

JINGXI HUAGONG XINPINZHONG YU HECHENG JISHU



精细化工新品种与合成技术

丁学杰 编著

广东科技出版社

精细化工新品种与合成技术

丁学杰 编著

广东科技出版社

粤新登字 04 号

精细化工新品种与合成技术

Jingxi Huagong Xinpinzhong Yu Hecheng Jishu

编著者：丁学杰

责任编辑：潘世藕

出版发行：广东科技出版社

(广州市环市东路水荫路 11 号，邮政编码 510075)

排 版：广东科技出版社电脑室

经 销：广东省新华书店

印 刷：番禺印刷厂

规 格：787×1092 1/32 印张 20 字数 450 000

版 次：1993 年 12 月 第 1 版

1994 年 5 月 第 2 次印刷

印 数：10 201-20 300 册

ISBN 7-5359-1034-3/TQ·19

定 价：13.80 元

内 容 简 介

本书介绍医药、食品添加剂、饲料添加剂、香料、化妆品、塑料助剂、表面活性剂、涂料、农药和合成染料等精细化工的现状、品种、技术,以及研究方向和发展趋势等内容,着重介绍的是新品种的性能、特点、合成技术与应用。

本书介绍的品种多,内容新,实用性强。它对于精细化工产品的研究、开发、生产与经营,都有一定的参考价值。

本书主要供精细化工各行业的工程技术人员和企业负责人阅读,特别适于从事新产品的研制、开发人员阅读,也可供高等院校精细化工专业的师生参考。



前 言

当前,精细化工发展迅速,日新月异,工业发达国家都把化学工业的发展重点转向精细化工,并不断提高其精细化率,且已获得了巨大的效益。我国精细化工的起步虽晚,但发展较快。为了进一步加快我国精细化工的发展,努力赶上并超过工业发达国家的水平,必须了解世界精细化工的发展现状与趋势,了解精细化工的新品种和新技术。然而,到目前为止,这方面的参考书甚少,远不能满足读者的需要。为此,编者在教学与科研工作之余,特编著了《精细化工新品种与合成技术》一书奉献给读者。

作者一直从事精细化工的教学与科研工作,并讲授《精细化工的现状与发展趋势》的选修课。该讲义经不断修改充实,讲授多遍,效果良好。本书就是在该讲义的基础上,参阅了80年代末期以来精细化工方面大量的中外文期刊、专著和资料后,经综合、提炼而成的。

本书分十一章。第一章阐述精细化工的现状与发展趋势;第二章至第十一章分别介绍医药、食品添加剂、饲料添加剂、香料、化妆品、塑料助剂、表面活性剂、涂料、农药和合成染料的现状、品种与技术,主要介绍新品种的化学名称与商品名称、合成技术、性能与特点、应用场合、研究开发方向和发展趋势等内容。

本书的内容新,涉及的范围广,介绍的品种多,因而实用性强。它对于了解与掌握国内外精细化工的发展现状与趋

42985

1

势，对于选择精细化工的研究课题，对于开发、生产与经营应用前景良好的精细化工产品，都会有启发和帮助。

本书主要供精细化工有关行业的工程技术人员和企业负责人阅读，特别适于从事新产品的研制、开发人员阅读，也可供高等院校精细化工专业的师生参考。

本书在编写过程中，辉国钧、郭黎晓、丁维娜、丁大为、丁松宁、刘小楠、李国才、李卓端、周桂侠等同志曾提供有关资料与提出宝贵意见和建议，在此一并致谢。

由于作者水平有限，错误和不妥之处在所难免，敬请读者批评指正。

丁学杰

1992年4月于广东工学院

目 录

第一章 精细化工的现状与发展趋势	1
第一节 概述.....	1
第二节 国外精细化工的技术水平.....	4
第三节 精细化工的发展趋势	15
第二章 医药	20
第一节 医药工业的现状	20
第二节 医药品种的发展	22
第三节 医药研究、开发技术的进展	48
第三章 食品添加剂	60
第一节 食品添加剂工业的现状	61
第二节 食品添加剂的品种	65
第三节 食品添加剂的国际化.....	136
第四章 饲料添加剂	139
第一节 饲料添加剂工业的现状.....	140
第二节 饲料添加剂的法规与法定品种.....	142
第三节 饲料添加剂的品种.....	197
第五章 香料	261
第一节 香料工业的现状.....	261
第二节 香料的品种与合成技术.....	263
第三节 香精及其调配.....	339
第六章 化妆品	352
第一节 化妆品工业的现状.....	352
第二节 化妆品的原料与品种.....	354

第三节	化妆品工业的技术进展·····	392
第七章	塑料助剂·····	405
第一节	塑料助剂的现状·····	405
第二节	塑料助剂的品种与应用·····	407
第三节	塑料助剂的合成技术·····	477
第八章	表面活性剂·····	487
第一节	表面活性剂工业的现状·····	487
第二节	表面活性剂的品种·····	489
第三节	工业表面活性剂·····	499
第四节	表面活性剂的合成技术·····	504
第九章	涂料·····	513
第一节	涂料工业的现状·····	514
第二节	涂料的原料·····	516
第三节	涂料的品种与合成技术·····	518
第四节	涂料技术的进展·····	533
第十章	农药·····	540
第一节	农药工业的现状·····	540
第二节	农药的新品种·····	541
第三节	农药技术的进展·····	578
第十一章	合成染料·····	590
第一节	合成染料工业的现状·····	590
第二节	合成染料的品种·····	592
第三节	合成染料技术的进展·····	613

主要参考文献

第一章 精细化工的现状与发展趋势

第一节 概 述

众所周知,“精细化工”即精细化学工业,是生产精细化学品的工业。至于精细化学品的定义,迄今尚在讨论中。目前,国外倾向于赞同美国克兰(C. H. Kline)博士提出的对精细化工的定义和分类。1974年,克兰博士提出从商品学的质和量的角度对化工产品进行分类。当以“质”作为标准时,根据每个企业的产品在特性上与其他企业有无差别性而分为差别性产品(Differentiated products)和非差别性产品(Undifferentiated products)两类;并结合此种分类,再以“量”为标准时,根据生产规模的大小,则可将化工产品分为如下四类:

(1) 通用化学品(Commodity Chemicals) 指大量生产的非差别性制品,如化肥、硫酸、烧碱和通用塑料等。

(2) 拟通用化学品(Pseudo-commodity chemicals),也称半通用化学品(Semi-commodity chemicals) 指大量生产的差别性制品,如炭黑、火药和合成纤维等。

(3) 精细化学品(Fine chemicals) 指少量生产的非差别性制品,如染料、颜料、医药和农药的原药。

(4) 专用化学品(Specialty chemicals) 指少量生产的差别性制品,如医药、农药、感光材料和调合香料等。

目前,国外对“精细化学品”和“专用化学品”这两名

词一般通用。日本将精细化学品分为 34 类；而我国暂分为 11 类（据化学工业部 1986. 3. 6 颁发的《精细化工产品分类暂行规定》），即农药、染料、涂料（含油漆和油墨）、颜料、试剂和高纯物、信息用化学品、食品和饲料添加剂、粘合剂、催化剂和各种助剂、化工系统生产的化学药品（原料药）和日用化学品、功能高分子材料。

从 70 年代以来，一些工业发达国家相继将化学工业发展的战略重点转向精细化工，故加快发展精细化工已成为世界性的趋势。之所以如此，其原因是：

（1）由于科学技术和工农业各部门的发展，以及人们生活水平的提高，迫切要求加快精细化工的发展，以提供各种性能优异、用途广泛的精细化学品；

（2）由于一些工业发达国家的石油化工已发展到相当规模，并具有技术优势，能为精细化工的发展提供充足的原料、中间体和技术条件；

（3）一些缺乏资源的工业发达国家，由于二次“能源危机”的冲击，不得不改变化工产品的结构，将其战略重点由石油化工转向省资源、省能源、附加价值高和技术密集的精
细化工，以使用技术优势弥补资源劣势；

（4）由于一些工业发达国家的石油化工已经发展到“由量到质的转变”阶段，目前其通用产品的量已能基本满足需要，故要求进一步开发新产品，开拓新的市场，那只有转向发展功能性材料、特种材料和专用商品；

（5）由于新技术的挑战，例如新材料、生物工程、新功能元件等是新一代产业的基础技术，它与精细化工有着非常密切的关系，故要求精细化工迅速发展。

日本早在 1968 年就提出发展精细化工；1975 年日本通

产省指出，日本化学工业应向精细化工方向发展；1977 年提出，日本的化学工业，重要的是加强精细化学品的国际竞争力。80 年代以来，日本采取了一系列的措施促进精细化工的发展，从而使精细化工获得了较快的发展，其精细化率（精细化工在整个化学工业中所占的比重）已从 1979 年的 40% 上升到 50% 以上。从日本 1987 年几个化学工业部门产品生产的年平均增长率，可见其精细化工发展速度很快。日本 1987 年某些精细化工品的年平均增长率为：

感光材料，12%；医药，9.1%；有机化工产品，5.8%；石油芳香烃与煤焦油产品，6.4%；塑料，6.4%。

德国精细化工发展的历史较长，基础也较好。该国为了发挥自己在精细化工方面的技术优势，为了保持在国际市场上的优越地位和获得更高的附加价值及利润，近年来也在大力调整化工产品的结构，将发展重点转向精细化工，且其精细化率已超过 53%。在德国化学工业中起举足轻重作用的 Hoechst 公司、Bayer 公司和 Basf 公司，都在加快精细化工的发展。Hoechst 公司的精细化工发展最快，现在是世界上最大的医药企业和欧洲最大的涂料企业。Bayer 公司对通用塑料等原材料型的化工已经不感兴趣；正集中力量发展精细化工，目前农药和医药两个部门的销售额已占总销售额的 35% 以上。BASF 公司的精细化工比重也已达 30% 以上。

美国尽管有丰富的天然气和石油资源，且受能源危机的冲击不大，但在 70 年代就开始重视精细化工的技术开发，许多化工公司纷纷调整化工产品结构，加快精细化的步伐。例如 Du pont 公司为了发展精细化工，关闭了在国外的纤维企业，购买了 Conoco chemicals 公司，并决定重点发展精细化工。Dow chemical 公司也决定把发展重点转向精细化工，并

准备在较短时间内将精细化工的比重提高到 50% 以上。其他如 Monsanto 公司和 UCC 公司，亦在加快精细化工的发展。美国精细化工的年平均增长速度达到 12%，大大超过化学工业的平均增长速度，其精细化率达到 50% 以上。

英、法等国也都在进行化工产品结构的调整，也将战略重点转向精细化工，精细化速度也在加快。原苏联虽未将化学工业的重点转向精细化工，但也在加快精细化工的发展。

上述情况，说明世界工业发达国家都在加快精细化工的发展，都在调整化工产品的结构，并将化学工业的战略重点转向精细化工。

第二节 国外精细化工的技术水平

世界精细化工，基本上集中在美、日、德、英、法和前苏联等国家。这些国家的精细化工技术水平，就总体而言，美国居领先地位，其次是德国。日本的精细化工是靠大量引进技术而发展起来的，其规模仅次于美国，其技术水平逊于德国。原苏联的精细化工技术水平较低。

近年来，国外精细化工的发展很快，技术水平日新月异。现分述如下：

一、精细化工品种的开发水平

1. 尽管开发难度增大，所需时间和费用日益增加，但品种开发仍是研究开发的重点

由于一些国家对化学物质的安全性要求越来越严，对新品种登记注册也日趋严格；另外，开发更新更好的新品种的难度增大，使研究开发所需时间增长，费用增大。但尽管如此，世界各大精细化工公司仍不惜投入大量人力物力，重点

研究、开发精细化学品的新品种，以期获得最大效益。

2. 精细化学品的品种日益增多，出现很多优异的新品种

尽管新品种开发的难度增大，但每年仍有一定数量的新品种投入生产，因此品种的数目日益增多。目前，精细化工产品的品种，按不同化学结构估计，总数约有3万多种（不含化学试剂）。其中医药原药品种约3500多种，染料5200多种，表面活性剂5000多种，食品添加剂1200多种，兽药与饲料添加剂500多种，合成香料5000多种，合成材料助剂1000多种。

80年代以来，精细化学品的品种开发工作取得了许多新成果，出现了许多性能优异的新品种。例如农药方面，第一代拟除虫菊酯类杀虫剂的开发，是农药的一项突破性进展，其优点是它不在动物体内积蓄，不污染环境，但对害虫的杀伤力极高，其药效比目前广泛使用的氨基甲酸酯类和有机磷酸酯类杀虫剂高几十倍甚至百倍，而用药量只有常规农药的1/10甚至几十分之一，因此发展迅速，其代表品种有氯氰菊酯、溴氰菊酯、杀灭菊酯和氯菊酯等；其次，沙蚕毒素类杀虫剂（如巴丹、易卫杀等）的开发亦受到重视；此外，具有氨基酸结构的除草剂（如草甘膦）的开发与工业化，颇引人注目。如不久前出现的磺酰脲类除草剂，其用量低、效果好。在饲料添加剂方面，美国开发的摩能霉素（monensin）及日本开发的萨里诺霉素（salinomycin）等抗球虫病药（也是生长促进剂）新品种，其药效高，不易产生抗药性，解决了以前抗球虫病药存在的抗药性问题，并可节省饲料。又如在催化剂方面，美国研制的新型选择性催化剂——沸石催化剂ZSM-5，可用于甲醇转化为高辛烷汽油，其性能好，用途广，在裂化、重整、异构化、迭合、烃化、脱氢、芳构化和歧化

等一系列化工过程中均有极优异的催化性能。

二、应用技术（商品化技术）的水平

精细化学品大多为配方型产品，其商品化技术包括配方与加工技术，以及用途与用法技术。配方与加工技术，因其对产品性能的影响极大，故极为保密，一般不予公开，也很难从别的公司、企业购买到，完全靠本企业进行研究开发。因此，精细化学品的垄断性很强（包括技术垄断与市场垄断）。关于用途和使用方法的开发，则关系到产品的销路、市场、生产规模和效益。由此可见，商品化技术水平的高低，是经营精细化工成败的关键。因此，国外十分重视商品化技术的研究开发。

1. 应用现代科技成果，加快商品化技术的发展

现代科学技术的飞跃发展，为精细化学品的商品化技术提供了充分的理论基础和试验研究的先进手段，并为商品化生产提供了各种性能优异的原材料，从而使商品化技术的发展达到了新的水平。如医药方面，药物制剂学已从单纯的加工工艺发展到以物理药剂学和生物药剂学为理论基础，各种剂型为主要内容的一门学科。随着药物基础理论的发展，已能逐渐阐明各种药物在人体内的吸收、分布、转化、排泄过程的动态规律，药物作用机理与疗效，药品处方中各种成分、生产工艺以及剂型与药物疗效的关系等，从而为药品的配方和剂型设计提供了理论根据。因此，药物前体（prodrug）制剂技术、固体分散法（将药物变为分子或次于分子的状态，并均匀分布于载体中，以提高其溶解度，加快被吸收，从而提高疗效）、微囊与分子包含等新技术迅速发展，各种复方制剂，高效、速效、长效制剂亦随之产生。所谓药物前体，是将一种具有药理活性的母体药物，导入另一种载体基团，以形成

一种新的化合物。该化合物在人体中经过生物转化，释放出母体药物而呈现疗效，它大多为复盐（或络盐、酯类），如红霉素卡那霉素复盐。又如香料工业，过去香料的调合一贯凭经验进行，缺乏理论指导。现在国外应用气相色谱仪等仪器分析方法，研究天然香料中的各种成分及其含量，一方面进行模拟调，另一方面运用感觉生理学的知识，并与气相色谱法配合，研究香料配方和调合作用，以摆脱经验式的方法。再如在农药方面，发展了控制释放技术、加工粉碎技术，而在施药技术方面，则应用超低容量喷布技术。

2. 新剂型问世，老剂型新发展

医药的剂型约有 30 种，其中以片剂为主，其次是注射剂、胶囊、油膏、酊剂和水剂等。片剂中出现了双层片、多层片、包心片、微囊片和薄膜包衣片等品种，注射剂中发展了静脉注射乳剂。在新剂型方面，发展了微型胶囊（简称微囊）和膜剂。

农药的剂型仍以粉剂、可湿性粉剂、颗粒剂和乳油这四大剂型为主。新剂型方面，发展了流动剂（即干流动剂）和缓释剂（包括微囊剂等），且品种还在增多。

染料剂型主要有粉状染料、颗粒状染料及液状染料。其中液状染料是 70 年代发展起来的新剂型，国外现已发展到几乎各种染料都可加工成液状染料。

3. 精细化学品的种类繁多，形成系列

国外精细化工的最终产品，种类繁多，并逐年增加。如全世界的商品染料数目在 3 万种以上，农药制剂已超过 1 万种，化妆品更是不计其数。为供应各种不同要求的用户选用，各类产品的规格齐全，形成多样化、系列化。

三、产品质量的水平

对精细化学品的产品质量要求较高。国外化工公司或企业为了维护产品信誉、争夺市场，对产品质量非常重视。精细化工的不同行业和应用领域，表现着不同的质量行为，但其共性要求是：纯度高；性能稳定，有效期长；特性功能高。例如医药、农药、香料等产品要求具有一定的生物活性，色素材料如染料、荧光增白剂等产品要求光学性质优良，表面活性剂等产品要求适当的表面性能。目前国外农药产品的质量有很大的提高，表现为：①纯度高，如西维因的纯度达到 99%，氟乐灵的纯度达到 98%，速灭威的纯度达到 95%，二嗪农的纯度达到 98%；②制剂的浓度高、药效高，例如 Basf 公司生产的可湿性粉剂的浓度已提高到 75%~85%；③性能稳定、有效期长，例如日本的敌百虫粉剂的有效期长达 3 年。

四、精细化工生产装置的水平

精细化学品的生产与通用化工产品的生产不同，其特点是：①生产过程一般分为两个阶段，即原药制造阶段和制剂制造阶段，而原药的制造大多是液相的合成反应，其步骤较长，纯度要求高，分离和精制操作繁琐；②产量少、品种多，其产量一般为 100~200t，少的甚至只有几公斤；③市场变化大，要求生产装置可以灵活调整；④产品生命期较短，一般为 10 年左右；⑤精细化学品生产企业，大多为中小企业，其所用原料和中间体多购自外企业。当然，精细化工生产装置与工艺水平，在不同行业的差别较大。现就其综合水平简述如下：

1. 大多数的精细化学品为间歇式生产

大多数的精细化工生产为间歇式操作。主要工艺设备仍为搪玻璃罐或不锈钢反应罐。一般反应罐的容积为 400~

10 000L；对于吨位较大、生命期较长、市场较稳定的品种的生产，则采用容积较大的反应罐。扩大容量虽然可以增加每批的产量，减少各批产品的质量差异，但也会引起其他问题。例如：反应条件不易控制；需解决化学工程方面的技术问题；设备投资较多；对于生命期短的产品，经济上的冒险性较大。

精细化学品采用全自动化生产的较少，但某些工序的机械化和自动化程度却有了较大的提高。例如发酵工艺采用电子计算机控制各个发酵参数而实现了自动化；某些合成反应的温度、压力、流量和酸碱度等的反应条件，实现了自动控制；许多制剂的加工实现了联动化和自动化等。

2. 吨位大、生命期长的产品实现了生产自动化

这方面的例子较多，不一一介绍，仅以维生素C为例作一说明。维生素C用途广，需要量大，生命期长，可用于医药、食品与饲料添加剂、抗氧剂等。瑞士某公司已建成年产万吨维生素C的装置，并实现了全自动化，它利用电子计算机控制生产，利用自动分析仪器和其他分析仪器进行质量检验。

3. 建立多功能车间

为了适应精细化学品的开发生产，国外纷纷建立综合性的多功能车间。多功能车间用于产量少、生命期短的精细化学品的生产，新产品的试生产，以及新产品的中试放大研究。多功能车间既经济且灵活。

多功能车间有两种类型。第一种是根据既定的产品方案和规模，用同一套工艺设备、同一种流程，改变原料和中间体，调整反应条件，轮换实行多品种生产。此类多功能车间的设备利用率高，操作方便，但灵活性和适应性较差，多用于工业化生产。另一种是按照精细化工中常用的化学反应和