

化工可持续发展的思考

王静康 陈建新 李天祥
(天津大学化工学院, 天津 300072)

摘要:介绍了社会可持续发展的概念和重要性,及实施生态化工的一些具体途径:化学过程及工艺的绿色化,可再生资源的开发及废弃资源的综合利用,发展纳米科技及微化工技术,强化过程及化工集成,建设生态工业园区,并推进化工信息化。

关键词:绿色化学;生态化工;可持续发展;环境友好;原子重组

中图分类号: X38

文献标识码: C

文章编号: 0253-4320(2003)10-0001-07

Some thoughts about sustainable development of chemical industry

WANG Jing-kang, CHEN Jian-xin, LI Tian-xiang

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: The concept and importance of social sustainable development were introduced, and some concrete ways to develop green chemistry and chemical industry were reviewed as followings: greening of chemical process and technology, exploiting renewable energy and comprehensively reusing trash resources, developing nano technology and microchemical technology, intensifying process and chemical integration, building ecological industrial parks and advancing chemical industry Informatization.

Key words: green chemistry; ecological chemical engineering; sustainable development; environment-friendly; atomic reorganization

人类改造自然的过程应当是一个人与自然相协调、有利于人类世代发展的过程。但是长期以来人们只是为生存而追求经济增长目标,决策经常向经济倾斜,正是在这种单纯经济发展观念的指导下,导致地球环境的全方位污染与生态平衡的严重失调:大气污染、臭氧层破坏、全球变暖、海洋污染、淡水资源短缺与污染、土地退化和荒漠化、森林锐减、生物多样性减少、环境公害、有毒化学品和固体废物危害,在这全球十大环境问题中,至少有 7 个直接与化学工业有关,另外 3 个与化工也有间接的关系。美国 TRI(Toxics Release Inventory)^[1]统计结果表明,化学工业为最大的有害物质释放工业,超过排在前 10 名的其他 9 个行业的总和。因此,要想根治环境污染,实现可持续发展必须大力发展生态化工技术。化工工作者需从两大方面交叉研究:一是开发新型催化剂和新的合成与分离途径(流程);二是由强化

化学工程技术出发,采用新型高效的绿色化工技术与装备,通过强化化工过程,优化化工系统集成来实现。

1 化工过程及工艺的绿色化

生态化工是在绿色化学基础上产生的环境友好的化工过程。Anastas^[2]对绿色化学定义为设计、开发、使用能够减少或消除对人类健康和环境有害的化学过程及产品。闵恩泽等^[3]认为绿色化学的目的是依靠科技发展,创造出生产单位产品的产污系数最低,而且资源及能源消耗最少的先进工艺技术,从化学反应入手从根本上减少环境污染,而不是开发对废气、废水、废渣等治理的环保局部性终端治理技术。而吴越等^[4]认为从利用可再生无毒生物原料以取代石油出发,微生物的发酵、生物酶,以及近年的基因工程等生物工艺的开发称之为绿色化工。虽然

收稿日期:2003-07-31;修回日期:2003-09-04

作者简介:王静康(1938-),女,博士生导师,中国工程院院士,主要从事药物结晶技术研究;陈建新(1969-),男,博士,工程师,主要从事医药结晶及工业水处理研究,通讯联系人,022-27405754, chjx2000eyou.com。

定义各异,但基本观点都有利于保护环境,因此我们也可以把生态化工理解为无污染、无公害、有利于环境保护和可持续发展的化工产品及其相关技术。

1.1 选择环境友好的化工原料、反应介质及产品

一个完整的生态化工过程应当从原料、反应、分离、产品到化工产品的使用上都应该是环境友好的,这就要求开发者在产品工艺设计全过程乃至产品的使用上都要符合环保要求。

1.1.1 采用无毒、无害的化工原料

通常反应初始原料的选择决定了反应类型和合成路线的许多特征。一旦原料决定下来,其他的选择就相应改变。原料的绿色化可以消除生产时的危害和运输的风险,因此它是生态化工的重要组成部分。

如取代剧毒的氢氰酸合成聚甲基丙烯酸甲酯(MMA)的绿色技术。目前工业生产 MMA 大部分是用丙酮和氢氰酸为原料的丙酮氰醇法制得的。因使用剧毒的原料和大量酸碱而存在严重的腐蚀和污染问题。日本住友等公司以异丁烯为原料一步氧化成甲基丙烯酸,然后一步酯化为 MMA;美国 Shell 公司则开发出以甲基乙炔为原料在钨催化剂作用下经羰基化酯化生产 MMA 的绿色工艺,此法原料价格低,产品收率高^[5]。

又如环氧树脂的原料环氧乙烷原用氯醇二步法,改用银催化一步法后原子利用率从 37.45% 提高到 100%。我国科学家利用自行设计的催化剂,在过氧化氢的作用下,直接从丙烯制备环氧丙烷^[6],整个过程只消耗烯烃、氢气、分子氧,实现了高选择性、高产率、无污染的环氧化反应,替代了易造成污染的氧化剂和其他试剂,被认为是“具有环境最友好的体系”。

1.1.2 采用环境友好的溶剂和助剂

在许多反应中,有机溶剂和一些助剂是常用的反应介质,而它们常常有毒或致癌,如苯、四氯化碳、亚硝酸盐、重金属离子等。选择与环境友好的反应介质或者干脆无反应介质对环保具有重要意义。

(1) 固态化学反应。固态化学反应实际是在无溶剂的新颖化学环境下进行的反应,有时可比溶液反应更为有效和达到更好的选择性。反应可通过研磨在机械力作用下完成,也可在超声波、微波等物理场促成下完成。Lomovsky 等提出一种制造印刷线路板的全新工艺,其核心步骤是一个固相的次磷酸铜热分解反应。

(2) 无溶剂的液态反应。无溶剂的液态反应可

以在常态或熔融状态下进行。例如,(S)-脯氨酸诱导的 1,3-环己二酮的非对称化,即 Hajos-Parrish 环化反应,也可以在没有溶剂存在下进行,反应得到重要的手性砌块 Wieland-Miescher 酮。

(3) 以水为介质的有机反应。以水为介质的有机反应^[7]需要解决:有机底物在水中的“疏水作用”,反应底物和试剂在水中的稳定性,水中存在的大量氢键对反应的影响,以及水中有机反应的机理,水中反应的立体化学,适于水相反应的新试剂和新反应的发现和应用。Yashima 等人报道了在水介质中,丙炔酸在水溶性铬络合物的存在和碱性条件下直接聚合得到顺式-反向聚丙烯酸钠,收率可达 100%。NaClO 公司研究发展了一种水基过程生产带电聚丙烯酰胺的技术,不用有机溶剂和表面活性剂。

(4) 超临界水。对于超临界水的研究工作近期也有报道^[8],水在极端条件下氢键不起作用而变成非极性的溶剂,介电常数由室温下的 80 变为小于 5。盐类在超临界水中不溶解,而有机非极性溶剂则能完全溶解。但由于水中微量的成盐元素就能导致大多数材料的强烈腐蚀,加之水的临界温度和临界压力(374℃, 22.1 MPa) 都较高,因而限制了超临界水的应用。而近临界水需要的温度和压力都较低,作为溶剂对有机物的溶解能力相当于丙酮和乙醇,其介电常数介于常态水和超临界水之间,因此,近临界水既能溶解盐,又能溶解有机物,水与产物易于分离,分离的耗用较小。近临界水的应用适合小规模、高附加值的化工过程。目前水相有机反应的研究正受到越来越多的关注。

(5) 离子液体。离子液体是近年来出现的环境友好的新型溶剂,它是指在室温或低温下为液体的盐,由含氮、磷有机阳离子和大的无机阴离子组成^[9]。离子液体对有机、无机化合物有很好的溶解性,无可测蒸汽压,无味,不燃,易回收和分离,可循环使用。例如,多环芳烃在氯代铝酸盐离子液体中可选择氢化,在常温、常压下,蒽和蒽可以还原成蒽烷、蒽烷,并且只得到热力学稳定的异构体。而传统的催化氢化需要高温、高压和氧化铂催化剂以提高异构体在混合物中的含量,而在离子液体中,通过控制可得到一些中间体产品。近期的研究表明酶促反应和其他一些生物转化反应也可在离子液体中进行。Pittsburgh^[10]首次报道了在室温离子液体中进行了酶促反应。合成 Z-天冬氨酸苄丙氨酸甲酯,产率达 95%,且酶在离子液体中表现出良好的稳定性。可见,离子液体作为环境友好的溶剂有很大的

潜力。

1.1.3 化工产品的绿色化

绿色化学品的开发和设计须注意当化学品的功能用尽时,它们能降解为无害的物质或在环境中不能长期存在。运用构效关系和分子改造的手段使化学品的毒理效力和其功能达到最恰当的平衡。因为一些化学品(如杀虫剂)往往很难达到完全无毒和达到最强的功效,所以2个目标的权衡是设计安全化学品的关键。Dow AgroSci公司^[11]开发了一种杀虫剂,其作用机理是通过抑制昆虫外壳的生长来除虫,该化合物对人畜无害,是美国EPA登录的第一个无公害的杀虫剂。发展高效、环境友好的化学农药,实现对有害物种由“杀灭”转向“调控”的概念转变是总的发展趋势。

1.2 采用理想的“原子经济性”反应

著名的化学家B.M.Trost提出以“原子经济性”的观念来评估化学反应的效率,理想的“原子经济”反应是原料分子中的原子百分之百地转变成产物,不产生副产物或废物,实现废物的“零排放”。由于大宗化工原料的产量常在万吨级甚至百万吨级以上,因此选择理想的原子经济反应十分重要。

1.2.1 发展高选择性、高效的催化剂

固体酸催化剂取代传统液体酸催化剂。石化行业有许多利用 H_2SO_4 、 HF 、 $AlCl_3$ 等液体酸催化剂的过程,但它们会腐蚀设备并排出大量酸渣而污染环境。目前国际上已成功开发出一些无毒、无腐蚀、可分离的固体酸催化剂,如分子筛、复合氧化物、超强酸、杂多酸等。如固体酸已用于2,4-二氟苯丙烷的高效合成。

(1)两相催化。两相催化包括设计配位体或者使催化剂活性中心的金属能很好地溶解在某些溶剂中,这样的溶剂有碳氟化合物、特殊有机溶剂的混合物、超临界 CO_2 、离子液体、强化的水相等。两相催化克服了传统催化剂难从产品分离的缺点,从而提高了经济和环境效益,将获得更广泛的应用。

(2)催化的不对称合成。Novatis公司生产的一种除草剂(S)-Metolachlor用了铈/手性膦配体,年产1000t,底物与催化剂之比高达1000000:1^[12],可见催化效率之高。在获得单一手性分子的方法中,外消旋体的拆分是一个重要的途径。但是其理想的产率也只有50%,另一半异构体常常只能废弃而可能对环境产生污染,而不对称催化效果很理想。因此催化的不对称合成反应应该是合成单一的手性分子的首选。这项工作反映绿色化学的理想:高选择性、

原子经济性、消除传统合成方法的多步反应、避免废物^[13]。

(3)生物催化。生物催化具有广泛反应的可能性,高的区域和立体选择性,单步反应,反应条件温和,酶催化剂固定化后的重复使用及环境友好等特点^[12]。酶促反应在化学合成工业的应用具有很大的潜力。设计与发展适于酶促反应的新的底物和利用遗传工程改变酶的催化性质等都将大大有利于其在制药工业中的应用^[11]。例如在酯化反应、糖酯、内酯和聚酯以及食用酯的合成中应用各种生物酶,如苯酚羟化反应中利用酪氨酸酶,在酚类氨化制有机酸中使用巴氏显色酯杆菌等。

1.2.2 简化反应步骤、开发新的合成工艺

许多多步合成反应若能简化反应步骤,或变成一步合成,那么经济和环境效益将大大提高。Roche Colorado公司开发抗病毒药物cytovene采用从鸟嘌呤三酯出发的新合成路线,与旧工艺相比,新工艺将反应试剂和中间产物的数量从22种减少到11种,减少了66%的废气排放和89%的固体废弃物,5种反应试剂中有4种不进入最终产物而能在工艺过程中循环使用,产率提高了2倍^[11]。

采用生物化工技术、仿生合成,同样可大幅度提高合成效率。例如,利用光合作用、光化学原理将 CO_2 直接转化为能源或其他有机物,这对解决环境和能源问题将具有重要的意义。

1.3 发展绿色化工分离技术

分离过程在化工生产中占有十分重要的地位,对于大型的石油工业和以化学反应为中心的石油化工生产过程,分离装置费用占总投资的50%~90%。随着生物工程、医药等行业的发展和人们环保意识的提高,高效、高选择性的分离技术显得越来越重要。如果能按人的意志自由实现“原子重组”,那么我们就可趋利避害,自然界中也就没有废物。同理,如果我们分离技术使用得当,许多工艺过程排出的“废物”,也不再是“无用”的,而变成“没有完全利用的资源”。

1.3.1 超临界流体萃取

超临界流体(SCF)对固体或液体的萃取能力较之在常温常压下可获得几十倍、甚至几百倍的提高。超临界流体萃取(SFE)是在某种程度上综合了精馏和液相萃取的优点,利用具有优异溶解能力的SCF作为萃取剂,从液体或固体中萃取分离出特定成分的高效节能分离技术。SCF萃取剂品种较多,特别是非极性的 CO_2 (临界温度31.06℃,临界压力7.38

MPa)是最广泛使用的萃取剂。SC-CO₂与普通的有机溶剂相比,具有明显的优势^[14];环境友好,化学性质稳定,无毒、无味、不燃、价廉、易于精制,不污染环境,也不会残留在产品中,且能耗较低。所以,SFE技术一直受到大家的青睐。

SFE技术最主要的应用是从天然物中提取高附加值的有用成分,如天然色素、香料、食用和药用成分等。国外这方面的研究主要集中在天然香味物、调味品和天然色素的提取上;而国内为促进中药现代化的发展,多集中在传统中药有效成分的提取上。如从银杏中提取黄酮和内酯,丹参中提取丹参酮、丹参素、原茶儿醛,黄连中提取盐酸小檗碱,黄花蒿中提取青蒿素,大蒜中提取大蒜素等。但从原理上讲,都是从天然物中提取有效成分,其中对植物精油提取的研究较多^[15-16]。

可用SFE技术萃取水和土壤中的农药,也可萃取水中的金属,这样既清洁了环境又可回收金属^[17]。如用某些金属配合物选择萃取Cr⁶⁺、Cu²⁺、Pb²⁺等。SFE技术用于干洗业可避免有机溶剂和水的使用。

SFE技术分离提纯如果与其他化工分离技术、分析技术和药理知识等紧密结合能够发挥其更大的作用。SFE技术涉及高压操作,对于高压易分解或易降解物质不宜采用此法,另外也存在一次性设备投资较大的问题。

1.3.2 膜分离技术^[18-21]

(1)纳滤。纳滤是介于传统的反渗透和超滤之间的一种新型的压力驱动膜分离过程。纳滤膜的孔径范围在纳米级,其相对分子质量截留范围在200~1000。纳滤膜材料主要有醋酸纤维素、三醋酸纤维素、磺化聚砜、磺化聚醚砜和芳香聚酰胺复合材料以及无机材料。目前应用最广泛的商用纳滤膜是芳香聚酰胺复合材料,该类材料在酸性和碱性溶液中非常稳定。纳滤水克服了传统酸、碱和加氯处理水的残留物,能同时实现浓缩和脱盐,且操作压力较低(0.3~0.7 MPa)。

(2)气体分离。气体膜分离具有如下特点:过程无相变产生,节约能源;膜本身是相对简单而无害的材料,具有环保优势;从大量气体中回收或脱除少量组分,一般无需额外能耗。目前比较有发展潜力的气体膜分离过程主要有:空气中有机蒸气脱除、工业气体脱湿及净化、低质量天然气富集、从生物气中富集甲烷、空气富氧、烷烃/烯烃分离、烟道气脱硫、二氧化碳脱除与富集/高温分离等。大多数聚合物存

在渗透性和选择性相反的关系(高渗透率、低选择性或低渗透率、高选择性)。研究新的气体分离膜材料,突破选择性和渗透性的上限关系,成为研究的重点。传统的聚合物材料在耐化学侵蚀、耐高温方面性能较差,限制了气体分离膜在石油炼制等某些特殊领域的应用,因此研究开发具有高度化学稳定性、热稳定性的聚合物材料,也成为气体膜分离领域的研究热点之一。

(3)渗透蒸发。渗透蒸发主要依靠待分离的液体混合物中的组分在膜中溶解和扩散行为的差异实现分离,由于具有过程简单、操作方便、分离效率高、能耗低、无污染等优点,而被誉为“第三代膜技术”。目前世界上大约有100套膜分离装置在运行。这些装置目前主要用于有机物脱水,较大的装置可生产150 m³/d无水酒精,大多数装置的生产规模为1500 t/a左右。

对有机物优先透过膜的研究起步较晚,与水优先透过膜相比,有机物优先透过膜普遍存在分离选择性低、渗透通量低的缺点,对有机物组分有优良选择吸附性能的膜材料也比较少。有机污水中有机物的含量极微,采用吸附方法处理有机污水,吸附剂的处理和回收比较困难,渗透汽化分离则有其明显的技术优势。该类技术还可应用于从发酵后的低浓度醇水混合物中分离醇,从稀水溶液中回收有机溶剂,以及食品、制药工业中的热敏感产品浓缩等方面。随着现代工业技术的发展,可以预见,有机物优先透过渗透汽化膜在有机物-水分离和有机物-有机物分离领域具有很大的发展潜力和应用价值。为获得具有良好的分离性能、机械强度和理化稳定性的渗透蒸发膜,通常可以尝试以下途径:①将特定单体通过共聚或接枝(包括辐射和等离子体处理)引入到聚合物链上以改善聚合物膜的性能。②对膜进行化学处理,引入特殊的基团,改变膜的细微结构,提高膜的选择性。③采用特殊的单体或聚合不同的单体。④将无机材料与聚合物复合。主要包括沸石分子筛等无机物填充聚合物膜、无机膜上聚合或浸涂高分子。另外,渗透蒸发过程与其他分离过程或反应过程的耦合也是一个值得关注的发展方向。

膜分离在生物化工领域也有广泛应用,作为下游技术已成为生物技术的重要组成部分,对于膜的污染问题还需要更进一步的研究。

1.3.3 新型结晶技术

结晶方法有很多,如反应结晶、熔融结晶、超临界流体结晶、等电点结晶、加压/真空结晶、微重力结

晶、物理场辅助结晶等。

(1)反应结晶。反应结晶(沉淀)是通过2种或更多组分经化学反应产生过饱和度来进行结晶的。目前,反应结晶已广泛应用于精细化工、生物化工、医药等领域,研究非常活跃。Sasaki等人用光化学沉积法制备出了纳米半导体膜。新材料合成以超细材料为例,无论是液相法还是气相法制备纳米粒子,都涉及从液体或气体原料中析出晶体物质。生成粒子的直径由气相反应物浓度与单位体积反应系统中的均匀成核数之比所决定,而成核数又与反应温度和气相组成等因素有关。因此可以通过反应条件的控制达到对粒径的控制。我们开发的一个反应结晶器在多场协同作用下可以将反应结晶速度提高100倍。

(2)熔融结晶。熔融结晶纯化物质根据物质熔点不同进行结晶分离,结晶的温度是在结晶成分的熔点附近。如单晶硅生产中冶炼级硅与氯化氢反应生成三氯硅烷,高温下通氢还原得到高纯的多晶硅,多晶硅再通过区域熔炼得到单晶硅而供制造集成电路之用。俄罗斯在半导体直接结晶的太空试验中^[22],用电缆热电偶监测熔融晶轴的温度,采用不同的升降温速率及不同的移动速度,拉出了结构完美、均匀单晶的石英管,得到根本上改进“地球”技术的一些新信息并验证了数理模型。熔融结晶没有添加有机溶剂,相对减少了对环境的污染。

(3)超临界流体结晶。前面介绍了超临界流体是一种性能优异的溶剂,通过简单的减压和升温使溶剂膨胀,就可使溶质迅速地过饱和和结晶析出。通过改变压力、温度及流量,形成不同的过饱和度,从而控制溶质结晶的粒度分布,这适用于要求粒度分布特别窄或纳米粒子制备。Maston^[23]以超临界水等为溶剂对聚苯乙烯、聚丙烯、氧化硅和氧化锆进行结晶,获得均匀的有机及无机混合颗粒、纤维和薄膜。国内学者用超临界流体溶液快速膨胀法成功地制备了灰黄霉素微细颗粒,而要获得较大颗粒的结晶产品,只要在超临界流体结晶过程中通过条件控制即可达到。

另外,交联酶晶体(CLECs)具有稳定性高、催化活性高、反应专一性强、使用方便和易于回收等特点,在生物传感器、医学、生物转化以及物质分离等领域具有广泛的用途,作为生物传感器^[24]可用在体液、反应液、有机溶酶、水质、培养基和饮料等的检测。

在强调研究高新技术的同时,必须加强对传统

技术进一步研究开发。由于精馏、结晶、吸附等传统通用分离技术应用非常广泛,因此它们每一个新的技术进步对国民经济都将产生直接、深远的影响。

2 开发可再生资源及废弃资源的综合利用

可再生生物资源无污染,可再生,储量丰富,由于取之不尽、用之不竭而越来越受到人们的重视。生物质资源来源于CO₂和水(通过光合作用),不会增加大气层CO₂含量。生物质通过生物、化工技术转化为动物饲料、工业化学品及燃料的技术是当今研究活跃的领域。例如肾上腺皮质激素药氢化可的松若采用全合成的工艺制备,反应步骤过长(30多步化学反应),工艺过程复杂,总收率太低而无工业生产价值,而从天然植物如薯蓣科植物中获取含甾体基本骨架的化合物为原料,再经化学法进行结构改造而得,可大大缩短工艺,并大幅度提高收率。又如,海洋生物在极端环境下,在漫长的进化过程中各自形成了特殊的结构和奇妙的生理功能,为人类提供了众多结构新颖,功能独特和生理活性很强的生物活性物质,这些天然产物有许多(如褐藻酸、琼胶糖)是陆地生物所没有的,它们是人类保健和药品的天然宝库。如果用全合成的方法结合现代医学方法,从分子生物学基础上对这些资源加以更深化的研究,与分子水平上的识别组合,这对我国的植物资源(包括海洋资源)中已分离得到的高活性化合物的合成及其结构改造,赋予新的生命和新的生长点。

随着生活用品的丰富,生活废弃物污染的问题日趋严重,利用和处理废弃物如一次性塑料等问题意义重大。用生物法获得乳酸现在已成为大规模工业聚合物产品的原料^[25]。利用生物技术制造化学品从国家安全和长远经济利益来看是很有意义的。

3 新兴的纳米科技与微化工技术

纳米技术一方面要制得纳米尺度的微粒,另一方面要发现或改性获得异乎寻常的特性。如普通碳酸钙附加值低,而控制碳化反应可直接反应结晶出不同晶型的纳米碳酸钙,但并非粒径越小越好,锁链状、粒径40 nm的碳酸钙用于天然胶,其扯断力可提高50%~65%,对丁苯胶扯断力可提高4~5倍;平均粒径80 nm立方晶型改性碳酸钙用于PVC电缆料,在添加10~35份的情况下(普通轻钙只能加5份)各项指标都达到国家指标,且加工性能、电导率、K值、热老化失重都有改善;而平均粒径500 nm的微细碳酸钙则是硬聚氯乙烯型材比较理想的添

加剂。

随着精密工程技术的发展,微化工技术受到人们更多的重视^[26-28]。利用微反应器可控制反应方向,提高反应的选择性,所使用的微反应器包括:环状配体化合物的空穴(环糊精、冠醚、杯环烃等),分子聚集体(胶束、反胶束、LB膜、囊泡、液晶)以及多孔固体(分子筛、硅胶、氧化铝、黏土等)。如利用 Nafion 薄膜的反胶束或囊泡作为微反应器,通过控制底物和敏化剂的分布,可以成功地控制烯类光敏氧化反应的方向。Takuzo 等人采用多孔纳米尺度微反应器直接制备了具有超高分子量(6.2×10^6 g/mol)和直径为 30~50 nm 的线性聚乙烯晶态纳米纤维。利用微囊技术还可实现电子行业精密清洗等单元操作,如清除感光树脂及残留物^[8]。

装置微小化将获得更广泛的应用。如用氧化铝作模板,采用电化学的方法,控制沉积电流和电压,可电沉积得到 P 型和 N 型一维纳米阵列铋铈温差材料,然后用导电层把不同微区的纳米阵列线联接起来,最后封装成厚度小于 100 μm 的薄膜温差电池。它可以从环境直接接受热能并高效转变为电能输出,具有可集成、寿命长(>20 年)、稳定性好等特点,可用于微空间飞行器、微机电等领域。

4 强化过程及化工集成

4.1 设备强化

设备强化包括反应器及非反应的操作设备强化,如纺织盘式反应器、静态混合反应器、微反应器、旋转填充床分离器、离心吸收器、紧凑换热器等。虽手段方法各异,但目的都围绕混合、反应、分离及传递的理想化进行。在规模为 1 000 t/d 的甲醇变换装置中,采用气-固-固滴流反应器^[29],通过固定床催化剂(或者平行的移动床通道),有很好的吸附滴流,与传统的低压 Lurgi 工艺相比,可使冷却水用量减少 50%,再循环的能耗降低 70%,原料减少 12%,催化剂耗量减少 70%。Stankiewicz^[30]开发了一种水平式整体催化剂气液反应器,这种整体催化剂可提供大量水平方向毛细管通道,从而达到促进传质的效果。该方法突破了传统的垂直式颗粒催化剂填充反应器对扩散的限制,催化效率是传统颗粒催化剂的 40 倍,且反应器体积可减小 1~2 个数量级,可见其强化之功效。

随着测量技术的进步,激光纹影仪和成像测速仪及在线测量等其他设备的应用使化工研究从宏观平均向微观局部瞬时发展。局部瞬时传递(热量、质

量、动量)及界面瞬时动态变化引起人们重视。计算流体力学(CFD)软件可加强对分离设备内流场相际传递过程机理的认识,并对设备强化和放大提供重要信息^[31]。

然而,大型工业体系和化工设备内部多相传递现象极为复杂。在很多情况下,理论计算仍有一定局限性。因此实验研究和计算机模拟相结合仍是化工放大的主要途径。

4.2 物理场辅助化工过程

外界物理环境条件如力、光、热、电、磁等,常用的物理手段如超声波、电磁场、激光、微波、(同步)辐射及极端物理条件等对化工过程常有较大的影响。

(1)超声波。超声波由于其声空化作用,空化泡崩溃创造瞬时极端物理环境,从而影响反应或分离过程。Wilhelm 等^[32]认为超声波用在结晶上可缩短成核诱导时间,增加成核数量,导致更大表面积而有利于晶体生长;超声波还能增加成核温度,但随着能量功率的增加对其增幅影响不大;能改善晶习,防止团聚,使粒度分布变窄。

(2)高频电场。高频电场处理水,具有杀菌、防垢及除垢作用。在电磁场的作用下,水分子作为偶极子被不断反复极化而产生扭曲、变形、反转、振动,从而使原来缔合形成的各种缔合链状、团状大分子解离成单个的水分子,增加了水的活性,改变水分子与其他离子的结合状态,物理性质(表面张力、溶解度、密度等)也发生一定的改变,通过磁处理后,成垢晶体发生畸变,粒子数量增加,悬浮密度变小,成为细小松软絮状泥垢,易随排污排出,故不易成垢。磁化水在防止锅炉和冷却装置等工业用水结垢方面已有工业应用。

(3)极端物理条件。由于人们对极端物理条件下的化工过程研究较少,在此条件下的许多性质不太了解,随着研究的深入,规律将更加清楚,从而可更好地得到利用。例如超重力旋转填充床中产生的强大离心力(可高达重力 1 000 倍以上),使处理装置内的混合传质得到极大的强化,传质系数较常规设备提高 10~1 000 倍,微观混合均匀化时间为 0.4~0.04 s 或更小,从而使成核过程可控,粒度分布窄化。DOW 化学公司利用旋转填充床生产次氯酸钠,在进气量降低 50% 情况下还能增加 10% 的产量,而传统方法不能生产这种产品^[33]。

4.3 化工耦合技术

(1)反应与分离耦合。反应与分离耦合如生物反应和产物分离过程耦合可以实现高底物浓度的发

醇或酶转化,消除或减轻产物对生物催化剂的抑制,提高反应速率,降低分离能耗,简化分离过程,降低成本。例如以富马酸为底物,运用反应分离耦合的原理,采用游离延胡索酸酶,直接转化成苹果酸钙。该法较广泛采用的包埋固定法具有工艺流程短、操作简便、转化率高(99.9%)等特点,且成本与化学合成法生产的DL-苹果酸相当。

(2)分离过程耦合。分离过程耦合像精馏-结晶耦合分离二氯苯-邻二氯苯,与精馏法比可节省投资50%,减少回流比60%,减少塔顶冷却负荷和塔底能耗各约57%。国内开发的溶剂预浸提-超临界流体萃取结晶组合分离新工艺,它将传统的溶剂预浸提与新兴的超临界CO₂梯度结晶技术有机结合在一起,通过反萃取使多组物质在预置的结晶器上结晶析出,并形成梯度分布,可在结晶器的不同部位获得相应的组分,不能结晶的部分仍可进入分离釜按常规超临界流体萃取方法分离。

4.4 化工集成

(1)过程集成。过程集成技术实质是反应-分离多序的综合,质量交换网络、热量交换网络等多种综合优化,不仅要考虑稳态过程的综合,同时又考虑动态过程特性,是一项系统的生产优化和设计优化技术。它的主要研究内容有新建化工系统的优化设计,现行化工系统优化改造,过程全局物料、热量等系统的优化设计与改造,公用工程系统的优化合成与改造。Linnhoff March公司完成了30个水夹点项目,节水效益显著。炼油厂可以节水10%~30%,食品加工厂可节约30%~40%,有的特种化学品厂甚至可节水60%^[34]。国内胜利油厂利用UMIST的换热网络调优技术,仅对原有换热网络的顺序进行局部调整,就使换热能力大大增加,装置的最大掺炼能力由原来的110:20(胜利油厂油品:进口油品)扩大到80:50,换热终温也由280℃升至305℃。

(2)设计与过程集成。设计与过程集成在时间维上跨越了设计和制造2个阶段,并反映出不同设计阶段中产品结构信息的变化。在空间维上,扩大了产品对象范围,所面对的不是单个产品的设计问题,而是一个产品群的设计问题。因此,需要采用标准化、模块化技术和成组技术,将相似的信息和过程归类处理,以降低成本和提高效率,将设计和制造这2个过程真正集成为一个过程。这对企业面临的短交货期、低成本的按需生产产品的设计和制造提供了新的思路。

5 建设生态工业园区、推进化工信息化^[35-36]

在生态工业园区内,要求上、下游企业合理布局,用工业生物链把不同的企业联接起来,采用化工系统工程的手法使之形成共享资源和互换产品的产业共生群落;需要建立合适的方法,使不同区段的能量能很好地利用,用一个工艺的废弃物变成另一个工艺的原料或能源,园区内每家企业尽可能清洁生产,以便整个园区的污染物排放量,环境负效应、能耗等实现最小化。它要求系统内各单位系统协调一致,从保证整个生态系统的生态效率的前提下来考虑问题,而非局部利益最优,以提高其整体输出功能和整体效应。

随着经济全球化和信息产业的高度发展,市场竞争越来越激烈,产品周期缩短,所以需要用信息技术来改造传统产业,让物料流、能量流和信息流高度集成,以快速满足瞬息万变的市场需求。以制造过程自动化为核心的CIMS需向着全价值链自动化和优化的方向发展。化学工业由过程工程逐步向满足按需生产的产品工程转变。为了满足可持续发展的要求,化学工业不能单纯地追求利润最大化,而应转向环境效益、经济效益和社会效益等多目标并重的追求——生态工业园区,以便更好地为国民经济可持续发展服务。

参考文献

- [1] Office of Pollution and Toxics. Toxics release inventory public data release [R]. Washington D C: US Environment Protection Agency, 1996.
- [2] Anastas P T, Warner J. Green Chemistry Theory and Practice [M]. Oxford: Oxford Univ Press, 1998.
- [3] 闵恩泽. 绿色化学技术 [M]. 南昌: 江西科学技术出版社, 2001.
- [4] 吴越, 杨向光. [J]. 科技导报, 2001, 2: 62-64.
- [5] 曾汉民. [J]. 材料导报, 2000, 16(4): 1-7.
- [6] Xi Z, Ning Z, Sun Y, et al. [J]. Science, 2001, 292: 1139-1141.
- [7] Li C J, Chan T H. Organic Reactions in Aqueous Media [M]. New York: John Wiley & Sons, 1997.
- [8] DeSimone J M. [J]. Science, 2002, 297: 799-803.
- [9] Freemantle M. [J]. C&E News, 2001, Jan 1: 21-25.
- [10] Erbedinger M, Mesiano A J, Russell A J. [J]. Biotechnology Prog, 2000, 16: 1129-1133.
- [11] Henry C M. [J]. C&E News, 2000, July 10: 49.
- [12] 林国强. 当代有机合成中的几个问题 [A]. 见: 21世纪有机化学发展战略 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [13] Polakoff M, Anastas P T. [J]. Nature, 2001, 413: 257.
- [14] Clifford T. Fundamentals of supercritical fluid [M]. Oxford: Oxford University Press, 1998.

合,可溶于水的相转移催化剂,苯酚的收率达到 69%,选择性达到 90%。

苯酚是制备环己酮最好的中间品。目前 90% 以上的苯酚都是通过异丙苯法生产的,因此用苯酚作为己内酰胺的原料受到苯酚与丙酮市场消费平衡的制约。美国历年来苯酚与丙酮的产量和消费量之比均保持在 0.62 的平衡位,因此美国是用苯酚作为己内酰胺原料最多的国家。苯酚在钨催化剂作用下,一步加氢转化为环己酮具有消耗低、质量好、流程短、生产安全的特点。

毫无疑问,过氧化氢催化氧化苯制备苯酚与传统的苯酚一步法制备环己酮工艺结合,将是改变经苯加氢制环己烷、环己烷氧化制环己酮诸多弊病的最佳途径。

己内酰胺生产技术的发展呈螺旋式上升,既不重复,又极其相似。60 年代末,从环己酮肟无副产硫酸铵工艺(HPO)的研发,到 80 年代初环己酮生产工艺降低苯耗的改进,极大地推动着己内酰胺生产的发展。可以预计在本世纪初,以环己酮肟重排无副产硫酸铵工艺的研发为开端,到环己酮生产工艺的实质性改变,将会为己内酰胺未来的发展赢得空间。

21 世纪初,新一轮己内酰胺生产工艺的研发改进正在展开,新型纤维 PTT 工业化进展迅速,我国己

内酰胺产品呈现出发展空间。由于多种原因,我国己内酰胺产品竞争力不强,己内酰胺生产面临脱困和发展的双重压力。因此己内酰胺生产工艺的研发及改进的投向决策、新建装置的投入决策,应站在更高的战略层面,加以审势。只有增强己内酰胺产品的竞争力,才能在未来的发展中赢得生存空间。

参考文献

- [1] 范冰.[J].石油化工,1994,23(10):679-886.
- [2] 金离尘.[J].化纤信息,2002,(43):8-9.
- [3] 王松林.[J].化纤信息,2003,(1):12.
- [4] 倪福夏,陈佩兰.[J].合成纤维,2002,31(1):3-6.
- [5] 刘玉莉,钱以宏.[J].合成纤维,2002,31(3):14-17.
- [6] 钱以宏.[J].化纤信息,2002,(12):9-10.
- [7] 毛东森,等.[J].化工进展,2000,(3):25-29.
- [8] Curtin T, et al.[J].J Catal,1993,142:172-181.
- [9] 胡长诚.[J].无机盐工业,2002,(3):22-25.
- [10] 陈群来.[J].无机盐工业,2002,(5):15-18.
- [11] Xie Songhai, Qiao Minghua.[J].Applied Catalysis A: General, 1999, 176:129-134.
- [12] Goves J T, Nemo T E.[J].J Am Chem Soc,1979,101:1032.
- [13] Parvulescu V I, Dumitriu D, Ponelet G.[J].J Mol Catal A, 1999, 140: 91.
- [14] Tanev P T, Chibwe M, Pinnavaia T J.[J].Naturer, 1994, 368: 321-323.
- [15] Karakhanov E A, Yu F T, Martynova S A, et al.[J].Catal Today, 1998, 44(1-4):189-198. ■
- [16] Gross R A, Kalra B.[J].Science,2002,297:803-810.
- [17] Jensen K F.[J].Chemical Engineering Science,2001,56(2):293-303.
- [18] Chovan T, Guttman A.[J].Trends in Biotechnology, 2002, 20(3): 116122.
- [19] Joseph L H.[J].Chem Eng J,2002,88:187-200.
- [20] Stankiewicz A.[J].Chem Eng Proc,2003,42:137-144.
- [21] Andrzej Stankiewicz.[J].Chem Eng Sci,2001,56:359-364.
- [22] Baten J M, Krishna R.[J].Chem Eng J,2000,77:143.
- [23] Amara N, Ratsimba B, Wilhelm A M.[J].Ultrasonics sonochemistry, 2001, 8:265-27.
- [24] Stankiewicz A I.[J].Chem Eng Prog,2000,(1):22-34.
- [25] Spear Mike.[J].Process Eng,2000,(11):24-25.
- [26] Poliakov M, Fitzpatrick J M, Farren TR.[J].Science, 2002, 297 (5582):807-810.
- [27] Laskshminarayannan S, Takada H.[J].Chem Eng J,2001,56:3327-3340. ■
- [28] Kerrola K.[J].Food Rev Int,1995,11:547-573.
- [29] Lang Q Y, Wai C M.[J].Talanta,2001,53(4):771-782.
- [30] Dean J R, Xiong G H.[J].Analytical chemistry,2000,19(9):553-564.
- [31] Scott K. Industry Membrane Separation Technology[M]. London: Blackie Academic & Professional, 1996.
- [32] Peterson R.[J].J Memb Sci,1993,83:81-89.
- [33] Reis R V, Zydney A.[J].Biotechnology,2001,12:208-211.
- [34] Pandey P.[J].Progress in Polymer Science,2001,26(6):853-893.
- [35] Ginkin V P, Folomeev V I, Lukhanova T M, et al.[J].Journal of Crystal Growth,2002,236:551-556.
- [36] Matson D M, Fulton J L.[J].Ind Eng Chem Res,1987,26:2298-2306.
- [37] Navia M A, Clair N L. Cross-linked enzyme crystals[P]. US 5618710, 1997-04-08.

(上接第 7 页)