

## 工程化学“产教融合”的实践 ——农药氟苯唑生产工艺的改进

黄莎华<sup>1</sup>, 郭晓明<sup>1</sup>, 林琳<sup>1</sup>, 常光萍<sup>2</sup>, 韩生<sup>1</sup>, 周祖新<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>上海应用技术大学化学与环境工程学院, 上海 200233

<sup>2</sup>上海市医药学校, 上海 200135

**摘要:** 随着当前教育改革的不断深化, 应用型高校逐渐向着产教融合模式发展。以培养学生解决问题的能力为导向, 对化学相关课程进行重新建设规划。课堂教学专注于对知识的理解和诠释, 而企业则以生产成本和产品利润为导向, 两者之间交流的缺乏会导致学生对课堂知识难以学以致用。在工程化学教学过程中, 我们将农药氟苯唑生产实践与课堂教学相结合, 作为教和学的研究课题, 通过优化化学反应过程来提高生产效益。这些实践不仅完善了教师的教学内容, 也加深了学生对基本原理的理解。在应用的过程中也极大地提高了学生们学以致用的兴趣。

**关键词:** 产教融合; 工程化学; 化学工艺; 氟苯唑

**中图分类号:** G64; O6

## Application of “Integration of Industry and Education” in Engineering Chemistry: Improvement of the Pesticide Fipronil Production

Shahua Huang<sup>1</sup>, Xiaoming Guo<sup>1</sup>, Lin Lin<sup>1</sup>, Guangping Chang<sup>2</sup>, Sheng Han<sup>1</sup>, Zuxin Zhou<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> School of Engineering of Chemical and Environment, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 200233, China.

<sup>2</sup> Shanghai Pharmaceutical School, Shanghai 200135, China.

**Abstract:** With continuously reforming the current educational system, the application-oriented universities have been evolving the developing mode of the integration of industry and education. Aiming to develop the students' ability of solving problems, the infrastructure of chemistry-related courses is thus reoriented and reformatted. Classroom teaching focuses on the understanding and interpreting knowledge, while companies are aiming to reduce the production cost and improve the output for sufficient profit. The lack of communication between the two can lead students having difficulty to apply the classroom knowledge. In the teaching practice of engineering chemistry course, we combined the production of pesticide Fipronil with classroom teaching as a research topic for teaching and learning. By optimizing the chemical reaction process, we improved the production efficiency. These practices not only enrich the content of teaching topics in the classroom, but also deepen students to better understand the basic principles. Furthermore, the application of the integration practice of industrial application and classroom teaching helps students to develop their own interests in the knowledge-based problem-solving process.

**Key Words:** Industry-education integration; Engineering chemistry; Chemical process; Fipronil

收稿: 2023-09-18; 录用: 2023-11-08; 网络发表: 2023-11-29

\*通讯作者, Email: zhousuxin@sit.edu.cn

基金资助: 2023年上海应用技术大学课程思政理论研究项目; 2023年度上海应用技术大学一流研究生创新人才培养项目

2015年10月，教育部、国家发改委、财政部联合发布了《关于普通本科高校向应用型转变的指导意见》，文件明确指出：要建立产教融合，协同育人的人才培养模式，实现专业链与产业链、课程内容与职业标准、教学过程与生产过程对接<sup>[1]</sup>。“产教融合”的目的在于融合生产和教学两端，兼顾“产”（企业）和“教”（高校）的驱动力与利益需求，培养可解决复杂工程问题的高端人才。但在实际实施过程中，却或多或少存在“高校积极性高、企业积极性低”或者“企业的问题需求多、高校不感兴趣”的窘境，这在一定程度上阻碍了产教融合的有效实施<sup>[2]</sup>。因此，上海应用技术大学化学与环境工程学院的教师尝试从解决企业的实际问题出发，通过企业与高校的结合，切身参与解决实际生产中碰到的问题，教师在该实践过程中也不断充实教学内容，为学生创造一个将理论与实践结合的交流平台，深化学生对课堂上基本原理的理解，学以致用。

2020年，上海应用技术大学化工学院的老师到江苏如东化工区挂职，在调研中获悉南通某化工有限公司生产技术上有些亟待解决的问题，企业也有意与高校联合解决这些问题。化工学院的老师带回问题后，多次内部讨论，集思广益，把这些问题作为校企联合的科研课题。这不仅符合化学课程建设中产教融合理念的初衷，也希望通过解决这些问题，给学生搭建一个理论和实践相结合的平台，为未来工程师打造可操作的培养模式。随后，双方建立了由企业技术人员、高校教师 and 高校学生组成的联合课题组。通过近半年的努力，成功地攻克了技术难关，不仅为工厂增产增益，也为学校的产教融合教学积累了丰富的经验<sup>[3]</sup>，同时我们还将这些案例涉及的思政元素融入了工程化学课程的教学，激发了学生的学习兴趣，有效地进行了科学思维和创新思维的训练，培养了学生的探索精神和创新意识，坚定了学生运用所学专业服务国家的决心和信心，实现了“三全育人”。接下来我们就以“农药氟苯唑的生产工艺的改进”作为“产教融合”实践的案例进行阐述。

## 1 化学基础理论在实际生产中的应用

### 1.1 农药氟苯唑原生产状况

农药氟苯唑(Fipronil, **B**)是一种广谱性杀虫剂，对蚜虫、叶蝉、飞虱、鳞翅目幼虫、蝇类和鞘翅目等重要害虫有很高的杀虫活性，但对作物无药害。但由于对一些有益昆虫(如蜜蜂)和人体有害，因此需要限制其应用范围，家庭中作为兽药使用<sup>[4]</sup>。氟苯唑化学名为5-氨基-3-氰基-1-(2,6-二氯-4-三氟甲基-苯基)-4-三氟甲基亚磺酰基吡唑<sup>[5]</sup>，是南通某化工有限公司的主要产品，关键步骤是通过中间体5-氨基-3-氰基-1-(2,6-二氯-4-三氟甲基-苯基)-4-三氟甲基硫基吡唑(**A**)氧化得到产品氟苯唑(图1)<sup>[6-9]</sup>。当初上马生产该产品时，由于时间紧迫，技术人员对反应条件没有进行仔细探究，所选溶剂体系中原料**A**的溶解度小，加上其他反应条件也未达到最佳条件，导致该工艺反应速率慢，30多个小时转化率才达到60%。而且过度氧化的副产品**C**的含量高(砒含量超过2.5%即不合格)，造成了母液中即使还有大量原料也要终止反应，母液套用批次少，仅3-4次，不仅成本高，对环境也造成了很大的负面影响。

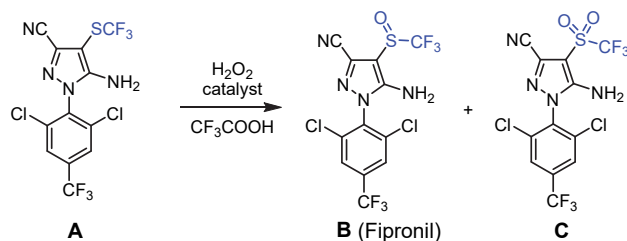


图1 氟苯唑(Fipronil, **B**)生产过程中关键的氧化反应

### 1.2 反应的历程分析

课题组接受企业技改任务后，对反应进行了理论分析并与生产工艺进行对照。由于企业的技术

保密要求，没有在本文中讨论催化剂的成分和催化的相关概念。在实际教学过程中，催化也是课题组讨论的重要问题之一。针对图1中的反应而言，原料A在一般有机溶剂中的溶解度不大，产品氟苯唑(B)的溶解度则更小，而副产品砒是氟苯唑生成后进一步氧化的产物，该反应是个连串反应。通过理论计算和实验测定，这两个连串反应的活化能相差较大，后者的活化能约为前者的1.5倍。根据化学反应速率理论(式1)和化学平衡理论，课题组设计了新的工艺路线以加快反应速率和平衡转化率：如改变反应温度、提高反应物浓度、改变溶剂体系、加快搅拌速度以增加反应物间接触等。

$$\bar{v} = \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad (1)$$

### 1.3 实验中对设计的验证和改进

在上述理论的指导下，课题组首先逐步提高反应温度。随着反应温度的提高，反应速率开始明显提高，在较短时间内转化率就显著提高，但过了一段时间后副产物砒的含量也迅速增加。通过分析，我们发现产品达到较高浓度时才有显著的副反应发生(图2)。根据这个特点，我们重新设计了温度条件，先高温反应一段时间，等产品达到一定浓度且副反应产物开始显著时(~0.5%摩尔比例)便降低温度，由于副反应活化能高，降温对降低副反应的速率更明显。经过多次实验，最终确定了先高温再低温的温度条件。

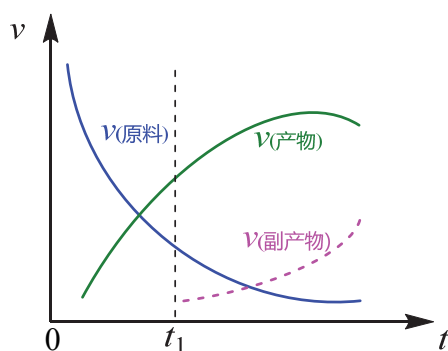


图2 反应过程示意图

v反应物浓度;  $t_1$ 反应时间

对反应物浓度的改变，最好的方法是改变溶剂来增加溶解度。根据相似相溶原理，课题组最初选择了一些常用的、对反应物溶解度较大的溶剂如丙酮、*N,N*-二甲基甲酰胺和苯类等。虽然这些溶剂确实能使反应物溶解度增加，但对产物的溶解度也大，有的还会与体系中的反应物发生反应，最后甚至得不到产物。于是，选择了相对惰性但含有与反应物相似基团的烃类和醚类的复合溶剂。实验结果表明这种复合溶剂使反应物的溶解度增加了近三倍，反应速率也显著提高，反应转化率在不到6个小时的时间内就达到了60%。但是此时即使降低温度，副产物砒的含量仍在增加。为解决这一问题，我们还是利用溶解度原理，通过加入另一种溶剂，使产物氟苯唑的溶解度下降5倍。由于产物氟苯唑大量析出，溶液中氟苯唑浓度大幅减少，所以第二步氧化生成砒的副反应速率降低，平衡也大幅向生成氟苯唑和减少副产物砒的方向移动(图3)。在反应转化率达到90%时，析出产物中砒的含量不超过0.5%，大大低于产品的杂质上限标准。剩余母液中砒的含量低于1.0%，可以多次套用，真正做到了减少排放，解决了环保的压力。

## 2 学生在实践中的能力提高

### 2.1 学生实践平台的建立

课题组接到农药氟苯唑这个项目后，经过教研室教师的讨论分析，我们认为这个课题主要是化

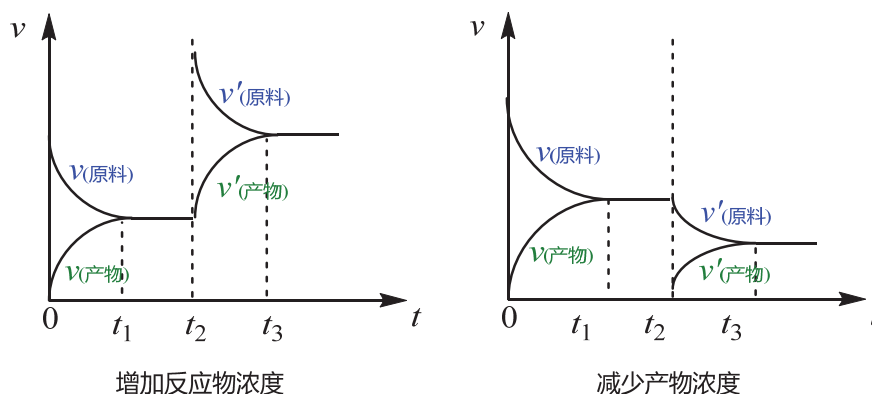


图3 反应物浓度和产物浓度的改变对反应平衡的影响

$v$ 、 $v'$ 反应物和产物浓度； $t_1$ 、 $t_2$ 、 $t_3$ 反应时间

学反应速率和化学平衡问题，还涉及氧化还原反应，有关分子间作用力的相似相溶原理以及沉淀-溶解平衡等问题，而这些正好是我们承担的工程化学课程中的重要概念和理论。我们敏锐地察觉到这是培养学生学以致用的好机会。在上海应用技术大学教改项目的支持下，鼓励任课教师和班上学生进入联合课题组。这个想法也很快得到了其他老师和学生的积极响应，由于报名的学生太多，我们根据学生的实验能力选了三位同学进入实验课题组，其他报名的学生作为外围课题组。外围的学生虽不直接参与实验操作，但分批观察实验，并通过微信群参与方案设计和实验讨论，教师视学生的参与程度折算成工程化学理论课的部分平时成绩。

## 2.2 学生的踊跃参与

项目中除了催化剂部分属于保密外，课题组同学可以了解这个反应的全部过程。教师把生产中的问题先提出来：一是要加快反应速率，二是要平衡更多地向生成物的方向移动，三是减少副产物砷的生成，让同学们设计解决这些问题的方案。同学们根据化学反应速率理论和平衡理论均能正确地从温度、浓度、加快反应物分子间碰撞以及移去产物等方面来考虑解决问题的方法，还设计了温度变化、浓度变化(改变溶剂)和移去部分产物等的一系列实验方案。我们根据实际情况，将同学们的设计的方案融入实验的数据采集中，选三位同学和教师一起做实验。

在该项目进行的过程中，我们每次都会在第一时间把实验结果发布在微信群中(包括后期在工厂中试及正式生产的结果)。学生们讨论热烈，比如温度变化对反应的影响究竟有多大，将不同温度下的反应物的转化率告诉学生后，很多同学根据阿伦尼乌斯公式(式2)计算出了两个反应的活化能，并提出了先高温后低温的具体变温度条件。通过混合溶剂的调配，使得目标产物氟苯唑析出，减少体系中产物的浓度，也降低了副产物的生成。最后实验成功，学生了解到综合效益提高了近一倍，一年可增加效益近二千万元时，欢欣鼓舞，完全沉浸在成功的喜悦中。这些极大地提高了学生学习化学的积极性，也培养了学生解决实际生产问题的能力。

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad (2)$$

## 2.3 学生懂得学以致用

过去教学中不少同学对理论学习不够重视，认为化学理论和实际生产是两回事，只要以后工作认真，理论学得好不好关系不是很大。通过这个“产教融合”课题，同学们切切实实地感受到生产中理论指导的重要性。由于从实验室、工厂车间生产的视频中看到了自己参与设计的反应，化学知识不再是书本上枯燥的语言和符号，而是产品和财富。在整个产教融合的过程中，学生亲自经历了实验的失败和方案的调整，课堂学习的基础理论知识在生产中得到验证、深化、巩固和充实，并培养学生通过查阅资料进行调查研究、分析和解决专业实际问题的能力，为后继专业课的学习、课程设计和毕业设计打下坚实的基础。

### 3 实践中教师教学水平的提升

作为应用技术型高校，高质量双师型(既是教师又是工程师)教师队伍的建设一直是学校的重要工作。双师型教师应该具有丰富的理论知识和实践经验，这样才能具备灵活多变的教学方法和与实践结合的能力。以往学校每年会派一些教师到企业见习以培养双师型教师，由于被派教师不具体负责工厂生产或管理的某一方面，往往只是蜻蜓点水，有些教师很少到工厂，去了也坐在办公室不能去生产车间，没有真正达到产学研结合的目的。另外，出于安全或保密原因，工厂也很难接受一个非本厂人员进行技术或管理工作，仅仅应付而已，这样的双师很难适应应用型的教学。

在农药氟苯唑生产工艺的改进项目中，参加课题的成员中有一半是年轻教师，只学习过化学基本理论，从没有参加过实际化工生产，起初他们参加这个课题组多半也是抱着学习的态度。但在整个项目的进行过程中都承担了独当一面的工作，尝试了科研中失败的教训，在遇到困难时积极探讨解决问题的过程，并最终获得成功的经验。在这些过程中年轻教师的科研能力和实践能力迅速提高，也具备了承担化工生产课题的能力。由于有了化工生产的实际经验，年轻的教师在上课时就能够把理论紧密联系实际，准确把握教学中的重点、难点，在课堂上从容地和学生分享自己在生产中遇到的问题及采取的解决方法，能把枯燥的理论课讲得生动且风趣，极大地提高了教学水平，也充分调动了学生的兴趣。

### 4 企业生产及技术人员创新能力得到了提高

虽然企业技术人员有较丰富的生产经验和较高的理论基础，但由于平时生产任务繁重、各种管理业务频繁，不太有时间和精力来改进工艺。另外，他们对工艺改进后生产提高的程度也认识不足。这次联合课题组的工作，企业技术人员和高校教师自始至终在一起工作，相互取长补短，配合相得益彰，是课题顺利完成的重要保障。由于课题最终取得的进展远超过了企业预期，参与课题组的企业技术人员体会颇深，其中仅一步反应的综合收益就提高了近一倍，这大大激发了他们与高校合作进行科研的积极性和主动性(图4)。企业技术人员最终决定和我校化工学院的老师建立一个长期合作的产学研共建平台，计划对本产品的其他步骤及其他产品的生产工艺逐步进行改进，这必将大幅度提高工厂的生产效率，为高校教师提供更多的产学研教学案例，也给学生创造了更多的实践机会。在此过程中，技术人员本身的创新能力也得到了很大的提高。

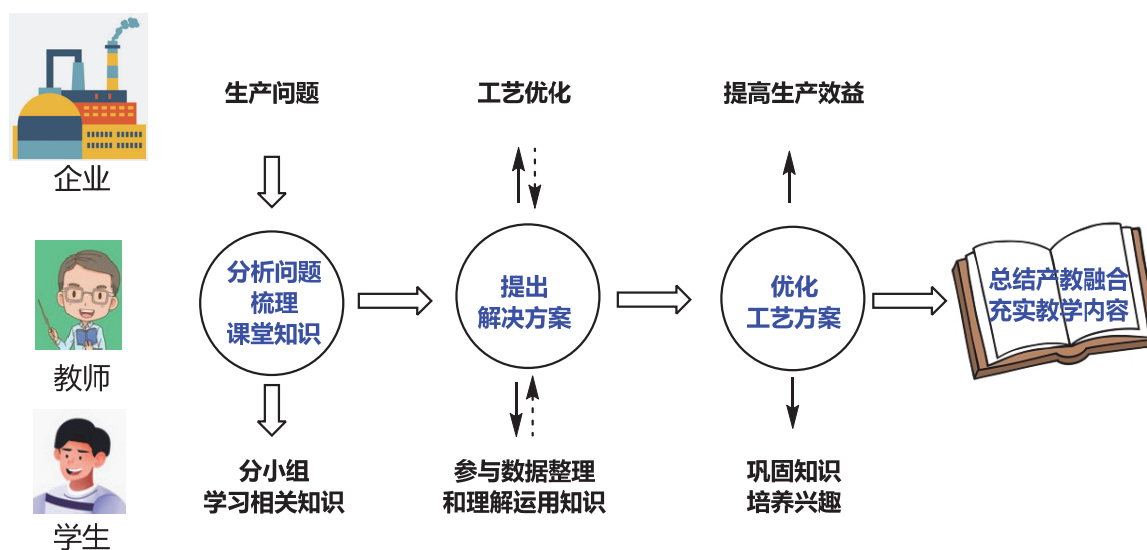


图4 “产教融合”中企业、教师和学生的关系图

空心箭头表示问题分解和知识体系建立的流程；实线箭头为“正反馈”；虚线箭头为“逆反馈”

## 5 为课程思政提供了很好的范例

习近平总书记在全国高校思想政治工作会议上强调,“要坚持把立德树人作为中心环节,把思想政治工作贯穿教育教学全过程,实现全程育人、全方位育人,努力开创我国高等教育事业发展新局面<sup>[10]</sup>。”本案例的实施充分体现了“三全育人”的理念,课题组的老师在设计农药氟苯唑的生产工艺相关的实践教学中,把思政元素融入了教学的各个环节<sup>[11,12]</sup>。

(1) 家国情怀的教育和感受。通过课前问题引导,让学生在查阅文献的过程中深刻体会到农药的生产过程对国民生产的重要性,增强学生对专业的认同感和为国为民贡献自己一份力量的责任与担当。通过组织部分学生参观农药厂,让学生了解我们农业的发展史,学习我国农药工作者勤奋好学的钻研精神、艰苦创业的实干精神、敢于挑战的创新精神、求真务实的科学精神以及强烈的爱国主义精神,培养学生的科学家精神。

(2) 融入环保意识和可持续发展理念。通过改变反应温度、提高反应物浓度以及改变溶剂体系等方法加快了反应速率,提高了反应的转化率。而且在反应转化率达到90%时,产物中砒的含量不超过0.5%,大大低于产品的杂质上限标准。剩余母液中砒的含量低于1.0%,可以多次套用,真正做到了减少排放,解决了环保的压力,也培养了学生的环保意识和解决实际生产问题的能力。

(3) 加强社会责任感。本次校企合作,通过农药氟苯唑的生产工艺条件的改变,使企业的综合效益提高了近一倍,一年可增加效益近二千万元。这些极大地提高了学生学习化学的积极性,坚定了学生运用所学专业服务国家的决心和信心。这次“产教融合”实践虽然收获满满,但中间过程颇为艰苦,比如由于连续反应时间长达十几个小时,中间经常要测定反应转化率,部分师生通宵都在实验室工作。在这个实践过程中,同学们也体会到了科学工作必须脚踏实地、埋头苦干、孜孜不倦,才能成就一番事业。

(4) 深刻体会团队协作精神。通过小组互助和合作学习体验理解学习共同体的作用,掌握沟通合作技能,培养团队协作精神,构建互帮互学的良好学风。

## 参 考 文 献

- [1] 关于引导部分地方普通本科高校向应用型转变的指导意见. [2023-11-23]. [http://www.gov.cn/xinwen/2015-11/16/content\\_5013165.htm](http://www.gov.cn/xinwen/2015-11/16/content_5013165.htm)
- [2] 张安强, 刘芳, 张广照, 何经纬, 李文波, 郭宝春. 高分子通报, **2023**, 36 (3), 376.
- [3] 孙倩, 王建平, 姚广芹, 范蕙萍, 邵媛媛. 工业和信息化教育, **2022**, No. 6, 28.
- [4] 中国农业部、工业和信息化部、环境保护部公告第1157号公告“加强氟虫腈管理”. [2023-11-28]. [https://www.moa.gov.cn/govpublic/ZZYGLS/201006/t20100606\\_1534288.htm](https://www.moa.gov.cn/govpublic/ZZYGLS/201006/t20100606_1534288.htm)
- [5] 朱良天. 农药. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [6] 陆阳, 陶京朝, 周志莲. 化工中间体, **2009**, No. 3, 25.
- [7] Hatton, L. R.; Hawkins, D. W.; Pearson, C. J.; Roberts, D. A. Derivatives of *N*-phenylpyrazoles. Eur. Pat. 295117, 1988.
- [8] Yang, T.-K.; Widmer, E. Process for the Preparation of Fipronil and Analogues Thereof. CA2709751A1. 2008.
- [9] Saeed, A.; Ali Larik, F.; Ali Channar, P. *Res. Chem. Intermed.* **2016**, 42, 6805.
- [10] 章忠民, 李兰. 思想理论教育, **2020**, No. 11, 62.
- [11] 文桂林, 刘道富, 王凤武, 陈永红, 朱其永, 魏亦军, 田冬. 大学化学, **2020**, 35 (1), 17.
- [12] 刘志莲, 王文贵, 杨红晓, 崔玉, 王守锋. 大学化学, **2023**, 38 (1), 1.