

绿色 过程工程引论

● 王福安 / 任保增 / 编著



化学工业出版社
环境科学与工程出版中心

绿色过程工程引论

王福安 任保增 编著

化学工业出版社
环境科学与工程出版中心
·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

绿色过程工程引论/王福安,任保增编著. —北京:
化学工业出版社, 2002. 7
ISBN 7-5025-3954-9

I. 绿… II. ①王…②任… III. 化工过程
IV. TQ02

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 050366 号

绿色过程工程引论

王福安 任保增 编著

责任编辑: 刘俊之

责任校对: 顾淑云

封面设计: 于 兵

*

化 学 工 业 出 版 社 出版发行
环境科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印刷

北京市彩桥印刷厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 9 1/4 字数 246 千字
2002 年 10 月第 1 版 2002 年 10 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-3954-9/X · 211

定 价: 25.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

序 言

21 世纪是绿色化世纪,在这一特殊发展领域中,许多机遇和挑战来自过程工业的绿色化研究。

过程工业是进行物资转化的所有工业过程的总称,化学工业、石油炼制、合成材料、能源、环境、资源、冶金、建材、生物、医药、食品饮料、纸浆造纸等等都属过程工业或与之相关,是国民经济的支柱产业。过程工程学是过程工业的科学基础,研究对象是物质的化学、物理转化过程,研究内容是物质的运动、传递、化学反应及其相互间的关系。

资源与环境是密切相关的可持续发展关键问题。20 世纪 90 年代形成的全球发展战略,提出建立与环境友好的清洁生产——生态经济新模式。绿色过程工程正是研究与自然环境友好的资源高效、清洁、合理利用的物资转化过程与工程的科学。它涵盖了进行大规模资源加工、伴有化学和物理变化的过程工业的重新审视、提升、量化、系统耦合和绿色化更新。它吸收了当代科学的最新理论和高新技术,是具有明确社会需求和科学目标的新兴交叉学科。

本书针对新世纪绿色过程工程学科的发展特点,以过程工业绿色化,即用生物质资源或绿色化的原料,在绿色化溶剂或无溶剂条件下,采用绿色化能源、绿色化催化剂和绿色化高新技术,以最经济、最清洁、最安全、最优化的过程,使原料中的原子 100%地转化为绿色化产品为主线,在介绍生态环境、过程工业、过程工程学、可持续发展、原子经济性概念基础上,着重阐述绿色过程工程科学产生的背景与科学内涵;绿色过程工程研究基础;过程工程绿色化模式;过程强化、耦合与设备微型化;过程工程生态学与生态工业园区展望。

本书强调内容的层次清晰、前后衔接与呼应,尽量反映绿色过

程工程学科的现状和最新发展，力求具有基础性、条理性、系统性、逻辑性、科学性、前沿性、代表性、先进性、创见性、实用性，使读者获得科学知识的同时，也能被引导进入当代科学研究的前沿。

本书力求文字规范、精炼简明、形象生动、阐述清楚、深入浅出、通俗易懂、便于阅读。

书后所引论著对本书的成稿给予了莫大的启迪、鼓舞、支持和帮助，在此一一致谢！还特别感谢我的老师刘大壮教授的热情指导。

本书由王福安（第1章），任保增（第2、3章），王福安、王郑昌（第4章），王军昌（第5章），周国庆（第6章）编著。全部书稿由王福安整理核定。

本书的编著很有探索性，由于作者水平有限，书中定有不少疏漏和错误，敬请广大读者批评指教！

王福安

2002年6月

内 容 提 要

绿色过程工程是一门多学科交叉渗透的新兴学科。本书针对新世纪绿色过程工程学科的发展特点,以过程工业绿色化为主线,在介绍生态环境、过程工业、过程工程学、可持续发展、原子经济性概念基础上,着重阐述绿色过程工程科学产生背景与科学内涵;绿色过程工程研究基础;过程工程绿色化模式;过程强化、耦合与设备微型化;过程工程生态学与生态工业园区展望等,展现了该领域的最新研究进展。

本书内容新颖、思维活跃、文献丰富,具有较强的指导性、适用性、延伸性、可读性和实用性,创新启迪功能突出。

本书可供过程工程与技术领域各专业的科研、教学、工程技术及管理人员阅读和参考,并可作为过程工程与技术领域各专业及相关专业研究生、高年级大学生教材或教学参考书。

目 录

1 绪论	1
1.1 化学工程学科的历史沿革	1
1.2 绿色过程工程学科的兴起	3
1.3 绿色过程工程科学内涵	6
1.4 绿色过程工程学科的学术活动	8
2 绿色过程工程与可持续发展	10
2.1 可持续发展的含义	10
2.2 过程的可持续性参数	11
2.2.1 可更新性参数	13
2.2.2 环境效率参数	13
2.2.3 生产效率参数	13
2.2.4 总体可持续性参数	13
2.3 过程的可持续性分析与评估	13
2.4 世界各国有关可持续发展的策略	14
3 绿色过程工程基础	20
3.1 原子经济性反应	20
3.2 原料绿色化与生物质资源	23
3.2.1 光气的用途及毒害	24
3.2.2 光气的清洁替代物——碳酸二甲酯	25
3.2.3 氢氰酸的用途及毒害	28
3.2.4 替代氢氰酸的绿色过程工程	29
3.2.5 生物质资源	31
3.3 溶剂绿色化	32
3.3.1 超临界流体特性	33
3.3.2 超临界流体反应	35
3.3.3 超临界二氧化碳	37
3.3.4 超临界水	40

3.3.5	离子液体	46
3.3.6	二甲基亚砩	47
3.3.7	氟溶剂	50
3.4	能源绿色化	51
3.4.1	汽车尾气毒害	51
3.4.2	汽油质量及清洁汽油标准	53
3.4.3	清洁汽油生产技术	54
3.4.4	天然气及其合成清洁燃料	55
3.4.5	燃料电池	57
3.4.6	氢能与制氢技术	60
3.4.7	生物质能源	63
3.4.8	其他可再生能源	64
3.5	绿色催化剂与催化技术	65
3.5.1	酸碱催化剂绿色化	65
3.5.2	分子筛催化剂	71
3.5.3	选择性催化氧化	73
3.5.4	生物催化剂	76
3.5.5	超临界非均相催化	82
3.6	分离过程绿色化	83
3.6.1	结晶分离新技术	84
3.6.2	短程蒸馏技术	86
3.6.3	异构体的绿色分离技术	91
3.6.4	磁性分离技术	92
3.6.5	超声结晶分离技术	96
3.6.6	超临界络合萃取技术	100
3.6.7	反胶团萃取技术	101
3.6.8	新型亲和分离技术	103
3.6.9	纳滤膜分离技术	107
3.6.10	微波萃取技术	109
3.6.11	磁稳流化床分离技术	111
3.7	非传统过程	113
3.7.1	等离子体技术	113
3.7.2	微波技术	124

3.7.3	微波等离子体技术	127
3.7.4	辐射技术	131
3.7.5	超声技术	134
3.7.6	非定态反应技术	140
3.8	化工产品绿色化	144
3.8.1	新型海运涂料	145
3.8.2	新型抗菌剂	146
3.8.3	新型化学杀虫剂	146
3.8.4	新型白蚁诱杀剂	147
3.8.5	绿色表面活性剂	147
4	过程工程绿色化模式	149
4.1	环氧丙烷合成过程绿色化	149
4.2	合成二甲醚与熔融还原炼铁过程绿色化	154
4.3	己二酸合成过程绿色化	159
4.4	醋酸合成过程绿色化	160
4.5	二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)马来酸酯的绿色合成技术	163
4.6	化石燃料转化过程绿色化	164
4.7	CO ₂ 绿色过程工程	170
4.7.1	CO ₂ 的传统应用	172
4.7.2	CO ₂ 用于三次采油	172
4.7.3	CO ₂ 转化固定	173
4.7.4	超临界 CO ₂ 萃取	175
4.7.5	超临界 CO ₂ 反应	179
4.7.6	超临界 CO ₂ 快速膨胀进行细颗粒包覆	182
4.8	生物质资源利用的绿色过程工程	184
4.8.1	反应型木粉聚氨酯	184
4.8.2	纤维素在近临界水中的快速分解	187
4.8.3	由生物质资源制造酒精燃料	189
4.8.4	由生物质资源制造氢	190
4.8.5	由生物质资源制造 1,3-丙二醇	190
4.8.6	生物技术合成聚乳酸	191
4.8.7	由生物质资源制造抗菌纤维	192
4.9	铬盐生产的绿色过程工程	194

4.10	聚氨酯生产过程绿色化	196
4.10.1	异氰酸酯合成过程绿色化	196
4.10.2	水性聚氨酯	200
4.10.3	喷涂聚脲弹性体	201
4.10.4	非异氰酸酯聚氨酯	206
4.11	聚碳酸酯生产过程绿色化	206
4.12	“白色污染”的绿色化	208
4.12.1	直接利用	208
4.12.2	改性利用	208
4.12.3	化学改性与解聚回收技术	209
4.12.4	煤与废塑料共液化技术	212
4.13	过程耦合	212
5	过程工程的生态学	221
5.1	生态学	221
5.2	工业生态学	224
5.3	生态工业园区	228
6	过程强化与设备微型化	232
6.1	过程强化设备	232
6.1.1	构件催化反应器	232
6.1.2	超重力反应器	234
6.1.3	串式化学反应器	235
6.1.4	提升管-下行床耦合反应器	236
6.1.5	光催化反应器	238
6.1.6	膜反应器	240
6.1.7	色谱反应器	242
6.1.8	热交换器式反应器	243
6.1.9	喷雾流化床造粒器	243
6.2	过程强化技术	245
6.2.1	脉动燃烧干燥技术	245
6.2.2	撞击流技术	247
6.2.3	强化传热技术	250
6.2.4	以强化传质为目标的耦合分离技术	251
6.2.5	以提高选择性为目标的生物分离技术	258

6.3 过程强化实例	262
6.3.1 静态混合反应器进行硝化反应	262
6.3.2 悬浮床催化蒸馏合成异丙苯	262
6.3.3 磁场流化床在生化工程中的应用	264
6.4 设备微型化	268
参考文献	270

1 绪 论

资源与环境是可持续发展的关键问题。20 世纪 90 年代形成的全球环境发展战略，提出建立与环境友好的清洁生产-生态经济新模式。绿色过程工程正是研究与自然环境友好的高效、洁净、合理利用资源的物质转化过程与工程的科学。它涵盖了对大规模资源加工、伴有化学和物理变化的过程工业的重新审视、提升和绿色化更新。

1.1 化学工程学科的历史沿革

“化工”一词有化学工程、化学工业、化学工艺等几个含义。20 世纪是化学工业蓬勃发展的世纪。1913 年合成氨的生产，1941 年杀虫剂 DDT 进入市场，为粮食、蔬菜等食品的丰收起了重要作用，减轻了人口增长对食物需求的压力。化肥、农药成为化学工业的重要行业。1928 年第一个抗生素——青霉素（penicillin）的发现，开创了抗生素类药物开发的先河。1953 年发现了 DNA 的双螺旋结构（double-helix structure），为研制基因工程药物奠定了基础。这些成就在减轻人类病痛、预防疾病、保障健康、延长寿命方面起到了十分重要的作用，使美国人平均预期寿命从 1900 年的 47 岁增高到 1990 年的 75 岁。制药已成为化学工业的一个重要行业。1921 年从天然气和轻烃蒸气裂解制造乙烯，奠定了石化工业发展的基础，1930 年开始生产聚氯乙烯，1938 年开始生产化纤尼龙，1939~1945 年第二次世界大战期间，开始生产顺丁橡胶，这些都是化纤、塑料、橡胶开拓的先例。由于价廉的石油、天然气大量供应，导致石化工业的蓬勃发展，更多种类的合成纤维、合成橡胶、合成塑料、洗涤剂、涂料、粘合剂等产品渗透到人类生活的各个方面，遍及衣食住行，还包括电视机、计算机、电话机等许多部件。

20 世纪初随着化学工业生产从小型间歇操作向大型连续操作过渡，迫切需要既懂工程又熟悉化学的技术人员，化学工程应运而生。即将工程和化学融合，形成化学工程概念，使化学工程成为继土木工程、机械工程、电气工程之后的第四门工程学科。化学工业是过程工业中十分重要的分支，早在 20 世纪初，英国 Davis 及美国 Walker、Lewis 等化工界的先驱就提出“化学工程学”(chemical engineering)，从原理上研究各种化学工业生产中的物理变化过程，使化学工业得到不断飞跃发展。如果说单元操作概念的提出是化学工程发展过程中经历的第一个历程的话，那么在第二次世界大战后，化学工程又经历了其发展过程中的第二个历程，这就是“三传一反”。20 世纪 50 年代，美国 Bird 教授等从动量、热量、质量的传递(三传)角度研究化学工业中的物理变化过程。荷兰的 van Krevelen 教授提出“化学反应工程学”(一反)，来研究化工过程中带有化学反应时的变化过程，使化学工程学成为更全面的一门学科。1960 年 Bird 等编写《传递现象》一书出版，成为化学工程发展进入“三传一反”新时期的标志。化学工程作为一种知识的推理概括而产生，首先是将化学工业生产中的物理过程分割为本质上是以设备为基础的单元操作。之后，由于包含化学过程，相应地产生了本质上以反应过程种类为基础的单元过程。由于对单元操作内在机理的深入理解的需要，导致了对动量、质量和热量传递的研究，这也就是通常所说的对传递现象的研究。化学工程现已发展成包括单元操作、化工热力学、化工传递过程、化学反应工程和化工系统工程等分支学科的相当完整而成熟的工程技术科学体系。

化学工程学在发展过程中不断向科学技术新领域渗透拓展，应用对象涵盖了所有物质的物理、化学加工过程，使化学工程学上升至过程工程学。同时，化学工程学也被石油炼制工业、能源工业、冶金工业、建材工业、核能工业以及航空、军事、医药、农业、环境、宇航、生物、制浆造纸、食品与饮料等等过程工业的研究及发展人员用于各种过程工业，使化学工程学事实上发展成为“过程工程学”(process engineering)。

1.2 绿色过程工程学科的兴起

工业种类繁多，有许多分类方法，如重工业与轻工业之分，又如机械、建筑、电子、航空、化学等工业的区分，还有一般与先进(advanced)工业的分别，以及绿色与非绿色工业的区分等等。如果比较科学地从生产方式、扩大生产的方法以及生产时物质(物料)所经受的主要变化来分类，则工业生产可以分为过程工业与产品(生产)工业两大类。

过程工业包括化学工业、石油炼制工业、石化工业、能源工业、冶金工业、建材工业、核能工业、生物技术工业以及医药工业等等，它包含了大部分重工业。这类工业的特点是：工业生产使用的原料，主要是自然资源；它的产品主要用作产品生产工业的原料；生产过程主要是连续生产；原料中的物质在生产过程中经过了许多化学变化和物理变化；产量的增加主要靠扩大工业生产规模来达到，或者说靠“放大生产规模”(scale-up)来达到；这类工业一般说来，污染比较严重，治理比较困难，据估计美国有约75%的固体废物来自过程工业。这类工业需要发展新的绿色生产过程，才能从根本上解决生产带来的污染问题。

产品生产工业，如生产电视机、汽车、飞机、冰箱、空调等的工业。这类工业的产品，大都可为人类直接使用。这类工业的特点是：使用的原料大部分为过程工业生产的产品；它的产品基本上是为人类直接使用；生产过程基本上是不连续的，是用装配一件又一件产品的方式而生产的；生产过程中主要对物料进行物理加工或机械加工，物料主要发生物理变化；产品的增加主要靠增建“生产线”或改进“生产线”来达到。生产主要是以“离散”方式进行。相对于过程工业，它的污染较轻，并经常可通过应用比较成熟的技术加以改善或治理。

过程工业称为 process industry，是一个国家的基础工业，对于发展国民经济及增强国防力量起着关键作用。每一种工业均须从原理上研究如何提高生产率，降低投资费用及操作成本等，需要从

原理上改进设备，提高生产能力，并从不断创新的角度，发展新的生产过程，使过程不产生污染，符合可持续发展的基本原则。这就是过程工程学的任务。

在过去的一个世纪中，仅从农业讲化学工业就产生着巨大的影响。从合成 DDT 开始的化学农药和从合成氨开始的化学肥料，把农业生产提到了前所未有的高度，以致人们把这个时期称为“化学农业时代”。但是，人工合成的化学物质多数都不具备环境相容性，地球缺乏对它们的“自净能力”，随着它们在环境中的残留物越来越多，危害着生物和人类以及人类赖以生存的生态环境。当代全球十大环境问题中至少有 7 项直接与化学物质污染有关。近年来，要求实施清洁生产呼声最高的是化学工业，据美国 toxics release inventory 在 1994 年发表的统计结果，世界上排放废弃物最多的十类工业中，化学工业名列榜首，而且化学工业每年排放的废弃物是其余九个工业行业的总和。

“人类征服自然”的传统工业化发展模式，使社会生产力迅速发展，人类生活水平不断提高，同时，传统工业的发展模式引发出系列严重的全球性危机——人口激增、资源锐减、环境污染、生态破坏、两极分化……。工业污染与资源枯竭主要源自以不可再生矿物资源为原料、加工过程涉及化学与物理变化的过程工业，而化学反应处于这些传统工艺的核心地位。全球性环境污染影响因子的 80% 是化学性污染。但是化学工业又是与人类生活关系最密切的工业，已渗透到人类生活的各个方面，是国民经济的支柱产业，它的产品是人类衣、食、住、行赖以生存的原料，是制药、汽车、纺织、造纸、电子、建材、机械、农业和日用工业品等行业的重要基础，也是高新技术领域如计算机、通讯和生物技术不可缺少的产品。化学工业的总产值，一般占国民经济总产值的 10%~30%，对人类社会的进步与发展做出了巨大贡献，并且将永远伴随和推动人类社会的向前发展。因此，化学工业所表现出的“环境污染”和“特殊贡献”两重性，对人类和科技工作者提出了挑战。

最初的办法是对化工生产过程中产生的污染进行治理，发展了

水处理技术，大气污染治理技术，固体废弃物处理技术和噪声治理技术等环境保护手段，对环境生态的保护做出了重要贡献。但是人们发现，随着人类社会的不断进步和发展，生产规模的迅速增长，环境治理的速度远远落后于环境污染的速度，而且用于污染治理的费用不断上升。如美国在 1990 年，用于三废污染治理的费用达到 1200 亿美元，占 GNP 的 2.8%。地球的生态环境随着工业生产的不断进步而迅速恶化，已严重威胁着人类的生存，正如《全球科学家对人类的警告》中所指出的，目前世界上大部分重要的生态系统已处于崩溃状态，世界已进入一个危机四伏的新时期。因此，根本的解决办法只有一条，这就是彻底改变传统工业的生产模式，倡导绿色化生产，在污染源头防止污染的发生，走可持续发展道路。

1997 年美国成立了“绿色化学学院”，“绿色化学研究所”等国家级研究机构，日本、欧洲和我国等许多国家和地区都开始将绿色化学与技术列入国家和地区科技发展重要议程。与纯基础研究不同，“绿色化学”的产生不是科学家自由思维的产物，而是在全球环境污染加剧和资源危机的震撼下，人类反思与重新选择的结果。企业需要用环境友好的绿色技术实现工业生产的源头污染控制与生产可持续发展。绿色化学一出现就带有强烈的应用技术与工程性，工程放大优化研究与系统集成、多学科交叉融合是过程工业绿色化过程中极其重要的瓶颈问题。推进我国的过程工业绿色化进程具有特别重要的意义和紧迫性。从化工、冶金、能源、石化、轻工等典型过程工业来看，我国资源加工利用技术多是几十年前就形成的传统工艺，生产消耗指数高，资源利用率低，大量未被充分利用的资源变成废弃物排放到环境，造成效益低下和严重的环境污染。操作物质-能量流特别巨大的一些过程工业，资源利用率不足 10%，如我国特有的矿产资源钒钛磁铁矿的铁利用率仅为 4.9%。有色冶金为提取矿石中百分之几、千分之几的主金属所排放的冶炼废渣、尾矿、废石每年以亿吨计，综合利用很差，废弃物潜在资源利用价值常高于目标产品；化工行业生产 1t 铬盐要产生近 3t 毒性废渣；石油化工和大宗基本有机原料的生产，年产量也可达百万吨以上，由

于目标产物合成效率低、催化选择性差，导致资源的浪费和毒性有机物污染。我国有些过程工业的能耗是美国、日本的2~4倍，而我国煤开采和燃烧造成的污染和能源浪费更是量大面广。这使我国2000年工业废弃物产生量将达10亿吨，危险废弃物95Mt，不仅流失了大量可用资源，也严重污染了水体、土壤和大气。

由上可见，工业废弃物的污染取决于生产工艺技术对资源的综合利用程度与过程优化集成水平。开发过程工业物质转化的高效-洁净-合理利用资源的绿色新过程与工程化实施是急切的社会需求。生产企业再难以承受投入巨大、收效甚微的末端治理重负，急需立足于发展增效、同时实现减污的清洁生产高新技术。绿色过程清洁生产技术的工程化将极大地提高我国工业的总体水平。

1.3 绿色过程工程科学内涵

绿色过程工程将涵盖绿色化学与化工，成为综合运用数学、物理、化学、化工、冶金、环境、医药、资源、能源、材料、生物、信息、人工智能等多学科知识与技术，研究物质转化过程绿色化的综合性科学与工程。是具有明确社会要求和科学目标的新兴交叉学科。

绿色过程的开发为过程工程学研究开辟了新的内涵，其层面关系示意图1-1。

建立资源-环境保护新体系的思想方法论与实施策略，源头污染控制与资源-环境同一论的清洁生产策略与生态工业系统。

原子经济性化学反应处于绿色过程的核心地位，理想的绿色化学反应，即原料中的原子100%地转变为产物，不产生副产物或废弃物，实现废弃物的零排放。

运用环境-经济综合评价体系，建立过程工业的物质流程-能量流程-信息流程综合优化与过程集成。

发展生物转化技术、洁净能源和可再生资源替代技术。

模拟自然界物种共生、互生、能量与元素传递循环网络，建立物质分层多级循环优化利用的生态化产业体系。