

石油化工的发展趋势

吴德荣¹ 何琨²

(1. 中国石化集团上海工程有限公司, 上海 200120; 2. 上海交通大学化学化工学院, 上海 200030)

摘要:介绍了石油化工行业的发展趋势和石油化工技术的新进展以及新技术在石油化学工业中的运用情况。指出随着经济发展, 必须努力增强科技原创力, 吸收当代真正最先进的高新技术; 采用绿色化工技术和可持续发展战略进一步推动石油化工行业向前发展。

关键词:石油化工; 发展趋势; 石化技术; 乙烯; 绿色化工; 可持续发展

中图分类号: TE65

文献标识码: C

文章编号: 0253-4320(2004)05-0004-05

Development trend of petrochemical industry

WU De-rong¹, HE Kun²

(1. SINOPEC Shanghai Engineering Company Limited, Shanghai 200120, China;

2. School of Chemistry & Chemical Technology, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China)

Abstract: The development trend of the petrochemical industry and petrochemical technology was described and the applications of new technologies in the petrochemical industry were introduced. It was pointed out that great efforts should be made to boost the original creativity of science and technology and absorb the advanced technology along with the development of economy. The green chemical technology and sustainable development strategy should be adopted to promote further the petrochemical industry.

Key words: petrochemical industry; development trend; petrochemical technology; ethylene; green chemistry; sustainable development

1 国内外石化工业概况

由于新工艺的开发、新材料的应用及其高额的利润驱使石油化工行业得到飞速的发展, 美国、西欧和日本等工业发达国家构成了世界石化工业的主体。这些国家主要石化产品的生产能力已基本满足了世界市场的需要, 石化工业也从高速发展时期转向平缓增长期^[1]和波动期。全球政治、经济的周期波动性引发国际大型石油石化公司资产重组^[2], 如: 英国 BP 石油公司和美国 Amoco 石油公司合并, 交易金额达 540 亿美元; 美国 Exxon 石油公司和 Mobil 石油公司合并以后, 资产市值达 2 300 亿美元以上, 成为名副其实的世界石油霸主。石油和化工上下游资本分布为: 勘探开发 46%, 炼油经销 31%, 石油化工 14%。近 10 年, 石化工业的新技术的应用使西方大型石油公司生产成本下降 24% 左右, 直接成本下降 34% 左右。中东产油国家以其丰富的石油、天然气资源积极新建大规模石化企业表现出石油、石油化工双重产品的优势, 并通过新建下游配套生产装

置实现上下游一体化, 对于世界市场特别是亚洲市场的影响力逐渐加强。同时国际石化业以可持续发展为目标, 在重视产品发展的同时, 特别重视安全和环境保护。然而, 国际石化行业由于生产能力过剩, 产品供过于求, 造成了一些企业的亏损^[3]。

科技进步和经济发展加速了全球一体化进程, 该过程在石化工业中表现得十分明显, 国际大型跨国化工公司把石化研究、生产和销售等生产和流通过程伸向世界各地, 逐步实现就地生产、就地销售, 从而达到扩大产量和增加利润的目的。第三世界特别是人口众多、市场潜力大、增长速度快的亚太地区, 对石化产品的巨大需求使世界石油化学工业的主要竞争集中在亚太地区。为了在竞争中取得有利的地位, 欧美石化跨国公司把投资和市场发展的重点纷纷向亚太地区转移, 尤其是向经济迅速发展的中国转移。因此, 具有“国内市场国际化, 国际竞争国内化”特点的市场竞争愈演愈烈。

我国在融入经济全球化的过程中, 石油和化学工业是最活跃的工业体系之一。经历了 40 多年尤

收稿日期: 2003-12-15; 修回日期: 2004-04-06

作者简介: 吴德荣(1960-), 男, 大学, 教授级高级工程师, 副总经理; 何琨(1963-), 男, 大学, 高级工程师, 从事石油化工设计工作, 通讯联系人, 021-58366600-3189, hekun@ssec.com.cn。

其是改革开放以来的迅速发展,石化业在国民经济中的重要支柱地位日益凸现^[4];已经形成了门类比较齐全、具有相当规模、品种大体配套并基本可以满足国民经济、相关工业发展和市场需要的工业体系。随着市场经济的发展,石油化工对农业、汽车工业、建筑业、机械电子行业^[5]的影响越来越大。预计未来10年,国内石化产品的市场需求仍将保持6%~8%增长率,远高于世界平均水平。但是,当前国内石化行业难以满足市场的需要,存在的差距和问题^[6]主要表现在:①企业生产规模小、布局分散,总体竞争力差;②产品结构不合理,自给率低,尤其是高利润、高附加值的产品还存在着许多空白;③创新能力不强,科研开发薄弱,仿制产品多,自主知识产权的产品少;④主体工艺装置引进技术多,整体生产工艺、技术装备落后;⑤体制和管理机制落后,资产负债率高,劳动生产效率低。

2 中国石化的发展战略

目前,由于国内石化行业难以满足市场经济和社会发展的需要,主要矛盾由过去的“总体数量”不足转变为“总体数量”和“质量品种”不足并存,而且“质量品种”不足的矛盾逐渐上升为主要矛盾,因此

结构调整是当前中国石化的重要任务。

现有石化企业结构调整必须加快技术改造步伐,生产科技含量高的产品与大型乙烯建立密切的互补关系,提高生产的社会化水平。大型乙烯采取“中间突破、推前拉后”的战略,用乙烯的前推拉后力量带动整个行业结构的升级;对大型乙烯进行新一轮扩能改造,以消除“瓶颈”、节能降耗、减少成本。同时,积极稳妥地建设中外合资特大型乙烯项目,使石化工业真正成为国民经济的支柱产业。

乙烯改造应尽量依托现有公用工程,千方百计节省建设投资,缩短施工周期,使乙烯改造新增单位产能的投资接近国际水平,以提高装置的内部收益率。在搞好现有乙烯装置技术改造的基础上,根据国家建设石化支柱产业的要求和国内市场对石化产品的需求依托现有骨干企业,建设若干个“世界级、高科技、一体化”的60万~90万t/a乙烯工程,使我国乙烯工业登上一个新台阶。“十五”期间我国开始建设的特大型乙烯项目有:扬子巴斯夫一体化基地项目、中外合资上海赛科乙烯工程、南海石油化工合资项目、福建炼油乙烯合资项目等四大乙烯工程^[7]。项目主要情况和经济指标见表1。

表1 四大乙烯工程的经济技术指标对比

	扬子石化股份有限公司	上海石化股份有限公司	福建炼化公司	南海石油化工有限公司
建设地点	江苏南京	上海漕泾	福建泉州	广东惠州
工程规模/万 t·a ⁻¹	60	90	60	80
合资对象:中方	中国石化股份有限公司/ 扬子石化股份有限公司	中国石化股份有限公司/ 上海石化股份有限公司	中国石化股份有限公司/ 福建炼化公司	中国海洋石油公司/ 广东
外方	BASF公司	BP公司	Exxon/沙特公司	Shell公司
双方股份比例	50:50	50:50	50:50	50:50
总投资/亿元	219.82	224.45	106.49	44.6亿美元
投资指标/万元·t ⁻¹	3.66	2.49	1.77	4.62
内部收益率/%	13.26	13.52	14.17	12.10
装置数目	10	8	5	12
方案特点	丁辛醇、丙烯酸酯、碳一化工	聚苯乙烯、丙烯腈	苯乙烯、环氧乙烷、多元醇	聚乙烯、聚丙烯

在上海化工区^[8]西侧的海面,新围垦6 km²的土地,该工程于2003年9月开始抛石围堤,预计将在2005年4月竣工,届时,整个化工区的面积将从目前的23.4 km²一举扩张到29.4 km²。另外一个10 Mt/a炼油的大型主体项目也已在酝酿中。隔海相望的上海石化将在2010年达到200万t/a乙烯和2 000万t/a原油加工能力。因此上海沿杭州湾一带将有望形成400万t/a的乙烯生产能力和3 000

万t/a原油加工能力,成为国内最大的乙烯生产基地。

3 化工生态园的建设^[9]

中国对石化产品需求的不断增长,推动了外商在华投资的力度。中国化工园区建设高潮的来临^[10],使大规模化工园区正在黄金海岸、江河之滨快速发展。石化行业有其特殊性,工艺流程长,上下游产品链关系紧密,水、热、气、电的供应和处理要求

比较高,走园区发展的道路可以节省投资、减少污染、提高效益,保持可持续发展。上海漕泾化学工业园区除与 BP 公司合资的赛科石化大型裂解项目外,还吸引了其他一些重要投资:聚氨酯、聚碳酸酯和涂料项目等。在 23.4 km² 的园区内已到位的投资超过了 80 亿美元,园区期望吸收投资 250 亿美元。南京化学工业区规划面积 45 km² (包括现有的扬子石化公司 65 万 t/a 乙烯改扩建项目、下游装置和公用设施),第二阶段 19 km² 区域将发展大型乙烯项目。江苏扬子江国际化学工业区(张家港)占地 13.8 km² (包括雪佛龙菲利普斯化学公司 10 万 t/a 聚苯乙烯装置,陶氏化学公司胶乳和环氧树脂装置以及聚苯乙烯装置)。珠海海港工业区迄今已吸引投资 22 亿美元;BP 公司 35 万 t/a 精对苯二甲酸装置已于 2003 年投产;浮宝(Vopak)公司也计划投资建设 2 个 5 万 t/a 级泊位和储罐设施,处理量为 98 万 t/a。

4 石化企业的公用设施

大型石化企业公用设施^[11]指水、电、气的供应,通常包括动力中心、循环水场、变配电站、电信、空压

站、储罐区、聚合物仓库、火炬、消防站、维修站、公用仓库、外管、给排水管网、供电线路网、装卸站、综合办公楼、IT 信息中心、中央分析楼、中央控制室等。这些公用设施在引入了世界级大型化工区的“一体化”先进理念后,将水、电、气等的统一规划、集中建设,形成供水、供电、供热、供气一体的公用工程“岛”,实行能源的统一供给以合理利用能源、减少消耗。

由于公用设施^[12]产生大量废弃物而影响环境,因此需要采取一系列措施以减少“三废”的排放,主要方法为:提高热量回收,减少工业炉、蒸汽锅炉和燃气轮机的燃烧废气;回收热量提高蒸汽系统的效率,减少蒸汽系统和冷却水系统产生的废水。

5 热点石油化工产品

与以往的化学反应、单元操作、物料能量网络为核心,追求石化产品的数量、原料、能量消耗不同;新型石化产品以化学功能、分子设计为核心,追求产品的品质和价格^[13]。目前,热点石油化工产品生产的工艺路线^[14]和特点^[15]见表 2。

表 2 热点石油化工产品生产工艺路线和特点

产品名称	工艺路线方案	特 点
甲基丙烯酸甲酯	异丁烯氧化法(I-C ₄ 法)	异丁烯氧化法技术先进,成熟,原料异丁烯易得,生产过程简单,成本低,具有一定的竞争力
顺酐	正丁烷氧化法	正丁醇原料价廉,污染少,操作费用低。我国正丁烷作为民用液化气,而苯价格较低,故苯法顺酐也将继续存在
1,4-丁二醇	BP/鲁奇 Geminox 工艺	工艺流程短,投资少,维修费用低,催化剂选择高,寿命长,副产物少,顺酐几乎可全部转化为丁二醇。正丁烷-顺酐-丁二醇联合工艺生产成本低,竞争力强
醋酸/醋酐	甲醇和乙酸的 CO 羰基合成法	采用碳一化学路线,技术水平先进,主原料煤或天然气供应充足,工艺流程短,产品质量好,消耗低,“三废”少,可得到乙酸/醋酐联合产品
苯酚	沸石催化异丙苯法	异丙苯法技术有较大发展,突出技术为沸石分子筛催化法和己二胺法,该技术产品纯度高,装置腐蚀小,几乎无污染,成本低;另外,不联产丙酮的技术也日益受到重视
苯酐	邻二甲苯固定床法	工艺技术改进,包括:低能耗,低费用,低空烃比,高收率催化剂,大型化反应器
乙酸乙烯	流化床乙烯法	投资费用低,气相法选择较高,原料价格较低,天然气乙炔法污染较小
二甲醚	合成气一步法	流程简单合理,设备少,投资省,大规模装置经济性好
1,3-丙二醇	环氧乙烷两步法	工艺技术成熟先进,生产成本低,催化剂可回收利用,适合有环氧乙烷的情况下选用
聚对苯二甲酸丙二醇	PTA 直接酯化法	生产工艺合理,生产流程短,投资少,生产效率高,不使用甲醇,简化了回收过程,减少环境污染,生产安全,原料及能力消耗低,故成本较低
环保型醛胺	单釜间歇式工艺	生产工艺不断改进,游离甲醛降低,树脂质量提高,环保型醛胺需求越来越多
双酚 A	离子交换树脂法	不用酸性腐蚀介质,产品质量高,操作简单,生产稳定,“三废”少
聚四亚甲基乙二醇醚-聚醚-四氢呋喃	糠醛或顺酐法	工艺路线成熟,原料易得,价格低廉,生产成本较低,特别是在农产品丰富的地区,优势突出
聚四亚甲基乙二醇醚-聚(四亚甲基醚)二醇	多氟磺酸催化剂聚合	工艺相对简单,一次性投资费用少,避免了污水处理问题,不需防腐处理,节省了投资,聚合催化剂可以回收利用,降低了生产成本
碳酸二甲酯	甲醇氧化羰基法	规模大,单位投资低,环境污染小,生产安全性高,产品成本较低,是主要生产方法

6 新技术在石化工业中的应用

6.1 催化技术

催化技术的发展可归纳为4类^[16],即渐进式、台阶式、跨越式和新生式。由于新催化材料是新催化剂和新工艺的源泉,因此新催化材料是当今催化科学的前沿,已开展的研究有:骨架纳米晶金属合金、离子液体等。催化反应与化工分离过程的耦合是化学反应工程发展的前沿领域;催化蒸馏仍可能在烯烃齐聚制超清洁汽油柴油、绿色新工艺、烷烃利用新工艺中找到应用之处。催化膜分离是另一催化反应与分离过程耦合的科技前沿。另外,原料费用占总成本的60%~70%左右,因此采用廉价原料的新化学反应工艺将是石化催化技术发展的方向。如:开发廉价的烷烃代替烯烃为原料生产石化产品的新催化反应工艺。

6.2 信息技术

信息技术从20世纪80年代进入石化工业,在科研设计、过程运行、生产调度、计划优化、供应链优化、经营决策等方面的应用已取得重要进展,预计这种影响还将继续深化发展下去。先进过程控制(APC)和计算机网络技术在石油化工企业投入运行,可以实时传送整个工厂的数据及图像;仿真模拟技术的突破,能够更准确地描述工艺过程,实现全厂优化,而且优化将延伸到整个企业,优化范围从原油选择到产品交货等。90年代开发的企业资源管理系统(ERMS)、企业资源优化管理系统(ERP)把各部门自动化的点状变为全面集成的解决方案;它将财务、人事工资等各个环节连接起来,帮助企业收集和分析营销、生产等各类信息,理顺企业资源与客户需求之间的关系,提高客户满意度。经济环境的全球化将供应链系统空间由企业内部扩展到全国乃至全球,通过全球企业网络建立信息高速公路,建立全新的企业“虚拟公司”,选择产业中的上、中、下游的企业进行大联合,共担风险,共同获利。过程模拟发展到第三代模型,从动力学角度准确推断产物的组成和物理性质;分子模拟技术和分子动力学模拟方法可以直接提供某些聚合物、有机溶剂的物化性质和使用性能。因此,信息技术将与石化技术结合更紧密,并进一步提升石化产业。

6.3 生物技术^[17]

生物技术在石油化工行业的应用表现在新有机原料的提供、“三废”的治理及多种精细化学品的生产,主要包括生物催化剂、生物塑料、生物农药、生物

化肥、生物石油技术、生物环保和传统生物化工产品等方面。生物化工与传统化工相比,具有反应条件温和、能源节省、选择性好、转化率高、设备费低和环境友好等诸多优点。另外,利用细胞技术和基因工程技术将“可再生能源”纤维素酶解、发酵、脱水制取乙烯的研究一直是科技界热切关注的课题,一旦取得突破,将彻底改变传统的石油化工工艺,引起石化产业一场新的革命。生物技术蕴藏着巨大的生命力,在石油化学工业中的应用更加广泛,也将极大地推动石油化学工业的快速发展。

6.4 纳米技术^[18]

由于纳米粒子表面积大、表面活性中心多,所以在催化剂中加入纳米粒子可以大大提高反应效果、控制反应速度,甚至原来不能进行的反应也能进行。在石油化工工业采用纳米催化材料,可提高反应器的效率,改善产品结构,提高产品附加值、产率和质量。目前已经将铂、银、氧化铝和氧化铁等纳米粉材直接用于高分子聚合物氧化、还原和合成反应的催化剂。如:将普通的铁、钴、镍、钨、钼等金属催化剂制成纳米微粒,可大大改善催化效果;粒径为30 nm的镍催化剂可把加氢和脱氢反应速度提高15倍;纳米铂黑催化剂可使乙烯的反应温度从600℃降至常温。用纳米催化剂提高催化反应的速度、活性及选择性,这些研究将推动石油化学工业的快速发展。

6.5 清洁能源

清洁燃料的生产主要指降低汽油中硫、烯烃和苯,降低柴油中的硫、芳烃。清洁汽、柴油新技术要求开发深度脱硫和深度脱芳烃的加氢催化剂或改进加氢工艺,在满足脱硫、脱芳烃要求的同时不减少汽油辛烷值。清洁柴油生产新技术的关键是脱除催化柴油和焦化柴油等高芳烃油中的难脱除的硫化物。因此需要开发深度脱硫的新型催化剂;目前新型催化剂活性提高了60%左右。其他生产清洁燃料的新技术有:柴油生物脱硫、汽油吸附脱硫、固体酸烷基化、天然气转化为液体油品燃料等。

6.6 燃料电池

燃料电池是一种将化学能直接转化为电能的新型电化学能量转化装置。与传统的电池不同,燃料电池不需要充电,只要将燃料(如氢气、天然气或甲醇等)直接送入燃料电池系统就能源源不断地将燃料的化学能直接转变成电能。它具有能量转化效率高、污染排放少、模块式结构、适应性强等特点。燃料电池包括:①质子交换膜燃料电池 PEMFC;②磷酸燃料电池 PAFC;③碱性燃料电池 AFC;④熔融碳

酸盐燃料电池 MCFC;⑤固体氧化物燃料电池 SOFC。通常,燃料电池采用的燃料需经燃料重整器转化及精制处理后才能使用。而直接甲醇燃料电池可直接利用^[19]甲醇,无须中间转化装置与精制装置,具有系统结构简单、体积能量密度高、燃料补充方便等优点。

6.7 绿色化工^[20]

绿色化学所研究的中心问题是使化学反应、化工工艺及其产物具有 4 个方面的特点:

①采用资源丰富、价格低廉的无毒、无害原料,生产高技术含量、高附加值的产品;②在无毒、无害的反应条件(溶剂、催化剂等)下高效率、高利用率地进行化学反应;③在化学反应过程中充分利用每个原料原子,达到“原子经济”的程度,实现废物“零”排放;④产品对环境无害,而且绿色化学反应也要求具有一定的转化率,具有经济效益。

绿色化学技术的出现并在工业上应用,将实现传统石化技术的重大突破,使石化工业实现跨越式发展。绿色化工主要是指不用光气、硫酸、磷酸、氢氟酸、盐酸、三氯化铝等有毒有害原材料生产石化产品的技术。目前可能实现工业应用的 6 套工艺技术见表 3。

表 3 可工业应用工艺技术一览表

工艺装置	化工工艺技术内容
TDI/MDI 装置	不用光气生产聚碳酸酯(PC)、甲苯二异氰酸酯(TDI)和二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)
双酚 A 装置	用离子交换树脂催化剂替代盐酸生产双酚 A
异丙苯装置	用沸石催化剂替代固体磷酸或三氯化铝生产异丙苯
乙苯装置	用沸石催化剂替代三氯化铝生产乙苯
烷基苯装置	用氟化的氧化硅/氧化铝催化剂替代氢氟酸生产直链烷基苯
仲丁醇装置	用离子交换树脂催化剂替代硫酸生产仲丁醇

例如:“绿色”裂解炉^[21]由英国 BP 公司采用选择性裂解最佳回收技术改造的,它使氮氧化物(NO_x)的排放量减少 80%~90%。

用“绿色”新型离子液体^[22]代替污染严重的催化剂,如 H_2SO_4 、HF 等强酸具有诱人的前景。目前 Lewis 酸性离子液体、Bronsted 酸性离子液体和手性离子液体进行到结构设计阶段,相信不久将会走上工业化道路。

6.8 可持续发展

根据全球可持续发展的战略,在考虑石油化工

的全过程时,特别强调整个石化过程内在的必然联系。不仅石化过程生产的废物必须达到既实际又经济的最小值,而且能量消耗也必须达到既实际又经济的最小值。石化生产过程不能产生大量短期或长期对操作人员和社会公众有毒害的物质。在石化生产过程中,应重点研究和开发经济性能良好,废物排放健康、安全、环保,实现能量消耗最小化。

随着经济的发展,人类对自然资源的消耗越来越多;目前探明的天然气、石油的储量估计将在 2060 年用完,悲观的估计在 2020 年就耗尽^[23]了。人类发展过程^[24]中,不仅仅要追求“人造物质财富”的增长(即:传统的 GDP),而且也要注重社会的可持续发展(即:“绿色”的 GDP),还要更加关注人类自身的健康水平和全面发展(即:“人文”的 GDP)。

综上所述,国际石油化工行业的发展趋势处于平缓增长和周期波动阶段,市场竞争激烈;国内石油化工行业的发展趋势处于结构调整和大规模发展阶段,必须注重经济效益和抵御风险能力。由于石油化工技术千变万化,工艺流程不断推陈出新,石化设备、管道的材料品种、型号不断升级、改进,自控水平突飞猛进、日新月异,使石油化工生产技术日趋成熟和完善。

石油化学工业采用新型催化技术、信息技术、生物技术、纳米技术、清洁能源技术、燃料电池技术等最新科学技术可进一步提升产业水平;随着石油化学工业发展,必须努力增强科技原创力,吸收当代真正最先进的高新科学技术;应用绿色化工技术和可持续发展战略,进一步推动石油化学工业迈上新的台阶。

参考文献

- [1] 匡跃平.现代化学工业概览[M].北京:中国石化出版社,2003.
- [2] 朱煜.[J].石油化工,2000,29(12):946-951.
- [3] 吴宇彤.[J].上海化工,2003,(4):35.
- [4] 闫家铭.[J].中国石油和化工,2002,(10):4-7.
- [5] 郭国英,杨基和.石油化工概论[M].北京:中国石化出版社,2000.
- [6] 冯世良.[J].现代化工,2003,23(2):1-3.
- [7] 徐惟兴.[J].乙烯工业,2002,14(1):14-16.
- [8] 解松.[J].上海化工,2003,(6):11.
- [9] 姚国欣.[J].石化技术与应用,2002,20(3):145-148.
- [10] Carl R B. Rules of Thumb for Chemical Engineers[M]. 2nd ed. Houston, TX: Gulf Publishing Company, 1998.
- [11] Robin S. Chemical Process Design[M]. London: McGraw-Hill, Inc, 1995.

(下转第 10 页)

和更独特性能的聚碳酸酯,人们不断研究双酚 A 聚碳酸酯合成制备的新方法,笔者就其中研究较多也比较重要的固相缩聚、开环聚合、完全非光气法作一介绍。

1 固相缩聚法

传统路线合成的双酚 A 聚碳酸酯主要是无定形态材料,具有很高的玻璃化温度和极低的结晶速率;近年来正利用固相缩聚法开发结晶型聚碳酸酯,高结晶度能提高力学性能、热变形温度和耐化学药品性。缩聚反应在固相进行,可以防止温度过高而产生有色物质,提高了产物色相;随着链增长产生结晶,结晶度很高,而且其片晶形态与传统方法获得的非晶态聚碳酸酯经处理后产生的球晶形态不同^[2];可以获得目前通过熔融缩聚无法得到的很高分子质量的聚碳酸酯^[3]。固相聚合反应温度要求高于玻璃化温度使聚合物分子链有足够的运动能力促进链增长反应的进行,且低于熔融温度使预聚物的结晶粒子不会粘连或粘合^[4]。

1.1 预聚物的合成与结晶

聚碳酸酯预聚物由 BPA 与 DPC 的熔融缩聚得到,可以通过抽真空或通入惰性气体来除去副产物苯酚。预聚物的分子质量依赖于苯酚的馏出量,数均相对分子质量从 2 500^[3]到 6 450^[4]不等。

聚碳酸酯能经升温退火(180℃, 8 天)^[5]、溶剂处理^[6]、加入成核剂^[7]而结晶。常用的导致结晶的溶剂如丙酮、二氯甲烷等因会带来潜在的环境问题而难以广泛应用。研究发现暴露于 CO₂ 中的聚碳酸酯薄膜能在升高的压力和温度下结晶^[8]。Gross 等^[3,9]研究了用超临界 CO₂ 去除缩聚副产物苯酚,并使低分子质量聚碳酸酯进行结晶的过程。超临界 CO₂ 能溶胀固态低聚物^[10],增加链的活动能力和自由体积,增加除去缩聚副产物的表面积,从而提高逐

步增长聚合反应过程的聚合速率,使固态聚合反应易于进行。使用超临界 CO₂ 处理聚碳酸酯预聚物的颗粒得到不透明的白色试样,70~90℃时结晶速率最大,超临界 CO₂ 压力为 20.8 MPa 时结晶度最大(28%)^[9-10]。

1.2 预聚物的固相缩聚

在固态进行的聚合反应温度应控制在低于高聚物熔融起始温度至少 3℃^[2]。在超临界 CO₂ 存在下,聚碳酸酯的固相聚合可以在低至 90℃下完成,这个温度比普通条件下聚合物的玻璃化温度低 60℃,能抑制形成有色体的副反应,得到具有良好光学透明性和色相的产物^[11]。固相缩聚可以在真空中进行,反应体系真空度的要求较高(压力 < 133 Pa),这是除去副产物苯酚以获得高分子质量聚合物的需要;也可以用 N₂ 或超临界 CO₂ 作吹扫气体^[3]。研究发现,固相缩聚所用颗粒的尺寸大小对产物的分子质量分布具有重要影响^[11]。预聚物为细小粉末时,没有观察到聚合物分子质量分布变宽;预聚物为大颗粒时,却发现分子质量分布变宽,这可能是由于苯酚在大颗粒中的扩散较慢^[11]。分子质量的增加强烈依赖于 CO₂ 的压力和温度;在高的 CO₂ 流速下,苯酚排出较快,链增长反应相应加快。

2 开环聚合法

开环聚合法制备双酚 A 聚碳酸酯包括环状低聚物的合成和环状低聚物的开环聚合两步^[12-15]。这种方法的主要优势在于环状低聚物的黏度比通常熔融方法中的低聚物黏度低,而且在后面的开环聚合过程中没有小分子副产物产生,因此可能获得分子质量很高的聚合物。

2.1 环状低聚物的合成

环状低聚物的合成中存在的主要问题是制备环状低聚物的产率不高、选择性低,低聚物混合物由多

(上接第 8 页)

[12] Cussler E L, Moggridge G D. Chemical Product Design [M]. London: Cambridge University Press, 2001.

[13] 康纪武. [J]. 中国石油和化工, 2002, (11): 28-31.

[14] 康纪武. [J]. 中国石油和化工, 2002, (11): 32-35.

[15] 闵恩泽, 杜泽学. [J]. 当代石油石化, 2002, 10(11): 1-6.

[16] 孙乐芳, 张洪美. [J]. 现代化工, 2000, 20(12): 15-19.

[17] 张志樵. [J]. 当代石油石化, 2001, 9(12): 12-16.

[18] 马紫峰, 等. [J]. 化工进展, 1999, 18(6): 44-46.

[19] 张浩勤, 等. 化工过程开发与设计 [M]. 北京: 化学工业出版社,

2002.

[20] 梁朝林, 等. 绿色化工与绿色环保 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2002.

[21] 田秀凤. [J]. 石油化工, 2003, 32(4): 354.

[22] 寇元. 功能化的新型离子液体 [A]. 中国化学学会 2003 年石油化工学术年会论文集 [C]. 北京: 石油化工编辑部, 2003. 37-43.

[23] 李啸虎, 等. 自然与科学技术哲学 [M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2001.

[24] 石良平. 非典对中国经济影响有多大 [N]. 文汇报, 2003-5-17 (5). ■