

新世纪的精细化工

杨锦宗

(大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116012)

[摘要] 指出精细化工是衡量化学工业水平的一个标志, 提出并讨论了发展精细化工必须考虑的, 包括环境保护、降低消耗、节约能源、合成关键技术、专用化技术、资源和科技创新等问题。

[关键词] 环境保护; 关键技术; 节能; 专用化技术; 科技创新

[中图分类号] TQ **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2002)10-0021-05

最近, 以产品为导向 (product orientation) 的化工科技创新得到普遍关注。20世纪70年代末曾有一个统计: 以50亿美元石油为基准, 如作燃料只值50亿美元; 如作化工原料生产烯烃、二甲苯等, 并进一步加工成乙二醇、对苯二甲酸等基本化学品 (basic chemicals) 就值200亿美元; 如合成医药和农药原药以及原染料等精细化学品 (fine chemicals), 则能增值至400亿美元, 再加工成商品, 即专用化学品 (specialty chemicals), 最终可增值至5300亿美元。因此上世纪末, 精细化工大发展, 据报导^①2000年美国最大的75家化工产品生产厂中有21家挂牌 (Industry classification) 为专用化学品。精细化工包括精细化学品和专用化学品两部分, 属高新技术行业。精细化程度已经成为衡量一个国家化学工业水平的尺度, 发达国家高度重视精细化工领域中的科技创新。

发展精细化工, 应当处理好几个问题。

1 环境保护

80年代后期, 美国所产生的工业固体废物为12 Gt, 有害物质就有0.75 Gt, 其中83%来自化学、石油、煤及塑料产品。

从环境因子 (E-factor) 可知, 精细化工生产

对生态环境造成的影响最为突出。生产1 t产品所带出副产品: 炼油产品为0.1 t, 基本化学品为1~5 t, 精细化学品为5~50 t (其中医药为25~100 t或更高)。所以在精细化工生产工艺设计中提出了“不能只考虑有用的, ‘无用’的亦为重要”的口号。1995年美国提出绿色化学挑战计划, 奖励和支持从源头清除化学污染并可工业化的创造发明; 1996年美国首次颁发了“总统绿色化学挑战奖”; 国际著名的哥顿会议第一次以“环境无害有机合成”为主题召开; 1997年美国国家实验室、企业和大学联合成立了绿色化学学院, 宗旨是依靠科学技术创造出生产单位产品的E-factor最低, 而且资源和能源消耗最小的工艺技术, 减少和消除环境污染问题; 针对开发副产品利用问题, 实行“动脉工程”和“静脉工程”, 把从石油及煤等原料合成塑料、纤维、橡胶等的工业生产过程叫做“动脉工程”, 把废塑料、废纤维、废橡胶的回收再生叫做“静脉工程”, 如果只有“动脉工程”而无“静脉工程”, 地球上每年有亿吨废料堆积, 地球将会因生态环境问题而难于正常运行。

保护环境, 发展精细化工途径有: 更新原料和品种、改革生产路线和方法、改进设备和操作、闭路循环套用、减少排放、杜绝泄漏等。世界染料工

[收稿日期] 2002-06-05

[作者简介] 杨锦宗 (1932~), 男, 中国工程院院士, 大连理工大学精细化工国家重点实验室教授

①CEN, 2000-05-01, 21

业面临严重的环境问题，欧洲公布的22个芳胺有致癌性，这些芳胺以及由它们合成的100多个染料皆已被勒令停产，无致癌染料正在加紧研究中。由于染料的固色率低，大量排入水中污染水域。作者领导的课题组在高固色率染料研究方面已经取得非常好的结果，固色率接近100%。

2 合成关键技术

精细化工的合成开始于1856年。Perkin第一次合成出精细化学品苯胺紫。140年来，Perkin的化学计量法深深印在有机化学家的脑子里，使得人们往往单纯从化学反应角度考虑问题，而不注意引入新技术。然而先进的技术会带来极大的好处，例如由 β -甲基萘生产维生素K₃的中间体 β -甲基萘醌有两种生产方法：化学计量法（CrO₃作为氧化剂，质量收率 $w_{\text{收率}}$ 为50%~60%）生产每吨产品将产生18 t 铬的固体残渣，引起极大的环境污染和资源浪费，采用Pd催化法（H₂O₂做氧化剂， $w_{\text{收率}}$ 为55%~60%）生产时，副产品为水，废物很少。又如重要药物中间体4-甲基噻唑，用传统工艺生产时步骤多（5步反应），消耗大，但当采用催化剂合成只需一步，催化剂失活后可再生利用。

从1983年统计数字看，催化剂在美国用量最大的是炼油工业，消耗 208×10^4 t，价值5.3亿美元；其次为化学工业，消耗 9.5×10^4 t，价值4.7亿美元；第三是汽车和工业污染控制，价值4.5亿美元。然而催化剂的应用比例是在变化的，有关精细化学品的专利迅速增加。

染料是重要的精细化学品，它们的制造技术都

是企业诀窍。从目前掌握的各国部分染料及中间体的单耗分析，生产染料及中间体的技术差距是明显的，西方染料公司比较注重新染料品种开发和技术创新，奢望长期控制世界染料市场。

生物技术是振兴化工的一个重要方面，同现代化学工业结合将有可能形成一股导致化学工业结构调整的力量。用生物催化合成的有机产品逐年增加。用微生物催化法合成薄荷醇的 $w_{\text{收率}}$ 可达99%。用微生物法合成染料和在染整中应用已经得到重视。

目前在氧化反应试剂方面逐步淘汰象KMnO₄和K₂CrO₇等污染严重的试剂，改用空气、氧气、O₃、或H₂O₂氧化，在还原方面淘汰铁粉或硫化钠工艺，改用催化加氢还原工艺。

染料、医药、农药中间体合成单元操作，如烷基化、酰化、硝化、还原、磺化、氧化、卤化、羟基化、氰基化、氨基化、异氢化、酯化、羟基化、环化、重氮化、偶合、醛化、聚合、异构化、重排、水合、脱氢和脱卤等，无论在工艺路线或生产技术上都在进行变革。

3 降低原材料消耗

精细化工生产中更应重视高选择性。精细化工每生产1 t产品，副产甚至高达100 t以上。在合成工艺过程中，提高产品收率是最重要的任务之一。因为它关系到产品质量、成本和环境保护等方面。合成反应中的热力学和动力学因素都对产品收率有影响。此外，合成路线、合成步骤及合成顺序等也都直接影响到产品收率和原材料消耗。合成步数对收率的影响见表1。

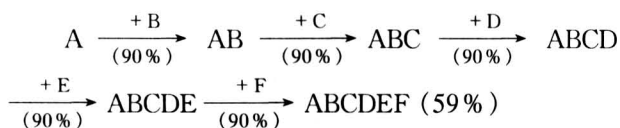
表1 反应步数、各步收率与总收率的关系

Table 1 Relations within reacton steps, yield of each step and total yields

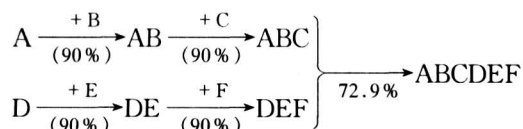
各步收率 $w_{\text{收率}}/\%$	总收率 $w_{\text{总}}/\%$			1 kg 产物所需原料/kg		
	5步反应	10步反应	15步反应	5步反应	10步反应	15步反应
50	3.1	0.1	0.003	16	512	16 384
70	16.8	2.8	0.5	3	18	105
90	59.1	35.4	21.1	0.8	1.4	2.4

从表1可以看出，反应步数、各步收率都直接影响到总收率，提高总收率是降低消耗的关键之一。又如会聚性，虽然有相同的反应步数及各步收率，但反应进行的方式不同也会影响总收率。例

如，将A、B、C、D、E、F连接成化合物ABCDEF时，若采用连续的方法来合成，至少包括下列5步：



设各步的 $w_{\text{收率}}$ 均为 90%，则 $w_{\text{总}}$ 为 $(0.90)^5 \times 100\% = 59\%$ 。若采用平行合成法，其中一种方式是先合成碎片 ABC 和 DEF，然后将它们组装起来，成为 ABCDEF：

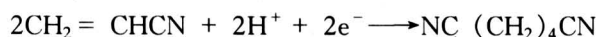


这里虽然也有 5 步反应，但其中只有 3 步是连续的，设每步 $w_{\text{收率}}$ 为 90%，则 $w_{\text{总}}$ 为 $(0.90)^3 \times 100\% = 72.9\%$ 。另外当一个产品经过多步合成时，先进行便宜原料的反应，然后与较贵的原料反应，这样更经济。作者领导的课题组在国家攻关项目活性艳蓝 KE-GN 的研究中就是按此原则取得较好效果。

4 节约能源

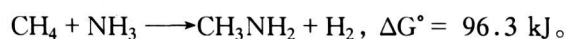
天然气、石油和煤都是不可再生能源，总有一天要耗尽。化工节能是一个非常重要的课题，要解决好这个问题，主要措施有：采用节能装置、催化剂、新工艺路线、合理的反应组合、多段反应及反应能的利用等。例如美国氰氨公司开发的苯绝热硝化工艺已经工业化，该工艺和传统工艺相比成本下降 30%，节能大约 90%。传统的等温连续硝化工艺是用反应器内的冷却盘管除去反应热，使反应器的温度保持恒定，必须蒸发水以保持废酸浓度，因而耗费大量能量。新的绝热硝化工艺，是在大量硫酸存在下对苯进行硝化反应。硝化热和稀释热被硫酸吸收，并且采用真空闪蒸法把酸浓缩，这就大大地减少了冷却和脱水过程的能耗。

采用节能装置，可有效地抑制能量损失，孟山都公司改进丙烯腈电解制己二腈工艺，取消电解槽隔膜，开发出乳液法就是一个很好的例子：

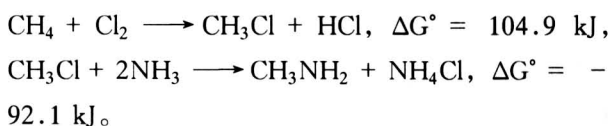


新旧工艺参数比较见表 2。

又如采用多段反应合成化学位高的物质（这在生物体内是大量进行的），例如由甲烷合成甲胺，不能按下述反应直接进行：



但可按下述途径进行：



后一种情况反应自由能为负值，可以进行，得到化学位高的胺化合物。

表 2 丙烯腈电解法制己二腈

Table 2 The electrolysis of acrylonitrile to adiponitrile

	隔膜老法	无隔膜新法
阴极	Pb	Cd
阳极	$w_{\text{Pb}} = 99\%$, $w_{\text{Ag}} = 1\%$	碳钢
隔膜	离子交换膜	无
极间距/mm	7.1	1.8
温度/℃	50	55
电流密度/ $\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$	45	20
耗电量/ $\text{kW} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$	6.6	2.4

5 专用化技术 (special technology)

专用化技术是精细化工水平最重要的标志之一。一种精细化学品可以制成多种专用化学品，例如铜酞菁有机颜料，同一种分子结构由于加工成晶型不同、粒径不同、表面处理不同或添加剂不同，可以分别用于纺织品着色、汽车油漆、建筑涂料等不同场合或作催化剂用。专用化学品的附加值要比精细化学品高 10 倍以上。制造专用化学品的专用化技术多种多样，例如分离纯化、复配增效或剂型改造等。

5.1 分离纯化

采用高效分离方法制造不同品位的专用化学品，如染料中间体 4-溴-1-氨基萘酚-2-磺酸，若纯度达到染料质量分数为 90% 的商品，销售价每吨不到 9 万元，若纯度达 96% 的商品，每吨可售 12 万元，而纯度 99% 的商品每吨售价达 14 万元。高科技领域用的专用化学品纯度要求高，如激光器用的染料纯度要求染料质量分数大于 99.9%。高度绝缘的漆料中不允许有痕量金属离子存在。这些都要求进行分离纯化。特效手性药物和大量不稳定化合物更需要特殊的分离纯化技术。

5.2 复配技术

该技术被称为 $1+1>2$ 的技术。2 种或 2 种以上主产品或主产品与助剂复配，应用时效果远优于单一主产品性能。如表面活性剂与颗粒或乳粒相互作用，改变了粒子表面电荷性能或空间隔离性，使

分散体系或乳液体系稳定。染料复配可以使其染到纤维的不同染色位上而增加染料利用率。颜料经表面处理后可在油基或水基中均匀分散。某些药物加入表面活性剂后,可增大药物溶解度,从而增加其在血浆中浓度。由于表面活性剂与药物相互作用,增大了药物透细胞膜性。近年开发的内用药用效果显著,例如用阿斯匹林治风湿症,选男女各半,分口服和外用两组,治疗结果表明外用组治愈率略高,而更重要的是可以排除药物对胃的刺激作用。近年开展复配增效的报道很多,但至今尚缺乏有效的基础理论指导。其科学技术基础在于分子间的强弱作用和聚集态分子的物理化学。

5.3 剂型

染料粉尘有碍环境和生态。染料粒径分别为100、10、5、1、0.1 μm 时,其在空气中悬浮的时间分别为3.3 s、5.5 min、21.6 min、7.8 h、778 h。如单从减少粉尘考虑,粒径应尽可能增大,但作为染纤维的染料时,要求高分散度,粒径在1 μm 左右,此时可制成液状产品或用微胶囊包封,而不是粉末状产品。农药常常采用缓释技术制造剂型。根据专用化学品的应用领域,采取各种技术和措施,制成各种剂型。乳状液或分散体系要求有好的稳定性,可采用 Zeta meter 进行稳定性测定,当 $\psi_2 < 25 \text{ mV}$ 时,系统在动力学上不稳定,应设法增大 ψ_2 值。也可以采用 Stokes 定律计算介质的有效粘度来评价体系的稳定性,如要使一个10 μm 的固体微粒在水介质中稳定1年不沉降,则水介质的有效粘度至少要比水的粘度大 3.5×10^4 倍,即需要添加大分子表面活性剂作为分散剂使用。否则,单纯在水中分散时,只要20 min就将观察到颗粒沉降现象。剂型选择得当,可以使产品的性能大为增效。

6 资源

曾有人把化工原料的发展划分为4个时代:1950年前为乙炔时代;1950—1980年为石油天然气时代;1980—2000年为合成气时代;2000年以后为生物质时代。现在看来,时代的划分要推后,因为天然气和石油的蕴藏量比原估计的要多,但这个趋势依然存在。目前,表面活性剂、纺织助剂、化妆品、医药已经越来越多采用生物质原料。它来自可不断再生的天然产物、无环境污染问题,而且多数具有生物活性。例如糖类化合物具有各种功

能: D-甘露糖醇醋酸酯具有扩张血管作用;天然糖苷的功能是多方面的,有味道很苦或有毒性以防止动物侵袭;有储糖功能,当生长到一定阶段能随需要放出糖;有色素糖苷、香料糖苷、甾族糖苷、药用糖苷、神经组织的脑苷和强心甘等,已经工业化的有 C_{12} -APG、熊果苷(阻黑色素生成)和抗哮喘病糖苷。作者课题组研究的 C_{12} -APG已经工业化生产。

7 精细化工的创新问题

化学领域的科学成就就可以作为精细化工创新的基础。人工合成出的近2 000万种以上新化合物可以做为特种功能产品开发的基础;具有特定功能的天然产物的结构是人们仿生合成的依据,例如天然染料靛蓝、茜素、香豆素等;已有产品组合复配出新产品等。设备创新也有许多科学成就可以借鉴,例如根据超重力离心粒度分布仪原理设计和制造的纳米粒子分离设备,依据激光诱导荧光毛细管电泳仪原理设计和制造的分离设备,可分离得到几十个分子存在的干扰素,分离能力达到每米3 000万理论塔板数。

科技进步日新月异,二战以来,现代科学技术取得了许多重大进展。其速度之快、规模之大、作用之广、影响之深为历史上所没有。尤其进入90年代后,科学技术的迅猛发展连科学家们都为之震惊。现代科学技术不只是在个别的科学理论上、个别的生产技术上发展,而是各门科学和技术相互交叉融合,从而出现了许多新飞跃。

参考文献

- [1] Storck W J. Top100: few changes at the top[J]. C & EN, 1998, 76(18): 21
- [2] Peaff G. First-quarter earnings languish[J]. C & EN, 1997, 75(20): 21
- [3] Steffan G. Classical processes and new reactions for fine Chemicals synthesis[A]. BACS Symposium Chemspec Europe[C]. Essen, Germany, June 20~21, 1995
- [4] Stinson S C. New strategies for fine chemicals[J]. C & EN, 1997, 75(20): 34
- [5] Brennan M B, Long J R, Zurer P R. Facts & figures chemical R & D[J]. C & EN, 1997, 75(35): 36
- [6] 杨锦宗编著. 工业有机合成基础[M]. 北京: 中国石化出版社, 1998
- [7] 杨锦宗, 张淑芬. 世界精细化工现状与展望[J]. 精细化工, 1997, (2): 14

- [8] 杨锦宗,张淑芬. 经济结构与精细化工[J]. 精细化工,1998,(6):1
- [9] 杨锦宗,张淑芬. 21 世纪的精细化工[J]. 化工进展,2000,19(1):14
- [10] Yang Jinzong, Zhang Shufen. Fine chemicals today, tomorrow[A]. International Market Seminar on Raw Material & Intermediate of Fine Chemical Industry [C]. Beijing,2001.5

Fine Chemicals in the New Century

Yang Jinzong

(*State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian, Liaoning 116012, China*)

[**Abstract**] Fine chemicals industry is one of the standards to evaluate the level of chemical industry. Several problems which should be taken into consideration in developing fine chemicals industry, including environmental protection, consumption decrease, energy saving, core technology, specialty technology, resource and development innovation, are involved in the present article.

[**Key words**] fine chemicals; environmental protection; core technology; energy saving; consumption decrease; specialty technology

(cont. from p. 20)

Facing Challenges and Searching Chances at the Same Time——The Present Status of Chinese Flower Enterprise

Chen Junyu

(*College of Landscape Architecture, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China*)

[**Abstract**] This report points out that the flower enterprise is a promising enterprise, growing up continuously and becoming better and better. The author then compares and analyses differences and commonalities between the Chinese flower enterprise and the world flower enterprise. Using '99 Kunming International Horticultural Exposition as an example, the author is convinced that Chinese gardens and flowers may reach the first level in the world, but "Chinese Characteristics" ought to be strengthened significantly. At the beginning of China's becoming a member of WTO, a very good way has been found for facing challenges and utilizing good chances——the so-called "Hua-Hui Xin Si Hua", viz, ① traditional Chinese famous flowers internationalized; ② world famous flowers becoming "sinicized" and localized; ③ wild flowers introduced and acclimatized; ④ flower production and management highly specialized and in large-scale. It is possible to reach the present level of flower development in the world in 50 years or more. Then, China will be turned from the "Mother of Gardens" to the "Kingdom of World Flowers".

[**Key words**] challenges; searching chances; counter-measure; flowers; ornamentals; flower industry; prospects