

本质安全 催化工程

王延吉 李志会 王淑芳 编著

BENZHI ANQUAN
CUIHUA GONGCHENG



化学工业出版社

本质安全 催化工程

王延吉 李志会 王淑芳 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

《本质安全催化工程》在化工本质安全原理的基础上,结合国内外科研成果,基于化学工程理论给出了从源头上解决化工催化反应过程安全问题的七种方法,并结合具体实例进行了论述。全书共分为八章,分别为绪论、多步反应一步化安全过程、纳微尺度反应集成安全过程、替代危险反应物安全过程、膜催化组合反应安全过程、氢/氧载体组合反应安全过程、危险物安全化及转化过程、温和条件安全反应过程。

《本质安全催化工程》可供化工、安全、材料、环境领域的科研人员、工程技术人员、研究生等参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

本质安全催化工程/王延吉,李志会,王淑芳编著.
北京:化学工业出版社,2018.6
ISBN 978-7-122-31918-0

I. ①本… II. ①王…②李…③王… III. ①催化-
化学反应工程-本质安全-研究 IV. ①TQ032

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 074127 号

责任编辑:徐雅妮
责任校对:边涛

文字编辑:任睿婷
装帧设计:关飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印装:河北鹏润印刷有限公司
787mm×1092mm 1/16 印张24 字数626千字 2018年11月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:128.00 元

版权所有 违者必究

序

在王延吉教授及同事的专著《本质安全催化工程》完稿之际，我有幸应作者之约，为这本专著写序。

最初接到王延吉教授的电话，我颇感惶恐，因为我虽多年从事催化反应工程方面的研究，但对本质安全导向的化工过程研究知之甚少，因而恐怕难以写好这一序言。于是我请作者能给予我一些时间，先作为一个读者，学习这本专著，然后再决定能否落笔作序。

承作者同意，我有机会先期拜读了这本专著的原稿。此序就作为是通读全书后的点滴体会吧。

化工生产不但是一种刚性需求，而且随着社会的发展，化工生产正经历着升级换代，新的产品和新的工艺也不断涌现。但是化工生产却也因为其自身的特殊性，带来了生产安全性和环境安全性等方面的问题。

化工生产往往存在高温高压、易燃易爆、有毒有害等安全隐患，当前主要是采取有效的防护措施和实行严格的安全管理等方法来解决，但并没有从根本上消除这些隐患。化工本质安全是指从源头上减少或消除化工生产过程存在的安全隐患，以避免或减少相关的防护措施，也是一种实现化工类生产安全性的重要理念。

本书作者在国内文献的基础上，从化学反应工程的角度，归纳总结出从源头上解决化工催化反应过程安全问题的多步反应一步化、纳微尺度反应集成、替代危险反应物、膜催化组合反应、氢/氧载体组合反应、危险物安全化及转化、温和条件反应等七种方法。并结合重要化学品的生产实例和案例，论述了传统工艺存在的安全问题以及本质安全的合成路线和技术等。

目前，国内论述化工本质安全的专著还很少见，多散见于化工安全书籍的章节中，本书的出版在一定程度上弥补了这方面的不足。书中总结的通过不经由危险中间体的直接化合成反应、基于多功能催化剂的危险中间体及时转化的纳微尺度多反应集成以及氢（氧）载体直接参与反应等化工技术实现本质安全的方法当属今后化工本质安全发展的方向之一。本书主要内容近年来国内外学者和作者团队的相关研究成果构成，系统地反映了本质安全催化工程领域的研究与发展动态。书中所给出的实现催化反应过程本质安全的方法以化学工程理论为基础，这将有助于化工专业技术人员建立本质安全的理念，设计、研究、开发化工本质安全的工艺与技术。

在通读本书后，我个人的感受是，作者提供了一本介绍化工生产有关的本质安全催化工程的专著，内容详实，案例丰富，宜于广大化工类工程技术人员研读参考，也可用作化工类师生的教学参考书。



2018年6月于上海

前言

化学工业自出现以来,为人类创造了巨大财富。但是,往往涉及易燃、易爆、有毒、有害等非安全化学品的生产、储存、运输和使用,且有些反应在高温、高压等危险条件下进行,故而存在巨大的安全隐患。从化学工业追求目标的角度,可将其发展历程分为三个阶段:第一阶段为早期的单一技术经济指标,第二阶段为现今的以技术经济和环境友好为重点的双重指标,第三阶段则应是今后的以技术经济、环境友好及过程安全等多重并重的发展目标。开发化工过程的安全工艺和技术当是化学工业的重要发展方向。

针对化工过程安全问题,以往的方法主要是以防护为主,包括预防设施、控制设施及减少与消除危害的设施。这些防护设施并没有从根本上解决化工过程存在的安全问题。1977年,英国化学工程师 Kletz 最早提出化工工艺和设备本质安全的概念。本质安全就是从源头上减少或消除风险,包括危害物质的最小化、高危物质的替代化、剧烈反应的温和化以及过程工艺的简单化。催化反应过程是化学工业的核心,本质安全的催化反应工艺和技术对于从源头上解决化学工业存在的安全问题具有重要的科学意义和应用价值。

本书在本质安全概念、原理的基础上,结合国内外科研成果,基于化学工程理论给出了从源头上解决化工催化反应过程安全问题的七种方法:①去除非安全中间反应物合成和使用的多步反应一步化催化反应过程;②纳微尺度多功能催化活性相上非安全中间反应物及时完全转化的集成催化反应过程;③替代非安全反应物的新催化反应过程;④避免易爆炸反应物均相混合并在微反应相及时完全转化的膜组合催化反应过程;⑤化学储氢(氧)载体安全反应物可控释放氢(氧)及其及时完全转化的组合催化反应过程;⑥在使用时易于分解为原非安全物质或原位分解转化的相对安全中间物参与的催化反应过程;⑦通过高效催化剂设计、外场促进和过程强化,实现条件温和的催化反应过程。

本书对多种安全催化反应过程进行了论述,包括:合成苯胺、苯酚以及碳酸二甲酯等一步化安全催化反应过程;环己酮、氨和双氧水直接合成环己酮肟,环己酮和羟胺盐直接合成己内酰胺,合成气直接制取低碳烯烃,合成气直接制二甲醚以及甲醇选择氧化直接合成二甲氧基甲烷等的纳微尺度集成催化反应过程;碳酸二甲酯替代光气、硫酸二甲酯、氯甲烷,二氧化碳替代一氧化碳以及固体酸、离子液体替代无机液体酸催化剂的安全催化反应体系;氢气和氧气参与的透氢膜组合反应体系,氧气参与的混合导体透氧膜组合反应体系;化学储氢载体可控释放及其完全转化的安全组合催化反应系统,固体化学储氧载体及其在安全催化反应中的应用以及以二氧化碳为氧源的选择氧化合成重要化学品安全反应体系;非安全活泼物质安全化处理——封闭型异氰酸酯,甲苯二异氰酸酯(TDI)的相对安全中间反应物质——甲苯二氨基甲酸酯直接催化合成以及氯化氢、氨的相对安全中间物质——氯化铵及其原位转

化催化过程；温和条件下合成氨、合成甲醇及外场促进和过程强化实例。

本书由王延吉、李志会、王淑芳编著，主要内容源自于编著者及其团队在本质安全催化工程领域多年来的研究成果和国内外同行近年来的相关研究工作。本书第1~4章由王延吉编写，第5、6章由李志会编写，第7、8章由王淑芳编写。在成书过程中，赵新强、王桂荣、王桂赞、张东升、高丽雅、安华良、丁晓墅、赵茜、李芳、薛伟、张艳华、贾爱忠、程庆彦、邬长城、谭朝阳、金长青等老师，以及徐元媛、王彤、任小亮、闫亚辉、王亭亭、马雪晴、王晓曼等研究生做了大量工作，付出了辛勤的汗水，在此向他们表示衷心感谢。

衷心感谢中国工程院院士袁渭康教授为本书作序。

感谢国家自然科学基金的资助（21236001）。

我们力图使该书达到高质量，对读者有所裨益，但由于水平有限，书中难免存在疏漏，恳请读者批评指正。

王延吉 李志会 王淑芳

2018年7月于成语典故之都——邯郸

目 录

第1章 绪论 / 1

1.1 化工生产特点与危险性	2
1.2 本质安全概念提出	3
1.3 本质安全定义及原理	4
1.3.1 本质安全定义	4
1.3.2 本质安全原理及应用简介	5
1.4 本质安全指数评价法	8
1.5 本质安全催化工程方法	11
参考文献	12

第2章 多步反应一步化安全过程 / 14

2.1 苯胺一步化安全合成	15
2.1.1 苯胺传统生产工艺	15
2.1.2 传统苯胺生产过程危险性分析	20
2.1.3 一步化合成苯胺安全催化反应过程	23
2.2 苯酚一步化安全合成	30
2.2.1 苯酚传统生产工艺	30
2.2.2 传统苯酚生产过程危险性分析	33
2.2.3 一步化合成苯酚安全催化反应过程	36
2.3 DMC 一步化安全合成	48
2.3.1 气相两步法碳酸二甲酯传统生产工艺	48
2.3.2 传统碳酸二甲酯生产过程危险性分析	49
2.3.3 一步化合成碳酸二甲酯安全催化反应过程	50
2.4 正丁胺一步化安全合成	53
2.4.1 正丁胺传统生产工艺	53
2.4.2 传统正丁胺生产过程危险性分析	54
2.4.3 一步化合成正丁胺安全催化反应过程	55
2.5 CPK 一步化安全合成	56
2.5.1 环己基苯基甲酮传统生产工艺	56
2.5.2 传统环己基苯基甲酮生产过程危险性分析	56
2.5.3 一步化合成环己基苯基甲酮安全催化反应过程	57
2.6 TDI 一步化安全合成	58

2.7 一步化安全反应思考.....	60
参考文献	62

第3章 纳微尺度反应集成安全过程 / 70

3.1 羟胺盐非安全中间反应物.....	71
3.1.1 羟胺盐危险性.....	71
3.1.2 直接合成环己酮肟的纳微尺度集成催化反应过程.....	72
3.2 环己酮肟非安全中间反应物.....	82
3.2.1 环己酮肟危险性.....	82
3.2.2 直接合成己内酰胺的纳微尺度集成催化反应过程.....	82
3.3 甲醇非安全中间反应物.....	92
3.3.1 甲醇危险性.....	92
3.3.2 直接制低碳烯烃的纳微尺度集成催化反应过程.....	94
3.3.3 直接制二甲醚的纳微尺度集成催化反应过程	106
3.4 甲醛非安全中间反应物	110
3.4.1 甲醛危险性	110
3.4.2 甲醇氧化直接制二甲氧基甲烷的纳微尺度集成催化反应过程	111
3.5 CO 非安全中间反应物	119
3.5.1 CO ₂ 加氢直接制化学品的纳微尺度集成催化反应过程	119
3.5.2 CO ₂ 加氢制 CO——逆水煤气变换反应路线及催化剂	119
3.5.3 CO ₂ 加氢直接制化学品的纳微尺度集成催化反应实例	124
3.6 光气非安全中间反应物思考	125
参考文献.....	126

第4章 替代危险反应物安全过程 / 134

4.1 碳酸二甲酯替代光气	134
4.1.1 光气性质、用途及危害性	135
4.1.2 合成甲苯二异氰酸酯	136
4.1.3 合成二苯基甲烷二异氰酸酯	143
4.1.4 合成六亚甲基二异氰酸酯	163
4.1.5 合成碳酸二苯酯	166
4.1.6 合成吡啶磺酰氨基甲酸酯	168
4.1.7 合成对苯二异氰酸酯	168
4.2 碳酸二甲酯替代硫酸二甲酯、氯甲烷	169
4.2.1 硫酸二甲酯、氯甲烷的性质、用途及危害性	169
4.2.2 合成甲基化产品	170
4.3 二氧化碳替代一氧化碳	177
4.3.1 一氧化碳的性质、用途及危害性	178
4.3.2 合成甲酸	178

4.3.3	合成乙酸	180
4.3.4	合成甲醇	181
4.3.5	合成甲烷	183
4.3.6	合成低碳烯烃	188
4.3.7	合成低碳醇	191
4.3.8	合成二甲醚	194
4.3.9	合成液体燃料	196
4.3.10	合成碳酸二甲酯	199
4.3.11	烯烃氢甲酰化	200
4.4	固体酸、离子液体替代无机液体酸催化剂	202
4.4.1	异丁烷与烯烃烷基化安全工艺过程	202
4.4.2	苯与乙烯烷基化制乙苯安全反应过程	206
4.4.3	固体酸替代液体酸的其他重要安全催化过程	208
4.5	替代非安全反应物思考	213
	参考文献	214

第5章 膜催化组合反应安全过程 / 223

5.1	氢氧混合爆炸机理	224
5.2	透氢膜组合反应体系	224
5.2.1	H_2-O_2 -苯直接合成苯酚	225
5.2.2	H_2-O_2 -苯甲酸甲酯直接合成羟基苯甲酸甲酯	231
5.2.3	H_2-O_2 直接合成双氧水	232
5.2.4	H_2-O_2 -丙烯直接合成环氧丙烷	235
5.3	混合导体透氧膜组合反应	237
5.3.1	控制反应物输入型膜反应器与安全性	237
5.3.2	甲烷部分氧化反应的安全性分析	238
5.3.3	甲烷部分氧化制合成气	238
5.3.4	甲烷氧化偶联制乙烷和乙烯	241
5.3.5	乙烷氧化脱氢制乙烯	242
5.4	封装孔道液膜催化剂思考	243
	参考文献	244

第6章 氢/氧载体组合反应安全过程 / 247

6.1	化学储氢载体	248
6.1.1	环烷类储氢载体	248
6.1.2	氮硼烷化合物储氢载体	250
6.1.3	氨储氢载体	251
6.1.4	甲醇、乙醇储氢载体	251
6.1.5	肼硼烷储氢载体	253

6.1.6	甲醇水溶液储氢载体	253
6.1.7	甲酸储氢载体	253
6.1.8	其他储氢载体	256
6.2	化学储氢载体组合反应	256
6.2.1	甲醇-水为储氢载体的组合反应	256
6.2.2	乙醇-水为储氢载体的组合反应	261
6.2.3	四氢化萘为供氢剂的组合反应	264
6.2.4	甘油-水为储氢载体的甘油加氢制丙二醇的组合反应	264
6.2.5	甲酸铵为储氢和储氮载体的组合反应	265
6.2.6	甲酸为储氢和羰基载体的组合反应	265
6.2.7	十氢萘为储氢载体的组合反应	266
6.2.8	甲酸为储氢载体的加氢原位制备 Cu /ZnO 催化剂的组合反应	267
6.2.9	氨为储氢载体的 CO ₂ 加氢制甲烷安全膜的组合反应	267
6.3	固体储氧载体组合反应	268
6.3.1	载氧体为氧源的化学链燃烧过程	269
6.3.2	载氧体为氧化剂的化学链重整制合成气	271
6.3.3	利用处于还原态载氧体与水反应的化学链制氢	272
6.3.4	载氧体与气化剂提供氧的煤化学链气化	275
6.3.5	以晶格氧为氧源的选择氧化合成重要化学品反应体系	275
6.3.6	以二氧化碳为氧源的选择氧化合成重要化学品安全反应体系	285
6.4	氯化铵储氢载体思考	296
	参考文献	297

第 7 章 危险物安全化及转化过程 / 302

7.1	异氰酸酯安全性分析	302
7.2	非安全物质安全化处理	303
7.3	TDI 的安全中间反应物	305
7.4	氯化铵及原位转化过程	307
7.4.1	氯化铵与氨、氯化氢安全性对比	308
7.4.2	氯化铵分解为氨和氯化物反应路线	310
7.4.3	氯化铵为氮源和氯源合成环己酮肟和有机氯化物安全反应路线	315
7.5	危险物安全化及转化思考	321
	参考文献	321

第 8 章 温和条件安全反应过程 / 323

8.1	合成氨安全反应体系	324
8.1.1	苛刻条件下合成氨工艺及安全性分析	324
8.1.2	温和条件下合成氨安全催化反应体系	326
8.2	合成甲醇安全反应体系	331

8.2.1	低温液相合成甲醇两步法	332
8.2.2	低温液相合成甲醇一步法	334
8.3	低压烯烃氢甲酰化安全反应体系	334
8.4	渣油低压加氢安全反应体系	337
8.4.1	石油炼化行业加氢过程安全性分析	338
8.4.2	低压下渣油加氢裂化安全反应体系	339
8.5	外场强化安全反应体系	340
8.5.1	微波强化技术	340
8.5.2	低温等离子体强化技术	346
8.5.3	超声波强化技术	350
8.6	过程强化安全反应体系	353
8.6.1	微反应技术与反应过程安全性	353
8.6.2	微反应技术在化工安全生产中的应用	354
8.6.3	微反应技术应用实例	356
8.6.4	撞击流技术在化工过程强化中的应用	361
8.6.5	其他过程强化的安全反应体系	362
8.7	CO ₂ 温和条件转化思考	364
8.7.1	CO ₂ 活化方法	364
8.7.2	载体分子反应活化 CO ₂ 概念	365
参考文献		367

第1章 绪论

化学工业的出现在为人类创造巨大财富的同时，也对人类的生存环境造成了很大破坏。因此，在 20 世纪 90 年代诞生了绿色化学，旨在从源头上解决化学工业产生的环境污染问题，并已取得明显成效。与此同时，在化学工业中，往往生产、储存、运输和使用易燃、易爆及有毒、有害等非安全化学品，且有些反应在高温、高压等危险条件下进行，故而存在巨大的安全隐患。因此，化工生产安全问题更加引起人们的重视。

从化学工业追求目标的角度，可将其发展历程分为三个阶段：第一阶段为早期的单一技术经济指标，第二阶段为现今的以技术经济和环境友好为重点的双重指标，第三阶段则应是今后的以技术经济、环境友好及过程安全等多重并重的发展目标。开发化工过程的安全工艺和技术当是化学工业的重要发展方向。在我国工业和信息化部发布的《石化和化学工业发展规划（2016—2020）》中，高度重视石化和化工行业的安全、绿色发展问题，既有发展规划，也有环保规划、安全规划。在主要任务中，提出了要强化危险化学品安全管理。加快淘汰高风险产品及工艺，提高危险工艺的自动化控制水平和企业安全管理水平。实施危险化学品本质安全水平提升工程，以及提高资源、能源利用效率。

目前，化工安全生产坚持“安全第一、预防为主”的原则。针对化工过程安全问题，主要是以预防为主，具体措施见图 1.1。这些预防设施并没有从根本上解决存在的安全问题。并且，由于安全防护设施的引入，还使工艺流程变得复杂、生产和控制设备增加、生产成本

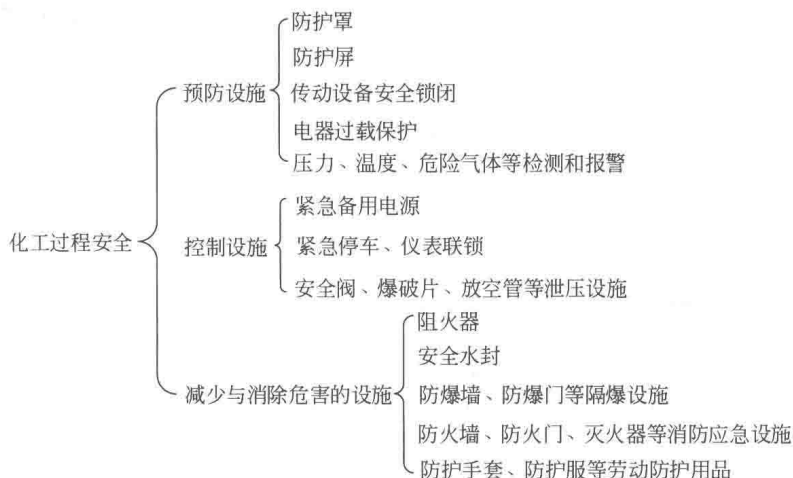


图 1.1 化工过程安全问题预防措施

加大。反应过程是化学工业的核心，本质安全的反应工艺和技术对于从源头上解决化学工业存在的安全问题具有更加重要的科学意义和应用价值。

1.1 化工生产特点与危险性

随着科学技术的发展，化学工业由最初只生产纯碱、硫酸等少数几种无机产品和主要从植物中提取茜素制成染料等有机产品，逐步发展为一个多行业、多品种的生产部门，出现了一大批综合利用资源和规模大型化的化工企业。这些企业就其生产过程来说，同其他工业企业有许多共性，但就生产工艺技术、对资源的综合利用和生产过程的严格比例性、连续性等方面来看，又有它自己的特点，如表 1.1 所示。

表 1.1 化工企业特点及危险性分析

特点	危险性
多样性、复杂性和综合性	技术、管理复杂,容易导致安全事故
综合利用原料	化学物质的种类和数量显著增加,具有易燃性、反应性及毒性的化学物质出现的概率增大
严格的比例性和连续性	任何一个环节发生故障,都可能发生安全事故
耗能高	高温、高压是潜在的安全事故隐患
易燃、易爆、易中毒,高温、高压,腐蚀性强	不安全因素很多,容易发生事故
生产装置的连续化和大型化	增加了物料外泄的危险性
技术密集	新物质合成、新工艺和新技术的使用,必然带来新的安全隐患和危险性

① 具有多样性、复杂性和综合性。化工产品种类繁多，每一种产品的生产不仅需要一种至几种特定的技术，而且原料来源多种多样，工艺流程也各不相同。就是生产同一种化工产品，也有多种原料来源和多种工艺流程。由于化工生产技术的多样性和复杂性，任何一个大型化工企业的生产过程要能正常进行，都需要有多种技术的综合运用。这势必增加技术和管理的复杂程度，也容易导致安全事故发生。

② 具有综合利用原料的特性。化学工业在大量生产一种产品的同时，往往会生产出许多联产品和副产品，而这些联产品和副产品大部分又是化学工业的重要原料，可以再加工和深加工。因此，化工部门是最能开辟原料来源、综合利用物质资源的一个部门。这势必造成化学物质的种类和数量显著增加，具有易燃性、反应性及毒性的化学物质出现的概率增大。

③ 生产过程要求有严格的比例性和连续性。一般化工产品的生产，对各种物料都有一定的比例要求，在生产过程中，上下工序之间，各车间、各工段之间，往往需要有严格的比例。否则，不仅会影响产量，造成浪费，甚至可能中断生产。化工生产主要是装置性生产，从原材料到产品加工的各环节，都是通过管道输送，采取自动控制进行调节，形成一个首尾连贯、各环节紧密衔接的生产系统。这样的生产装置，客观上要求生产长周期运转，连续进行。任何一个环节发生故障，都可能发生安全事故，使生产过程中断。

④ 具有耗能高的特性。煤炭、石油、天然气既是化工生产的燃料动力，又是重要的原料。有些化工产品的生产，需要在高温或低温条件下进行，无论高温还是低温都需要消耗大量能源。而高温、高压是潜在的安全事故隐患。

⑤ 具有易燃、易爆、易中毒，高温、高压，腐蚀性强等特点。工艺过程多变，因此不安全因素很多，不严格按照工艺规程和岗位操作法生产，就容易发生事故。

⑥ 生产装置的连续化和大型化。大量化学物质都处于工艺过程中，增加了物料外泄的危险性。要想充分发挥现代化化工生产的优越性，保证高效、经济地生产，就必须高度重视安

全，确保装置长期、连续地安全运转。

⑦ 属于技术密集型行业。随着新物质合成、新工艺和新技术的使用，必然带来新的安全隐患和危险性，因此安全技术的开发要随着化学工业的发展同步进行。

如上所述，化工生产过程涉及化学品种类很多，且绝大部分是易燃、易爆、有毒、有腐蚀性的危险化学品，同时生产条件十分苛刻，大部分反应均在高温、高压下进行，这就使化工生产存在巨大的潜在危险性。随着科学技术的发展，化工生产装置的大型化以及高度的自动化、连续化已成为化工生产发展的趋势，这使得化工生产一旦发生事故，后果极其严重。因此，化工过程安全问题及事故的应急救援在化工生产中占据着非常重要的位置。

1.2 本质安全概念提出

传统的安全管理方法和技术手段通过在危险源与人、物和环境之间的保护层来控制危险。保护层包括对人员的监督、控制系统、警报和保护装置以及应急系统等。传统过程安全方法和手段主要依靠附加安全系统，对于化工安全生产起到了很好的效果，但也存在一定的局限性。如，建立和维护保护层费用很高（包括最初的设备投入、安全培训费用及维修保护费用等），失效的保护层可能成为危险源，危险依然存在，保护层只是抑制了危险，可能通过某种人们尚未认识的诱因就会引发事故，增加了事故发生的突然性^[1]。

随着化学工业的高速发展和生产规模的不断扩大，工艺和生产设备不断大型化、复杂化和集成化，安全事故的发生频率和破坏程度随之不断增加。化工生产重大安全事故频发证实了传统的过程安全模式已无法承载现代化工对安全的要求^[2]。例如，1984年印度 Bhopal 市郊农药厂发生异氰酸甲酯重大泄漏事故，导致 2500 余人直接中毒死亡，20 多万人受伤（大多数人双目失明致残），67 万人受到残留毒气的影响，而作为中间产物的异氰酸甲酯完全可以通过改变反应路径消除。事实表明仅依靠传统安全方法无法从本质上解决化工安全问题^[3]。这些事故也促使人们开发新的安全方法，科学家们逐渐形成了在源头消灭危险的研究思路，提出了本质安全的理念。

针对化工过程安全，1977 年，英国化工安全专家 Kletz 教授首次提出了化工过程本质安全（Inherent Safety）的概念^[4]，本质安全就是从源头上减少或消除风险。其含义为“预防化学工业中重大事故频发的最有效手段，不是依靠更多更可靠的附加安全措施，而是从根源上消除或减少系统内可能引起事故的危险，来取代这些安全防护装置”。他还认为，物质和过程的存在，必然具有其不可分割的本质属性。比如某物质有剧毒性，某过程是高温高压等，它们是形成过程危害的根源，只有通过消除或最小化具有固有危害性质的物质或过程条件，才能从本质上消除过程的危害特征，实现过程的本质安全。严格地讲，不存在绝对的本质安全过程，当某过程相比于其他可选过程，消除或最小化了危害特征，就认为前者是本质安全更佳的过程。

本质安全与传统安全理念的区别^[3]：

① 本质安全的宗旨是根除过程的危害特征，从而消除事故发生的可能性。传统安全方法以控制危害为目标，仅能降低事故发生的概率或弱化事故的影响，并不能避免其发生。

② 本质安全根据物质和过程的固有属性消除或最小化危害。传统安全方法通过添加安全保护设施控制已存在的危害。

③ 本质安全注重在过程早期从源头上消除危害，同时要求在整个过程生命周期从本质上考虑过程安全。传统安全方法通常在过程中后期对危害进行分析、评价，提出改良措施。

1.3 本质安全定义及原理

1.3.1 本质安全定义

“本质安全”在英文中有三种比较接近的词组：“Inherent safety”“Intrinsic safety”“Essential safety”，通常采用“Inherent safety”词组。

在中文中，各个行业所提出的本质安全范畴各不相同。交通、电力、石油化工和煤炭等行业都给出了具有代表性的本质安全定义^[5]。

在交通体系中，本质安全化理论认为：由于受生活环境、作业环境和社会环境的影响，人的自由度增大，可靠性比机械差，因此要实现交通安全，必须有某种“即使存在人为失误的情况下也能确保人身财产安全”的机制和物质条件，使之达到本质的安全化。

在电力行业中，对本质安全是这样界定的：本质安全可以分解为两大目标，即“零工时损失，零责任事故，零安全违章”长远目标与“人、设备、环境和谐统一”终极目标。

在石油化工行业中，对本质安全最具有代表性的定义是：“通过追求人、机、环境的和谐统一，实现系统无缺陷、管理无漏洞、设备无故障”。实现本质安全型企业，要求员工素质、劳动组织、装置设备、工艺技术、标准规范、监督管理、原材料供应等企业经营管理的各个方面和每一个环节都要为安全生产提供保障^[6]。

在煤炭行业中所说的本质安全是指安全管理理念的变化，即“煤矿发生事故是偶然的，不发生事故是必然的”，这就是本质安全。

美国化工过程安全中心对本质安全的定义^[7]是：“本质安全就是营造一种安全的环境，在这种环境下的生产过程中，伴随的物料及生产操作存在的安全隐患都已经被减少或消除，并且这种减少或消除是永久性的”。

实际上，本质安全概念源于20世纪50年代世界宇航技术的发展，这一概念被广泛接受是和人类科学技术的进步以及对安全文化的认识密切相连的，是人类在生产、生活实践的发展过程中，对事故由被动接受到积极事先去除隐患，以实现从源头杜绝事故和人类自身安全保护需要，是在安全认识上取得的一大进步。狭义的概念指的是通过设计手段使生产过程和产品性能本身具有防止危险发生的功能，即使在误操作的情况下，也不会发生事故。广义的角度来说就是通过各种措施（包括教育、设计、优化环境等）从源头上堵住事故发生的可能，即利用科学技术手段使人们生产活动全过程实现安全无危害化，即使出现人为失误或环境恶化也能有效阻止事故发生，使人的安全健康状态得到有效保障。

《化工企业安全卫生设计规范》（HG 20571—2014）将生产过程的本质安全化定义为：采用无毒或低毒原料代替有毒或剧毒原料，采用无危害或危害性比较小的符合卫生要求的新工艺、新技术、新设备。此外还包括从原料入库到成品包装出厂整个生产过程中应具有较高的连续化、自动化和机械化，为提高装置安全可靠性而设计的监测、报警、联锁、安全保护装置，为降低生产过程危险性而采取的各种安全卫生措施和迅速扑救事故装置。

《职业安全卫生术语》（GB/T 15236—2008）本质安全定义：通过设计等手段使生产设备或生产系统本身具有安全性，即使在误操作或发生故障的情况下也不会造成事故。

本质安全是从根源上预先考虑工艺、设备可能潜在的危险，从而在设计过程中予以避免，即通过工艺、设备本身的设计消除或减少系统中的危险。

本质安全技术是从源头上消减生产过程中的危险。通过改进设计，消减工艺、过程、设备中存在的危险物质或危险操作的数量，使用安全材料代替危险材料等综合措施，避免生

产、服务和产品使用中的危险和事故发生。本质安全的实现取决于生产所用材料的基本特性、工艺、操作条件及与工艺技术本身有密切联系的其他相关特性。

化工本质安全定义：类似绿色化学“利用化学原理从源头上减少和消除工业生产对环境的污染”的定义，作者将化工本质安全定义为“利用化学原理和化学工程理论从源头上减少和消除化学工业中生产、储存、输送、使用等环节存在的安全隐患。其理想在于：化工生产不存在易燃、易爆、有毒、有害、高温、高压等物质或过程”。

1.3.2 本质安全原理及应用简介

本质安全原理是本质安全设计的依据，是保证过程朝本质安全方向发展的一般性原则。最早由 Kletz 教授提出，后被引入到本质安全设计中，具体实施的基本原理包括^[8~12]：危害物质的最小化（Minimize）、高危物质的替代化（Substitute）、剧烈反应的温和化（Moderate）以及过程工艺的简单化（Simplify）。后来，其范围又扩大到包含提高可靠性/提高失误（错误）容忍度、限制影响等方面，详见表 1.2^[12]。

表 1.2 本质安全原理

原理	定义
最小化	减少危险物质量
替代	使用安全材料
缓和	在安全环境下运行设备,如常温、常压和液态
简化	避免多产物或多单元操作,避免密集管道或调节装置
限制影响	改变装置设计和操作来减少影响,如调节装置
容错	装置和工艺可以承受破坏,反应器可以承受未预料到的副反应
避免多米诺效应	有充足的间隔布局,可靠的关停设施和开放结构
避免组装错误	对于设计阀或管道系统,避免人为失误
明确设备状况	避免复杂设备和信息过载
容易控制	减少操作步骤

“最小化”指减少危险物质的使用数量，或减少危险物质在工艺过程中的使用次数。系统中危险物质数量或能量越少，发生事故的可能性以及事故可能造成的危害程度就越小。“替代”指使用安全的物质或相对安全的物质来替代原危险物质，使用相对安全的生产工艺来替代原生产工艺。“缓和”指采用危险物质的最小危害形态或最小危险的工艺条件，即在作业时，采用更加安全的作业条件（例如常温、常压和液态），或者能减小危险材料或能量释放影响，或者用更加安全的方式存储、运输危险物质。“简化”指通过设计，简化操作，从而减少人为失误的机会^[7]。简单的工艺、设备和系统往往具有更高的本质安全性，因为简单的工艺、设备所包含的部件较少，可以减少失误。“限制影响”指通过改进设计与操作，限制或减小事故可能造成的破坏程度，使过程释放的物质或能量所产生的影响最小化。“容错”指使工艺、设备具有容错功能，保证设备能够经受扰动，反应过程能承受非正常反应。过程能够在一定程度上容忍操作失误、错误安装和设备失效。

本质安全原理的应用包括以下几方面^[3]：在化工过程整个生命周期的不同阶段，本质安全原理应用的机会和程度是不同的，相关研究主要集中于过程的早期阶段，研究对象可分为物质和过程两类，前者主要包括反应原料和路径的选择、溶剂的选择、物质储存和输送的方式等，后者主要包括反应器的强化、反应器的选择、操作方式的选择、过程条件的改良等。

(1) 最小化原理

最小化原理的重要应用之一是反应器的选择，反应器的大小和处理物料的量成为重要的

考虑因素，人们根据各类反应器自身的特点，应用最小化原理进行分析，提出了各类反应器的本质安全潜力。一般认为，CSTR（Continuous Stirred Tank Reactor，连续搅拌槽反应器）比 BSTR（Batch Stirred Tank Reactor，间歇搅拌槽反应器）本质安全性更好，因为对一定的生产任务，前者具有更小的反应器体积，物料混合更充分，减少了副产物的生成，且浓度、温度等参数均一，易于控制并降低了过程失效的概率。PFR（Plug Flow Reactor，活塞流或平推流反应器）具有最小的反应器体积，且设计简单，设备连接少，对放热反应的换热效率高，但沿管长压降较高，不利于控制。环流反应器在很多场合可代替 BSTR，因为更高的传质效率使环流反应器体积大为降低。如果仅从反应器体积和物料的量值考虑反应器的安全性，按优劣依次为 PFR、环流反应器、CSTR、BSTR。但是，应在深刻理解反应机理的基础上应用最小化原理，综合考虑和权衡各安全因素，确定最优的反应器。最小化原理还应用于减少设备数量，将若干单元操作合并在一个设备中进行，从而使过程的设备数量最小化。储存和输送的物料应满足最小化原理，根据生产的需要确定危害性原料或中间产物最小的储存量，因为储存设备和输送管线是发生泄漏的重要危险源，所以必须确认其最小量值，尤其对于具有危害性的中间产物或副产物，应采取措施尽量避免对它们的储存和运输。如，在萘甲胺生产过程中，通过改变反应路径可消除危害性原料 2-萘酚和异氰酸甲酯的使用，即其用量达到最小值零。焦巍等^[13]提出了考虑安全的反应路径综合策略，并将其应用于萘甲胺反应路径综合实例，得到了安全性优良的化学反应路径，即 2-萘酚和异氰酸甲酯不作为原料，如表 1.3 所示。根据筛选结果，建立从原料到产品的原子平衡方程，编程求解得到可行的化学反应路径计量式组合（见表 1.4），其中路径 13 为考虑安全的最优解，与其他仅考虑环境因素的最优解吻合。

表 1.3 考虑安全的萘甲胺生产原料筛选

原料	毒性	易燃性	爆炸性	化学活性	筛选结果
萘	4	0	0.25	—	删除
1-氯萘	5.96	0	0	—	
2-萘酚	6.96	0	0	—	
氯化氢	4.56	0	0	—	
氯气	5	0	0	—	
1-氯甲烷	3	0	0.6	4	
甲醇	2.89	3.5	1.74	—	删除
甲胺	4.56	0	0.79	3	
光气	6	0	0	2	
异氰酸甲酯	6.89	3.67	1.028	3	
甲基甲酰胺	3	2.97	1	—	

表 1.4 可行化学反应路径的化学计量式

反应路径	原料												
	O ₂	H ₂	HCl	甲基 甲酰胺	H ₂ O	甲胺	光气	Cl ₂	萘	1-氯萘	1-氯 甲烷	甲醇	萘甲胺
1	0	1	1	-1	-1	0	0	0	0	-1	0	0	1
2	0	2	0	-1	-1	0	0	0	-1	0	0	0	1
3	-0.5	0	2	0	0	-1	-1	0	-1	0	0	0	1
4	-0.5	0	1	0	0	-1	-1	1	0	-1	0	0	1
5	-0.5	1	0	0	0	-1	-1	1	-1	0	0	0	1
6	-0.5	0	2	-1	0	0	0	-1	-1	0	0	0	1
7	-0.5	0	1	-1	0	0	0	0	0	-1	0	0	1