养殖系统不断涌现。“我们认为，到 2030 年，至少有三分之一的大西洋鲑鱼将在陆地上生产，”赢创活性氧化物业务线全球业务开拓高级经理 Stephan Neumayer 说道。他指出，包括越南在内的主要产虾国正在将其养虾场转移到陆地上，以提高生产力并减少对环境的影响，从而实现更可持续的增长。

对于赢创在食品生产中采用过氧乙酸作为灭菌剂的端到端方法，水产养殖是一个理想应用。⁷ “越来越多的高密度养殖场需要非常严格的过程控制，以减少产量受损的风险，”Neumayer 说道。赢创在亚洲和美国的若干示范项目正处于试点阶段。

果蔬和作物加工

为了减少病原体，大多数新鲜蔬菜都要用消毒液进行清洗。传统上选择氯（次氯酸盐水溶液）进行清洗，但是近年来，过氧乙酸使用得越来越多。^{8, 9}

过氧乙酸在新鲜果蔬和鲜切果蔬加工中有三种用途：清洗水消毒、产品清洁和设备清洁。清洗水消毒可以防止大型清洗设备使用的循环水对农产品造成交叉污染。

在田间种植和收获后，过氧乙酸可以通过喷洒或浸泡的方式，减少细菌和真菌对果蔬造成的腐坏，这一用途在 1950 年首次获得专利。⁹ 在 80-250 mg/L 的浓度范围内，过氧乙酸可以杀灭新鲜农产品上的各种病原体，包括病毒。^{9, 11} 这样，用过氧乙酸进行处理可以延长果蔬的采后寿命，同时不会影响其口感。和肉类加工的情况一样，过氧乙酸可以有效净化用于新鲜果蔬加工的循环清洗水，防止交叉污染。¹²

过氧乙酸可以控制针对植物的有害微生物，从而提高作物产量和采后产品质量。例如，对甘蔗进行过氧乙酸处理可以减少能够进入甘蔗并将糖作为能量来源的明串珠菌属。在收获期间使用过氧乙酸可以增加作物产量，并可获得更高的市场价值。另一种类似应用是防止大麦和其他谷物受到镰刀菌的危害。这些丝状真菌会影响谷物发芽，并形成脱氧雪腐镰刀菌烯醇等霉菌毒素。在大麦粒发芽前用调节过 pH 值的过氧乙酸进行清洗，可以减轻镰刀菌的影响以及镰刀菌产生的高浓度脱氧雪腐镰刀菌烯醇的潜在毒性影响。这种处理还有助于防止喷涌，这里指的是啤酒开瓶时可能出现的溢出现象。对于啤酒生产商来说，发



芽大麦的赤霉病是一个日益严重的问题。赢创活性氧化物业务线美洲业务开发总监 John Wallace 表示，赢创最近在他们的 VigorOx® Ceres 系列中为啤酒生产商开发了一种基于过氧乙酸的生物杀灭剂，啤酒行业对此非常感兴趣。



过氧乙酸和可持续农业

可持续农业的一个特点是着重于减少农民对抗生素和其他可能危害环境的化学品的使用量。过氧乙酸在实现这一目标方面可以发挥重要作用。首先，过氧乙酸的分解产物是水、氧气和乙酸，不会在环境或食品中留下持久的痕迹。虽然人们通常认为广谱抗微生物剂与可持续农业并不相容，但是过氧乙酸是一个例外，使用这种物质能够使农场和加工厂保持良好的卫生状况。

参考文献

1. L. J. Bauermeister et al., "The Microbial and Quality Properties of Poultry Carcasses Treated with Peracetic Acid as an Antimicrobial Treatment," *Poult. Sci.* 87, no. 11 (Nov. 2008): 2390–398, <https://doi.org/10.3382/ps.2008-00087>.
2. D. A. King et al., "Evaluation of Peroxyacetic Acid as a Post-Chilling Intervention for Control of Escherichia Coli O157:H7 and Salmonella Typhimurium on Beef Carcass Surfaces," *Meat Sci.* 69, no. 3 (March 2005): 401–07, <https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2004.08.010>.
3. Chawalit Kocharunchitt et al., "Application of Chlorine Dioxide and Peroxyacetic Acid during Spray Chilling as a Potential Antimicrobial Intervention for Beef Carcasses," *Food Microbiol.* 87 (May 2020): 103355, <https://doi.org/10.1016/j.fm.2019.103355>.
4. Richard J. Walsh et al., "Peracetic Acid and Hydrogen Peroxide Post-Dip Decay Kinetics on Red Meat and Poultry," *Food Protection Trends* 38, no. 2 (March 2018): 96–103, <https://www.foodprotection.org/publications/food-protection-trends/archive/2018-03-peracetic-acid-and-hydrogen-peroxide-post-dip-decay-kinetics-on-red-meat-and-poultry/>.
5. Leo Kunigk and Maria C. B. Almeida, "Action of Peracetic Acid on Escherichia Coli and Staphylococcus Aureus in Suspension or Settled on Stainless Steel Surfaces," *Braz. J. Microbiol.* 32, no. 1 (2001) <http://dx.doi.org/10.1590/S1517-83822001000100009>.
6. B. Jessen and L. Lammert, "Biofilm and Disinfection in Meat Processing Plants," *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 51, no. 4 (June 2003): 265–69, [https://doi.org/10.1016/S0964-8305\(03\)00046-5](https://doi.org/10.1016/S0964-8305(03)00046-5).
7. Dibo Liu et al., "Peracetic Acid Is a Suitable Disinfectant for Recirculating Fish-Microalgae Integrated Multi-Trophic Aquaculture Systems," *Aquaculture Reports* 4 (Nov. 2016): 136–42, <https://doi.org/10.1016/j.aqrep.2016.09.002>.
8. Prashant Singh, Yen-Con Hung, and Hang Qi, "Efficacy of Peracetic Acid in Inactivating Foodborne Pathogens on Fresh Produce Surface," *J. Food Sci.* 83, no. 2 (Feb. 2018): 432–39, <https://doi.org/10.1111/1750-3841.14028>.
9. Claire Zoellner et al., "Peracetic Acid in Disinfection of Fruits and Vegetables," in *Postharvest Disinfection of Fruits and Vegetables*, ed. Mohammed Wasim Siddiqui (London: Academic Press, Elsevier, 2018), 53–66, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812698-1.00002-9>.
10. Frank P. Greenspan and Paul H. Margulies, "Treatment of Raw Plant Tissue," US Patent 2,512,640 (1950) Buffalo Electro-Chemical Co., <https://patentimages.storage.googleapis.com/cc/e2/5a/8cf1b315f2051f/US2512640.pdf>.
11. Juan E. Álvaro et al., "Effects of Peracetic Acid Disinfectant on the Postharvest of Some Fresh Vegetables," *J. Food Eng.* 95, no. 1 (Nov. 2009): 11–15, <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2009.05.003>.
12. Jennifer L. Banach et al., "Effect of Disinfectants on Preventing the Cross-Contamination of Pathogens in Fresh Produce Washing Water," *Int. J. Environ. Res. Public Health* 12, no. 8 (July 23, 2015): 8658–77, <https://doi.org/10.3390/ijerph120808658>.

关于赢创活性氧化物

赢创是全球最大的过氧化氢和过氧乙酸生产商之一，全球过氧化氢年产能超过 100 万吨。赢创也是世界上最有经验的过氧化氢生产商之一，拥有超过 100 年的产品历史。公司的重要里程碑包括在 1910 年开设了第一家工业规模生产电解过氧化氢的工厂；在 1960 年代开设了第一家现代过氧化氢工厂，使用的蒽醌自氧化工艺至今仍为主流工艺路线；启动了世界上第一家 HPPO 工厂。赢创以行业领先的创新为特点，以“面向未来的过氧化物”为愿景。

赢创在全球 19 个地区拥有过氧化氢和过氧乙酸生产基地（见地图），遍布欧洲、北美、南美、非洲、亚洲和大洋洲。全球化的生产能力与供应链确保客户无论身在何处，都能随时获得我们的产品。我们提供各种规格的过氧化氢和过氧乙酸产品，针对各种特定应用量身定制，包括精细化工生产、市政和工业废水处理、食品加工和安全、无菌包装、GMP 认证的活性药物、化妆品成分。更多有关过氧化氢和过氧乙酸的产品信息，请访问我们的网站 www.evonik.com/active-oxygens。

