

高等院校名师精品课程教材

# 精细化学品合成与技术

JINGXI HUAXUEPIN HECHENG YU JISHU

赵亚娟 熊 静 宫剑华 唐天地 编著

 中国科学技术出版社

高等院校名师精品课程教材

# 精细化学品合成与技术

赵亚娟 熊 静 宫剑华 唐天地 编著

中国科学技术出版社

• 北 京 •

## 图书在版编目(CIP)数据

精细化学品合成与技术/赵亚娟等编著. —北京:中国科学技术出版社,2010.5  
高等院校名师精品课程教材

ISBN 978-7-5046-5600-1

I. 精… II. ①赵… III. ①精细化工-化工产品-合成-高等学校-教材  
IV. ①TQ072

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 064347 号

本社图书贴有防伪标志,未贴为盗版。

责任编辑:郑洪炜 李 剑

封面设计:中文天地

责任校对:赵丽英

责任印制:王 沛

中国科学技术出版社出版

北京市海淀区中关村南大街 16 号 邮政编码:100081

电话:010-62173865 传真:010-62179148

<http://www.kjpbooks.com.cn>

科学普及出版社发行部发行

北京长宁印刷有限公司印刷

\*

开本:787 毫米×1092 毫米 1/16 印张:11.75 字数:230 千字

2010 年 7 月第 1 版 2010 年 7 月第 1 次印刷

印数:1—1000 册 定价:28.00 元

ISBN 978-7-5046-5600-1/TQ·24

---

(凡购买本社的图书,如有缺页、倒页、  
脱页者,本社发行部负责调换)

## 内容提要

本书介绍了精细化学品生产过程中应用的精细有机合成原理、精细高分子合成基础知识、精细化学品复配技术、精细化学品的剂型加工方法、精细化学品产品的一般开发研究方法等内容,并通过精细化学品生产的实例讨论了精细化学品生产原理的应用。

本书可作为化学、应用化学、精细化工、化学工程与工艺及相关专业的教材,也可供从事精细化学品生产和研究的技术人员参考。

# 前 言

众所周知,精细化学品是一类具有特殊功能的化工产品,在日常生活与工农业生产中广泛应用。但是到目前为止,精细化学品还没有统一的严格定义,我们只能从不同的角度理解精细化学品概念。如从精细化学品合成、生产角度来讲,精细化学品是一类广泛应用精细合成、复配等技术,具有工艺复杂、技术含量高的化学品;从精细化学品的功能来讲,精细化学品是一类具有特殊应用功能的化学品,如涂料、黏合剂、洗涤剂、化妆品、橡胶助剂、催化剂、医药、染料、水处理剂等应用于不同的、特定应用领域中的精细化学品;从精细化学品产生的附加值来讲,精细化学品是相对于普通化学品而言具有更高附加值的一类化学品。精细化学品的生产广泛采用分子水平上化合物的合成与纯化技术,以及各种化合物为基础的复配技术。为了满足应用的需要,还要把各种精细化学品加工成适宜的剂型,使其商业化。显然,精细化学品的生产需要掌握分子水平的合成技术和以化合物为基准物的复配技术,以及适宜商品形式的剂型加工技术,这些恰恰是精细化学品生产的关键技术。

纵观国内外已经正式出版的精细化学品合成与生产技术方面的书籍,我们发现,有精细有机合成、精细高分子合成、精细化学品剂型加工等专著,而精细化学品复配技术的专著很少。也就是说,精细化学品合成与生产技术分散在不同的专著中。这对于精细化工、应用化学等专业的学生来说,学习专业知识非常不方便,同时教师讲授也很难,尤其对于年轻教师。目前,各所高校专业课的教师不得不自己整理资料,组织教案,所以各校的教学内容差异较大。系统地将精细化学品的合成原理与技术编著成一本教材是我们编写本教材的目的。本教材试图对精细化学品生产所用的精细有机合成原理、精细高分子合成知识、精细化学品复配基本技术、精细化学品的剂型加工技术进行综合,使其成为精细化学品生产的系统原理,并结合实例体现这些原理在实际中的应用,为精细化工专业的学生以及研究与开发精细化学品的研究人员提供一些参考知识。

本教材分两部分讨论精细化学品的合成与技术。第一部分为精细化学品生产与合成的基本原理,包括精细有机合成原理、精细高分子合成基

基础知识、精细化学品复配技术、精细化学品的剂型加工方法等内容；第二部分为精细化学品的生产与合成原理的应用实例，包括染料与颜料、催化剂合成与生产。

本教材由熊静完成精细有机合成、染料与颜料章节的编著，宫剑华完成精细高分子合成章节的编著，唐天地完成催化剂章节的编著，其余部分由赵亚娟编著。

本教材的编著得益于国内外大量精细化学品合成与生产的文献与教材，如大连理工大学赵德丰教授等编著的《精细化学品的合成化学与应用》、沈阳工业大学唐丽华教授等编著的《精细化学品复配原理与技术》、黄玉媛和杜上鉴教授主编的《精细化工配方研究与产品配制技术》、陈长明教授主编的《精细化学品配方工艺及原理分析》，等等。还有一些参考书籍及文献已经列于本书的参考文献中，本书的全体编著人员在此表示诚挚的谢意。

本教材是在编著者多年教学教案的基础上，参考大量国内外参考资料编著完成的，由于编著者水平的限制，书中会存在一些错误和不妥之处，恳请读者予以批评指正。

编者

2009年8月

# 目 录

## 前言

|                               |     |
|-------------------------------|-----|
| <b>第一章 绪 论</b> .....          | 1   |
| 第一节 精细化学品的分类.....             | 1   |
| 第二节 精细化学品的特点.....             | 2   |
| 第三节 精细化学品的发展.....             | 4   |
| <b>第二章 精细化学品生产原料源</b> .....   | 11  |
| 第一节 从天然气化工中获得精细化学品 .....      | 11  |
| 第二节 从石油化工中获得精细化学品 .....       | 15  |
| 第三节 从煤化工中获得精细化学品 .....        | 18  |
| 第四节 从生物质中获得精细化学品 .....        | 20  |
| <b>第三章 精细有机合成原理</b> .....     | 23  |
| 第一节 精细有机反应的基本过程 .....         | 23  |
| 第二节 芳香族取代理论 .....             | 27  |
| 第三节 精细化工产品主要反应类型 .....        | 30  |
| <b>第四章 精细高分子合成基础</b> .....    | 46  |
| 第一节 概述 .....                  | 47  |
| 第二节 加成聚合反应 .....              | 50  |
| 第三节 加成聚合反应实施方法 .....          | 55  |
| 第四节 缩聚反应 .....                | 59  |
| 第五节 缩聚反应的实施方法 .....           | 62  |
| 第六节 加聚反应和缩聚反应之间的区别 .....      | 66  |
| 第七节 共聚反应 .....                | 66  |
| 第八节 聚合物的化学反应 .....            | 70  |
| <b>第五章 精细化学品的复配增效原理</b> ..... | 76  |
| 第一节 精细化学品复配增效的基本规律 .....      | 76  |
| 第二节 配方研究的一般方法 .....           | 111 |

|                             |     |
|-----------------------------|-----|
| <b>第六章 精细化学品的剂型加工</b> ..... | 116 |
| 第一节 精细化学品剂型加工的目的和作用.....    | 116 |
| 第二节 精细化学品剂型加工的发展 .....      | 116 |
| 第三节 精细化学品的剂型分类 .....        | 117 |
| 第四节 精细化学品常见剂型的加工技术及设备.....  | 118 |
| 第五节 剂型加工中常用的助剂 .....        | 133 |
| 第六节 其他常见剂型的加工及应用 .....      | 133 |
| <b>第七章 精细化学品生产实例</b> .....  | 139 |
| 第一节 染料和颜料.....              | 139 |
| 第二节 催化剂.....                | 167 |
| <b>参考文献</b> .....           | 177 |

# 第一章 绪 论

精细化学品是人们非常熟悉的一类化工产品,日常生活、工农业生产都离不开它,然而,到目前为止,精细化学品还没有一个公认的定义与称谓,如有些国家称精细化学品为专有化学品、最终用途化学品、高附加值化学品、高级化学品等。但我们可以这样理解精细化学品:精细化学品是相对于普通化学品而言,能增进或赋予一种产品以特定功能或本身拥有特定功能、批量小、技术密集性高、附加值大、更新换代快、经费投入多的一类化学品。从精细化学品的化学组成来看,精细化学品可以分为高纯精细化学品和复配精细化学品。高纯精细化学品是指该精细化学品只由一种化合物组成,生产是在化合物分子水平上进行合成与分离,如高纯试剂、医药、染料、催化剂等;复配精细化学品是指在多种化合物的基础上,为了满足精细化学品某些应用性能要求,复配了各种助剂而得到的一类特定功能化学品,如化妆品、涂料、洗涤剂。

尽管对精细化学品没有统一的定义与称谓,但人们对精细化学品的开发、研究热情却异常高涨,甚至有时,人们把一个国家开发、生产精细化学品的水平作为衡量该国化学工业的标准之一。近几年,我们国家对精细化学品的开发、生产也非常重视,投入大量经费,在各省、市、县分别建立了精细化学品生产工业园区,掀开了精细化学品开发、生产的新篇章。

## 第一节 精细化学品的分类

各国对精细化学品的分类与范畴各不相同,但差别并不大。常用精细化学品的分类方法是按照结构或应用来划分。但按照结构来划分,常常发现这种分类不确切,如具有相同结构的精细化学品,功能可以完全不同,所以按照精细化学品本身特定功能来分类的较多,如日本从 20 世纪 60 年代开始,逐渐把精细化学品从化学品中划分出来,按照功能将精细化学品划分为 51 个类别。我国精细化学品的分类方法与国外的不同,1986 年,我国化学工业部将精细化工产品分为 11 大类:农药、染料、涂料、颜料、试剂和高纯物、信息用化学品、食品和饲料添加剂、黏合剂、催化剂和各种助剂、化学药品和日用化学品、功能高分子材料。

显然,这种分类在今天已经不全面,有些精细化学品如医药制剂、酶制剂、精细陶瓷等没有包括在内。大连理工大学的赵德丰教授、程倡伯教授将精细化工产品分为 18 类:医药和兽药、农药、黏合剂、涂料、染料和颜料、表面活性剂和液体洗涤剂、塑料

合成纤维和橡胶助剂、香料、感光材料、试剂和高纯物、食品和饲料添加剂、石油化学品、造纸化学品、功能高分子材料、化妆品、催化剂、生化酶、无机精细化学品。

尽管赵德丰教授的这种分类相对比较全面,但这里没有包括精细化学品的中间体或初步中间体。精细化学品的广泛性表现在它们所用的中间体也极为繁多。人们常常看到的是基本化工原料经过精细化学品的中间体,再转化成实际应用领域的精细化学品。显然精细化学品所包括的产品门类繁多,性能各异。本教材只限常见精细化学品的研究。

## 第二节 精细化学品的特点

精细化学品的定义体现了精细化学品的特点,精细化学品的生产也具有明显的特征,如复配精细化学品的生产过程如图 1.1 所示:

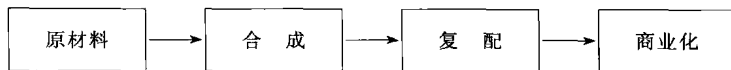


图 1.1 复配精细化学品生产过程

一种精细化学品可能从初级原料出发通过化学合成得到精细化学品的主要成分,再复配各种助剂,并商业化,得到具有应用价值的精细化学品产品;也可能直接从复配各种化合物出发复配新的精细化学品。所以,研究精细化学品可以有两个方面的技术:一是精细化学品主要成分的分子合成、分离纯化技术;一是为满足精细化学品应用性能的需要,利用复配技术,使产品增效。除此之外,精细化学品要加工成一定的剂型,使消费者使用方便,满足应用方面的要求。最后,精细化学品要具有消费者喜欢的包装形式,才可以在市场上销售,即精细化学品的商业化。所以,精细化学品的生产可以分为化学合成与分离、复配增效、剂型加工、商业化四个部分。每一个生产环节可能包括各种化学的、物理的、生物的、经济的、艺术的关键技术,这导致精细化学品的生产具有一些独到的特点与特征:

### 1. 小批量、多品种、特定性能

相对于普通化学品而言,精细化学品具有批量小、品种多、性能特定的特征。由于性能的专有,决定了精细化学品批量较小的特点。特定的性能是指独到的特性,如医治一种疾病的药品不能医治其他疾病,除草剂不用于除菌,洗涤服装的洗涤剂不能用于洗涤碗筷。同时,精细化学品在使用中不断调整应用要求,不断在性能、功能、降低成本方面提出新的要求。针对新的要求,有新的品种涌现,如合成洗涤剂,美国日用清洗剂商品牌号就有 5000 种以上,能够有效去除顽固污渍、杀菌、不伤手的新型、专有洗涤剂不断推向市场,决定了精细化学品的品种繁多。

### 2. 技术密集应用高新技术

新的精细化学品开发非常重视应用前沿科技,强调高新科技转化生产力,常常

体现独到的高新技术。同时,精细化学品以综合性能面向市场,表现它技术密集的一方面。如精细化学品的生产由化学合成、复配增效、剂型加工、商业化所组成,每一个环节的失败都可能使产品开发不成功。一个精细化学品开发的技术人员必须具有产品需要的各个方面的知识与技术,并且具有团队精神,这是精细化学品技术密集性的要求,也是每一个新的精细化学品走向市场的需要,是前沿科技与传统技术的结合。

### 3. 生产装置具有多功能性

精细化学品生产装置具有多功能性,这主要是由精细化学品具有批量小、品种多、产品更新换代快、生产过程具有一定共性的特点所决定的。工程技术人员在设计精细化学品生产装置和流程时,要考虑设计一种装置和流程适用于多种精细化学品的生产和使用,以提高装置的利用率,降低精细化学品的生产成本。生产装置与流程的综合性、多功能性、多用途性极大促进了精细化学品特定性能的发展,如开发一套复配洗涤剂的装置,该装置应该可以生产各种品牌、各种应用特性的合成洗涤剂,达到一釜多用的目的。

### 4. 经济性强、附加值高

经济性强、附加值高是由精细化学品生产流程长、技术含量高、市场竞争能力大的特性所决定的。同时,新的精细化学品开发周期长、成功率低、研究开发费用高决定了它是一个高附加值的产品。

据报道,美国、德国的医药和农药新品种的开发成功率为  $1/30000 \sim 1/10000$ 。另外由于精细化学品生产技术的保密,造成开发的缓慢和资源的浪费。这些特征决定了精细化学品是一类经济性强、附加值高的化学品。尽管新型的精细化学品开发周期长,资金投入大,但这没有降低人们开发新精细化学品的热情。长期以来,旺盛的市场需求和高额的利润,促使精细化学品的开发异常活跃。

### 5. 商业性和市场性强

精细化学品是为了满足市场特殊应用需求而设计的,即使一个精细化学品性能很好,但使用不方便,市场也不接受,这个产品也是没有价值的,产品开发没有完成它的整个循环。开发一种精细化学品,还需要考虑应用技术与技术服务的要求。应用技术主要是指该精细化学品使用方便、容易实现进一步加工、主料易于与其他助剂复配、进一步加工所用工艺简单等;技术服务是指编制各种应用技术资料,培训用户,指导用户正确使用产品,使其掌握加工、应用该产品。同时,技术服务也包括使用过程中用户对问题的及时反馈,以便不断根据需求对产品进行改进。为此,一个精细化学品的生产厂家、研究单位以及开发人员都非常重视精细化学品的技术开发、应用技术研究、技术服务等各个环节间协调发展,资源配置、技术力量合理分配。正常情况下,

一种精细化学品的诞生,在技术人员的配置比例应为:技术开发、生产经营管理和产品销售、技术人员售后服务为 2:1:3。

### 第三节 精细化学品的发展

精细化学品是化学品中最具活力的产品,其种类多、附加值高、用途广、产业关联度大,服务于国民经济的各个行业和领域。目前,大力发展精细化学品的生产已成为世界各国调整化学工业结构、提升化学工业产业能级和扩大经济效益的战略重点。精细化工率(精细化学品产值占总的化学品总产值的比例)的高低成为衡量一个国家或地区化学工业发达程度及化工科技水平发展高低的重要标志之一。

从历史来看,精细化学品起源可以追溯到 20 世纪 70 年代。当时由于石油危机(1977 年和 1979 年)的冲击,造成发达国家石油化工原料及能源成本的飙升。各发达国家应对石油危机的办法主要是对化学工业结构的调整,如日本首先提出化工产品应由通用型转向技术密集、产量小、品种多、产品附加值高的精细化学品。接着各国纷纷开始在化学工业中划分精细化工领域,并采取一系列措施发展精细化学品产业,如一些国际性大公司实行大改组,强强联合,打造世界级、国际性精细化学品生产、研发公司。目前,发达国家的精细化学品产值占整体化工产品产值约 50% 以上。

从新中国成立到 20 世纪 80 年代,我国精细化学品的生产逐步从无到有,并从化学工业中分离出来。到 20 世纪末我国的染料产量已经居世界第一,农药产量居世界第二,涂料产量居世界第六,复合饲料产量居世界第二。但我国仍是发展中国家,与世界发达国家相比,精细化工率不足 40%,仍然是精细化工水平较弱的国家。我国人口众多,工业基础薄弱,十几亿人的生存、生存质量与精细化工息息相关。如增加粮食产量,就要发展多种高效低毒的农药、植物生长调节剂、除草剂、复合肥料;抵抗各种疾病需要多种医药、抗生素;化学工业的生产需要催化剂、表面活性剂;石油的开采需要油品添加剂;高分子材料产业的发展需要各种橡胶助剂、塑料助剂、纤维纺织助剂等;服装、丝绸工业需要高质量的染料、颜料;美化环境、改善居住条件需要不同的涂料、黏合剂。同时精细化学品产业的发展,促进了其他行业的发展,如生物技术、信息技术、新材料、新能源技术、环境保护等高新技术。所以,精细化学品的生产是关系国计民生的、不可或缺的重要经济产品。

进入 21 世纪,经济形势发生巨大变化。21 世纪是知识经济时代,一场以生物工程、信息科学和新材料科学为主的三大前沿科学的新技术革命必将对精细化学品产业产生重大的影响。新型的、具有强大竞争力的精细化学品也是高新技术应用能力的代表。下面从两个方面讨论 21 世纪精细化学品发展的趋势。

## 一、精细化学品与高新技术的结合

### 1. 纳米技术与精细化学品的结合

纳米技术是指尺寸在 0.1~100 nm 之间的物质组成的体系,其运动和相互作用规律以及在实际应用中的技术,是 21 世纪科技革命的重要内容之一。它是与物理学、化学、生物学、材料科学和电子学等学科高度交叉的综合性技术,包括以观测、分析和研究为主线的基础科学、以纳米工程与纳米加工为主线的纳米电子、纳米机械和纳米材料等技术。

纳米材料由于具有量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应等特性,使其热、磁、光敏感特性,表面稳定性,扩散和烧结性能以及力学性能明显不同于普通材料,所以在精细化学品中纳米精细化学品材料有着极其广泛的应用。具体表现在以下几个方面。

(1)纳米型聚合物与精细化学品的结合。纳米型聚合物通常包括无机纳米粒子分散于聚合物中形成的纳米型聚合物复合材料和纳米型聚合物。纳米型聚合物复合材料的制备是通过熔融复合或者原位聚合技术,利用 2%~5% 的纳米填料进行增强改性,从而大幅度改善其热学、力学性能、气体阻隔性能和阻燃性能,而且可以获得比常规填料增强的聚合物材料;纳米型聚合物是通过乳液聚合、纳米组装等技术形成的纳米尺寸聚合物。如纳米型聚合物用于涂料的制备形成纳米涂料,该涂料具有更好的抵抗紫外线照射能力、杀菌能力和成膜性能等。

(2)纳米颗粒在日用化学品中的应用。随着纳米技术的发展,纳米化妆品、纳米色素、纳米感光胶片、纳米食品添加剂等产品不断涌现。最近,美国柯达公司研究部成功地研究了一种既具有颜料又具有分子染料功能的新型纳米粉体,预计将给彩色影像带来革命性的变革。可以说纳米日用精细化学品将使我们的生活丰富多彩。

(3)纳米黏合剂的诞生。当无机纳米粒子分散在黏合剂中,黏合剂的黏合性能会极大改善。如国外有人把纳米  $\text{SiO}_2$  作为添加剂加入到黏合剂中,增强了黏合剂的黏结效果。有人认为是由于纳米  $\text{SiO}_2$  添加到黏合剂中很快形成一种硅石结构,即纳米  $\text{SiO}_2$  网络结构,限制胶体流动,从而使黏合剂固化速度加快,提高黏结效果。

(4)高效纳米助燃剂。将纳米镍粉添加到火箭的固体燃料推进剂中可大幅度提高燃料的燃烧热、燃烧效率,改善燃烧的稳定性。制备的纳米炸药将使炸药威力提高千百倍。

(5)纳米催化剂的开发。催化剂的性能与其反应活性位置有关,而反应的活性位置可以是表面上的团簇原子,或是表面上吸附的另一种物质,与催化剂的表面结构、晶格缺陷和晶体的边角密切相关。催化剂制备成纳米催化剂,由于纳米晶体的特殊结构,纳米催化剂将表现出高表面能、高度的光学非线性、特异催化性和光催化性等

特性。所以,纳米催化剂成为人们开发精细化学品的热点。如超细硼粉、高铬酸铵粉可以作为炸药的有效催化剂;超细的铂粉、碳化钨粉是高效的氢化催化剂;超细银粉可以作为乙烯氧化的催化剂;铜及其合金纳米粉体可用于二氧化碳和氢合成甲醇等反应过程中的催化剂;纳米镍粉可用于有机物氢化反应、汽车尾气处理等。

平进等人用胶体法制备了聚乙烯吡咯烷酮负载的 Pd 胶体超微粒子,其催化活性比一般的 Pd 催化剂高 2~3 倍,选择性几乎为 100%。

两种以上的贵金属超微粒子或合金作催化剂也可获得较高的催化活性和选择性。例如,用于催化环戊二烯常压液相加氢过程的非晶态 Ni-B 纳米催化剂和催化乙烯加氢的 Co-Mn/SiO<sub>2</sub> 纳米合金催化剂都具有良好的催化性能。用 Ni、Co、Fe 等金属纳米粒子与 TiO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合、成型、焙烧,用于汽车尾气的净化,其活性与三元 Pt 族催化剂相似,600℃时工作 100h 活性不下降。

## 2. 现代生物化工技术与精细化学品的结合

传统的生物化工是生物学和化学工程的交叉学科,如发展数千年前的酿酒、造酱、制醋等食品工业。但是从 20 世纪 80 年代以来,随着微生物学、生物化学、遗传学、细胞学和分子生物学以及现代实验技术、电子技术、计算机技术的发展和运用,生物技术得到极大发展,形成现代生物化工。现代生物化工是指在传统的生物技术基础上,形成了基因重组技术、细胞融合技术、细胞大量培养技术和生物反应技术等具有强大生命力的现代生物工程技术,并逐步应用于医药、食品、化工、冶金、能源、医学、农林牧副渔以及环境保护与监测等领域,为人类和社会提供商品与服务。所以说现代生物化工完全不同于传统的生物化工。现代生物化工是以遗传工程为基础、以微生物工程为核心,从分子和细胞水平上,定量地对生物体及其功能进行改造和利用,使维生素、激素、疫苗、生物农药、生物表面活性剂、丙烯酰胺和有机酸等精细化学品达到了新的水平。我们知道农业生产中最常用的是化学农药,它灭菌杀虫,保证农业丰收,但同时也不可避免地伤害有益的生物。为了克服化学农药的这些弊端,生物农药的研究与开发得到迅速发展。生物农药也叫微生物农药,具有许多优点,如专效性,只作用于目标害虫、病菌或杂草,对人畜和其他生物没有害处,容易被降解,不会产生累积性毒性,对环境安全,植物不会产生抗药性。其缺点是药效比不上化学农药,生产成本较高,使用要求严格。这是生物农药发展过程中的不利因素,造成生物农药占有农药市场的份额不高。近 20 年来,生物农药技术取得了新的发展,克服了生物农药的某些缺点,促进了生物农药市场份额的增多。如 1983 年首次将外来基因导入植物后,通过遗传工程,赋予抗虫、抗病和抗除草剂等特性的遗传工程作物相继研究成功,从而扩大了生物农药的领域,推动了生物农药的新发展。

生物表面活性剂是另一类现代生物化工与精细化学品结合的实例。生物表面活性剂是细胞与生物膜正常生理活动所不可缺少的成分,广泛分布于动植物生物体内。

生物表面活性剂与化学合成表面活性剂相比,毒性低,能生物降解,表面活性高,对环境安全。

生物表面活性剂可通过两种途径来制备:

(1)从生物体内提取。中国古代利用皂角、古埃及人采用皂草来提取皂液,用以浆洗衣服,这就是运用天然生物表面活性剂的实例。现在人类已能从蛋黄和大豆的油和渣中提取磷脂、卵磷脂类生物表面活性剂,并且把它们广泛地应用于食品、化妆品和医药工业中。

(2)由微生物制备。采用再生性底物发酵可以制备生物表面活性剂。许多微生物如细菌、酵母和真菌等都能形成生物表面活性剂。培养液中所产生的表面活性剂类型不仅与微生物类型有关,而且与采用的发酵底物有关。

生物精细化学品是一类新型精细化学品,其有以下几个特点:

- (1)以可再生资源作主要原料。
- (2)反应条件温和。一般为常温、常压、能耗低、选择性好、效率高。
- (3)环境污染较少。生物质可以在自然界中自然降解,回归自然。
- (4)设备简单,投资较少。
- (5)能生产现代化工不能生产或还未知的性能优异的化合物,开发生产新品种。
- (6)原子利用率高,是理想的绿色化学技术。

无疑现代生物化工技术与精细化学品的结合掀开了精细化学品制备的新篇章,成为精细化学品发展的新方向。

总之,精细化学品的发展与生物化工、新材料科学、纳米技术和信息科学相结合,不断充实自己的内涵,发展新品种,形成跨学科理论,在国民经济的建设中发挥作用。

## 二、精细化学品的绿色化

随着环保意识的增强,全球绿色化学技术及其产业悄然兴起,精细化学品绿色化也成为必然的发展方向。正如无污染、无公害的食品被称为“绿色食品”一样,绿色精细化学品指的是对环境无公害的、低污染或者无污染的精细化学品及其生产,其主要内容包括:

### 1. 采用的生产工艺无污染

绿色精细化学品的生产所采用的生产工艺要先进,能耗低,原料转化率高,选择性好,不会对环境产生污染。精细化学品工艺的绿色化,就是要利用全新化学工程技术,如新催化技术、生物技术、电化学技术、声化学技术、光化学技术、微波化学技术、膜技术、超临界流体技术等,开发高效、高选择性的原子经济性反应和绿色合成工艺,从源头上减少或消除有害废物的产生。

如手性物质的获得从化学角度来说有外消旋体拆分、化学计量的不对称反应和

不对称催化合成等 3 种方法,其中,不对称催化合成是获得单一手性分子的最有效方法。因为不对称催化合成很容易实现手性增殖,一个高效率的催化剂分子可产生上百万个光学活性产物分子,达到甚至超过了酶催化水平。通过不对称催化合成不仅能为医药、农用化学品、香料、光电材料等精细化工提供所需要的关键中间体,而且可以提供环境友好的绿色合成方法。

## 2. 采用的原料无污染

精细化学品生产的原料绿色化,就是要尽可能选用无毒无害化工原料进行精细化学品的合成。如以碳酸二甲酯(DMC)替代硫酸二甲酯进行甲基化有机合成,以二氧化碳代替光气合成异氰酸酯,苄氯羰基化合成苯乙酸等都是典型的实例。然而目前人们所使用 90%以上的有机化学品及其制品都是以石油为原料进行加工合成的。随着石油等化石资源的日渐枯竭和绿色化学及其产业革命的兴起,一个可再生资源利用的时代将逐步取代石油的时代,为人类社会可持续发展提供丰富的资源和能源。

在可再生资源的利用中,人们研究的兴趣和关注的目光越来越聚焦于生物质资源。所谓生物质是指由光合作用产生的生物有机体的总称,例如,各种植物、农产物、林产物、海产物以及某些废弃物等。生物质资源不仅储量丰富,而且易于再生。例如,植物生物质的最主要成分木质素和纤维素,每年以约 1640 亿 t 的速度再生,如以能量换算,相当于目前全球石油产量的 15~20 倍。将廉价的生物质资源转化为有用的工业化学品,尤其是精细化学品是绿色精细化工的重要发展战略之一。以生物质为原料的实例很多,如己二酸是生产尼龙-66、聚氨酯材料以及增塑剂的重要中间体。全世界己二酸的生产能力约 230 万 t/a。目前,工业上生产己二酸的方法是以石油提取的苯为原料进行合成,而苯属于有毒物质。J. W. Frost 等开发出以纤维素和淀粉水解制得葡萄糖为原料,经 DNA 重组技术改进的微生物催化作用,将葡萄糖转化为乙二烯二酸,在温和条件下催化加氢合成己二酸。该法原料易得,反应条件温和,安全可靠,是通过生物催化将葡萄糖转化为有机化学品的绿色合成。值得一提的是, Noyori 等开发了一种将环己烯用 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  催化氧化成己二酸的又一新方法,这也是只生成己二酸和水而不用有机溶剂的绿色化学合成过程。

聚乳酸(PLA)具有良好的生物降解性,安全无毒,大量用作食品包装材料、生物医学材料和农用化学品等。聚乳酸的常规方法是由乳酸直接缩合或丙交酯的开环聚合,生产成本低,聚合工艺复杂。Cargill Dow 公司利用可再生资源玉米谷物为原料,通过微生物发酵生产乳酸,采取熔融态聚合生成高分子量的 PLA,产率达到 90%以上,与常规方法相比,可节省化石燃料 20%~50%,并且形成了年生产能力 14 万 t 的工业规模。Cargill Dow 公司因开发利用可再生资源生物质生产聚乳酸技术而获得 2002 年度美国总统绿色化学挑战奖。

### 3. 采用的生产设备无污染

绿色精细化学品生产要求所采用的生产设备密封性能好,不存在“跑、冒、滴、漏”现象,安全性能优良,也就是绿色节能环保型化工设备在精细化学品生产中的应用。具体表现在:一是节能高效单元设备的应用如多效精馏装置的使用;二是环保设备开发创新将成为化工装备新的增长点,如具有物料回收、能量回收、污水处理及再利用等装置将从精细化学品生产设备的配角地位转变为评价整套生产装置先进性的要素;三是新的装备是新工艺的摇篮,装备制造企业将更多和更早地参与化工新工艺的研发,新节能环保设备的使用可以满足精细化学品绿色化的要求。

### 4. 生产的精细化学品无污染

绿色精细化学品也包括精细化学品在消费中和消费后不对人类健康和生态环境造成威胁,即精细化学品本身是无污染、绿色化的,如绿色农药、绿色涂料、绿色表面活性剂。

### 5. 环境友好的反应介质

开发和利用环境友好的反应介质是绿色精细化学品的重要组成部分,也是实现精细化工工艺技术绿色化的重要问题之一。在化工生产过程中,经常遇到的问题是“用什么溶剂进行化学反应,采用哪种溶剂进行产物的分离和提纯?”由于精细合成化学中常用的溶剂多是挥发性有机化合物,对人类健康和生态环境有较大的影响,因此在实施清洁生产的 21 世纪,人们越来越多地关注和选用环境友好的或非传统的“洁净”反应介质。目前,常用的环境友好的反应介质主要有以下三种类型:超临界流体、液体水和离子液体。

对于超临界流体,尤其是超临界二氧化碳流体的研究报道很多,2002 年度美国总统绿色化学挑战奖有两个奖项集中在二氧化碳方面:一个是 E. J. Beckman 教授因设计非氟的二氧化碳高溶性材料,使二氧化碳成为更有用的绿色溶剂而获得绿色化学挑战奖学术奖;另一个是 SC Fluids 公司因开发超临界二氧化碳流体清洗保护层技术(SCORR)用于半导体材料的加工而获得小企业奖。这本身就说明了二氧化碳作为环境友好反应介质研究的重要意义。

水作为环境友好的反应介质越来越成为合成化学家关注的热点。水是地球上自然丰度最高的溶剂,廉价无毒,没有有机溶剂的易燃、易爆等问题。近 10 年来的研究表明,许多合成反应可以在水溶剂中成功进行,例如,烯丙基化反应、醇醛缩合、Michael 加成、Mannich 反应、Grignard 型加成以及聚合反应等,特别是金属钨等参与的水相形成新 C—C 键的反应。这些反应在合成药物、精细化学品、石油化学品、农用化学品等方面将具有重要的应用。中国留美学者李朝军教授由于在水相有机合成反应领域研究的出色贡献,而获得 2001 年度美国总统绿色化学挑战奖学术奖。