

11  
19  
高职高专系列教材

Fine Chemical Production Technology

# 精细化工

FINE CHEMICAL  
PRODUCTION TECHNOLOGY

# 生产技术

吴海霞 唐蓉萍 主编  
张小华 主审

中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

高职高专系列教材

# 精细化工生产技术

吴海霞 唐蓉萍 主编  
张小华 主审

中国石化出版社

## 内 容 提 要

全书共分 11 个模块, 主要介绍了包括表面活性剂、助剂、胶黏剂、涂料、食品添加剂、染料与颜料、农药、油田化学品、水处理化学品、日用化学品、香精与香料在内的 11 大类精细化工产品。每一模块涉及一类精细化工产品的基本概念、分类、用途及性质, 对典型产品的生产原料、反应原理、一般工艺流程、操作工艺、产品检测及复配应用进行了介绍, 并给各模块配套安排了典型实训项目。

本书可作为高职高专院校化工生产技术类和精细化学品生产技术以及相关专业的教材, 也可供从事精细化工生产的工程技术人员参考。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

精细化工生产技术/吴海霞, 唐蓉萍主编. —北京:  
中国石化出版社, 2013. 7

高职高专系列教材

ISBN 978 - 7 - 5114 - 2237 - 8

I. ①精 II. ①吴… ②唐… III. ①精细化工—化  
工产品—生产技术—高等职业教育—教材 IV. ①TQ062

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 147298 号

未经本社书面授权, 本书任何部分不得被复制、抄袭, 或者以任何形式或任何方式传播。版权所有, 侵权必究。

### 中国石化出版社出版发行

地址: 北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编: 100011 电话: (010) 84271850

读者服务部电话: (010) 84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail: [press@sinopec.com](mailto:press@sinopec.com)

北京科信印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

\*

787 × 1092 毫米 16 开本 23 印张 579 千字

2013 年 8 月第 1 版 2013 年 8 月第 1 次印刷

定价: 48.00 元

# 前 言

精细化学工业是我国化学工业的重要组成部分，精细化工产品总值与化学工业产品总值的比率反映了一个国家综合技术水平和化学工业集约化程度。我国要大力发展精细化工，培养面向一线的技能应用型精细化工专业技术人才是行业发展的需要和高职高专院校的任务。本次编写的教材由理论和实训的部分共同构成。理论部分的编写以“理论够用”为原则，而实训部分旨在培养学生的实践应用能力，符合高职院校工学结合课的教材要求。本教材以精细化工产品的生产过程为基本线索，有效地衔接精细化工就业相关岗位的职业标准，编制符合项目化教学的教材。

教材内容由11大模块构成，内容包括表面活性剂、助剂、胶黏剂、涂料、食品添加剂、染料与颜料、农药、油田化学品、水处理化学品、日用化学品、香精和香料11类精细化工产品。各模块内容自成体系，教师可根据实际需要自由组合讲授内容。

每一模块均涉及产品的基本概念、分类、用途及性质，将各类精细化学品中的典型产品由原料性质、反应原理、一般生产流程，到操作工艺、产品检测及复配应用进行了介绍，并逐次安排了典型的实训项目，便于教师实施“理实一体化”教学。每个模块均设定了知识目标和能力目标，课后也有对应的复习思考题，有助于学生自学并检验对所学内容的理解和掌握精细化学品生产的基本知识与技能。

本书由兰州石化职业技术学院吴海霞和唐蓉萍担任主编，由河北化工医药职业技术学院张小华主审。其中，绪论、模块一、模块二、模块三由吴海霞编写；模块四、模块五、模块七由唐蓉萍编写；模块六和模块八由陕西国防职业技术学院张军科编写；模块九和模块十由王雪香编写；模块十一由王益民编写。全书由吴海霞统编定稿，王益民完成了书中大量流程图的绘制与整理，耿化梅参与了部分文字整理工作。本书还邀请了兰州润滑脂厂冯乐刚总工程师和兰州精细化工高新技术开发公司何开宇高级工程师参与教材建设，校、企共育职业人才。另外，教材在编写过程中还得到中国石化出版社、各相关院校及科研生产单位同仁的支持与帮助，在此深表谢忱。

精细化工产品涉及领域广，品种繁多，理论研究和实际产品生产过程更加复杂，新技术更是层出不穷。限于作者水平有限，时间仓促，书中仍有不妥和疏漏，敬请广大读者给予批评指正，以使本教材得到不断完善。

编 者

# 目 录

绪 论 .....	( 1 )
-----------	-------

## 模块一 表面活性剂

项目一 基本知识 .....	( 7 )
项目二 阴离子表面活性剂 .....	( 13 )
项目三 阳离子表面活性剂 .....	( 27 )
项目四 非离子表面活性剂 .....	( 31 )
项目五 两性表面活性剂 .....	( 37 )
项目六 特种和新型表面活性剂 .....	( 40 )
实训项目:十二烷基苯磺酸钠的合成 .....	( 42 )
习 题 .....	( 43 )

## 模块二 助剂

项目一 基本知识 .....	( 45 )
项目二 增塑剂 .....	( 47 )
项目三 抗氧化剂 .....	( 55 )
项目四 热稳定剂 .....	( 62 )
项目五 光稳定剂 .....	( 65 )
项目六 阻燃剂 .....	( 68 )
项目七 硫化体系助剂 .....	( 72 )
实训项目:增塑剂邻苯二甲酸二辛酯的合成 .....	( 77 )
习 题 .....	( 77 )

## 模块三 胶黏剂

项目一 基本知识 .....	( 79 )
项目二 合成树脂胶黏剂 .....	( 84 )
项目三 橡胶胶黏剂 .....	( 107 )
项目四 特种胶黏剂 .....	( 112 )
实训项目:聚醋酸乙烯乳液的合成 .....	( 117 )
习 题 .....	( 118 )

## 模块四 涂料

项目一 基本知识 .....	( 120 )
----------------	---------

项目二 醇酸树脂涂料 .....	(130)
项目三 丙烯酸树脂涂料 .....	(136)
项目四 聚氨酯树脂涂料 .....	(143)
实训项目:高羟基丙烯酸树脂合成及涂料配制 .....	(149)
习 题 .....	(150)

### 模块五 食品添加剂

项目一 基本知识 .....	(152)
项目二 防腐剂 .....	(154)
项目三 抗氧化剂 .....	(160)
项目四 调味剂 .....	(165)
项目五 乳化剂 .....	(178)
项目六 其他食品添加剂 .....	(181)
实训项目:食品防腐剂山梨酸钾的生产 .....	(186)
习 题 .....	(187)

### 模块六 染料与颜料

项目一 基本知识 .....	(189)
项目二 染料 .....	(193)
项目三 颜料 .....	(206)
实训项目:颜料氧化铁红的生产 .....	(215)
习 题 .....	(216)

### 模块七 农药

项目一 基本知识 .....	(217)
项目二 杀虫剂 .....	(220)
项目三 杀菌剂 .....	(231)
项目四 除草剂与植物生长调节剂 .....	(235)
实训项目:植物生长调节剂对氯苯氧乙酸钠的实验室制备 .....	(243)
习 题 .....	(244)

### 模块八 油田化学品

项目一 基本知识 .....	(246)
项目二 钻井用化学剂和水泥外加剂 .....	(248)
项目三 油气开采用化学剂 .....	(253)
项目四 油气集输用化学剂 .....	(261)
项目五 油田水处理用化学剂 .....	(265)
实训项目:石油钻井液助剂腐植酸钾( $\text{KH}_m$ )的制备 .....	(270)
习 题 .....	(271)

## 模块九 水处理化学品

项目一 基本知识 .....	(272)
项目二 絮凝剂和凝聚剂 .....	(273)
项目三 阻垢分散剂及缓蚀剂 .....	(288)
项目四 杀菌灭藻剂 .....	(295)
实训项目:聚丙烯酰胺的合成及水解度测定 .....	(300)
习 题 .....	(301)

## 模块十 日用化学品

项目一 洗涤化学品 .....	(302)
项目二 化妆品 .....	(316)
项目三 口腔化学品 .....	(328)
实训项目:洗衣粉的生产 .....	(330)
习 题 .....	(331)

## 模块十一 香料与香精

项目一 基本知识 .....	(333)
项目二 香料 .....	(338)
项目三 香精 .....	(349)
实训项目:食品调香实验 .....	(356)
习 题 .....	(356)
参考文献 .....	(358)

# 绪 论

## 一、精细化工和精细化学品

化工产品(或化学品)是指利用石油、天然气、煤和生物质,采用化学和物理方法生产的原材料。而化学工业的发展过程是人类对自然资源利用逐步深入的过程。当人们尚处于直接利用自然资源或仅能对自然资源进行简单加工时,还不能称为精细化工。只有随着科学的进步,化学工业逐步达到能够利用合成和复配的方法获得在应用性能上可以替代或超过天然物质的产品时,精细化学工业才开始成立。

“精细化学工业”通常简称为“精细化工”,是生产精细化学品工业的通称。精细化工产品又称精细化学品,是化学工业用来与通用化工产品或大宗化学品相区分的一个专用术语。通用化工产品一般指基本原料经过初步加工得到的大吨位产品,它是合成许多重要化工产品的原料或中间体,如醋酸、乙烯、苯等;以及一些应用范围广泛、生产中化工技术要求高、产量大的产品,如石油化工中的合成树脂、合成橡胶及合成纤维三大合成材料等。“精细化学品”一词在国外沿用已久,欧美国家大多将我国和日本所称的精细化学品分为精细化学品和专用化学品。其依据侧重于从产品的功能性来分,销售量小的化学型产品称为“精细化学品”;销售量小的功能型产品称为“专用化学品”。精细化学品和专用化学品的区别表现在以下六个方面:

(1)组成 精细化学品多为单一化合物,可以用化学式表示其成分;而专用化学品很少是单一的化合物,常常是若干种化学品组成的复合物或复配物,通常不能用化学式表示其成分。例如医药和农药的原药属于精细化学品;但是经过复配,剂型加工后商品化的医药和农药就都属于专用化学品了。

(2)使用性能 精细化学品不都是最终使用性产品,可进一步复配加工,故用途较广;而专用化学品大多为最终使用性产品,用途较窄。

(3)制备方法 精细化学品大体是用一种方法或类似的方法制造的,不同厂家的产品基本上没差别;而专用化学品的制造,各生产厂家互不相同,产品有差别,甚至可完全不同。

(4)销售方式 精细化学品是按其所含的化学成分来销售的,而专用化学品是按其功能销售的。

(5)更新周期 精细化学品的生命期相对较长,而专用化学品的生命期短,产品更新很快。

(6)附加值 专用化学品的附加价值率、利润率更高,技术保密性更强,更需要依靠专利保护或对技术诀窍严加保密,新产品的生产可完全依靠本企业的技术开发。

对精细化学品的定义,迄今为止,还没有一个公认的比较严格的提法。但有一种公认的定义:凡能增进或赋予一种或一类产品以特定功能,或自身具有某种特定功能的小批量、高纯度、深加工、附加值和利用率较高的化学品称为精细化学品(包括了上述的精细化学品和专用化学品)。

## 二、精细化学品的范畴和分类

精细化工的范畴相当广泛,包括的范围也无定论。各国对精细化工范畴的规定虽然有些不同但并无多大差别,只是划分的范围宽窄不同而已。《日本精细化工年鉴》中共分为51个行业类别。我国原化学工业部把精细化工产品分为11大类,具体分类是:① 农药;② 染料;



③ 涂料；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 黏合剂；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。

其中，催化剂和各种助剂一项，又包括以下内容：

① 催化剂，分为炼油用、石油化工用、有机化工用、合成氨用、硫酸用、环保用和其他用途的催化剂；

② 印染助剂，含柔软剂、匀染剂、分散剂、抗静电剂、纤维用阻燃剂等；

③ 塑料助剂，含增塑剂、稳定剂、发泡剂、阻燃剂；

④ 橡胶助剂，含促进剂、防老剂、活化剂等；

⑤ 水处理剂，含水质稳定剂、缓蚀剂、软水剂、杀菌灭藻剂、絮凝剂等；

⑥ 纤维抽丝用油剂，涤纶长丝用、涤纶短丝用、锦纶用、腈纶用、丙纶用、维纶用、玻璃丝用油剂等；

⑦ 有机抽提剂，含吡咯烷酮系列、脂肪烃系列、乙腈系列、糠醛系列等；

⑧ 高分子聚合物添加剂，含引发剂、阻聚剂、终止剂、调节剂、活化剂等；

⑨ 表面活性剂，除家用洗涤剂以外的阳离子型、阴离子型、非离子型和两性型表面活性剂；

⑩ 皮革助剂，合成鞣剂、加脂剂、涂饰剂、光亮剂、软皮油等；

⑪ 农药用助剂，乳化剂、增效剂、稳定剂等；

⑫ 油田用化学品，含原油降凝剂和破乳剂、钻井防塌剂、泥浆用助剂等；

⑬ 混凝土添加剂，含减水剂、防水剂、脱模剂、泡沫剂等；

⑭ 机械、冶金用助剂，含防锈剂、清洗剂、电镀用助剂、焊接用助剂、渗炭剂、渗氮剂汽车等车辆防冻剂；

⑮ 油品添加剂，清净分散剂、抗磨剂、抗氧化剂、抗腐蚀剂、抗静电剂、黏度改进剂、降凝剂、抗爆剂、液压传动添加剂、变压器油添加剂等；

⑯ 炭黑，含高耐磨、半补强、色素等各种功能炭黑；

⑰ 吸附剂，含稀土分子筛系列、氧化铝系列、天然沸石系列、活性白土系列等；

⑱ 电子工业专用化学品(不包括光刻胶、掺杂物、MOS 试剂等高纯物和高纯气体)，含显像管用碳酸钾、氟化物、助焊剂、石墨乳等；

⑲ 纸张用添加剂，如增白剂、补强剂、防水剂、填充剂等；

⑳ 其他助剂。

必须说明的是上述分类是我国原化工部在 1986 年从化学工业部的行业范围相关规定出发，并未包括精细化工的全部内容。生物技术产品、医药制剂、酶、精细陶瓷等也属于精细化工产品。随着精细化工的发展，新的品种还将不断地涌现，精细化工的范畴还将不断扩大。

### 三、精细化工的特点

与大宗化工产品不同，精细化工产品生产的过程包括化学合成和复配、剂型(制剂)的加工、商品化(或标准化)三个部分。每一过程中又包含多种化学、物理、生理、经济等方面的要求，使得精细化工行业必然是技术密集度高的产业，其主要特点体现在以下几个方面：

#### 1. 小批量、多品种

精细化工品种繁多，每种产品都有其一定的适用范围，且用量不大，少量产品就能满足社会的不同需要。例如病人对药物的服用量是以毫克计量的，染料在纺织品上的用量不超过织物质量的 3%~5%，香精和香料的用量约为 1mg/kg，因此它们不可能像大宗化工产品一样大批量生产。相对于大宗化工产品而言，精细化学品批量小，其年产量从千克级到几吨，但也有上

千吨的。例如，最常用的阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠的年产量就可达 100kt 以上。

多品种是精细化工产品的重要特点，首先由于产品应用面窄、针对性强，往往是一种类型的产品有多种牌号，例如全世界已有的食品添加剂有 14000 多种，我国现有的表面活性剂品种达 2000 多种；其次为了满足社会日益增长的各种要求，新产品和新剂型将不断出现；另外精细化工产品都具有一定的市场寿命，产品更新换代快促使新的品种不断增加。

小批量、多品种的特点决定了其生产大多采用间歇生产方式，且多数精细化学品的生产，从原料出发，经过深度加工才能制得，因而生产流程长、工序多。为了提高设备的利用率，许多工厂采用多品种综合生产流程，设计和制作用途广、功能多的生产装置。例如 1973 年，英国帝国化学工业公司就能以一套装备、三台计算机生产当时 74 个偶氮染料的 50 个品种。

## 2. 具有特定功能和专用性

与大宗化工产品的性能不同，精细化学品都具有特定的功能，专用性强而通用性弱。这种功能表现为特定的化学作用、物理作用和生物活性。例如，材料中加入阻燃剂就是为了提高材料的难燃性，即在接触火源时燃烧速度很慢，离开火源时能很快停止燃烧并熄灭。阻燃剂阻燃作用的发挥是通过物理和化学的途径来切断燃烧循环。物理作用表现在耐高温、高强、超硬、导体、磁性、吸热、压电、热敏、光电等，有时伴随化学作用。生物活性体现在能增进或赋予生物某种生理活性，例如植物生长调节剂具有促进植物细胞的生长、分裂、生根、发芽、开花、结果等作用。

## 3. 高技术密集

精细化工是综合性较强的技术密集型工业，而且产品更新换代快、市场寿命短、技术专利性强、市场竞争剧烈。精细化工产品的高技术密集体现在以下方面：

首先精细化工产品从确定目标到要生产一个优质的精细化工产品，其流程较长，涉及化学、物理、工程、管理等方面，除了化学合成以外，还必须考虑如何使其商品化，这就要求多门学科知识的互相配合及综合运用。有些化合物的合成多达十几步反应，总收率有时会低于 20%。因此，要想获得高质量、高收率，且性能稳定的产品，就需要掌握先进的生产技术和科学管理技术。不仅如此，同类精细化工产品之间的相互竞争也是十分激烈的。为了提高竞争力，必须坚持不懈地开展科学研究，注意采用新技术、新工艺和新设备，及时掌握国内外情报。因此，一个精细化学品的研究开发，要从市场调查、原料开发、产品合成、产品应用、市场开发以及技术服务等全面考虑和实施，这需要解决一系列的技术课题，渗透着多方面的技术、知识、经验和手段。

其次，技术密集体现在精细化工产品的开发费用高、时间长而成功率较低，特别是医药和农药，据美国 1993 年国会技术评价局称，开发一个新药品种的成功率仅为 1/5000，平均开发成本达 3.59 亿美元，历时 12 年。其他精细化工产品的开发情况大体亦如此，如染料的专利开发成功率也仅为 1%~2%。相对而言，剂型及系列不同牌号产品的开发，虽然也涉及多种学科及高密度技术，但其投资和风险毕竟小得多。因此，目前世界上新化合物的开发，通常都由技术和经济力量雄厚的大公司承担。

技术密集还表现在情报密集、信息量大而快。由于精细化学品常根据市场需求和用户不断提出应用上的新要求改进工艺过程，或是对原化学结构进行修饰，或是修改更新配方和设计，其结果必然产生新产品或新牌号。另一方面，大量的基础研究工作产生的新化学品，也需要不断地寻找新的用途。为此，有的大型化学公司已经采用新型计算机信息处理技术对国际化学界研制的各种新化合物进行储存、分类以及功能检索，以达到快速设计和筛选的要求。

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度指数为 100，则化学工业为 248，而医药和涂料分别为 340 和 279。精细化工产品的高技术密集的结果必然导致技

术保密性强、技术垄断性强、销售利润率高。

#### 4. 经济效益显著

精细化工行业属于投资小、利润及附加价值高的行业。精细化工相对其他化学工业优势为投资少、效率高，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 ~ 0.3，一般投产 3 ~ 5 年即可收回全部设备投资。

精细化工产品的利润是较高的，这主要是缘于其技术的垄断。一些垄断技术及市场适销对路的产品，利润率甚至高达 100% 以上。一般精细化工产品的税前利润率通常可达 15% ~ 25%，而基本化工产品的税前利润率则仅在 7% ~ 15% 之间。举例来说，1 美元石油化工原料加工到合成材料，可增值 8 美元，如加工到精细化学品，则可增值到 106 美元。

附加价值是指在成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成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(附加价值率是指附加价值和产值的比值)。精细化学品的附加价值率一般高达 50% 以上，化肥和石油化工的的附加价值率仅 20%。日本曾以氮肥 100 为基数推算其他行业的附加价值指数为：石油化学品 335.8，涂料 732.4，医药制剂 4078，农药 310.6，塑料 1213.2，感光材料 589.4。

#### 5. 大量采用复配技术

由于精细化学品应用对象的多种要求及特殊性，很难用一种原料来满足需要，必须采用复配技术。复配是指两种或两种以上物质通过恰当比例，按照一定的方式去混合，而获得一种新产品的技术或过程，体现出多种性能和协同效应。例如，日常生活中用到的牙膏一般由保湿剂、胶黏剂、摩擦剂、发泡剂、香味剂、稳定剂和特殊添加剂等组成，而仅在普通牙膏中按其配方中磨料不同可分为碳酸钙型、磷酸钙型、氢氧化铝型，其他由于特殊人群的需要又在配方中加入不同的药物使其具有防龋齿、脱敏、消炎、抗牙结石等功能。有些配方中的成分多达十几种。因此，在精细化工中，采用复配技术制得的商品数目，远远超过由化学合成制得的单一产品的数目。所以掌握复配技术，提高创新能力，不断开发新品种、新剂型、新配方，是当前精细化工发展的重要动向。

另外，剂型加工技术也广泛用于精细化学品的加工中。剂型是指将专用化学品加工制成适合使用的物理形态或分散形式，如制成液剂、混悬液、乳状液、可湿剂、半固体、粉剂、颗粒等以满足不同的使用需求。

#### 6. 商业性强

精细化工产品的品种繁多，用户对商品的选择性高，市场竞争十分激烈，商品性强。由于精细化工品技术性强，研究花费大，更新换代快，又多是采用复配技术，为了保护生产者长远的利益，延长产品的市场寿命，就必须对技术有很高的保密性；要适应市场变化，随着人们的生活水平不断提高，会对现有的精细化工品使用性能提出更高的要求，因此经常做好市场调查和预测，不断研究消费者的心理要求，不断了解科学发展所提出的新课题，不断调查国内外同行的新动向，才能取得市场的竞争能力，不断给企业带来新的活力；另外要有配套的应用技术服务，精细化工的生产单位应在技术开发的同时，积极开发应用技术和开展技术服务工作，不断开拓市场，提高市场信誉，注意及时把市场信息反馈到生产计划中去，从而增强企业的经济效益。

### 四、精细化工在国民经济中的地位和作用

精细化学品与工农业生产、国防、尖端科技以及人们的日常生活密切相关。从国民经济的农、轻、重各部门，到国防科技、高新技术产业；从人们的衣食住行到文化生活的各个方面，无不依赖精细化学品。例如，人们平时穿的衣服材质主要有棉、麻、毛、合成纤维、皮革等，

它们的加工制造过程中离不开染料、整理剂、洗涤剂、鞣剂、光亮剂等精细化学品；平时吃的粮食、蔬菜、肉蛋鱼、瓜果、饮品等，在其种植、饲养、加工、储运等过程中离不开农药、饲料、食品添加剂、保鲜剂等精细化学品。

可以说，现代生活中使用的各种材料、器具等，在其生产制造过程中，都使用和涉及了各种各样的精细化学品，精细化学品几乎渗透到国民经济的各个领域。

精细化工的作用体现在以下方面：

(1)直接作最终产品或它的主要成分，例如，医药、兽药、农药、染料、颜料、香料、味精、糖精等。

(2)增加或赋予各种材料以特性，例如，塑料工业所用的增塑剂、稳定剂等各种助剂。

(3)增进和保障农、林、牧、渔业的丰产丰收，例如，选种、浸种、育秧、病虫害防治、土壤化学、改良水质、果品早熟、保鲜等都需要借助精细化学品的作用来完成。

(4)丰富人民生活，例如，为人们生活提供丰富多彩的衣食住行等享受性用品，保障和促进人类健康、保护环境清洁卫生，提高人们生活水平，这些都离不开精细化学品。

(5)促进技术进步，例如，感光材料及其应用技术的突破，促进了勘探测量手段的提升，在植物资源调查，森林树木死亡率分析，地下、地质和石油矿藏勘查等方面均有重要的应用。

(6)高经济效益，这已影响到一些国家的技术经济政策，把精细化工视为生财之道，不断提高化学工业内部结构中精细化工所占的比重。

精细化工率(即精细化工总产值与化工总产值的比率)已成为衡量一个国家现代化程度的标准。发达国家的精细化工率已达到60%以上，我国目前为40%左右。致使我国每年要消耗数十亿美元的外汇进口所需的精细化学品，而国内许多化工产品由于加工的精细程度不够高，在国际市场无竞争力，这已经引起国家的重视。我国在染料、涂料、表面活性剂、黏合剂、助剂、农药、医药、油品添加剂等行业都研究及制订了发展规划。今后精细化工依然是我国发展战略的重点之一。

## 五、精细化工现状和发展趋势

我们国家从“六五”开始，直到“十二五”国民经济计划中，都把精细化工，特别是新领域精细化工作为发展的战略重点之一。在政策和投资上予以倾斜，已安排100多个建设和改造项目，总投资已超过50亿元。经过20多年的努力，精细化工已在我国得到确立，其精细化工率2004年已经达到44.08%。据统计，2007年全国精细化工的工业产值为5000亿~5500亿元(不包括医药、兽药和日用化工)，产品总量约30 Mt。虽然我国已跻身世界精细化工生产大国的行列，但与发达国家比，我国的精细化工仍存在以下的不足：

一是生产技术水平低，装备落后，原材料消耗高。我国的精细化工基本上是通过自身力量发展起来，生产的装备水平相对落后，虽然某些产品在国际市场具有一定的价格竞争能力，但产品的原材料消耗水平却高于发达国家，低成本主要是通过较低的装置投资和较低的劳动力成本获得的。

二是企业规模小。企业集中度低，资源利用效率低。由于我国精细化工成长过程正值经济体制转型期，由于具有投资规模小和高回报的特点，因此吸引了相当一批中小投资者参与国内精细化工的发展，企业的规模普遍较小，带来了资源利用效率低、污染源多、一些产品能力严重过剩等不良后果。

三是原料型产品多，深加工产品少。精细化工产品的特点是具有较强的配方性，虽然我国已能生产上万种精细化工产品，但仍以原料型产品居多，复配技术弱，因此企业的经济效益不十分理想。

四是较多企业不具备研发能力，低水平重复严重。产品更新换代快是精细化工产品的特点之一，因此研发能力是企业竞争力的核心。但由于企业规模小，绝大多数企业不具备开发新产

品的能力，缺乏可持续发展能力。

五是高端产品少，专用性能不突出。由于研发水平所限、产学研脱节和对市场的发展认识不足，我国精细化工高端产品的配套能力不强。

未来我国经济发展的首要任务要调整经济结构，将高消耗型转为“节约型”，将高污染型转为“清洁型”。在这一调整进程中，国民经济各领域都将不断优化升级向更高水平发展，同时一些新兴产业将形成，如新兴的环保产业、新能源、新材料、新型保健品等，所有这些都为精细化学品提供了发展空间和市场机会。另外，我国化学工业正在全方位地由粗放型向专业化和精细化方向发展，正在实现化学工业自身的结构调整目标，这将对国内的精细化工行业的发展产生很大的促进作用。而我国未来部分产业的发展趋势将从以下几方面考虑：

#### 1. 农药

根据国家农业生产和农产品安全的要求，未来我国的农药生产将进一步向高效、低毒、低残留方向发展；进一步优化产品结构，高毒、高残留品种的产量持续降低，重点发展国内尚不能生产的农药中间体、高毒农药替代产品的中间体、含杂环的农药中间体、手性农药的农药中间体，进一步调整生产企业结构，向集团化、大型化方向发展。

#### 2. 染料

中国染料工业在实施总量控制、保持产量和出口为世界第一的基础上，今后将重点发展分散染料、活性染料、功能染料和天然染料；逐步淘汰含有芳香胺的染料，禁止 118 种禁用染料的生产；大力开发还原染料、直接染料、硫化染料和酸性染料的新品种；采用高新技术改造现有活性等染料及其配套中间体的生产企业，使产品更加精细化，做到经济规模，增加绿色、环保、天然的比重。

#### 3. 涂料

中国涂料的消费量一直保持较高的增长速度，年均增长率约为 8%。2007 年，中国涂料总产量接近 6 Mt。随着房地产业的发展，为建筑涂料带来发展机遇，为满足建筑业（特别是室内建筑材料十项标准强制执行）的要求，解决溶剂型涂料残余总挥发分（VOC）高，对环境污染、影响人体健康的问题，今后将大力发展国产水溶性、环保型内墙和木器家具涂料，丙烯酸系列等防污染外墙涂料。重点发展中高档汽车涂料、船舶涂料、工业和民用防腐和防火涂料。

#### 4. 食品添加剂

我国食品添加剂今后的发展重点：一是进入一日三餐的方便营养的食品生产所用添加剂，如安全、高效、复配型的抗氧、防霉保鲜剂，面粉改良剂、乳化剂及增稠剂，主要产品有单甘酯、卵磷脂、异维生素 C、丙酸盐、黄原胶等；二是满足各种人群需要的特殊营养食品所用添加剂，如糖尿病人用的代糖添加剂，肥胖病人用的脂肪替代品等。

#### 5. 塑料助剂

中国塑料助剂的生产企业有 700 多家，塑料助剂的用量达到 1500kt，其中 PVC 加工用助剂为 1200kt。将重点发展柠檬酸酯类无毒增塑剂；苯甲酸酯类耐污染增塑剂；将现有酯类增塑剂生产中酯化所用硫酸催化剂改为固体酸催化剂，并使生产从间断变为连续。热稳定剂将向无锡低铅无尘化方向发展；阻燃剂应向低毒、低烟（或抑烟）、低腐蚀、无卤化方向发展；迅速开发聚苯硫醚（PPS）等耐高温特种工程塑料及高分子合金的加工以及塑料制品多次回收利用所需的助剂。

#### 6. 胶黏剂

随着一系列环保及安全法规的颁布，胶黏剂将重点发展低甲醛释放量的脲醛胶、高档次的聚氨酯类胶黏剂，淘汰污染严重的鞋用氯丁胶；满足电子工业、汽车工业和建筑业要求的高性能环氧胶、PVC 热熔胶以及有机硅建筑密封胶等。



# 表面活性剂

**知识目标** 掌握表面活性剂的定义、结构特点；理解表面活性剂的应用；理解磺化反应，乙氧基化反应的基本原理，理解典型产品的结构、性质、生产工艺及其应用；理解配方在最终商品中的地位。

**技能目标** 能够进行典型表面活性剂的生产。

## 项目一 基本知识

表面活性剂是一类具有双亲结构的化合物，分子中一般含有两种不同极性的基团，既有亲油基团又含有亲水基团。表面活性剂具有改变表面润湿性、乳化、破乳、起泡、分散等多方面的作用。目前，表面活性剂的应用已经渗透到纺织、皮革、塑料、食品、化工、采矿等几乎所有的领域和技术部门。表面活性剂虽然用量小，但对改进工艺、提高质量、增产节约收效显著，有“工业味精”的美称。人们对其进行系统的理论和应用研究并不长，但是由于上述独特的多功能性，发展十分迅速。目前全世界表面活性剂产量年增长 9.1%，已有 5000 多个品种，上万种商品号。

### 一、表面活性剂的定义

界面是指由不同相的物质相互接触，形成相与相的分界面。通常人们见到的物质聚集状态有气相、液相和固相，它们两两组合后，界面可分为气-液、气-固、液-固、液-液、固-固五种类型。由于人眼看不见气相，所以常把气-液、气-固界面称作表面。当液体与其他物体接触时，液体内部分子的受力与液体表面层分子的受力不相同。例如，当液体与空气相接触时，液体内部分子对液体表面层的吸引力大于空气对液体表面层的吸引力。所以，液体表面就产生内向聚集呈现球形的现象，液体保持这种现象的力称为表面张力。同样，其他两相之间所具有的张力都可称为界面张力。

某些物质具有使溶剂的表面张力下降的性质，称为表面活性；而把具有表面活性，加入少量就能显著降低溶剂（一般为水）的表面张力，改变体系界面状态的物质称为表面活性剂。

## 二、表面活性剂的结构和亲水亲油平衡值

表面活性剂分子都是双亲化合物，分子具有不对称的极性结构，一般由两部分组成，一部分易溶于水，具有亲水性质，叫做亲水基；另一部分不溶于水而易溶于油，具有亲油性质，叫做亲油基或疏水基。两类结构和性能截然相反的分子碎片或基团处于同一分子的两端并以化学键相连，这种结构赋予了该类分子既亲水、又亲油，但又不是整体亲水或亲油的特性。

表示表面活性剂的亲水性、亲油性好坏的指标叫做亲水亲油平衡值(*HLB*)。一般 *HLB* 值越大，说明该表面活性剂的亲水性越强，*HLB* 值越小，说明其亲油性越强。获得 *HLB* 值的方法有实验法和算法两种。*HLB* 值没有绝对值，是相对于某个标准所得的值。一般以石蜡的 *HLB* 值为 0，没有亲油基的聚乙二醇 *HLB* 值为 20 作为标准。

*HLB* 值的计算可采用 Davies 法，即 *HLB* 作为结构因子的总和来处理，把表面活性剂结构分解为一些基团，每一基团对 *HLB* 均有确定的贡献。自实验结果可得各种基团的 *HLB* 数值，称为 *HLB* 基团数值。一些基团的 *HLB* 值列在表 1-1 中，将 *HLB* 值代入下式，即可算出表面活性剂的 *HLB* 值。

$$HLB = 7 + \sum (\text{亲水的基团数}) - \sum (\text{亲油的基团数})$$

对于非离子表面活性剂，则可用下式计算：

$$HLB = (E + P) / 5$$

其中，*E* 代表表面活性剂分子中的环氧乙烷的质量分数；*P* 为多元醇的质量分数。阴、阳离子型表面活性剂的 *HLB* 值在 1~40 之间，而非离子表面活性剂的 *HLB* 值在 1~20 之间。

表 1-1 一些基团的 *HLB* 值

亲水的基团数		亲油的基团数	亲水的基团数		亲油的基团数	
SO <sub>4</sub> Na	38.7	$\left. \begin{array}{l} -\text{CH}- \\ -\text{CH}_2- \\ -\text{CH}_3 \end{array} \right\} 0.475$	酯(自由)	2.4	—(C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O)—	0.5
COOK	21.1		COOH	2.1	(氧丙烯基)	
COONa	19.1		—OH(自由)	1.9	—CF <sub>2</sub> —	0.87
SO <sub>3</sub> Na	11.0		—O—	1.3	—CF <sub>3</sub>	0.87
—N(叔胺)	9.4		—OH(失水山梨醇环)	0.5		
酯(失水山梨醇环)	6.8		—(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O)—	0.33		

表面活性剂的性质由其化学结构所决定，而 *HLB* 值的大小与化学结构紧密相联，因此根据表面活性剂的 *HLB* 的大小就可判定其大体的性质及用途。*HLB* 值在 1.5~3.0 时，可作为消泡剂；*HLB* 值在 3~6 时，可作为 W/O(油包水型乳状液)的乳化剂；*HLB* 值在 7~9 时，可作为润湿剂；*HLB* 值在 8~18 时，可作为 O/W(水包油型乳状液)的乳化剂，*HLB* 值在 13~15 时，可作为洗涤剂；*HLB* 值在 15~18 时可作为增溶剂。使用 *HLB* 值时应该注意的是，它只是一种由经验式得来的数值，其方法比较粗糙，所以仅仅依靠 *HLB* 值来确定表面活性剂的性质往往是不可靠的。

## 三、表面活性剂的分类

表面活性剂的分类方法很多，例如根据疏水基的结构进行分类，分为直链、支链、芳香链、含氟长链等；根据亲水基进行分类，分为羧酸盐、硫酸盐、季铵盐、内酯等。最常用的分类方法是根据表面活性剂在水溶液中能否解离出离子和解离出什么样的离子来分类。凡是在水溶液中能解离成离子的叫离子型表面活性剂，按照离子所带的电荷不同，又分为阴离子型、阳

离子型及两性型表面活性剂。在水溶液中不能电离，只能以分子状态存在的称作非离子型表面活性剂。一些具有特殊功能或特殊组成的新型表面活性剂，未按照离子性、非离子性划分，而是按照其特性列入特殊表面活性剂类。

### 1. 阴离子型表面活性剂

这类表面活性剂在水溶液中能解离出带负电荷的亲水性原子团，按其亲水基又可分为：

- |             |                              |
|-------------|------------------------------|
| (1) 羧酸盐类    | $R-COOM$                     |
| (2) 磺酸盐类    | $R-SO_3M$ (R 包括芳基)           |
| (3) 硫酸酯盐类   | $R-OSO_3M$                   |
| (4) 磷酸酯盐类   | $R-OPO_3RM \quad R-OPO_3M_2$ |
| (5) 酰基氨基酸盐类 | $R'CONHR''COOM$              |

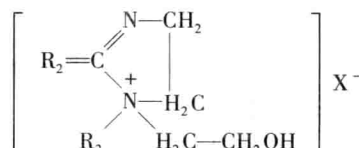
由于 R 和 M 不同，每一种又可衍生出许多种类的表面活性剂，其中烷基苯磺酸钠的产量最大，是合成洗涤剂的重要成分之一。阴离子型表面活性剂一般都具有好的渗透、润湿、乳化、分散、增溶、起泡、去污等作用。

### 2. 阳离子型表面活性剂

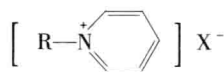
该类表面活性剂在水溶液中能解离出带正电荷的亲水性原子团，工业上一般不直接应用阳离子表面活性剂的表面活性，多利用其派生性质。它除用作纤维柔软剂、抗静电剂、防水剂、染色助剂等之外，还用作矿物浮选剂、防锈剂、杀菌剂、防腐剂等。阳离子表面活性剂以胺系为主，分类如下：

- |          |      |                           |
|----------|------|---------------------------|
| (1) 脂肪胺盐 | 伯胺盐类 | $R-NH_2 \cdot HX$         |
|          | 仲胺盐类 | $R-NH(CH_3) \cdot HX$     |
|          | 叔胺盐类 | $R-NH(CH_3)_2 \cdot HX$   |
|          | 季胺盐类 | $R-N^+(CH_3)_3 \cdot X^-$ |

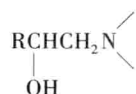
#### (2) 烷基咪唑盐



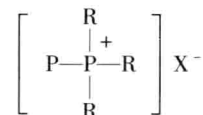
#### (3) 烷基吡啶盐



#### (4) $\beta$ -羟基胺



#### (5) 磷化合物



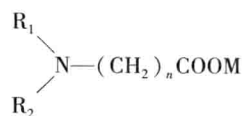
### 3. 两性离子表面活性剂

该类表面活性剂在它的分子中同时含有可溶于水的正电荷基团和负电荷基团。在酸性溶液中正电荷基团呈阳离子性质，显示阳离子型表面活性剂性质；在碱性溶液中，带负电荷基团呈阴离子性质，表现为阴离子型表面活性剂性质；而在中性溶液中呈非离子性质。主要包括以下几类：

#### (1) 羧酸盐类



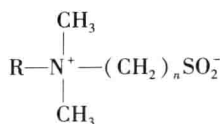
氨基酸型



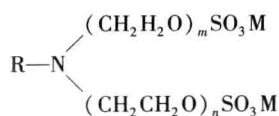
甜菜碱型



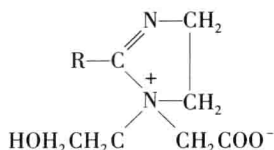
(2) 磺酸盐型(磺化内铵盐)



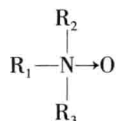
(3) 硫酸酯盐型(氨基硫酸酯盐)



(4) 咪唑啉盐



(5) 氧化铵



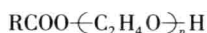
4. 非离子型表面活性剂

该类表面活性剂溶于水后不解离成离子, 因而不带电荷, 但同样具有亲水性和亲油性。可分为以下几类:

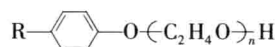
(1) 聚乙二醇型



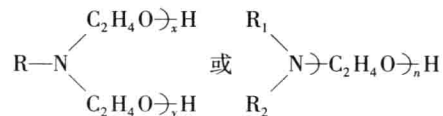
脂肪醇聚环氧乙烷醚



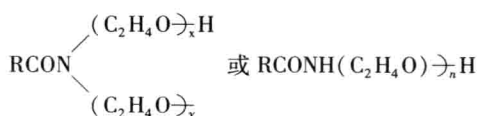
脂肪酸聚环氧乙烷酯



烷基酚聚环氧乙烷醚

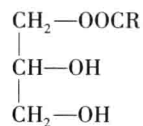


聚环氧乙烷烷基胺

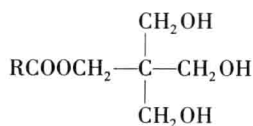


聚环氧乙烷烷基醇酰胺

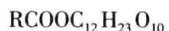
(2) 多元醇型



甘油脂肪酸酯



季戊四醇脂肪酸酯



蔗糖脂肪酸酯



山梨醇脂肪酸酯

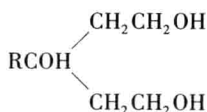


失水山梨醇脂肪酸酯

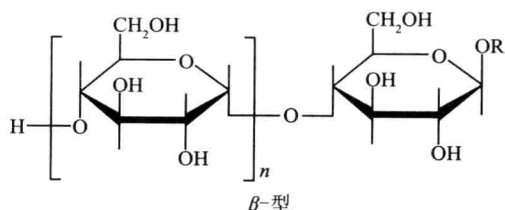
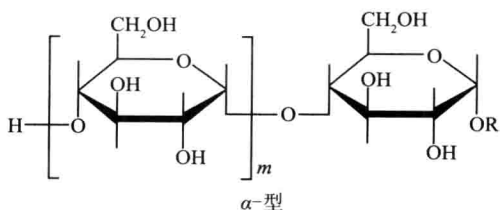
(3) 聚醚



(4) 烷基醇酰胺



(5) 烷基多苷



5. 特殊表面活性剂

特殊表面活性剂有氟系列、硅系列、含硼、聚合物表面活性剂等。含氟型是指表面活性剂中的碳氢链中, 氢原子全部被氟原子取代; 而含硅型是指以聚硅烷链为疏水基团。它们均具有高表面活性。