

JINGXIHUAGONGCAIYAO

精细化工概要

● 高大维 编著

吉林大学
出版社

内 容 提 要

本书对精细化工的概念、生产与经济特性及其在国民经济中的重要作用做了简明阐述,并分章介绍了表面活性剂与洗涤剂、石油化学品、塑料助剂、橡胶助剂、粘合剂、香料、涂料和精细催化合成的进展等;对其主要产品的性能、用途和化学结构,并对其中某些重要产品的生产方法、合成路线及使用范围等做了必要说明。

本书可作为高校精细化工、有机化工、应用化学等本科专业的必修或选修教材,并可作为从事化学、化工、精细化工生产与科研人员参考用书。

精 细 化 工 概 要

高大维 编著

责任编辑、责任校对:孟亚黎	封面设计:孙群
吉林大学出版社出版 (长春市解放大路 125 号)	吉林大学出版社发行 吉林大学印刷厂印刷
开本:787×1092 毫米 1/16	1999 年 2 月第 1 版
印张:12.375	1999 年 2 月第 1 次印刷
字数:310 千字	印数:1—800 册
ISBN 7-5601-2206-X/O · 242	定价:14.00 元

序 言

当前,美国、日本、德国等经济发达国家的精细化工率均已超过55%,精细化工在经济建设与变革中,正在起着并将愈来愈发挥其不可替代的重要作用。由于我国精细化工起步晚,精细化工率刚刚接近30%,因此,大力加速发展精细化工乃是大势所趋。为了适应我国经济建设和培养人才的需要,我们编写了本教材。

鉴于精细化工产品品种繁多,加之教学时数所限,实难一一赘述。本书拟按绪论、表面活性剂与洗涤剂、石油化学品、塑料助剂、橡胶助剂、粘合剂、香料、涂料、精细催化合成的进展共九章加以介绍。在内容安排上,不追求系统性,而着眼于教学效果;不期望变为工具书,但求阐明观点和方法,提供必要的线索,引导读者思考。

本书选材时参考了许多国内外书刊资料,恕不一一列出,仅在书末列出主要参考文献,请原著者鉴谅。由于时间仓促,作者水平有限,难免有谬误之处,恳请各位专家、读者不吝指教。

作者 高大维

1998年8月

目 录

序言	(1)
第1章 绪论	(1)
1.1 精细化工的概念	(1)
1.2 精细化工产品的特点	(2)
1.3 精细化工产品的分类	(6)
1.4 精细化工产品的发展趋势	(8)
1.5 持续快速健康地发展我国精细化工	(9)
第2章 表面活性剂与洗涤剂	(12)
2.1 表面活性、表面活性剂	(12)
2.2 表面活性原理	(13)
2.3 表面活性剂对溶液性质的影响	(16)
2.4 表面活性剂应用原理	(20)
2.5 表面活性剂的分子结构特点与分类	(25)
2.6 表面活性剂发展概况及应用	(26)
2.7 阴离子表面活性剂	(28)
2.8 非离子表面活性剂	(36)
2.9 阳离子表面活性剂	(45)
2.10 两性离子表面活性剂	(52)
2.11 合成洗涤剂	(55)
第3章 石油化学品	(60)
3.1 原油开采和处理添加剂	(60)
3.2 燃料油添加剂	(63)
3.3 润滑油添加剂	(68)
第4章 塑料助剂	(73)
4.1 概述	(73)
4.2 增塑剂	(73)
4.3 阻燃剂	(82)
4.4 抗氧剂	(88)
4.5 抗静电剂	(93)
第5章 橡胶助剂	(98)
5.1 概述	(98)
5.2 硫化剂	(98)

5.3	硫化促进剂	(101)
5.4	防老剂	(107)
5.5	其它橡胶助剂	(112)
5.6	橡胶助剂的发展趋势	(114)
第6章	粘合剂	(115)
6.1	粘合剂发展概况	(115)
6.2	工业用粘合剂	(118)
6.3	热塑性树脂粘合剂	(121)
6.4	热固性树脂粘合剂	(126)
6.5	合成橡胶粘合剂	(134)
6.6	特种粘合剂	(135)
6.7	天然粘合剂	(137)
第7章	香料	(139)
7.1	概论	(139)
7.2	天然香料	(140)
7.3	人造香料	(149)
7.4	调合香料(香精)	(156)
第8章	涂料	(159)
8.1	概述	(159)
8.2	涂料的基本作用原理	(163)
8.3	按用途分类早期使用的涂料	(165)
8.4	按剂型分类的重要涂料	(166)
8.5	按成膜物质分类的重要涂料	(168)
8.6	当前涂料工业的发展特点及趋势	(174)
第9章	精细催化合成的进展	(176)
9.1	精细化工与精细催化合成	(176)
9.2	沸石用于合成有机中间物及精细化学品	(176)
9.3	非沸石类催化剂所开发的一些精细催化合成反应	(186)
主要参考文献		(191)

第 1 章 绪 论

1.1 精细化工的概念

精细化学工业是生产精细化学品(Fine Chemicals)和专用化学品(Special Products)的工业,简称精细化工。精细化学品或专用化学品在化学工业领域里与通用化工产品或大宗化学品(Heavy Chemicals)是一个既有内在联系又有很大质的差别的专用术语。化学工业的发展过程,可以说是人类对自然资源利用的逐步深入过程,即由初级加工逐步向深度加工发展,由一般加工逐步向精细加工发展,由生产大批量通用的基础材料向既生产基础材料又生产小批量多品种的专用产品发展。因此就这种意义来讲,应当说精细化工是化学工业发展到一定程度的必然产物。当人们尚处于直接利用自然资源或对自然资源进行简单加工的时代,根本谈不上什么精细化工。只有当化学工业发展到能对自然资源进行精细加工并能用合成与复配的方法制得可以代替甚至超过天然物资的具有专门功能的产品时,精细化工才开始成立。例如,当人们只会利用除虫菊粉末和烟叶水来防治农作物病虫害时,有机农药工业不算成立,两百年前人们还是直接利用茜草、蓼蓝叶和黄土等来染布,直到 1856 年 Perkin 首次合成出精细化学品苯胺紫,19 世纪中叶染料工业才宣告开始。自古以来,人们在很长时间内主要是用压榨、萃取、蒸馏等手段从动植物中直接提取化妆品香料和食品香料,直到 19 世纪才从天然香料中分离出一些单离香料,以后随着分析手段、合成技术以及调香技术的发展,不仅合成了一些天然香料的主体成分,而且还配制出与天然香料相同甚至比天然香料更好的香精,此时香料工业才由以天然香料为中心转向以合成香料为中心,即进入了精细化工领域。当然,对化工原料和中间体的所谓“深度加工”、“精细加工”以及“专用产品”都是相对概念。例如,当初的涂料品种是以防腐蚀和装饰为主,专用性并不很强,而现在则开发出防辐射、防远红外线、船底防污和航天用等多种高级专用涂料;肥皂的生产技术本来并不算精细,现在则不仅开发利用酶水解脂肪和强化逆流混合制皂等新技术,而且根据肥皂分子的一端是亲水基,另一端是亲油基的结构特点,还开发出多种表面活性剂,并能通过混配来调节其亲水亲油平衡值(HLB),精细化程度大幅度提高,专用品种日益增多,其应用扩展到日常生活及多种工业领域。又如高分子材料的合成与加工,其技术要求应该说是比较精细的,但是由于通用的合成树脂、合成纤维和合成橡胶都属于化工基础材料,因而一般不算作精细化工。所以,这里的所谓的“深、精、专”并没有一个绝对的标准和界限。70 年代,国际上有两种代表性意见:日本把具有专门功能,研究开发,制造及应用技术密集度高,配方技术能左右产品性能,小批量、多品种、附加价值高、收益大的商品称为精细化学品;另一意见是美国克林(C·Kline),采用专用化学品这一术语代替精细化学品。专用化学品是指全面要求产品性能和功能的一类化学品,可按商品使用性质分为准商品、多用途功能化合物和最终用途化学品。国内各界对精细化工产品的理解和释义也不尽一致。近年来比较倾向把精细化学品定义为具有特定功能、小批量、附加价值高、加工技术密集的化学品。

1.2 精细化工产品的特点

精细化工产品的特点与精细化工的概念也与其生产特性和经济特性有关,总结归纳为:(1)具有特定功能;(2)小批量、多品种;(3)大量采用复配技术;(4)高技术密集度;(5)投资效率高、利润率高、附加价值高。

1.2.1 具有特定功能

任何一种化工产品都有各自的性能,例如化肥是作为植物的营养剂,塑料则具有一定的强度、耐酸、耐腐蚀。与这些大宗化工产品的性能不同,精细化工产品则具有特定的功能,即应用的对象比较狭窄,专用性强而通用性弱。多数精细化学品的特定功能经常是与消费者直接相关的,有的甚至是密切相关的。例如化妆品、感光材料、合成洗涤剂,它们有的本身就是最终产品。民用洗涤剂及液体洗涤精都是利用表面活性剂复配而成,如果用于洗衣服,则应在规定的操作时间内具有良好的清洗效果;如果用于餐具洗涤,则必须对油垢有良好的去污能力,对皮肤没有刺激的同时必须保证无毒。

另外的一些产品则是针对专门的消费者设计的。医药和农药就是很好的例子,降压灵只能用于降低血压,敌鼠是用于灭鼠的,误用会造成严重后果。

精细化工产品的特定功能还表现为它的用量小而效益显著,倘若在人造卫星的结构中采用结构胶粘剂代替金属焊接,代用一公斤就有近十万元的经济效益。在聚氯乙烯塑料中采用耐温增塑剂代替普通增塑剂将会把使用温度提高 40℃ 以上。上述两个简单的例子充分说明精细化工产品的特定功能完全依赖于应用对象的要求,并且这些要求随着科技、生产和生活水平的提高,处于不断变化之中。

1.2.2 小批量、多品种

小批量、多品种和特定功能、专用性质构成了精细化学品的量与质的两个基本特性。精细化工产品本身的使用量并不很大。染料在纺织品上的用量,充其量是织物重量的 3%~5%;患者遵医嘱服药,无论是片剂、丸剂、粉剂、溶液或针剂往往都以毫克计量;食品添加剂使用量是 $\mu\text{g/g}$ 级;一双鞋的粘合剂只不过是几克,显然对这些产品来说,对质量的要求远比价格来得重要。因此对每一个具体品种来说,年产量就不可能很大,少则几百公斤到几吨,多则上千吨。所谓批量小的概念也是相对于大宗石油化工产品而言,当然有一些例外。例如阿司匹林等家庭常用药的生产也可达万吨级规模;洗衣粉中最常用的直链烷基苯磺酸钠,由于是家用洗衣粉中主要成分,因此年产量可达十万吨以上。

多品种的特点与批量小有关,更与精细化工产品必须具有特定功能这一特点有关。随着精细化工产品的应用领域的不断扩大和商品的创新,除了通用型精细化工产品外,特定功能、专用品种愈来愈多。因此,多品种不仅是精细化工生产的一个特征,也是评价精细化工综合水平的一个重要标志。例如医药,1975 年前,西德联邦保健省登记的品种为 25026 个,此外还有牙科专用药、治疗水剂、消毒液、强壮剂等 3000 种;又如染料,据 1976 年第三版《染料索引》统计,不同化学结构的染料品种为 5232 个,其中已公布化学结构的为 1536 个。此外,不同国家厂商又经常在专利已经过期的情况下用不同的牌号出售同一化学结构的染料,再加上复配成不同的剂型或不同的色谱,其品种的数量实际上是难以统计的。

精细化工的小批量、多品种的特点,决定了在生产上表现为经常更换和更新品种。可以建立多功能的生产装置和多品种的综合生产流程,换句话说,一套流程装置可以经常改变产品的

品种和牌号,有相当大的适应性。从而可以充分利用设备和装置的潜力,极大提高经济效益。由于生产精细化工产品的化学反应多为液相并联反应,生产流程长、工序多,故主要采用间歇式生产方式。为了适应以上生产特点,各国都改变了过去单一产品,单用装置的落后方式,广泛地采用了多品种综合生产流程和多功能、多用途生产装置,取得了相当大的经济效益。但同时势必对生产管理和工作人员的素质也提出了更高更严格的要求。

1.2.3 大量采用复配技术

特定功能的特点决定了精细化工产品大量采用复配技术。该技术被称为 $1+1>2$ 的技术。两种或两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。某些农药本身不溶于水,可溶于甲苯,通过加乳化剂可制成稳定的乳状液;乳化剂进行适当调配,可使该乳液在植物叶上接触角等于零,结果乳液在作物叶上容易完全润湿,杀虫效果好。颜料经表面处理后可在油漆或树脂中均匀分散。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的浓度。由于表面活性剂与药物相互作用,增大了药物渗透细胞膜性能,近年开发的内用药外用效果显著。例如用阿斯匹林治风湿症,选男女各半,分口服和外用两组,治疗结果和治愈率以外用组略高,最大特点是排除对胃的刺激作用。

为了满足各种专门用途的需要,许多由人工合成的产品,除了要求加工成多种剂型(粒剂、粉剂、乳剂、液剂、可湿剂等)外,还常须加入多种其它试剂进行复配。由于使用对象的特殊性,采用单一的化合物很难满足要求,于是配方的研究便成为决定的因素。例如,在合成纤维纺织用的油剂中,要求合成纤维纺丝油剂应具备以下特性:平滑、抗静电、有集束或抱合作用、热稳定性好、挥发性低、对金属无腐蚀、可洗性好等。由于合成纤维的形式及品种不同,如长丝或短丝,加工的方式不同,如高速纺或低速纺,则所用的油剂也不同。为了满足上述各种要求,合纤油剂都是多组分的复配产品。其成分以润滑油及表面活性剂为主,配以抗静电剂等助剂,有时配方中会涉及到十多种组分。又如化妆品,主要是由各种原料经过配方加工而成的一种复杂混合物,而化妆品质量的优劣,除了与采用的原料好坏有关,还取决于配方和加工技术,生产条件。制造化妆品所需原料品种繁多,按其用途与性能大体可分为基质原料和辅助原料,由此复配衍生出来的商品往往是五花八门,不胜枚举。有时为了用户使用方便和安全,常将单一产品加工成复合组分商品,如为了印染工业避免粉尘污染环境及便于自动化计量而制成液体染料,它的辅助成分有分散剂、防沉淀剂、防冻剂、防腐剂等。

因此,经过剂型改造和复配技术所制成的商品数目,远远超过由合成而得到的单一产品数目。而采用复配技术所推出的产品,具有增效、改性和扩大应用范围等功能,其性能往往超过结构单一的产品。所以掌握复配技术是使精细化工产品具备市场竞争能力的一个重要方面。

由于上述原因,有的学者曾提出精细化学品和专用化学品两种不同名称。前者是按其不同分子组成(即化合物)来销售的小批量产品,强调的是产品的规格和纯度,单一型居多;后者也是小批量产品,但却是按照它们的功能来销售的,强调的是其功能,复配型居多。我们不主张这样细分,应统称为精细化工产品。但无论如何,大量采用复配技术应该是精细化工产品的特点之一。

1.2.4 高技术密集度

就技术密集度而言,化学工业是高技术密集指数工业,精细化工又是化学工业中的高技术密集指数工业。日本曾作过这方面的分析,以机械制造工业的技术密集指数为 100,则化学工业为 248,精细化工中的医药、油脂和涂料分别为 340 和 279。因此,高技术密集度是精细化工

的另一个重要特点。

首先反映在开发研究(R&D)上水平日益提高,投资费用较高。80年代初,ICI公司的C·Suckling博士首次提出R&D与生产和贸易已构成三维体系,衡量化学工业水平的标志除了生产和贸易外,主要是它的R&D水平。据预测,每100种化工过程到2000年将有30~40种要发生根本性变革。美国的《Chemical Week》对1995年美国化学工业作如下预测:专用化学品市场650亿美元并且以每年3%~5%速度增长。美国公布了1986年专用化学品市场和1986年至1991年平均增长率,见表1-1。表1-1列出的统计数据说明了R&D的投资倾向。

表 1-1 美国 1986 年专用化学品市场及 1986~1991 年平均增长率

专用化学品类别	1986 年实际市场额 /100 万美元	1986-1991 年平均增长率/%	专用化学品类别	1986 年实际市场额 /100 万美元	1986-1991 年平均增长率/%
1 农用化学品	5500	2	21 纤维用化学品	675	5
2 工业用涂料	4700	5	22 油井用化学品	650	4
3 工业及公共清洁剂	4570	2	23 增稠剂	625	5
4 电子化学品	2600	11	24 杀菌剂	610	4
5 塑料添加剂	2500	5	25 合成润滑油	600	9
6 诊断药	2275	10	26 化妆品用添加剂	600	4
7 专用聚合物	2000	12	27 密封胶	500	6
8 水处理剂	1425	4	28 增塑剂	470	5
9 食品添加剂	1350	3	29 阻燃剂	465	5
10 催化剂	1350	4	30 实验用化学品	425	4
11 汽油添加剂	1000	0	31 专用表面活性剂	425	5
12 润滑油流体添加剂	1000	1	32 涂料添加剂	370	4
13 粘合剂	1000	7	33 橡胶助剂	340	4
14 颜料	950	3	34 消泡剂	275	3
15 香料、香水	935	6	35 石油精制管道用化学品	250	3
16 染料	925	4	36 工业用酶	210	7
17 建筑化学品	925	5	37 防锈剂	210	4
18 弹性体	850	4	38 离子交换树脂	165	4
19 照相用化学品	850	6	39 煤燃料添加剂	150	4
20 印刷油墨	725	4	40 铸造用化学品	150	4

由于产品更新换代快,市场寿命短,技术专利性强,市场竞争日益激烈。目前对预定目标新品种的千变万化应用性能要求还缺乏完整的结构与性能关系的理论指导,故确定研究开发目标后,往往需要经过大量合成筛选,从数千个不同结构的化合物中寻找出适合于预定目标的新品种。可见精细化工产品的技术开发成功率是比较低的,特别是医药和生物用的药物,随着对药效和安全性要求的日益提高,新品种的开发周期增长,费用增大。例如,70年代开发一种新药约需5~10年,而其耗资可达2000万美元;现在开发一种新药约需10~15年时间,耗资数亿美元。如果按化学工业的各个部门来统计,医药上的研究开发投资最高,可达年销售额的14%;对一般精细化工产品来说,研究开发投资占年销售额的6%~7%则是正常现象。同时技术开发的成功几率低。据报道,在染料的专利开发中,经常成功率在0.1%~0.2%;美国和西

德的医药和农药新品种开发成功率为一万分之一,日本为一万至三万分之一。由于精细化工产品技术开发成功率低、时间长、费用大,其结果必然导致技术垄断性强,销售利润率高。

技术密集也表现在精细化工生产工艺复杂;(1)精细化学品生产多数在液相中进行,因物质溶解度的缘故,一般难于达到均相,而是在非均相下进行,反应效率受到制约;(2)合成步骤多,副产量大;(3)反应产物组成复杂、不稳定、沸点高、纯度要求高、分离困难;(4)物料腐蚀性大、毒性大、易燃易爆等;(5)过程控制分析困难;(6)原料成本高,反应选择性是关键;(7)合成工艺路线可供选择性较大;如可添加催化剂、表面活性剂和微生物等;可以采用热化学、光化学、电化学、声化学或磁化学反应;(8)由于原料或产品的组成及结构过分复杂,无法通过实验进行定量测定时,热力学和动力学计算是很有效的,例如通过“化学键的摩尔键能”或“基团贡献加和”法等。又如感光材料中的成色基,合成单元反应多达十几步,总收率有时会低于20%。在制药工业中,除采用合成原料外,还要采用天然产物,或是用生化方法得到的半人工合成中间体。在分离操作中,会用到异构体分离技术以及旋光异构体的分离。由于反应步骤多,对反应的终点控制和产品的提纯就成为精细化工产品合成工艺的关键之一。为此在生产上常采用大量多种近代仪器测试手段,如薄层色谱(TLC)、气相色谱(GC)、高压液相色谱(HPLC)等。总之,精细化工生产要求高转化率、高选择性、反应条件温和、操作安全、分离简单等,因此对合成技术和生产工艺要求更高。

技术密集还表现为情报密集、信息快。由于精细化工产品是根据具体应用对象而设计的,它们的要求经常发生变化。一旦有新的要求提出,就必须按照新要求来重新设计结构,或对原有的化学结构进行改进,其结果必然会产生出新产品来。另一方面,大量的基础研究工作产生的新化学品也在不断地寻求新的用途。为此,某些大化学公司已经开始采用新型计算机信息处理技术对国际化学界研制的多种新化合物进行贮存、分类以及功能检索,以达到快速设计和筛选的要求。

1.2.5 投资效率高、利润率高、附加价值高

精细化工的高经济效益已为实践所证明,概括起来表现为投资效率高、利润率高和附加价值高。

1. 投资效率高 总体来说,化学工业属于资本密集度高的资本型工业,相对而言精细化工投资少,投资效率(投资效率% = 附加价值/固定资产 × 100)高,资本密集度仅为化学工业平均指数的0.3~0.5,为化肥工业的0.2~0.3。以日本为例,日本化学工业的平均投资效率为87.6%,化肥工业为82%;而化学纤维则为94.3%,感光材料为170.9%,医药为241.4%。

2. 利润率高 一般地说,一美元石油化工原料加工到合成材料,可增值8美元(塑料为5美元,合成纤维为10美元),如加工到精细化工产品,则可增值到108美元。1978年美国公布了关于石油化工投入产出资料:投入石油化工原料50亿美元,产生脂肪烃、芳香烃等初级化学品100亿美元,加工成烯烃、乙二醇,对苯二甲酸和苯胺等有机中间体200亿美元,进一步加工成树脂、橡胶和纤维等400亿美元,最后制成农药配剂、医药成药、纺织品、印刷品和汽车材料等其总产出为5300亿美元。由此可见,初级化工产品随着加工深度的不断延伸,利润率和附加价值不断提高。

1977年至1980年世界100家大型化工公司中的销售利润率在20%以上的有5家。销售利润率小于20%,大于15%的亦有5家。以上10家均为生产精细化工产品的公司。销售利润率在10%~15%之间的有20家,其中80%以上为生产精细化工产品的公司。

日本通产省1970年至1974年曾对日本77家精细化工产品公司和80家大宗化学品公司

的平均利润率作过调查,精细化学品平均为 7.2%~9.64%;大宗化学品仅为 1.93%~4.0%。1976 年再次对 189 个化工公司的盈利情况进行了调查,利润率在 10%以上的优良型公司有 21 家,其中 20 家为精细化工产品专业公司。

3. 附加价值高 附加价值是指在产品的产值中扣去原材料、税金、设备和厂房的折旧费后剩余部分的价值。这部分价值是指当产品从原材料开始经加工到产品的过程中实际增加的价值。它包括利润、工人劳动、动力消耗以及技术开发等费用,所以称为附加价值。附加价值不等于利润,因为若某种产品加工深度大,则工人劳动及动力消耗也大,技术开发的费用也会增加。而利润则有各种因素的影响,例如是否是一种垄断技术、市场的需求量如何等等。附加价值高可以反映出产品加工中所需的劳动、技术利用情况以及利润是否高等。

日本统计资料将化学工业的行业分为三大类,即精细化工、无机化工、化肥和石油化工。三类行业的原材料费率和附加值率列于表 1-2。精细化工产品的附加价值与销售额的比率列于表 1-3。

表 1-2 日本化工原材料费率与附加值率(%)

年份 化工类别	1965 年		1970 年		1975 年	
	原材料费率	附加值率	原材料费率	附加值率	原材料费率	附加值率
精细化工	51	46	47	51	33	50
无机化工	56	37	55	39	65	35
化肥、石油化工	55	35	51	42	71	20
化工平均	54	39	50	45	60	36

$$\text{原材料费率}(\%) = \frac{\text{原材料费}}{\text{产值}} \times 100$$

$$\text{附加值率}(\%) = \frac{\text{附加价值}}{\text{产值}} \times 100$$

表 1-3 日本精细化工产品中某些部门的纯附加价值/销售额比率(%)

行 业	1965 年	1970 年	1973 年	1975 年	1980 年
涂料、油脂、肥皂 及表面活性剂	31.8	35.6	38.4	38.7	36.6
医 药	54.5	61.2	62.3	60.7	62.8
其它精细化工产品	41.9	45.0	45.7	38.5	37.4

从表 1-2 和 1-3 中可见,在三大类化工行业中精细化工的附加值率最高;从整个精细化工工业中的一些部门来看,附加价值最高的是医药。

1.3 精细化工产品的分类

精细化工产品的范围十分广泛。按目前的分类方法,主要有结构分类及应用分类两种。结构分类在精细化工产品的分类中不能适用,因为同一类结构的产品,功能可以完全不同。若按大类属性区分,则可分为无机及有机精细化工产品两大类。我们讨论的范围主要限于有机精细化工产品。

目前国内外较统一的分类原则是以产品本身具有的特定功能来分,这是一种按照应用性能进行分类的方法。在传统上,精细化工产品有明确的按产品功能划分的产业部门,例如,染料、香料、肥皂等,它们都有百年以上的历史,只不过在化学工业兴起的当时尚未提出精细化工产品的概念而已。60年代开始,日本逐渐将精细化工产品从化学工业产品中划分出来,并逐步充实分类。1981年在《精细化工产品年鉴》中提出了34类,1983年在化学工业年鉴中又改为28类,1984年版《精细化工年鉴》中共分为35个行业类别,到1985年就发展为51个类别。

1986年,我国化学工业部为了统一精细化工产品的口径,加快调整产品结构,发展精细化工,并作为今后计划、规划和统计的依据,对精细化工产品的分类作了暂行规定,把精细化工产品分为11大类。这种分类主要是考虑了化学工业部所属精细化工行业的情况,今后将会不断地补充和修改。具体分类如下:

(1)农药;(2)染料;(3)涂料(包括油漆和油墨);(4)颜料;(5)试剂和高纯物;(6)信息用化学品(包括感光材料、磁性材料等能接受电磁波的化学品);(7)食品和饲料添加剂;(8)粘合剂;(9)催化剂和各种助剂;(10)化学药品(原料药)和日用化学品;(11)功能高分子材料(包括功能膜、偏光材料等)。

应该说明的是,上述分类主要是从化学工业部的范围所作之规定,并未包含精细化工的全部内容,例如医药制剂、酶、化妆品、精细陶瓷等。由于我国精细化工起步较晚,目前精细化工产品所包括的门类比国外少得多,但这种差距正在逐步缩小。

此外,精细化工产品的广泛性决定了它们所使用的中间体也极为繁多。作为基本原料的来源主要有石油化工、煤化工、无机化工和天然再生性资源(如粮食、油脂等)加工。这些工业生产大量精细化工产品用的中间体或初步中间体,然后在各精细化工部门中应用或再进一步加工成中间体。据日本1984年统计,精细化工所需的中间体为1371种,其中芳香族化合物居首位,其次为烯烃类化合物,而无机化合物也有相当大的比重。表1-4列举了按化学结构分类的中间体情况。

表 1-4 日本主要精细化工中间体(1984 年)

序号	原 料 来 源	中间体数	占百分比
1	乙烯衍生物	100	13.9
2	丙烯衍生物	86	6.3
3	C ₄ 衍生物	19	1.4
4	C ₅ 衍生物	9	0.7
5	苯衍生物	307	22.4
6	甲苯衍生物	139	10.1
7	二甲苯衍生物	59	4.3
8	萘衍生物	62	4.5
9	甲醇氨衍生物	36	2.6
10	天然气、油田气衍生物	8	0.6
11	正构烷烃衍生物	5	0.4
12	电石衍生物	22	1.6
13	油脂衍生物	41	3.0
14	无机系衍生物	206	15.0
15	生物化学中间体	80	5.8
16	天然物系	102	7.4
合计		1371	100.0

1.4 精细化工产品的发展趋势

从世界范围来分析,发展精细化工产品对化学工业来说是处于增长的趋势。在工业发达国家中,这种趋势日益明显,其中日本最显著,德国原来就有良好的化学工业基础,近年来又加速了精细化工产品的生产,美国则因为石油资源比较雄厚,对发展精细化工产品相对来说不如前两个国家积极。但美国的一些大公司也正逐步考虑战略转移问题。表 1-5 即可说明这种趋向。

表 1-5 日本、德国、美国化工精细化率*的增长情况

年份 国家	1971	1972	1973	1974	1975	1976	1977	1980~1985
日本	44.1	44.4	45.3	47.9	51.5	49.9	50.8	55~58
德国	35.5			40.5	44.0			~53
美国		37.2	37.8	38.8	36.9	36.8	~40	~50

*精细化率(%)=精细化工总产值/化工总产值×100

造成这种趋向的主要原因有:

1. 社会生产力和生活水平提高的需要 精细化工产品与各工业生产部门的产品都有直接的关系,它们还与人民生活,诸如衣、食、住、行、医疗和文娱等方面都有着密切的联系。从生产力发展来看,高度发展的技术水平会要求采用各种精细化工产品来提高生产的效益。例如,采用耐温增塑剂,可使塑料的抗热性从 65℃ 提高到 105℃;新型络合均相过渡金属催化剂的使用,可使一些以前无法进行的反应付诸实践;表面活性剂复配成各种高效金属清洗剂,可以大量节省洗涤油的用量;抗静电剂的使用可大幅度降低由于生产过程中静电作用引起的设备和人身事故;高效水质稳定剂可将直流冷却水改为循环冷却水,而带来巨大的经济效益。与此同时,社会物质文明和精神文明的提高,使人们不仅对日常生活用品的质量要求日益提高,而且也从美学的观点来衡量周围的环境。精细化工产品的广泛使用,也是满足社会文明水平的一个重要方面。

2. 石油化工产品生产结构的变化 石油化工在 60 年代时已经完成了技术革命。当时开发出的一些新技术,为塑料、纤维、橡胶工业大规模普及应用奠定了基础;同时又为化学工业整体提供了大量、廉价的多种通用化工产品及中间体,亦为精细化工的发展创造了有利的条件。但是,两次石油危机的冲击,迫使一些原油资源贫乏的工业发达国家考虑改变化工产品的结构。首先出现的是石油化工技术通过多种形式向一些石油输出国及有原油资源的发展中国家转移,由于这些地区廉价原油的优势迫使工业发达国家的石油化工公司开始将石油化工的产品之结构转向精细化工产品,以本国化学技术上的优势来弥补资源上的劣势。日本由于资源贫乏,因而对于这种产品结构的转向特别重视。

3. 新技术的挑战 当前,我们正处于一场规模空前宏大的新技术革命的前夕。从计算机、微电子、空间技术、生化及遗传工程等领域中已经明显地可以看到这种迹象。精细化工产品的一些新部门,诸如功能高分子、精细陶瓷、有机电子材料、生命体化学品、酶的利用等都在力图满足新技术开发中的各种新要求。而一些技术相对趋于成熟的部门也将产品应用的范围由传统的对象扩大到这些新的领域中。例如:涂料、粘合剂、染料、医药等都有这种倾向。当今许多学者都在估计 21 世纪新技术带来的成就,我们预言:在这场新技术革命中,精细化工产品将发挥它应有的作用。

鉴于上述原因,今后一些工业发达国家的精细化工在整体化学工业中的比重还会不断增高,一些专家预计,这个比例到本世纪末可能上升到60%。另外,发展中国家为了与精细化工产品输出国进行竞争,占领本国的市场及发展国外市场,也会对精细化工产品予以足够的重视。

1.5 持续快速健康地发展我国精细化工

1.5.1 我国精细化工的现状

我国精细化学工业是随着国民经济发展而逐步建设起来的。经过40多年努力,我国精细化工由小到大,不断发展,已初步建立门类齐全的体系。农药、染料、医药、涂料等精细化工行业的产品产量位居世界前列,感光材料和磁性记录材料行业有了较大发展,饲料和食品添加剂、工业表面活性剂、水处理剂、皮革化学品、造纸化学品和生物化工等新领域精细化工产业化正在起步。精细化学品的质量有所提高,品种日益增加。作为衡量化学工业综合技术水平标志之一的精细化工率亦逐步上升,据统计,全国化学工业精细化工率(按大化工口径)已由1985年的23.1%提高到1994年的29.78%,9年间增长了6.68个百分点,其中化学制药行业精细化工率提高了7.79个百分点。

当前我国精细化学工业尚不能满足国民经济发展和人民生活日益提高的需要,与经济发达国家相比有相当差距。随着社会主义市场经济体制的建立和对外开放的扩大,我国精细化学工业面临着严峻形势,经济体制转轨过程中宏观环境的变化暴露了我国精细化工存在的许多问题和矛盾。

1. 对精细化工持续快速健康发展的路子深入研讨不够,认识不够一致。当代精细化工的发展依赖于多种因素,而技术进步始终是决定性因素,不把技术开发、应用开发和市场开发放在首位,精细化工不可能持续快速健康发展。认识上的不一致,从根本上来讲是对精细化工的技术密集性和产品的功能性、专用性这两个基本属性缺乏深刻认识。

2. 自主开发创新能力低。消化吸收国外产品多,自主创新产品少。在开发过程中,未能按照《化工新技术开发条例》规定的程序、内容和深度要求进行,产品合成和工艺研究多,工程开发、装备研制、三废治理等研究少,应用开发和市场开发更显薄弱,难以形成产业化技术。

3. 结构不合理。低档产品多,高档产品少;老产品多,新产品少;小型企业多,骨干企业少。许多精细化学品,品种牌号少,形不成系列。同一行业中,品种之间发展亦不平衡。

4. 素质不高。为高技术产业化配套的新兴的精细化工门类(如电子化学品、成像技术材料、功能材料等)发展严重滞后。自己开发的精细化学品往往是装置规模小,产量低,成本高,质量和性能与国际标准有相当差距。地区之间的精细化学品产品结构趋同现象比较明显,甚至同一产品在同一地区多家生产,低水平重复建设严重。缺乏熟悉科研、设计、生产、具有统筹技术开发能力的技术带头人。

5. 环境污染严重。某些精细化工企业只顾眼前经济利益,“三废”不处理,直接随意排放,污染环境后患严重。这种以牺牲环境为代价,片面追求发展速度的做法再也不能继续下去。

1.5.2 持续快速健康地发展精细化工

鉴于上述情况,当前发展我国精细化学工业,希望与困难并存,机遇与挑战同在。发展精细化工要考虑市场、原料、技术三个因素,三者关系是以市场为前提,原料为基础,技术是关键。我们要按照市场经济客观规律和精细化工发展的内在要求,扎实工作,走提高经济增长质量、以

质取胜之路,使精细化工持续快速健康发展。

1. 大力增加科技投入,把技术开发、应用开发和市场开发放在首位。精细化工产品的开发包括新型结构化学物质开发、应用开发和市场开发三个部分,构成开发全过程。三者既紧密相关又有阶段侧重的不同。新型结构化学物质的开发有二种。一种是技术驱动型创新,即利用新的科学发现和发明,进行技术开发,创制新型结构的功能性化学物质;一种是市场拉动型创新,即利用已有化学结构的产品采用化学改性、新的加工技术等方法,改进其性能,开发生产新产品。根据我国精细化工的实际,要有少量项目进行技术驱动型创新,大多数应是市场拉动型创新项目的开发。

处理好传统精细化工与新领域精细化工之间的关系。传统精细化工是当前我国精细化工的主要门类,可用先进技术加以改造,仍有很大的发展余地。例如,化学农药工业重点是发展高效、安全、经济的新产品,如杀虫剂、杀菌剂等。近期以新制剂的新剂型的加工为主,尽量满足农业对各种剂型产品的需求。涂料工业以发展满足建筑、汽车、电器、交通(船舶、路标)、家具需要的高档涂料,解决恶劣条件下的防腐难题,着重抓好低污染、节能型新品种的研制。主要有水性涂料、高固体份涂料、粉末涂料、光固化涂料等;同时重视涂料用无机颜料和配套树脂、助剂、填料、溶剂的开发。染料工业重点发展纺织印染需求量大的活性染粉、分散染料、还原染料等;以及涂料、油墨和塑料加工用的高档有机颜料及助剂。粘合剂工业重点是发展低毒(或无毒),中低温固化和高强耐候品种,开发功能型的新品种,尤其注重开发鞋用粘合剂。化学试剂重点加强分离提纯技术研究,狠抓试剂门类品种的开发,实现超净高纯试剂、生物工程用试剂、临床诊断试剂、有机合成试剂的产品系列化。感光材料和磁记录材料要瞄准世界先进水平,走“先仿后创”的路子。摄影化学材料要在现有各种冲洗套药的基础上,主攻柯达和富士彩色胶卷冲洗套药的国产化;感光化学材料主攻高纯硝酸银(彩卷用);磁记录材料要发展国际上有竞争能力的出口创汇产品,同时实现数字磁记录产品系列的配套。

新品种的开发对发展我国精细化工具有战略意义。90年代,国外科技开发工作是以生命科学、材料科学、能源科学、宇航科学以及环境科学为重点而进行的,在这些领域中,精细化工产品是不可缺少的重要材料,如通讯工业中所用的光导纤维,航空工业所用的耐高温、耐紫外线的油漆、高强度透明胶粘剂,电子工业用的高分辨率的光致抗蚀剂、超高纯气体以及低电压驱动的液晶材料等。从某种意义上说,没有不断更新的精细化工产品的开发,就不存在有不断更新的科学技术。在我国新领域精细化工作为经济新增长点正在起步,要给予关注和扶植,但不能顾此失彼,放松传统精细化工的发展。

在增加投入加强技术开发的同时,并要花大力量加强应用开发和市场开发工作。精细化工产品与大吨位基本化工产品的一个显著区别在于精细化工产品以其特定功能表现在最终制品上,提供给用户的是“问题的解决”,而并非仅为“化学品的本身”。要体现最终制品的特定功能,必须在加工中充分发挥精细化学品的自身功能与其它配合物质的协同作用和复配作用。因此,应用开发和市场开发是精细化学品推向市场的两个不可逾越的环节,否则市场打不开,产量上不去,装置扩大不了。

2. 重视中小吨位有机原料和三大合成材料专用品种的发展。我国基本有机原料和三大合成材料通用品种的生产已有一定基础。在继续增加大吨位石油化工产品产量的同时,要重视开发和生产经多次化学加工的中小吨位有机原料为精细化工发展提供原料。如利用乙烯装置中 C_4 及 C_5 馏分,芳烃装置中的 C_6 馏分,聚乙烯装置中的低分子聚乙烯,聚丙烯装置中的无规聚丙烯,尼龙生产中的混合二元酸,乙二醇生产中的多乙二醇,对苯二甲酸生产中的聚酯残渣等,

均可生产出许多重要的精细化工产品。由此可见,副产品综合利用不仅可以提供新产品,降低通用化学品的成本,而且也解决了这部分废气、废渣等的环境污染问题。

我国引进的合成材料装置品种牌号是不少的,但实际生产的不多,其主要原因是目前国内需求量小,经济效益上不去。企业要立足长远利益,克服转换品种带来的困难,搞好生产,保证质量,同时加强市场开发工作带动产品的逐步增长,努力增加三大合成材料专用品种的生产,在满足国内市场同时,努力争取出口,打入国际市场。

3. 建立以企业为主体,产学研相结合的技术开发体制和运行机制。

4. 依托现有大型化工企业,加快精细化工发展步伐。

5. 注重装置的经济规模,坚持先开发市场后建装置的做法。

6. 坚持扩大对外开放,加大引进国外先进技术和资金的力度。

7. 打破行业、地区界限,推动现有企业组织结构调整。

8. 切实制止污染,保护环境。精细化学品生产一定要与环境保护协调发展,采取有力措施,不折不扣地执行国务院关于环境保护的决定。严格把关,坚决控制新污染。建设项目要提高技术起点,采用先进工艺,依法执行环境影响评价制度和环保设施与主体工程同时设计、施工、投产的“三同时”制度。研究开发工作从一开始就要从优化合成路线,选用无毒、低毒原料,加强工艺控制,搞好副产物的开发利用等方面着手,开发无污染、少污染的清洁工艺,从源头把“三废”量降到最低限度。限期达标,治理老污染,企业要采取改进工艺、加强管理、综合利用等综合措施,层层落实,切实实现逐年削减“三废”排放量,尽早达到国家规定的排放标准。此外,当前某些经济发达国家对污染严重的有机中间体和精细化工产品的生产通过合资、订货等方式转移到发展中国家,值得我们重视和警惕,切勿被眼前的经济利益所迷惑,进一步加重环境污染,祸害自己,殃及后代。

9. 加快人才培养。市场竞争实质是技术竞争,归根到底是人才竞争。精细化工对人才的需求是多方面的,既要有科技专业人才,又要有懂技术会管理善经营的复合型人才;既要有化学、化学工程和相关应用技术的人才,又要有一批能工巧匠。

10. 加强宏观控制,引导有序发展。

根据我国化学工业仍将继续大力发展化肥和基本化工原料,精细化工发展速度不可能不受到制约的实际情况,我国精细化工率的确定要适应化学工业综合平衡协调发展的需要,不能单纯地以经济发达国家精细化工率作为我国等量类同对比和追赶攀比目标的依据。因此要认真研究精细化工产业政策,明确规定鼓励、限制、禁止发展的精细化工项目。总之,我国精细化学工业的发展任重道远,随着我国社会主义市场经济体制和现代化企业制度的建立,只要我们锲而不舍,持之以恒,努力克服前进中的困难,我国精细化工定能持续快速健康发展。

第 2 章 表面活性剂与洗涤剂

2.1 表面活性、表面活性剂

水与绝大多数液体有机物质相比有较大的表面张力。向水中加入某物质时,水溶液的表面张力会发生变化。根据大量实验结果,各种物质水溶液的表面张力与浓度的关系可以归结为三种类型(见图 2-1):

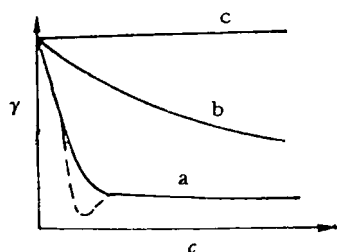


图 2-1 各类物质水溶液的表面张力

一类是在溶液浓度很低时,表面张力随浓度的增加而急剧下降,但下降到一定程度后,便下降缓慢或不再下降;当溶液中含有某些杂质时,表面张力可能出现最低点(如曲线 a)。另一类是表面张力随浓度的增加逐渐下降(曲线 b),第三类为表面张力随浓度的增加略有上升(曲线 c)。一般肥皂、洗涤剂、油酸钠等物质的水溶液有曲线 a 的性质;乙醇、丁醇和醋酸等物质的水溶液有曲线 b 的性质;而 KNO_3 、 NaCl 、 NaOH 等无机物水溶液有曲线 c 的性质。

就降低表面张力这一特性而言,我们把能使溶剂的表面张力降低的性质称为表面活性。对于水这种广泛使用而又极重要的溶剂,上述 a、b 两类物质称为表面活性物质, c 类称为非表面活性物质。但 a、b 两类也有不同的特点,具有 a 型曲线的表面活性物质称为表面活性剂,用与具有 b 型曲线的表面活性物质相区别。这种区别有一定的实际意义和理论意义。就实际意义而言, a 类物质,即一般广泛应用的肥皂、洗涤剂、石油磺酸钠、破乳剂、乳化剂等,一贯被称为表面活性剂, b 类物质则否。就理论意义而言,两者的溶液结构有根本区别: a 类物质在水溶液中,分子能发生缔合而生成“胶团”, b 类物质则否。 a 类物质除具有较高的表面活性外,同时还具有润湿、洗涤、起泡、乳化、加溶、分散等作用,而 b 类物质不具备这些作用。

综上所述,我们可以认为:表面活性剂是这样一类物质,当它的加入量很小时,就能使溶剂(一般为水)的表面张力或液-液界面张力大大降低,改变体系的界面状态;当它达到一定浓度时,在溶液中缔合成胶团。因而产生润湿或反润湿、乳化或破乳、起泡或消泡、加溶、洗涤、分散等作用,以达到实际应用的要求。

由上可知,表面活性剂是一类具有一定功能特性的化合物或混合物,是一类特制专用化学品。它们通常是作为最终制品或某种商品中的一个重要组分加以应用。由表面活性剂可以配制多种最终制品或商品,如洗涤剂、乳化剂、破乳剂、润湿剂、渗透剂、防锈剂、抗静电剂、柔软剂、消泡剂、分散剂、平滑剂、浮选剂、匀染剂、化妆品等。其中洗涤剂的必要组分是表面活性剂,我国表面活性剂的发展,在很大程度上与洗涤剂密切相关。所谓洗涤剂,是按一定的配方调制的产品,其配方的目的是提高去污力,洗涤剂除必要组分表面活性剂外,还有助剂、促进剂、辅料、填充剂等辅助组分。