

加快发展我国绿色精细化工

贡长生

(武汉化工学院, 湖北 武汉 430073)

摘要:精细化工的绿色化是当今国际化学研究的前沿。介绍了精细化工原料的绿色化、工艺路线绿色化、产品绿色化的发展方向,较详细地论述了利用生物质资源、不对称催化合成、以及环境友好的新兴反应介质开发安全化学品等,并对我国精细化工的绿色化提出发展建议。

关键词:绿色化学;精细化工;应用技术;可持续发展

中图分类号:TQ-9;F407.7

文献标识码:C

文章编号:0253-4320(2003)12-0005-05

Accelerate the development of green fine chemicals in China

GONG Chang-sheng

(Wuhan Institute of Chemical Technology, Wuhan 430073, China)

Abstract: Green chemistry is one of the important frontier fields in the international chemical research today. The greening direction of fine chemical material, process route and products in fine chemical industry was introduced. The production of safer fine chemicals by using biomass, asymmetric catalysis, environment-friendly solvents, etc., was discussed in detail. Some suggestions about greening of China's fine chemical industry were also proposed.

Key words: green chemistry; fine chemicals; applied technology; sustainable development

精细化工是生产精细化学品的工业,是现代化学工业的重要组成部分,是发展高新技术的重要基础,也是衡量一个国家的科学技术发展和综合实力的重要标志之一。因此,世界各国都把精细化工作为化学工业发展的战略重点之一^[1-2]。随着我国加入 WTO,以及全球绿色化学技术及其产业的兴起,我国的精细化工既面临巨大的发展机遇,又将迎接严峻的挑战。

1 绿色精细化工是可持续发展的必然选择

尽管目前全球经济态势不太景气,但是精细化工仍然得到了快速的发展,全球精细化工以年均 5% 的速率增长。据报道^[3],2001 年全世界精细化学品市场销售额达到 520 亿美元,其中医药中间体为 370 亿美元,农用精细化学品为 75 亿美元,食品添加剂和饲料添加剂为 25 亿美元,染料为 25 亿美元,其他精细化学品为 25 亿美元。这其中定制化学品达到 80 亿美元。在全球精细化学品市场份额中,40% 为西欧生产,北美占 25%,日本为 15%,其他国

家共占 20%。

近 20 年来,我国的精细化工发展较快,基本上形成了结构布局合理,门类比较齐全,规模不断发展的精细化工体系。精细化学品品种近 3 万种,不仅传统的染料、农药、涂料等精细化工产品在国际上具有一定的影响,而且食品添加剂、饲料添加剂、胶粘剂、表面活性剂、电子化学品、油田化学品等新兴领域的精细化学品也较大程度地满足了国民经济建设和社会发展的需要。但是,我国精细化工在化学工业中所占的比重还比较小,只有 35% 左右,而且一些高档精细化学品还需要进口;西欧、美国、日本等发达国家化工精细化率达 60% 以上。因此,大力发展精细化工乃是我国化学工业发展的重中之重,国家经贸委在“十五”产业结构调整规划纲要中已将精细化工作为化学工业优先重点发展的行业之一。

随着全球矿产资源的日渐枯竭和生态环境的日益恶化,人们对化学工业发展的历程正在进行深刻的反思,导致绿色化学及其带来的产业革命在全世界迅速崛起。绿色化学是 20 世纪 90 年代出现的具

有明确的社会需求和科学目标的新兴交叉学科,成为当今国际化学化工研究的前沿领域,是实现经济和社会可持续发展的新科学和新技术,已成为世界各国政府、科技界和企业界关注的热点^[4-7]。绿色化学研究的目标就是运用化学原理和新化工技术,以“原子经济性”为基本原则,从源头上减少或消除化学工业对环境的污染,从根本上实现化学工业的“绿色化”,走资源—环保—经济—社会协调发展的道路。

我国由于人口基数大,资源相对短缺,而生态环境又比较脆弱,加之精细化工生产过程复杂,对生态环境造成的影响最为严重,因此,发展绿色精细化工具有重要的战略意义,是时代发展的要求,也是我国化学工业可持续发展的必然选择!

2 精细化工原料的绿色化

精细化工原料的绿色化,就是要尽可能选用无毒无害化工原料进行精细化学品的合成。这方面的研究报道很多,以碳酸二甲酯(DMC)替代硫酸二甲酯进行甲基化有机合成,以二氧化碳代替光气合成异氰酸酯,苯氯羰基化合成苯乙酸等都是典型的实例。然而目前人们所使用 90% 以上的有机化学品及其制品都是以石油为原料进行加工合成的。随着石油等化石资源的日渐枯竭,绿色化学及其产业革命的兴起,一个可再生资源利用的时代将逐步取代石油的时代,为人类社会可持续发展提供丰富的资源和能源^[4,8]。

在可再生资源的利用中,人们研究的兴趣和关注的目光越来越聚焦于生物质资源。所谓生物质是指由光合作用产生的生物有机体的总称,例如各种植物、农产物、林产物、海产物以及某些废弃物等。生物质资源不仅储量丰富,而且易于再生。例如植物生物质的最主要成分——木质素和纤维素,每年以约 1 640 亿 t 的速度再生,如以能量换算,相当于目前全球石油产量的 15~20 倍。将廉价的生物质资源转化为有用的工业化学品,尤其是精细化学品是绿色精细化工的重要发展战略之一。例如 Michigan 州立大学 R. I. Hollingsworth 教授开发出将碳水化合物中的核糖转化为氮杂糖(1,4-dideoxy-1,4-iminoribitol)药物作为嘌呤核苷磷酸化酶的抑制剂,在临床诊断上已用于癌症的治疗^[9]。

又如己二酸是生产尼龙-66、聚氨酯润滑剂以及增塑剂的重要中间体。全世界己二酸的生产能力约 230 万 t/a。目前工业上生产己二酸的方法是以石

油提取的苯为原料进行合成,而苯属于有毒物质。J. W. Frost 等^[10]开发出以纤维素和淀粉水解制得葡萄糖为原料,经 DNA 重组技术改进的微生物催化作用,将葡萄糖转化为乙二烯二酸,在温和条件下催化加氢合成己二酸。该法原料易得,反应条件温和,安全可靠,是通过生物催化将葡萄糖转化为有机化学品的绿色合成。值得一提的是, Noyori 等^[10]开发了一种将环己烯用 30% H₂O₂ 催化氧化成己二酸的又一新方法,这也是一个反应只生成己二酸和水而不用有机溶剂的绿色化学合成过程。

聚乳酸(PLA)具有良好的生物降解性,安全无毒,大量用作食品包装材料、生物医学材料和农用化学品等。聚乳酸的常规方法是由乳酸直接缩合或丙交酯的开环聚合,生产成本低,聚合工艺过程复杂。Cargill Dow 公司利用可再生资源玉米谷物为原料,通过微生物发酵生产乳酸,采取熔融态聚合而不是应用有机溶剂生成高分子量的 PLA,产率达到 90% 以上,与常规方法相比,可节省化石燃料 20%~50%^[6],并且形成了年生产能力 14 万 t 的工业规模。Cargill Dow 公司因开发利用可再生资源生物质生产聚乳酸技术而获得 2002 年度美国总统绿色化学挑战奖变更溶剂/反应条件奖。

3 精细化工工艺技术的绿色化

精细化工工艺技术的绿色化,就是要利用全新化工技术,如新催化技术^[9]、生物技术^[12]、电化学技术^[13]、声化学技术^[14]、光化学技术^[15]、微波化学技术^[16]、膜技术^[17]、超临界流体技术^[18]等,开发高效、高选择性的原子经济性反应和绿色合成工艺,从源头上减少或消除有害废物的产生;或者改进化学反应及相关工艺,降低或避免对环境有害的原料的使用,减少副产物的排放,最终实现零排放。

3.1 不对称催化合成

21 世纪对于手性化合物的合成和应用是极富挑战性的时代,许多发展机遇来自药物领域。仅就手性药物而言,2002 年全球市场销售额达 1 519 亿美元,占整个医药市场 3 870 亿美元的 37%;2003 年手性药物销售额将达到 1 600 亿美元^[19]。手性化合物不仅在医药工业,而且在农用化学品、香料、光电材料、手性高分子材料等领域也得到了广泛的应用。

手性物质的获得从化学角度来说有外消旋体拆分、化学计量的不对称反应和不对称催化合成等 3 种方法,其中不对称催化合成是获得单一手性分子的最有效方法。因为不对称催化合成很容易实现手

性增值,一个高效率的催化剂分子可产生上百万个光学活性产物分子,达到甚至超过了酶催化水平^[20]。通过不对称催化合成不仅能为医药、农用化学品、香料、光电材料等精细化工提供所需要的关键中间体,而且可以提供环境友好的绿色合成方法。

例如,Takasago公司利用BINAP-Rh(Ⅰ)催化的亚胺不对称异构化反应技术,在1983~1996年已经生产近30 000 t薄荷醇及其中间体,而消耗的手性配体仅为250 kg^[21]。利用BINAP-Rh(Ⅱ)催化酮的不对称氢化已经成为生产 β -内酰胺类抗生素药物(Carbapenems)中间体的关键工艺之一,年产量超过40 t。Novartis应用Togni和Spindler的不对称氢化技术,从1996年开始生产以单一对映体为主的除草剂,生产规模达1万t/a,生产原料消耗减少,生产成本降低。在同等除草效果条件下,除草剂使用量减少40%。因此,不对称催化合成技术将成为未来手性药物等精细化学品合成的关键技术^[20]。

特别值得指出的是,2001年诺贝尔化学奖授予了Knowles,Noyori和Sharpless 3位化学家,以表彰他们在不对称催化合成研究方面取得的卓越成就,特别是他们将这些技术应用于多种手性药物和香料等精细化学品的工业合成。这必将对21世纪不对称催化合成研究和工业应用产生深远的影响,激励化学家们更加关注精细化学品合成技术的创新和发展。

3.2 合成工艺的改革和创新

绿色化学是21世纪的中心科学,要求化学化工科学工作者从可持续发展的高度来审视“传统”的化学研究和化工过程,以“与环境友好”为出发点,提出新的化学理念,改进“传统”合成路线,创造出新的环境友好的化工生产过程。

例如,高效抗病毒药物Ganciclovir(商品名为Cytovene)主要用于治疗免疫系统受损伤的视网膜类感染病人,也用于艾滋病人及固体组织移植接受者的治疗。1990年初,Roche Colorado公司开发了生产Cytovene的第一代工艺(即Persilylation Process)。但是,随着市场需求量的增加,扩大了生产规模,许多原有工艺问题暴露出来了。1993年Roche Colorado公司对原有工艺进行了改革,开发出从鸟嘌呤三酯(guanine triester,GTE)出发的新合成路线。与旧工艺相比,GTE缩合反应的选择性更高,省去了一些中间体的分离和提纯步骤,将反应试剂和中间体的数量从22种将少到11种,避免了11种化学品成为有害的液体废弃物,在5种没有进入最终产品里的试剂中,有4种能在工艺过程中循环使用。因此,GTE新

合成法减少了66%的废气排放和89%的固体废弃物,而且产率提高了2倍^[22]。

Sertraline是抗抑郁症药物Zoloft的活性组分,是一种高选择性的血清基再吸收抑制剂,用于大多数抑郁病症、精神创伤和心理压抑等疾病的治疗。自1990年美国批准应用以来,已成为抗抑郁症的指定药物,2001年全球市场销售额为24亿美元,2002年为27亿美元。Sertraline的原有合成方法是在四氢呋喃或甲苯中,利用甲胺将二氯苯基四氢萘酮中的羰基转化为亚胺基,应用TiCl₄作为脱水剂,分离出亚胺类化合物,在Pd/C催化作用下进行氢化反应,转化为胺类异构体混合物(其中顺式/反式为6:1)。进而分离出顺式异构体与D-扁桃酸反应得到所需要的(S,S)-顺式异构体,在醋酸乙酯溶剂中将Sertraline扁桃酸酯转化为相应的盐酸化物。该法合成工艺长,分离步骤多,可产生大量的废弃物。Pfizer公司对Sertraline合成工艺进行了大的改进,在Sertraline合成过程中,只选用环境友好的乙醇作溶剂,省去了原来需要应用的THF、甲苯等溶剂。由于亚胺化合物在乙醇中的溶解度很小,很容易沉淀出来,不再需要应用TiCl₄作为脱水剂,也无需分离中间体,而且顺式胺类异构体的选择性大为提高,顺式/反式达到18:1。没有反应的甲胺可以通过蒸馏回收。这样使原来工艺中的反应操作大为简化,既节省了原材料,提高了整个反应的产率,同时又减少了废物的排放。按照Pfizer新工艺,每生产1 t Sertraline产品,溶剂的需求量从227.100 m³减少到22.710 m³,原料甲胺、二氯苯基四氢萘酮和D-扁桃酸分别节省60%、45%和20%。每年可减少排放二氧化钛-甲胺盐酸盐废物440 t,35% HCl废液150 t和50% NaOH废渣100 t^[6]。为此,Pfizer成为2002年度美国总统绿色化学挑战奖变更合成路线的得主。

催化剂是现代化学工业的支柱,90%石油化工产品的生产都应用了催化剂,高选择性的催化剂可以从根本上减少或消除废弃物的产生。因此,催化剂的开发和应用是现代化学工业的核心问题之一。例如,金属氧化物催化剂的常规制备方法是金属粉末在高温下用HNO₃氧化,加碱沉淀得到金属盐类,再水洗和干燥焙烧制得金属氧化物催化剂。常规方法产生大量有毒气体NO_x和废水。例如每生产1 t金属氧化物催化剂,约排放75 t废水,2.9 t含硝酸盐的废物和0.8 t NO_x有毒气体。Süd-Chemie公司研究开发了一种新工艺,利用空气中O₂作氧化剂,

而不用 HNO_3 , 采用适量羧酸作为活化剂, 在室温条件下和金属反应 24 ~ 48 h。然后干燥焙烧制得金属氧化物催化剂。两种工艺对比如图 1^[24]。

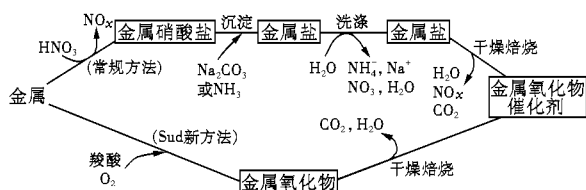


图 1 两种工艺过程的比较

新工艺达到了废水和硝酸盐废物的零排放, 环境友好, 而且催化剂的特性比常规方法要好^[24]。Sud-Chemie 公司因开发无废合成固体氧化物催化剂新工艺获得了 2003 年度美国总统绿色化学挑战奖的变更合成路线奖。

3.3 环境友好的反应介质

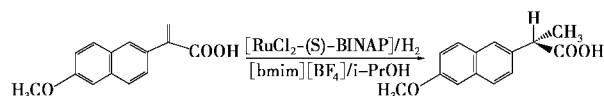
开发和利用环境友好的反应介质是绿色化学研究的重要组成部分, 也是实现精细化工工艺技术绿色化的重要问题之一。在化工生产过程中, 经常遇到的问题“用什么溶剂进行化学反应, 采用哪种溶剂进行产物的分离和提纯?” 由于精细合成化学中常用的溶剂多是挥发性有机化合物, 对人类健康和生态环境有较大的影响, 因此在实施清洁生产的 21 世纪, 人们越来越多地关注和选用环境友好的或非传统的“洁净”反应介质, 主要有以下 3 种类型的反应介质: 超临界流体、液体水、离子液体等, 此外还包括一些无溶剂的固态反应。

对于超临界流体, 尤其是超临界流体二氧化碳的研究报道很多, 2002 年度美国总统绿色化学挑战奖有 2 个奖项集中在二氧化碳方面^[6]: 一个是 Pittsburgh 大学 E. J. Beckman 教授因设计非氟的 CO_2 高溶性材料, 使 CO_2 成为更有用的绿色溶剂而获得绿色化学挑战奖学术奖; 另一个是 SC Fluids 公司因开发超临界二氧化碳流体清洗保护层技术 (SCORR) 用于半导体材料的加工而获得小企业奖。这本身就说明了 CO_2 作为环境友好反应介质研究的重要意义。

水作为环境友好的反应介质越来越成为合成化学家关注的热点^[25-26]。水是地球上自然丰度最高的溶剂, 廉价无毒, 没有有机溶剂的易燃、易爆等问题。近 10 年来的研究表明, 许多合成反应可以在水溶剂中成功进行, 例如, 烯丙基化反应、醇醛缩合、Michael 加成、Mannich 反应、Grignard 型加成以及聚合反应等, 特别是金属铜等参与的水相形成新 C—C 键的反应。这些反应在合成药物、精细化学品、石油

化学品、农用化学品等方面将具有重要的应用^[27]。中国留美学李朝军教授由于在水相有机合成反应领域研究的出色贡献而获得 2001 年度美国总统绿色化学挑战奖学术奖。

离子液体是指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。离子液体对大量的无机物、有机物和金属有机化合物具有很好的溶解性, 无可测蒸气压, 物理化学性质可调节, 易与产物分离, 可循环使用, 因而被认为是一类绿色溶剂^[28]。最近, Dupont 公司开发出在离子液体 $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ 和异丙醇体系中进行不对称催化氢化合成 (S)-萘普生^[29]:



产物的对称映体过量达 80%, 催化剂可循环使用。

4 精细化工产品的绿色化

精细化工产品的绿色化, 就是要根据绿色化学的新观念、新技术和新方法, 研究和开发无公害的传统化学用品的替代品, 设计和合成更安全的化学品, 采用环境友好的生态材料, 实现人类和自然环境的和谐与协调。

例如, Messenger 是 EDEN 生物科学公司开发出的一种农用化学品, 一种无毒的天然蛋白质^[27]。它在一种以水为基础的发酵体系中产生, 不用有毒的试剂和溶剂, 只需要温和的能量输入, 不产生任何有害的化学废物。当它用于农作物时, 能激活植物的生长系统, 促进光合作用和营养成分的吸收, 不改变植物的 DNA, 使作物的产量提高, 质量更好。同时, 它能引发植物的天然保护体系抵御病虫害, 已由 40 多种作物试验表明它可以使作物有效地抵御众多的病毒、霉菌和细菌的侵害, 而对哺乳动物、鸟、蜜蜂、水中生物则没有不利的影响。Messenger 同大多数蛋白质一样, 可由 UV 和微生物快速降解, 不会生物聚集或污染地表水和地下水源。Messenger 在 2000 年 4 月经美国环保局 (EPA) 批准正式使用。应用这种新的农用化学品, 使种植者们第一次可以不依赖传统的农用化学品来得到高产优质的农作物。

又如, 白蚁对于许多家庭和建筑物来说是一大危害, 美国每年约有 150 万个家庭要遭受白蚁群的侵扰, 处置白蚁的费用高达 15 亿美元。传统的方法是喷洒大量的杀虫剂, 既危害人体健康, 又难以安全奏效。Dow 农业科学公司与 Florida 大学的 Su 博士

合作开发出了一种白蚁杀虫剂 Hexaflumuron,它能抑制白蚁外壳甲壳质的合成,使白蚁蜕皮时不能生成新的外壳骨架而死去。Hexaflumuron 对人畜安全,是EPA注册的第一个无公害的杀虫剂^[23],在美国已有30多万座建筑物采用这种杀虫剂,并将迅速用于世界各地。

再如,木材的防腐处理一直是人们关切的问题,美国从1940年以来采用铬酸化的砷酸铜(CCA)作为木材防腐剂,每年约消耗18 144 t无机砷化合物和29 030 t Cr(VI)化合物。砷和铬的化合物是已知的强致癌物,对木材加工者和用户的健康都是有害的。近来,化学专用品公司(CSI)开发出碱性季铜化合物(ACQ)替代CCA作为木材的防腐处理,这是一种无砷无铬的木材防腐剂。从1996年以来已投放美国木材防腐加工市场,很受欢迎,在2001年CSI有450多t ACQ用于木材防腐处理。预计不久的将来,ACQ将完全取代CCA防腐剂^[6]。为此,CSI获得了2002年美国绿色化学挑战奖设计安全化学品奖。

5 几点建议

5.1 加强绿色精细化工的宣传和引导

21世纪是绿色化学和绿色产业快速发展的世纪,对未来社会和经济将产生深刻的影响。我国各级政府部门及相关企业应充分认识发展绿色精细化工,实现化学工业的绿色化,对于促进我国社会和经济的可持续发展具有重要的现实意义。我国人口基数大,矿产资源相对短缺,生态环境又比较脆弱,必须改变传统的以大量消耗资源,粗放经营为特征的发展模式,大力发展绿色技术和绿色产业,走资源—环境—经济—社会协调发展的道路。为此,应加强宣传和引导,正确认识绿色精细化工的内涵,制定相应的扶持政策,与“清洁生产促进法”的实施相统一,顺应潮流,加快我国绿色精细化工的发展。

5.2 加快发展绿色精细化工的关键技术

精细化工品种多,更新换代快,合成工艺精细,技术密集度高,专一性强。加快发展绿色精细化工,必须优先发展绿色合成技术。例如,新型催化技术是实现高原子经济性反应、减少废物排放的关键。抗帕金森药物 Lazabemide 的合成就是一个典型例证。传统的合成方法是从2-甲基-5-乙基吡啶出发,经过8步合成反应,总产量只有8%。Hoffmann-La Roche公司采用钨催化羰基化反应,从2,5-二氯吡啶出发,仅一步反应合成了 Lazabemide,其原子经

济性达到100%。特别是不对称催化合成已成为合成手性药物、香料、手性功能材料等精细化学品的关键技术。又如生物工程技术具有清洁高效高选择性,可避免使用贵金属和有机溶剂,反应产物易于分离纯化,能耗低。应用生物工程技术可以将廉价的生物质资源转化为化工中间体和精细化学品。我国目前生物质资源总量约为 5×10^9 t,其中甘蔗渣为 34×10^6 t,若将甘蔗渣利用现代发酵技术生产乙醇,可生产乙醇 13×10^6 t,其经济效益可想而知。电化学合成技术尤其是有机电化学合成是发展绿色精细化工必不可少的,因为有机电合成反应无需有毒或危险的氧化剂和还原剂,“电子”就是清洁的反应试剂,通过改变电极电位合成不同的有机化学品,反应可在常温常压下进行。例如对氨基苯酚(PAP)采用硝基苯进行电化学合成比以对硝基氯苯为原料的化学合成法来说,是一个清洁高效的绿色合成过程。

5.3 加大科研开发和科技创新的力度

创新是一个民族的灵魂,创新是科学技术不断进步永不枯竭的动力。纵观美国总统绿色化学挑战奖的获奖项目,都体现在品种创新和技术创新上。要加快发展我国的绿色精细化工,既要跟踪时代,更要加强自主创新,加强对新观念、新理论、新方法、新工艺的探索,坚持与时俱进,指导精细化工绿色化的研究和开发,突破关键技术,推进产学研相结合,加快科技转化和工业应用。

创新的主体是人,要培养和造就一大批高水平的从事绿色合成技术研究开发和管理的技术人员队伍,为实现我国精细化工的绿色化发挥骨干作用。

5.4 加强国际间的学术交流和国际合作

绿色化学是21世纪的中心科学,绿色化学及其应用技术 in 欧美等国发展很快,精细化工的绿色化已成为现代化学工业的一个重要发展方向。因此,我们应主动跟踪国际绿色化学研究及其产业发展动向,广泛开展和加强国际间的学术交流和国际合作,更多地吸收国外新学科、新工艺和新技术,促进我国精细化工产业结构的优化和绿色化的进程。

绿色是人类之根,绿色是生命之源,绿色象征着人和自然的和谐。精细化工的绿色化是可持续发展之必然,利在当代,功在千秋!

参考文献

- [1] Rouhi A M. [J]. C&EN, 2002, July 22: 45.
- [2] Hans-Ulrich Blaser. [J]. Catalysis Today, 2000, (60): 161.

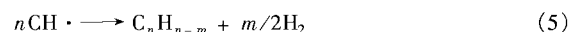
反应器结构的不断完善,这方面的研究在我国也不断受到重视^[5-16]。该技术应用于高温化工过程具有许多优势,其工艺流程简单,环境污染小,在生产成本方面和传统工艺相比有巨大的竞争潜力。笔者就国内外等离子体在煤热解和气化领域的主要研究进展进行评述。

1 等离子体在煤热解中的应用

1.1 等离子体热解煤制乙炔的基本原理

煤在富氢等离子体中热解生成的主要产物是乙炔和少量炭黑,乙炔的生成源于煤中的主要有机成分——碳和氢。从热力学角度分析可知,在碳-氢体系中的反应产物完全由反应温度决定。体系温度低于900 K时,甲烷是主要产物,且其产率随温度升高而降低;当体系温度超过1500 K时,发生强烈吸热反应: $2C + H_2 \rightarrow C_2H_2 - 225.7 \text{ kJ}/(\text{g} \cdot \text{mol})$;当体系温度达3500 K时,此反应是碳-氢体系中惟一的主要反应。

等离子体射流是具有高温和高焓特点的炽热流体,煤进入等离子体射流后,热解是首要的反应历程。热解所产生的气体挥发物在混合体系中要进一步发生二次裂解生成小分子的烃类气体,其中乙炔和一氧化碳是主要组成气体。乙炔在该环境下会分解为煤烟(soot)和氢气。煤在等离子体射流中裂解反应如下:



式(1)~(3)是煤的热解过程。从(3)中可看出,如不及时淬冷,乙炔会分解生成炭黑和氢气,造成乙炔收率的降低。式(4)~(6)是乙炔的复合过程,这是解离和电离的高温气体在淬冷时发生的自由基复合,形成了 C_2H_2 、 C_2H_4 、 C_2H_6 等新的化合物。淬冷时反应(6)对 C_2H_2 的生成起着重要作用。如不考虑 C_2H 粒子的复合, C_2H_2 的热力学平衡组成只有11%;考虑到反应(6)的作用时, C_2H_2 的热力学平衡组成可达34%,优化碳氢比时 C_2H_2 的热力学平衡组成可达59%^[17]。从以上各式可以看出乙炔只是反应的中间产物,只要对乙炔进行及时有效的淬冷就能够阻止乙炔的分解并能促进自由基的复合,从而得到高收率的乙炔产物。

1.2 等离子体煤热解的研究进展

如何将煤转化为小分子有机原料,已成为国际上研究的热点问题之一。尽管以石灰石和焦炭为原料生产乙炔的电石法工艺在技术上很成熟,但要耗费大量的电能,并产生严重的废气、废水和废渣污染。采用热等离子体技术,由粉煤直接生产乙炔,可以从根本上解决“三废”污染问题,更重要的是,其单位电耗与电石法相当或低30%~40%。

Bittner等^[18]研究了氢等离子中 C_2H_2 形成的机理。粉煤被气流带入等离子弧区,煤中挥发分会在几毫秒内释放形成 C_2H_2 。研究发现, C_2H_2 的产率不仅受煤中挥发分含量的影响,而且与煤的组成有关,

(上接第9页)

- [3] Stinson S C. [J]. C&EN, 2001, July 9: 65.
- [4] Anastas P T, Warner J C. [M]. Green Chemistry: Theory and Practice. Oxford: Oxford Univ Press, 1998.
- [5] Clark J H. [J]. Green Chemistry, 1999, (1): 1.
- [6] Ritter S K. [J]. C&EN, 2002, July 1: 26.
- [7] 香山科学会议办公室. [J]. 科学对社会的影响, 1998, (1): 50.
- [8] 闵思泽, 吴魏, 等. 绿色化学与化工[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [9] Stinson S C. [J]. C&EN, 2001, May 14: 45.
- [10] Draths K M, Frost J W. [J]. J Am Chem Soc, 1994, (116): 399.
- [11] Sato K, Aoki M, Noyori R. [J]. Science, 1998, (281): 1646.
- [12] Petersen M, and Kiener A. [J]. Green Chemistry, 1999, (1): 99.
- [13] 马淳安著. 有机电化学合成导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [14] Adewuyi Y G. [J]. Ind Eng Chem Res, 2001, (40): 4681.
- [15] Schiel C, et al. [J]. Green Chemistry, 2001, (3): 224.
- [16] Varma R S. [J]. Green Chemistry, 1999, (1): 43.
- [17] Woltingler J, et al. [J]. Organic Process Research & Development, 2001, (5): 241.
- [18] Anderson M B O, et al. [J]. Green Chemistry, 2000, (2): 230.
- [19] Rouhi A M. [J]. C&EN, 2003, May 5: 45.
- [20] 杜灿屏, 刘鲁生, 张恒. 21世纪有机化学发展战略[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [21] Akutagawa S. [J]. Topics in Catalysis, 1997, (4): 275.
- [22] Henry C M. [J]. C&EN, 2000, July 10: 49.
- [23] Rouhi A M. [J]. C&EN, 2002, April 22: 30.
- [24] Ritter S K. [J]. C&EN, 2003, June 30: 30.
- [25] Li C J. [J]. Green Chemistry, 2002, 4: 1.
- [26] Itami K, Nokami T, Yoshida J I. [J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2001, (40): 1074.
- [27] Ritter S K. [J]. C&EN, 2001, July 2: 24.
- [28] Holbery J D, Seddon K R. [J]. Clean Products and Processes, 1999, (1): 223.
- [29] Wasserscheid P, Angew K W. [J]. Chem Int Ed Engl, 2000, (39): 3773. ■