

原子经济将促进化工高新技术发展

李奋明

(石油和化学工业规划院,北京 100013)

摘要:通过对原子经济性的分析,深刻阐述了原子经济在促进催化技术、生物工程技术、生命科学技术、电合成技术、超临界流体技术、有机合成技术(不对称诱导合成等)和产物分离及过程控制等相关化工高新技术发展,以及在推动可持续发展战略过程中的重要作用。

关键词:原子经济;高新技术;可持续发展

中图分类号:TQ-9

文献标识码:C

文章编号:0253-4320(2005)01-0009-04

Atom economy to hasten development of chemical high-technology

Li Fen-ming

(Petroleum and Chemical Planning Institute, Beijing 100013, China)

Abstract: With analyzing the atom economy theory, the importance of it are expatiated, especially on that it brings about a great advance in catalytic reaction, bioengineering, life science, electrosynthesis, supercritical fluid, organic synthesis technology (eg. asymmetric induction synthesis) and product separation process optimization, etc., and pushes the sustainable development.

Key words: atom economy; chemical high-technology; sustainable development

1 概论

化工科技经过 100 多年的发展,已经成为现代高科技发展和社会进步的重要基础之一。化工科技发展至今,已经不仅仅是用来满足人类社会物质和提高生活质量的需求,而且还将承担起保卫自然生态环境的责任,促使大自然与科学技术协调共存。特别是在开创“绿色化学”新理念以来,它将在走“可持续发展的道路”的新时代承担起更艰巨的重任。

人类在创造过去辉煌的物质文明的同时,也使自己陷入了始料不及的困惑:人口爆炸和自然资源的过渡开发及消耗,导致了全球性的资源短缺、环境污染和生态破坏。出现以上的现象,不仅仅是出于简单的误会,确实也存在由于化工技术的利用不当而所造成问题。

人类社会发展到今天所面临的尴尬,其主要原因是“发展模式”有误。过去的传统发展模式是:高生产、高消耗和高污染。到了 20 世纪末,人们经过反思并惊醒后才真正认识到:人类所居的地球,并不是取之不尽、用之不竭的,随即提出了新的发展模式:走“可持续发展”的道路。虽然“可持续发展”的理论还在发展完善过程之中,但是它的“资源配置最优化、加工过程的最大综合有效利用和将污染降到最低限”的主要特征已为人类未来发展展现出新的

希望。特别是原子经济性(Atom Economy)概念^[1]的提出,为进一步完善“可持续发展”的理论及促进“绿色”科技的进程更具实际运用的可操作性,并且为实现“工业生态化”打下良好基础。

1991 年美国斯坦福大学化学教授托斯特(Trost)就提出了原子经济概念,并于 1998 年获得了第三届美国总统绿色化学挑战奖。最初的原子经济概念是:在进行化工生产的过程中,既要考虑到目的产物,也还要考虑到所用原料的原子实用性,即反应完成后得到目的产物的同时不会产生多余的其他物质。虽然这仅是一个理论上的概念,但是它改变了过去人们只注重产物收率而忽视了废物排放的认识。

随着人们对原子经济理论认识的不断深入,实际应用的内涵也同时得到了更大丰富。将此理论进行实际应用过程中,进一步提出了以原子利用率(Atom Utilization,简称 AU)的形式来作为整个过程的评价指标。原子利用率(AU)值是目标产物的摩尔质量与整个化工生产过程产物的所有摩尔质量之和的比,AU 值越大,副产物排放就越少。

为了便于对整个生产系统的全面考核,在此基础上又对其进行了更深入的细化,并引入了 E-因子(E-factor)的评价指标。E-因子评价指标的定义:每产出 1 kg 产物所产生的副产品的数量,包括在生产

过程中出现的其他副产物。

2 促进传统化学合成技术的发展

根据原子经济理论所倡导的基本原则,除了选择合适的反应原料之外,更重要的是能够提供适宜的反应环境。在反应环境中,除了合适的温度、压力等工艺条件外,催化技术的选择和合成方式也是更重要的因素。

2.1 催化剂技术

催化技术在化工生产中起着关键性作用。据统计,目前约有 60% 的化工产品和 90% 的化工工艺都离不开催化反应。传统的催化过程主要用于石油炼制、化工过程和防治污染三大领域。而今天的催化技术则已经渗透到化工生产的各个领域,在节省资源和能源、原料路线转换以及环境保护等方面发挥着越来越重要的作用。今后世界催化技术的发展方向主要集中在以下几个方面:

(1) 进一步提高催化反应的收率和催化剂的选择性,以进一步降低化学工业“三废”排放量,降低物耗和能耗,并促进新型廉价原料的使用。

(2) 加强对催化剂结构/功能研究,通过对催化剂的结构设计来提高催化反应的可预测性,以缩短催化剂的开发周期,并最终降低化工产品成本。

(3) 开发新的催化剂使用和回收工艺,以最大限度地减少催化剂的补充量。

(4) 进一步改进催化反应器的设计,以取得化学反应中传质与催化的完美结合,降低设备投资和操作费用。

(5) 开发新的催化剂和加强对老催化剂的改进,进一步提高化学品的性能,增加产品品种和品级。

近期主攻及应用推广的新催化技术,主要包括环保催化技术、酶催化技术、碳一化学催化技术、合成氨催化技术、大规模烃类晶格氧化技术以及新催化材料的应用技术。

2.2 生物工程技术

生物过程与生物技术的应用,使化学反应过程的选择性更强,即原子经济性体现得更加充分。现代生物工程技术与传统化学合成方法相比有诸多优点:反应条件温和,选择性强,应用广泛,可利用再生资源作原料,对环境影响小。现代生物工程技术的发展将对化学工业的发展产生重大影响。在未来的化工生物工程技术发展过程中主要有三大重点:

(1) 改进生物化学加工工艺。对组合的生物学和化学过程进行在线检测;生物反应的高效、完全、

连续操作技术、生物和化学操作的接合技术、有效的分离和高效反应器设计等。

(2) 提高生物催化剂的性能。从尚未开发的或新发现的微生物门类中分离出新型酶;强化已知酶的被作用特性和活性;运用分子生物学有目标的分子演变技术,提高生物催化剂的环境耐受性;按照酶代谢途径使生物催化剂能简化合成过程,廉价高效地制造新化合物。

(3) 纤维素酶(催化)技术。除了以上独立的酶催化剂以外,对未来化工发展影响较大的是纤维素酶催化技术的开发应用。在此领域,近年来研究较为活跃,主要是围绕选择性、活跃度等方面进行突破,有的已进入中试阶段。在不久的将来,如果纤维素酶真正实现了大规模工业化应用,将给化学工业带来一次实质性的变革,原料及能源的再生将成为现实,可使化学工业真正全面走上绿色的道路。

除此之外,菌种培养技术、产品分离和精制技术、发酵设备大型化技术、自控技术及外围相关配套技术也是生物工程技术方面需要突出的重点。

2.3 生命科学技术

近年来,生命科学研究开发的水平已经成为各国对化工科技发展的重要标志。其主要原因是,在通过对生命的研究并推进仿生技术的应用步伐,在不断改善自然环境的同时进一步提高人类生存的整体素质。化工科技在生命领域的作用,主要是揭示生命的起源和仿生技术的应用。

目前,人类已经掌握了从糖类到蛋白质,从脂类到核酸,以至到 DNA 密码的破译技术,它代表了当代科技的最高水平。生命科学的仿真化过程,将化工科技整体水平推向新的高度。生命科学应用于化工方面的重点是,将通过采用细胞工程技术来获得一些复杂化合物。主要过程是对动、植物细胞大规模培养,并利用生物反应器进行工厂化生产,特别是在一些贵重药品和特殊化学品的制取过程中,将会取得事半功倍的效果。

2.4 有机电合成技术

有机电合成技术的最大优点就在于化学反应的应用过程,原则上是选择合适的主要原料后,一般不需要再加入其他化学反应试剂,是通过反应物在电极上得失电子而完成的。由于在反应过程中减少了物质消耗,实际上是减少了副反应,同时提高了反应效率,也大大简化了产物的分离过程。所以,排放物减少了,也就减少了对环境的污染,具有典型的原子经济性。

有机电合成技术的另一个优点是由于反应过程中双电层的存在,使化学反应过程的条件变得更加温和,特别是能使许多反应在常温、常压下完成,这不仅有利于节约能源,降低设备投资,简化生产过程,而且更加便于自动化控制的实现。

一般情况下按反应方式划分,有机电合成的过程可分为2种方式完成反应,一种是直接电合成的方式,另一中是间接电合成的方式。

直接电合成是在反应过程中,反应物是在电极上直接完成反应的,包括反应物的直接氧化、还原或聚合等。如:草酸的直接电还原合成乙醛酸^[2];丙烯腈二聚合己二腈及苯胺聚合^[3]等。在直接电合成的基础上,近年来对成对电合成的研究^[4]也较为活跃。因为成对电合成是在阴、阳电极室内均可同时合成产品,并可使电解电流效率提高一倍。

间接电合成的反应过程是分2步进行的,首先是将反应助剂在电极上进行电解反应得到中间体(氧化剂或还原剂),然后将所得到的中间体与主反应物进行进一步反应(氧化或还原)得到产物,反应助剂返回到初始状态,继续将在电极上进行电解反应得到中间体(氧化剂或还原剂),依次循环使用。间接电合成包括间接氧化、还原^[5]等。

另外,无隔膜电合成技术的应用也已出现工业化的实例,它将为简化电合成工艺过程和降低装置投资打下良好基础。

燃料电池^[6]是有机电合成的另一种反应方式,特别是直接燃料电池(DMFC)的过程是典型的电合成过程。目前进行直接燃料电池的原料有甲醇、甲烷等烃类化学物质,其中对甲醇研究较多,进展也较快。

对于燃料电池^[7]的攻关重点是:尽快研制出DMFC廉价电极材料,降低裂解过程中CO的含量,解决催化剂中毒问题,进一步提高其电流效率。

2.5 不对称的诱导合成技术

在传统的有机化学合成过程中,由于旋光异构体化合物不可避免的出现而降低了反应收率,而近年发展起来的不对称合成技术既是原子经济深入发展的体现。所谓不对称合成技术,是对手性分子化合物有选择性合成过程的统称。自然界手性分子的2种对映异构体应该是各占一半。实际上,自然界生命体主要用到的是2种异构体中的某一种(不管是植物还是动物),这说明生命物中的生物大分子具有手性特征。不但组成细胞的氨基酸是这样,而且人体细胞中的酶也是手性分子,表明酶只能与2种

异构体中的一种键合。许多药物就是由手性分子组成的。这些对映异构体其气味、味道以及作用大不相同,一方也许对人有益,另一方可能对人有害,此种特性,对于药物的非对称研究具有重要的意义。在过去的几十年中,许多科学家在有机化学的氢化反应和氧化反应中使用手性催化剂进行了重要的研究和探索。

自20世纪80年代起,日本开始大规模采用手性催化剂,用于生产香料和香味薄荷脑。目前手性催化剂高砂公司已成为世界上最大的薄荷脑生产厂家,年产量为1000t,可满足全世界1/3的需求。并且日本第一制药公司将此技术用于抗生素的生产。近年来,国内对不对称合成技术也进行了广泛的研究开发,并已在萘普生、布洛酚等药物生产的工艺技术改进方面取得了突破性进展。

今后不对称合成技术的推广应用主要集中在医药、香料合成及氨基酸生产等精细化学品方面。

2.6 超临界流体技术

随着原子经济发展,为了避免过多废物的排放,减少溶剂的用量,解决过程中反应的均相与非均相的问题,超临界流体技术将得到迅速发展。经过深入研究,超临界流体作为反应介质具有高溶解能力、高扩散系数、有效控制反应活性和选择性以及无毒和不燃的特性。近年来使用较多的超临界流体主要有CO₂和H₂O等,它们不仅有利于安全生产,而且来源丰富、价格低廉,便于推广应用。

目前,超临界流体技术应用在较大规模的生产中较为典型的实例是Fischer-Tropsch(简称F-T)技术,主要用于在固体催化剂的作用下使反应物加氢转化为一系列烃类的过程。

在超临界流体合成过程中,除对CO₂和H₂O系的应用技术开发及推广外,在未来超临界流体的攻关过程中,催化合成技术及针对不同反应过程选择其他相应超临界流体的技术也具有重要实用意义。

3 促进化学产品分离及相关配套技术的发展

3.1 膜及其他新型分离技术

在化工生产中除了化学合成过程外,产品分离也是不可缺少的重要步骤,主要包括蒸馏、萃取、结晶等技术的应用。在传统生产过程中,特别是工艺技术相对落后的一些装置,其设备往往都很庞大,能耗高,有时所需产品还达不到所要求的纯度。新的化工分离技术主要是在针对减少设备投资、降低能耗和实现高纯度分离等方面进行研究和开发。近些

年来,膜分离技术、分子蒸馏等均已取得一定的进展,其中膜分离技术被称为 21 世纪初最有发展前途的高新技术之一。超临界萃取技术也是近年来兴起的一种新型分离技术,它是利用物质在临界点附近发生显著变化的特性进行物质的分离提取,不仅适用于提取和分离难挥发和热敏性物质,而且对于进一步开发利用能源、保护环境等都具有潜在的重要意义。

目前全球已有 30 多个国家和地区的 2 000 多个科研机构从事膜技术研究和应用开发,已形成了一个较为完整的边缘学科的新型产业,并正逐步有针对性地替代一些传统分离净化工艺,而且朝反应-分离耦合、集成分离技术等方面发展。其技术开发重点是:对膜分离过程传质机理的研究及相应数学模型的建立;新型高效的高分子及复合膜材料的研制;生产工艺、膜的污染及清洗等。

另外,世界上研究开发的分离技术还有超重力场分离技术、精细和催化及分子蒸馏技术。除此之外,超临界萃取技术、变压吸附分离技术也是今后新分离技术主攻的重点。

3.2 计算机及其他电子应用技术

20 世纪末信息技术的迅猛发展使人类朝着所谓“信息”社会迈出了一大步。化学工业中计算机的应用领域将会越来越广泛。对化学工业至关重要的计算机应用技术主要有:计算分子科学;计算流体力学;过程模拟;操作优化和控制;化工生产全过程的计算机管理等。新世纪计算机化工应用技术的发展方向是计算机应用工具和化学工业完美结合,使计算机不仅能对分子结构、化学合成和化工工艺进行模拟,而且能对多点的、多产物的国际性环境进行模拟,并将计算机系统的大规模集成化与计算机的人工智能化相结合,使人工智能咨询系统在整个化工企业的综合管理中发挥重要作用。

近期计算机化工应用技术的重点主要有:计算机生产控制与优化技术、集成制造技术、化工故障诊断技术、监控与安全系统技术、工程设计技术、分子设计技术和仿真技术等。

3.3 专用化学品后处理和新材料合成及其加工技术

随着化学品的使用范围不断扩大,专用功能也在不断强化。特别是随着电子科学、生命科学等相关技术领域的迅速发展,除了对其化学品的基本特性提出更高的要求外,对其产品某些物理性能也提出了新的要求。所以,必须对化学专用品合成及相配套的产品后处理加工等方面采用全新的技术,方

能满足现代工业及科学技术发展的需要。在新材料合成及精细加工技术方面的重点是:新的功能聚合物、复合材料、导电高分子、超微细粉体、可降解塑料、精密陶瓷、液晶材料;超真空技术、定向合成技术、表面处理和改性技术、插层化学技术、纳米级产品生产及应用技术、超纯物质加工与纯化技术等。

3.4 其他相关技术

在化工生产过程中,不仅仅是反应物与产物的转换过程,大多数情况下也是能量转换的过程。特别是在许多化学反应过程中可释放出大量的热能,如何对其能量进行综合利用好,不仅可以降低产品的生产成本,更重要的是对降低总体资源的消耗及平衡具有深远意义。所以,节能技术是化工科技发展过程中的重要一环。近期在节能方面的重点技术主要有:热管技术、热泵技术、贮氢技术、新型氧化技术等。

另外,燃料电池作为动力源产品,已经开始在汽车及某些方面进入工业化的试验阶段,并已初显出诱人的魅力。近来已有研究人员在进行电化合成与发电联合运行的应用开发研究,其目的是使将来的化工生产与发电过程建成一体化的联合装置。此项新技术的突破,将是原子经济理论的重大实践,真正促使化工科技产生新的革命性变化。

随着人们对原子经济意识的不断强化,通过选择适当原料路线,改进催化剂及其相关先进合成技术的应用,以减少副产品,提高收率,降低成本。特别是开发绿色技术和清洁工艺,改变原料路线,使之适应成本及环保的更高要求。如非光气法碳酸二甲酯、丁二烯法己内酰胺、苯法苯酚、乙烯一步法醋酸、乙烯-甲醛法甲基丙烯酸甲酯、丁烷直接生产四氢呋喃、丙烷直接氨氧化生产丙烯腈、高碳烯烃或丙烯以及丁烷环化生产芳烃、丁二烯生产苯乙烯、洁净煤技术以及利用太阳能生产甲醇等技术,在成本及“三废”排放量等方面都有较大的优势,因此会在新的世纪得到广泛的关注。

4 结语

随着原子经济理论在化工科技界迅速展开的热烈讨论,围绕原子经济而展开的化工工艺及其技术研究开发热潮正在悄然兴起,并且也会在不久的将来引起相关技术领域产生新的变革。

就目前情况来看,在较短的时间内完全实现原子经济式的化工生产是有较大难度的。但随着科技

(下转第 14 页)

呋喃的商品名为“Terathane”,其规格具有代表性^[2]。

2 生产工艺

阳离子开环聚合是由四氢呋喃生成聚四氢呋喃的惟一聚合方法。Dreyfuss^[1]对四氢呋喃的聚合反应作了精辟的阐述,即:在引发剂存在下,聚合反应是一平衡过程,为本体聚合;高温反应速度快,但平衡转化率低;温度 $\geq 83^\circ\text{C}$ 时,实际只存在聚合物的解聚反应;低温下聚合有利于达到较高的平衡转化率,30 $^\circ\text{C}$ 本体聚合的平衡转化率为 72%,但低温聚合反应速率慢,在低于 -20°C 时,聚合反应慢到几乎不进行。这就需要选用低温高活性催化剂来提高反应速率,使聚合过程能在较短时间内达到平衡转化率。最早工业应用的催化剂有氟磺酸、高氯酸,近年工业化的催化剂有蒙脱土、杂多酸等固体酸,其工艺过程及优缺点分述如下。

2.1 高氯酸-醋酐工艺

该工艺以质量分数 70% 的高氯酸为催化剂,醋酐为封端剂,聚合反应是在 25 $^\circ\text{C}$ 以下进行,工艺过程框图见图 1。

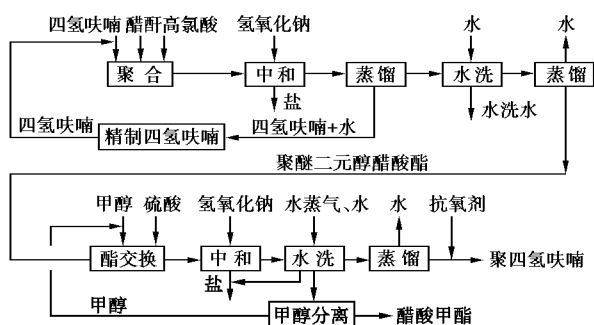


图 1 高氯酸法聚四氢呋喃工艺方框图

在一定比例的四氢呋喃和醋酐溶液中加入高氯酸催化剂,保持聚合反应在一定温度下进行,聚合完毕加入氢氧化钠中和并终止聚合反应进行。脱除生

(上接第 12 页)

的迅速发展,虽然不能全部将原料转变成目的物,但在最大限度地提高原料的利用率和最大限度地减少副产品及废物排放方面将取得较大突破。原子经济将会在利用廉价原料、缩短工艺路线、缩短建设工期、减少建设资金等方面得到深刻体现。

所以说,原子经济已经成为“可持续发展”的重要组成部分,它将在改变传统化工生产模式中起到巨大的作用,同时也为相关科技的发展起到积极的

促进作用。注入原子经济性的新型化工科技,成为人类社会与大自然之间建立新型和谐关系的桥梁。

成的盐,再经蒸馏脱除未反应的四氢呋喃和水,水洗脱除聚合物中的盐分等,再蒸馏脱水后得到聚四亚甲基醚二醇的二醋酸酯 $\text{CH}_3\text{CO}[\text{O}(\text{CH}_2)_4]_n\text{OOCH}_3$ 。后者与过量甲醇在硫酸催化剂存在下进行酯交换反应,反应完毕,将反应液中和,加水蒸洗,蒸出多余的甲醇和生成的醋酸甲酯、水,得到粗聚四氢呋喃,再脱水得到聚四氢呋喃产品。聚合过程中过量四氢呋喃脱水后以及酯交换过程中过量甲醇脱除醋酸甲酯后循环使用。产品相对分子质量大小及分布可通过调节物料比例及反应条件进行控制。

该工艺在俄罗斯及日本等国家一些小规模装置上采用,其最大优点是催化剂高氯酸价廉易得,活性高,低温聚合反应速度快,单程四氢呋喃的转化率在 70% 以上,接近平衡转化率;副产盐的水溶性好,易除去;产品色泽浅,相对分子质量分布窄,含大环齐聚物少。其缺点是强酸催化剂的使用要求设备材质耐腐蚀,副产物较多(高氯酸盐、醋酸钠、硫酸钠和醋酸甲酯等),分离和利用烦琐,水洗等后处理步骤较多,物耗、能耗较高,影响过程的经济性。该工艺每吨相对分子质量为 2 000 的聚四氢呋喃的主要消耗定额为:四氢呋喃 1.05 t,醋酐 0.215 t,甲醇 0.15 t,高氯酸(70%) 0.04 t,硫酸 0.04 t,电 516 kW·h,工艺水 2.75 m³,冷却水 500 m³,蒸汽 10.5 t,冷冻水 2.5 m³;副产醋酸甲酯 0.092 t,醋酸钠约 0.2 t。

2.2 氟磺酸工艺

该工艺由美国 DuPont 公司开发,现有 2 种不同工艺,其一是由美国 Penn Specialty Chemicals, Inc. 沿用,仍以氟磺酸为催化剂的工艺,工艺过程框图见图 2^[3-6]。聚合反应器由 3 台带搅拌的反应釜串联组成,一定比例的氟磺酸和四氢呋喃连续进入不同聚合条件的 3 台聚合釜,反应温度控制在 25~50 $^\circ\text{C}$ 、常压,四氢呋喃的单程转化率约为 67%。生成两端由氟磺酸封端的聚醚,通过水急冷终止聚合反应,并将

促进作用。注入原子经济性的新型化工科技,成为人类社会与大自然之间建立新型和谐关系的桥梁。

参考文献

- [1] 任仁. 化学与环境[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [2] 顾登平. 有机电合成[M]. 石家庄: 河北教育出版社, 2002.
- [3] Trocciola J C, Landsmann D A. [P]. US 4596638. 1986.
- [4] 马淳安. 有机电化合成导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [5] United Technologies Corp. [P]. US 4566957. 1986.
- [6] 查全性, 等. 电极过程动力学导论[M]. 北京: 科学出版社, 1987.
- [7] Lemons R A. [J]. J Power Sources, 1990, 29: 251. ■