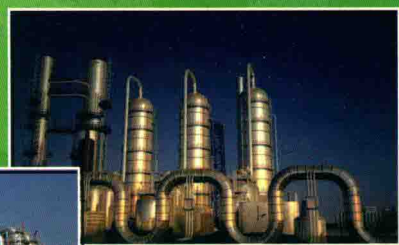


绿色化工过程设计 原理与应用

张 龙 王淑娟 编著



科学出版社

绿色化工过程设计原理与应用

张 龙 王淑娟 编著



科学出版社

北 京

内 容 简 介

随着人类环保意识的加强和对化工新材料清洁生产技术的迫切需求,绿色化学作为 20 世纪 90 年代出现的具有重大社会需求和明确科学目标的新兴交叉学科,已成为现代国际化学化工科学研究的前沿和重要的发展领域,而如何从科学及工程角度设计绿色化工过程就成为实现化工清洁生产的首要及关键问题。本书依据绿色化学原理和现代化工强化技术理论,结合最新的绿色化学实践应用成果,较系统地总结和提出了进行绿色化工过程设计所依据的重要原则,包括循环过程及耦合过程设计、化工过程强化技术及装备、绿色催化技术、材料绿色合成方法及绿色工艺设计原理,并具体地论述了这些设计原则在新材料合成、无机和有机材料回收、生物质资源、海洋资源及二氧化碳绿色转化过程中的应用,并阐释了绿色化工过程评估的典型方法。本书共 10 章,内容包括绿色化工过程的特征及发展模式、基于循环过程及耦合过程的设计原理、基于化工过程强化技术的过程设计原理、基于绿色催化剂体系的过程设计原理、基于绿色合成方法的过程设计原理、材料循环利用的绿色工艺设计原理、生物质加工的绿色过程、二氧化碳转化的绿色过程、海洋资源利用的绿色过程及绿色化工过程评估原理及应用。

本书可作为在化工清洁生产、新材料合成、能源开发、环境治理及资源循环加工等领域中从事科学研究与开发、生产和管理的科技人员的专业参考书,也可作为化学化工类、材料类、资源循环加工、环境工程、能源工程等专业的本科生、研究生专业学习的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

绿色化工过程设计原理与应用 / 张龙,王淑娟编著. —北京:科学出版社, 2018. 8

ISBN 978-7-03-058579-0

I. ①绿… II. ①张… ②王… III. ①化工过程-无污染技术 IV. ①TQ02

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 194442 号

责任编辑:霍志国 / 责任校对:樊雅琼

责任印制:张 伟 / 封面设计:东方人华

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>

北京中石油彩色印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018 年 8 月第 一 版 开本:720×1000 B5

2018 年 8 月第一次印刷 印张:22

字数:440 000

定价:118.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

随着人类环保意识的加强和对化工行业存在问题危害性的充分认识,并基于人类社会可持续发展的现实和长远需求,化工新材料生产过程的清洁化已成世界范围内必须优先解决的问题。绿色化学为人类指明了绿色化生产的原则和方向,而如何从科学及工程角度设计绿色化工过程则是实现化工清洁生产的首要及关键问题。本书依据绿色化学原理和现代化工强化技术理论,结合绿色化学最新的实践应用成果,较系统地总结和提出了进行绿色化工过程设计所依据的一些重要原则,如循环过程及耦合过程设计、化工过程强化技术及装备、绿色催化技术、材料绿色合成方法及绿色工艺设计原理等,并具体地论述了这些设计原则在新材料合成、无机和有机材料回收、生物质资源、海洋资源及二氧化碳绿色转化过程中的应用,并阐释了绿色化工过程的评估方法。

本书共 10 章。第 1 章论述了绿色化工过程的特征及发展模式。第 2 章阐述了循环过程及耦合过程的设计原理。第 3 章是基于化工过程强化技术的过程设计原理,较详细地阐述了如何应用过程集成技术、能量场强化技术及先进的强化装备来设计绿色化工过程。第 4 章为基于绿色催化剂体系的过程设计原理,较详细地阐述了绿色固体催化剂、生物及仿生催化剂、石墨烯类催化剂等的制备原理、催化原理及在绿色合成过程中的典型应用。第 5 章为基于绿色合成方法的过程设计原理,详细阐述了无机材料的典型绿色合成方法及过程强化手段、高分子材料的典型绿色合成技术及应用。第 6 章为材料循环利用的绿色工艺设计原理,总结提出了材料循环利用的具体原则,详细分析了典型废旧无机材料及高分子材料的绿色循环利用技术及工艺。第 7 章为生物质加工的绿色过程,详细地阐释了生物质化学转化的原理,生物质基精细化工产品、生物质基能源及生物质基材料的绿色制备工艺。第 8 章为二氧化碳转化的绿色过程,详细地总结了二氧化碳化学转化的原理,典型的二氧化碳基无机化工产品、有机化工产品、聚合物制备的绿色过程及工艺。第 9 章为海洋资源利用的绿色过程,分析总结了典型海洋资源的提取过程的绿色工艺方法。第 10 章为绿色化工过程评估原理及应用,重点介绍了绿色化工过程评估的关键指标、生命周期评估方法的内容及具体实施步骤,详细地介绍了基于绿色度指标的过程评价方法,并简单介绍了化工过程技术经济分析的基本原理及步骤。

本书将绿色化学原理、现代化工强化技术、催化技术及绿色工艺技术及作者多年来在绿色化学领域的教学及科研实践经验有机结合,系统地总结了绿色化工过程设计遵循的重要原则,并具体阐述了这些原则在二氧化碳、生物质和海洋资源的绿色转化过程中的应用。因此本书既适应国情、跟踪时代、理论联系实际,又注重创新

和发展,具有较强的前瞻性和实用性,希望本书的出版能为我国绿色化工的教学科研及产业发展有所裨益,为生态中国的建设贡献微薄之力!

本书由张龙、王淑娟编著,张龙负责第1~8章,王淑娟负责第9、10章,全书由张龙统一修改定稿。

本书的出版得到了长春工业大学吉林省石化资源与生物质综合利用工程实验室同仁们的大力支持,在书稿的编撰过程中,于在乾老师、王世伟老师、呼薇老师,以及研究生白春艳、王成仟做了有益的文字编辑工作,在此对他们表示由衷的谢意。同时,对书中所引用文献资料的中外作者表示衷心的感谢。最后,特别感谢科学出版社的信任和支持,使本书顺利出版,谨此致以诚挚的谢意!

由于绿色化学化工过程开发是一个新兴、多学科交叉的学术研究及工程应用领域,涉及的学科及技术领域知识面广,研究成果日新月异,加之作者水平有限,书中疏漏或不妥之处在所难免,敬请广大读者批评指正!

编 者

2018年3月15日

目 录

前言

第1章 绪论	1
1.1 绿色化工过程概述	1
1.2 绿色化工过程	2
1.3 绿色化工发展的主要模式	2
1.4 绿色化工过程设计的基本原则	4
1.4.1 绿色化学的12条原则	4
1.4.2 绿色化工过程设计的12条原则	6
参考文献	7
第2章 基于循环过程及耦合过程的设计原理	9
2.1 基于循环过程的绿色化工过程设计	9
2.1.1 设计闭路循环过程	9
2.1.2 设计开路循环过程	9
2.1.3 对循环过程所用的物质和副产物进行处理,使其中的部分物质 进行再利用	10
2.2 基于耦合过程原理的绿色化工过程设计	10
参考文献	12
第3章 基于化工过程强化技术的过程设计原理	13
3.1 概述	13
3.2 基于过程集成技术的绿色过程设计	13
3.2.1 基于反应集成技术的绿色过程设计	13
3.2.2 基于分离过程集成技术的绿色过程设计	20
3.3 基于能量场强化技术原理的绿色化工过程设计	32
3.3.1 超声波场辅助的化学反应过程	32
3.3.2 太阳能场辅助技术	33
3.3.3 微波场辅助技术	33
3.3.4 等离子体场技术	35
3.3.5 机械力化学场技术	35
3.4 基于先进装备的绿色化工过程设计	39
3.4.1 静态混合反应器	39
3.4.2 微通道反应器	40

3.4.3 超重力反应/分离器	41
3.4.4 振荡流反应器	42
3.5 利用强化技术设计绿色化工过程的原则及实施步骤	43
参考文献	44
第4章 基于绿色催化剂体系的过程设计原理	48
4.1 绿色固体催化剂	48
4.1.1 固体超强酸催化剂	48
4.1.2 分子筛催化剂	51
4.1.3 杂多化合物催化剂	58
4.1.4 高分子酸催化剂	62
4.1.5 固体碱催化剂	64
4.1.6 碳磺酸催化剂	68
4.2 生物及仿生催化剂	70
4.2.1 生物催化剂	70
4.2.2 仿生催化剂	75
4.3 石墨烯基催化剂	80
4.3.1 石墨烯的催化相关性质	80
4.3.2 石墨烯基催化剂的制备方法	81
4.3.3 石墨烯基催化剂的主要表征和分析方法	81
4.3.4 石墨烯基催化剂的主要应用	81
4.4 离子液体催化剂	84
4.4.1 概述	84
4.4.2 离子液体的制备方法	84
4.4.3 离子液体的表征方法	85
4.4.4 离子液体在有机合成中的应用	87
参考文献	88
第5章 基于绿色合成方法的过程设计原理	93
5.1 无机材料的绿色合成方法	93
5.1.1 水热合成法	93
5.1.2 溶胶-凝胶法	94
5.1.3 化学气相沉积法	96
5.1.4 局部化学反应法	98
5.1.5 低热固相反应	101
5.1.6 流变相反应	104
5.1.7 先驱物法	105
5.1.8 助熔剂法	106

5.1.9 高聚物模板法	107
5.2 无机材料合成过程的强化技术	108
5.2.1 超声场辅助技术	108
5.2.2 微波场辅助技术	108
5.2.3 微反应技术及微反应器在无机材料制备中的应用	109
5.3 基于羟基自由基作用的无机材料合成过程	112
5.4 有机材料合成的绿色工艺方法	113
5.4.1 清洁介质体系的绿色合成过程	113
5.4.2 无溶剂体系的有机合成	115
5.4.3 相转移催化	116
5.4.4 有机电化学合成	118
5.4.5 温控两相催化体系合成	121
5.5 高分子材料绿色合成方法	124
5.5.1 基于环保溶剂的聚合过程	124
5.5.2 辐射交联聚合技术	129
5.5.3 等离子体聚合技术	132
5.5.4 酶催化聚合技术	133
5.5.5 熔融聚合技术	136
5.5.6 原子自由基聚合技术	136
5.6 绿色有机合成过程设计的基本原则	141
参考文献	141
第6章 材料循环利用的绿色工艺设计原理	150
6.1 概述	150
6.2 材料循环利用绿色过程设计基本原则	150
6.3 无机工业废弃物循环利用绿色工艺设计	151
6.3.1 粉煤灰	151
6.3.2 冶炼废渣	153
6.3.3 煤矸石	154
6.3.4 废催化剂	155
6.3.5 废锂电池	161
6.4 高分子材料循环利用的绿色工艺设计	162
参考文献	175
第7章 生物质加工的绿色过程	179
7.1 概述	179
7.2 生物质主要成分性质及分析方法	179
7.2.1 纤维素的物理化学性质	179

7.2.2	半纤维素的物理化学性质	182
7.2.3	木质素的物理化学性质	184
7.2.4	生物质的溶剂体系及溶解规律	186
7.2.5	生物质结构及性质的分析方法	187
7.2.6	生物质组成分析方法	191
7.3	生物质的物理及化学转化原理	193
7.3.1	生物质组分的清洁分离原理	193
7.3.2	生物质的化学转化原理	196
7.4	生物质绿色转化典型产品生产过程分析	200
7.4.1	生物质转化为精细化学品	200
7.4.2	生物质转化为有机化工原料	212
7.4.3	生物质转化为燃料	215
7.4.4	生物质基功能材料及复合材料	217
7.5	天然油脂的绿色化学转化过程	220
7.5.1	简介	220
7.5.2	天然脂肪酸(酯)的化学转化原理	220
7.5.3	天然脂肪绿色转化过程分析	222
参考文献		224
第8章 二氧化碳转化的绿色过程		233
8.1	概述	233
8.1.1	二氧化碳的物理性质	234
8.1.2	二氧化碳的化学性质	234
8.2	二氧化碳的化学转化原理	234
8.2.1	二氧化碳的化学活化原理	234
8.2.2	二氧化碳的电化学活化原理	237
8.2.3	二氧化碳的光活化原理	237
8.3	二氧化碳分离的绿色技术	239
8.3.1	吸收法	239
8.3.2	吸附法	240
8.3.3	膜分离法	241
8.3.4	膜分离-吸收联合法	241
8.4	二氧化碳转化利用的绿色工艺	241
8.4.1	二氧化碳转化为 Na_2CO_3	241
8.4.2	二氧化碳转化为有机化工原料的绿色过程	242
8.4.3	二氧化碳转化为燃料	252
8.4.4	二氧化碳基聚合物	255

参考文献	260
第9章 海洋资源利用的绿色过程	265
9.1 概述	265
9.2 具有生物活性的物质提取的绿色过程	266
9.2.1 简介	266
9.2.2 海洋生物活性物质提取的绿色技术与工艺	267
9.2.3 基于能量强化技术的分离过程	272
9.3 稀有元素提取的绿色过程	276
9.3.1 钾元素	277
9.3.2 溴元素	278
9.3.3 锂元素	280
9.3.4 铀元素	281
9.3.5 金元素	284
9.4 海水淡化的绿色过程	285
9.4.1 蒸馏法淡化技术	286
9.4.2 反渗透海水淡化技术	287
9.4.3 海水淡化工艺主要技术性能对比	288
9.5 海洋聚合物资源的绿色提取过程	289
9.5.1 海藻提取海藻酸钠	289
9.5.2 贝壳类提取甲壳素	291
参考文献	293
第10章 绿色化工过程评估原理及应用	297
10.1 绿色化学评估的基本准则	297
10.1.1 绿色化学的12条原则	297
10.1.2 绿色化学工程技术的9条附加原则	297
10.2 绿色化工过程的评估方法	298
10.2.1 基本概念	298
10.2.2 化学化工过程绿色化的度量指标	299
10.2.3 绿色化工过程的评估方法	302
10.3 生命周期评估方法及应用	306
10.3.1 简介	306
10.3.2 生命周期评估的基本步骤	307
10.3.3 生命周期评估的用途	308
10.4 基于绿色度标准的化工过程绿色评价过程	311
10.4.1 简介	311
10.4.2 绿色度	313

10.5 绿色化工过程的技术经济分析	325
10.5.1 原料和工艺路线的选择原则	325
10.5.2 原辅料及公用工程消耗估算	327
10.5.3 项目基本建设投资估算	328
10.5.4 项目建设基金筹措过程	333
10.5.5 项目的财务评价及盈亏分析	334
10.5.6 风险和不确定性分析	337
参考文献	338

第 1 章 绪 论

1.1 绿色化工过程概述

众所周知,化工生产对于人类社会的生产、生活是至关重要的,人类的衣食住行都离不开化工行业所生产的多样性产品。化学工业是制造新物质和材料的产业,在人类的可持续发展过程中扮演着极其关键的角色。在美国、英国、日本、德国、法国等发达国家中,化学工业属于国家支柱产业和最基础的工业^[1]。

上面提到了化工生产对人类的重要性,那么化学工业为什么能够快速发展呢?主要是由人类的生活、工业活动、空间探索及国防等对大量高性能的新材料和具有特殊性能的新物质的需求引起的。化工生产在繁荣人类发展的同时,也给人类带来了致命的环境破坏问题,生产过程中的“三废”(废气、废物、废液)的排放,造成了严重的环境污染问题。为更好地解决污染,实现可持续性资源利用及发展问题,从政府、科学界及工业界来讲,在研究、开发及应用新技术时,首先要考虑如何消除和减少生产过程对环境的负效应问题,因此提出了关于化工生产过程的绿色化——绿色化工的问题^[2]。

下面简要阐释,一种化工产品从研究开始到生产需要经过的主要环节及特点。一种化工产品从实验室到化工生产的主要阶段包括:

第一阶段,产品制备小试技术的研究。此阶段主要来源于实验室,需主要考虑和解决的问题有:确定合成路线、合成条件(时间、温度、压力、配比、催化剂)、产品分离方法、产品的鉴定方法,以及副产物的利用和处理的基本方法。对于特定用途的化工新产品,还要进行毒性的实验研究(生物相关用途),实验室合成的产品量较少,一般百克级。

第二阶段,中试放大制备。此阶段一次可生产出几百千克产品,装置的年产能一般为 100~1000 t,规模属于百吨级。中试放大主要考虑的问题是:中试流程设计、中试设备的选择、中试工艺条件的优化(包括合成条件和分离条件)、中试产品检验、副产物的处理工艺及装置设计应用等。

第三阶段,工业化生产。此阶段主要包括:工艺流程设计、设备选型及制造安装、生产装置调试、副产品处理、原料中间体和产品的储运、产品检验及销售等。

从上面的阐述可以看出,化工生产的核心问题包括:产品合成路线的确定,科学合理的生产工艺路线是产品生产的基础;合成过程与分离过程的效率,它是影响成本的关键因素;“三废”处理及利用效果,这是生产过程的生命线,决定着产品的

命脉;合理地选择及使用能源,这是保证过程经济性的重要前提。而解决以上四个问题的关键是开发绿色化工过程(clean chemical processes)及生产技术。

1.2 绿色化工过程

绿色化工过程是指采用无毒或低毒的原料,以及科学合理的反应路线,过程的副产物和能量得到充分利用,无环境影响的化工生产过程。

绿色化工过程的特征主要有以下三点:①原料的无毒或低毒性。这是保证生产过程安全性的重要前提,如非光气法生产异氰酸酯的工艺。②生产过程的高效性,即反应效率高、分离效率高、能源利用效率高。③副产物和能量要充分利用,不造成对环境的排放。这体现在生产过程中,除了产品外,无其他物质向环境排放,因此绿色化工过程实质上是化工过程的理想目标。当过程的副产物都能得到充分利用时,该过程就可视为绿色化工过程^[3]。

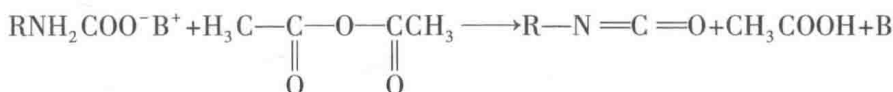
开发绿色化工过程的原因主要有以下几个方面:①环境危机。从过去到现在,化工生产单位向大气及环境中排放无数的有毒物质,人类必须实施有效措施进行消除处理,并保证新的生产过程向环境的零排放或者尽可能少的排放。②人口膨胀带来的资源危机。据不完全统计,现在地球上已有 70 多亿人,这些年开放性的消费模式造成了资源的巨大浪费,因此人类未来的生存发展一直面临着严重的资源危机,资源的节约利用已成为人类可持续发展的最关键要素。③新技术竞争需求。目前许多公司都在生产同一种产品,产品成本低、质量好的公司就可以迅速占领产品应用市场。④人类可持续发展的需要。可持续发展就是考虑到人类长远利益的发展,其中资源合理分配和有效使用最为关键。这就要求化工生产过程具有高效物质和能量利用率。

1.3 绿色化工发展的主要模式

(1)对原有生产工艺的技术改造、优化和升级。生产技术改造的目的是通过对现有工艺的技术革新、工艺优化及设备更新等来提高生产过程的效率及能源利用率,是最基础和最容易实施的过程绿色化改造措施。

(2)新生产工艺的采用。例如乙酸乙酯的制备,原来用乙醇和乙酸来制得乙酸乙酯,现在只用乙醇就可以制备,即乙醇先氧化成乙酸,然后乙醇再和乙酸反应生成乙酸乙酯;又如,通过催化精馏工艺生产乙酸乙酯。

新工艺的特征表现为:生产原料发生改变,采用廉价易得原料或是无毒、低毒的原料来替代昂贵的、毒性大的原料。例如,异氰酸酯的制备原来以剧毒的光气为原料,而美国孟山都公司用芳胺、 CO_2 和有机碱等无毒或低毒原料反应来制备,并实现了工业化,解决了传统工艺使用剧毒原料光气的致命问题。反应原理方程式如下:



新生产工艺的采用显著降低了生产成本和生产过程对环境的负效应,提高了生产效率。

(3) 利用副产物组建循环经济工业园。副产物利用这个问题解决了,化工过程绿色化的关键问题就算解决了,所以现在有了一个新的模式——循环经济工业园。国内已建立了一些类似的工业园区,基本的思路是使 A 工厂的废料或副产物变成 B 工厂的原料,把这些原料相互关联的工厂都集合在一起,形成的工厂群就是循环经济工业园。这里以瑞典的卡伦堡工业共生体系(图 1.1)为例加以简要说明。该系

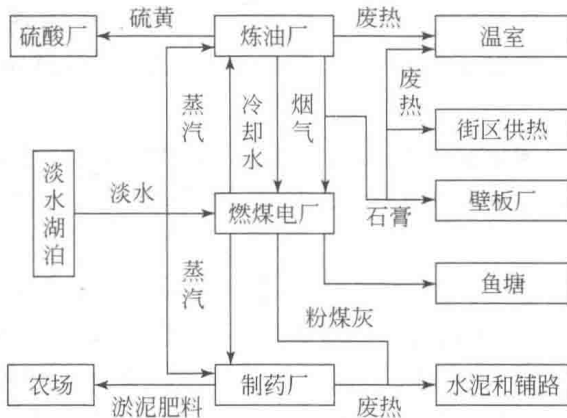


图 1.1 卡伦堡工业共生体系示意图

统是由燃煤发电厂、炼油厂、制药厂、壁板厂、硫酸厂、种植业、养殖业和园艺业以及卡伦堡镇的供热系统组成的复合生态系统。各个系统单元(企业)之间通过利用余热、净化后的废水、废气,以及硫黄、硫酸钙等副产品,一方面实现了整个镇的废弃物产生的最小化;另一方面,各个系统单元均从相互合作中降低了生产成本,获得了直接的经济效益。

具体实践过程如下:该园区有炼油厂、燃煤电厂、制药厂、农场、硫酸厂,还有壁板厂。硫酸厂生产硫酸需要的硫黄来自炼油厂脱硫过程的副产物;炼油厂产生的废热给温室大棚供热,从燃煤电厂产生的蒸汽供给制药厂和硫酸厂;燃煤电厂用石膏脱硫生成的硫酸钙供给壁板厂作原料来生产石膏建筑板材;燃煤过程中产生的粉煤灰,提供给建材厂作为生产水泥的原料;制药厂的废水经过生物处理,产生的污泥给农场做肥料。由此可见,不同工厂产生的副产物都可以相互利用起来,使得整个系统无废物产生,这个体系就是循环经济工业园。

(4) 副产物的再加工利用。如果副产物无法以循环经济工业园的方式进行利用,可将其进行物理或化学深加工,使其转化为具有市场应用价值的产品,从而避免向环境的直接排放。例如,将秸秆酒精生产中产生的木质素副产物加工成木塑复合材料或制成木质素多元醇。

绿色化工过程的目标为:①实现化工生产过程的环境友好及高效性;②实现副产物利用的高效性。生产过程应实现产生的气体、液体和固体物质的合理利用,因

此绿色化工过程的核心是物质和能量的充分利用问题。

1.4 绿色化工过程设计的基本原则

1.4.1 绿色化学的 12 条原则

既然绿色化工过程是化工合成过程的理想和目标,那么就要想办法去实现。首先需要了解绿色化工过程设计依据的基本原则,这一基本原则就是绿色化学原理。

绿色化学理念的产生始于 20 世纪 80 年代,关于绿色化学原理,1998 年美国 Anastas 和 Warner 教授提出了著名的绿色化学的 12 条原则,下面做详细的说明^[4,5]。

(1)防止污染优于污染治理。预防为主是化工过程设计的首要原则,在工厂或装置建设前,要首先考虑这个过程对环境的影响如何,要明确评价出拟设计的过程对环境的潜在危害及过程副产物的处理及利用方法。把污染预防作为确定生产可否进行的前提和先决条件。

(2)原子经济性原则。在设计化学反应过程中,要尽量考虑到所有的反应物都能够转化为产物。例如,氢气和氧气反应变成水,没有副产物;又如,乙醇和乙酸反应生成乙酸乙酯和水,水是副产物。因此设计合成路线时要遵循原子经济性原则,如采用何种原料和合成路线,这条路线的原子经济性如何,需要预先计算和评估。

原子经济性也称原子利用率(atom utilization),它就是要考虑所有的原料中有多少转化成了产品。原子经济性是衡量反应物的原子转化成产物原子的程度,由于原子也可以用物质的量来表示,所以也可用物质的量来作为计算的基础。计算公式为
原子利用率 = 转化为产物的原子数(产物的量) / 所有反应物原子总数(反应物的量)

原子利用率的计算按照化学方程式进行。例如,乙炔和氯化氢加成反应生成氯乙烯的过程,它的原子利用率为 $62.5 / (26 + 36.5) \times 100\% = 100\%$ 。

从上面的讨论可以看出,原子利用率与所选择的反应类型紧密相关,因此原子利用率是设计反应路线的重要指导参数。反应类型的设计与反应所用的原料紧密关联。在设计反应过程中,虽然原子利用率很高,但反应的原料很贵或很难得到,这就要考虑改变反应路线。副产物的产生是原子利用率低的根本原因,若把副产物有效利用起来,便可提高整个反应的原子利用率。要充分重视副产物的利用,以提高实际的原子利用率。因此,在设计一个产品的生产过程中,当原子利用率不高时,一定要考虑副产物的有效利用途径,这才是绿色化工过程设计的现实核心问题。

(3)设计安全的化学品。化工产品开发,首先要考虑产品对人体和环境的安全性问题。所有的化工产品在使用过程中都会产生一定的负效应,量的多少、结构和其毒性的大小均有密切关系。

(4)设计可降解的化学品。在日常生活中,很多物品使用后就会扔掉,如一次性筷子、餐盒、塑料袋等,因此,特别要考虑它的降解性。降解性就是在自然条件下,在微生物作用下,产品分解成二氧化碳的能力。当然,这里会产生一个矛盾,例如,塑料薄膜降解速度快,还没等功能完全实现,就部分降解或已降解完了。一般而言,材料埋在地下,半年到一年降解完成就算合理。产品具有降解性的益处是当产品丢弃在环境中时,不会造成对环境的长久负面影响,降解性是未来化工材料新品种的重要属性。

(5)绿色化学合成。这是一个最重要的基本原则,(6)~(9)条原则指出了怎样才能实现合成过程的绿色化、高效化。

(6)采用安全的溶剂和助剂。有机合成过程中,通常都会使用溶剂。例如,酯化反应中一般需加苯作为带水剂,将生成的水带出。为什么要加溶剂呢?溶剂主要有以下三方面的作用:①使反应体系的浓度均匀,特别是有固体反应物时,需要用溶剂将其溶解;②从热交换的角度看,溶剂用于带走反应热;③一些溶剂会表现出特殊的对化学反应的促进及阻碍效应。考虑到目前使用有机溶剂的潜在危害性及回收困难,人们正在增加使用毒性小或无毒的环保型溶剂,如水、超临界二氧化碳、离子液体、醇醚类物质等。但不管是使用一般的溶剂还是环保溶剂,都存在着产物与溶剂分离,以及溶剂在使用和回收过程中的损失等实际问题。因此,无溶剂的反应体系是更加理想的选择。

(7)尽量利用可再生的原料。可再生原料是指通过光合作用产生的物质,包括人类赖以生存的粮食、秸秆、野草、树木等。可再生资源物质本身比较便宜,每年都会自然产生,生产过程不必担心原料的来源问题。因此在设计开发绿色化工过程中,首先要考虑以可再生资源为原料的产品及生产过程。

(8)减少不必要的衍生化步骤。在设计一种产品的反应路线时,有能够一步完成的路线,就不要用两步或多步法。例如,在一个反应中,从A经过五步反应得到反应产物P,假设每一步骤的收率都是99%,那最终的收率是多少呢?大约为50%。可见这个反应中,一半为目标产物,一半为副产物。因此减少反应过程的步骤,对于降低副产物的产生、提高过程的物质及能量利用效率,具有极其显著的效果。

(9)采用高选择性的催化剂。据调查,目前进行的有机合成过程中,85%的反应都需要用催化剂。催化剂就是一种参与反应过程,能够改变反应速率,但是反应前后其成分没有变化的物质。高选择性的催化剂是高效反应进行的前提。例如乙醇脱水,采用不同的催化剂,会生成乙烯、乙醚等性质完全不同的产物。有些催化剂装到反应器后,可能三年不更换,三年后,有些再生,有些被填埋处理;新催化剂的开发需要很长的周期,首先在实验室做小试,大概两年,然后做中试,连续做到三年,活性基本上不变,才能进行工业化生产应用。(6)~(9)条原则的实质都是在讨论化学反应过程的强化措施,即通过什么样的途径来提高反应效率,达到绿色合成。接下来的(10)~(12)主要是对生产工艺过程的有关特别要求。

(10) 合理使用和节省能源。通过合理地设计反应路线,使反应能够在温和的条件下进行,如低温、常压;另外,还要使反应过程中不同级的能量得到合理应用。我们知道化学反应的进行是需要提供能量的,无论是放热反应还是吸热反应都是如此,在反应过程中,放热反应不断地放热,会产生热效应,导致体系温度升高,从而影响体系反应速率的大小,这是需要认真考虑的工程实践问题。

(11) 预防污染的现场实时分析控制。装置在运行时,有可能会出现故障,因此需要进行现场实时分析。现在许多有危险性的企业都安装专门的装置进行控制。另外,还需要防止生产过程中原料或产品的流失。

(12) 防止生产安全事故。化工生产过程中存在的安全隐患主要有:①毒物,因此化工生产需要在密闭的装置中进行;②火,轻则着火,重则爆炸;③腐蚀,原料或产物的酸碱性对反应器、管道等的腐蚀。高温高压的场合还需注意可能引起的爆炸问题。因此,从事化工生产必须时刻落实安全第一的理念。

这就是绿色化工设计开发过程需遵循的 12 条基本原则,包括总则、反应路线设计原则、产品设计原则、反应强化原则和工艺过程的原则(节能、污染监测、安全生产等)。下面阐述一下关于绿色化工过程设计的 12 条原则。

1.4.2 绿色化工过程设计的 12 条原则

前面讨论了关于绿色化学过程设计的 12 条基本原则,首先总的指导思想就是对过程污染的优先预防;其次强调在反应设计之前就需要考虑如何控制污染;接下来就是对产品的要求,要求产品安全、无毒、可降解;然后是在合成过程中采用的绿色化途径,即使用可再生的原料、高效催化剂、无毒的溶剂(或者不使用溶剂)和减少衍生步骤等;最后,生产过程要合理使用能源,实施实时污染控制和安全生产优先等^[6,7]。

在讨论绿色化工过程的 12 条原则时,首先需要弄清楚化学过程与化工过程的区别。化学过程是小规模的制备,从原理上来说,两种或两种以上的物质反应形成新的物质,就是化学过程。而化工过程是指物质的规模化制备过程。阿纳斯塔斯提出的绿色化工过程设计的 12 条原则如下:

(1) 在反应过程中,要保证输入输出的能量和材料的无害性。要求反应中使用的能量、材料尽量是无毒的。

(2) 预防废物的产生,比废物产生后进行处理要好。

(3) 产品的分离和纯化操作的设计,应尽量减少材料和能量的消耗。新物质产生的化工过程都有反应阶段和分离阶段,这是两个最关键的工序。对于不同用途的物质,其纯度也有不同的要求。例如乙醇,用于杀菌,需要 75°以上,作为饮用酒,要远远低于这个度数。根据纯度要求的不同,就需要不同的提纯工艺,工艺的不同会带来设备及工况的差异,因此在设计分离方法时,尽量减少能源和材料的消耗。

(4) 设计的产品、工艺及整个系统要使质量、能量、空间和时间的效率最大化。