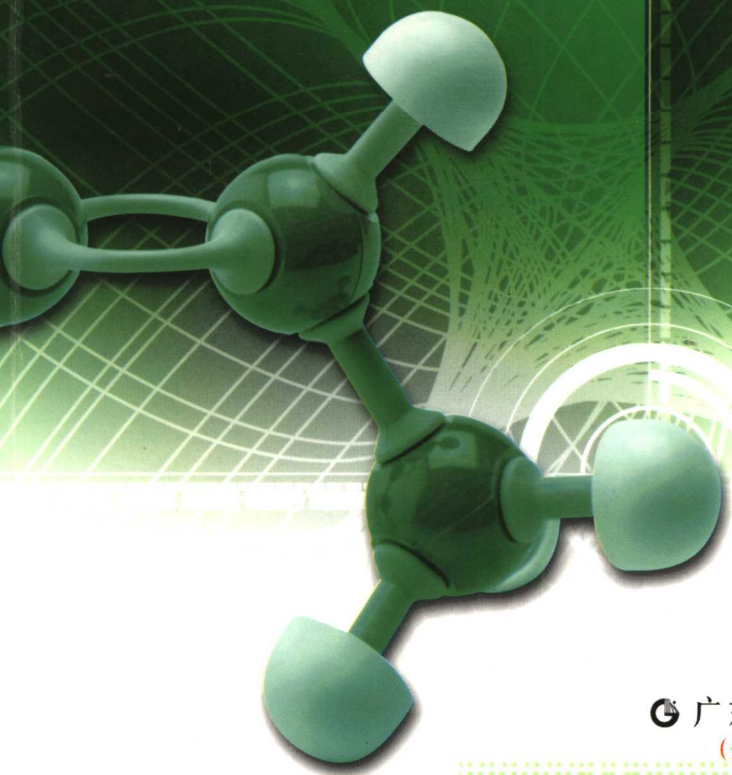


精细化工 绿色生产工艺

Jingxi huagong
Lüse Shengchan Gongyi

● 宋启煌 主编



广东科技出版社
(全国优秀出版社)

精细化工绿色 生产工艺

宋启煌 主编

广东科技出版社
· 广 州 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

精细化工绿色生产工艺/宋启煌主编. —广州: 广东科技出版社, 2006. 3

ISBN 7-5359-4003-X

I. 精… II. 宋… III. 精细化工-无污染工艺
IV. TQ062

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 099007 号

出版发行: 广东科技出版社

(广州市环市东路水荫路 11 号 邮码: 510075)

E - mail: gdkjzbb@21cn.com

http: //www. gdstp. com. cn

经 销: 广东新华发行集团股份有限公司

排 版: 广东科电有限公司

印 刷: 广东新华印刷厂

(广州市永福路 44 号 邮码: 510070)

规 格: 850mm × 1 168mm 1/32 印张 10.75 字数 220 千

版 次: 2006 年 3 月第 1 版

2006 年 3 月第 1 次印刷

印 数: 1 ~ 3 000 册

定 价: 25.00 元

如发现因印装质量问题影响阅读, 请与承印厂联系调换。

内 容 提 要

发展精细化工必须坚持走环境友好，清洁生产和采用高新技术的道路。全书围绕发展绿色高新精细化工新产品为主线，介绍开发实用的精细化工产品的名称、物化性质、用途、生产方法、生产工艺、生产厂家。同时也介绍了相关的绿色化学基础知识，绿色化工产品的设计与开发，化工过程强化技术，绿色过程工程与可持续发展，精细化工清洁生产工艺技术发展动向等内容。

全书题材新颖、内容丰富、知识面宽、实用性强、并便于读者查阅。

本书可供从事精细化工、环境化学、环境工程的工程技术人员、管理人员阅读和参考。并可作为精细化工、环境工程等相关专业学生的教材参考用书。

前 言

一直以来，世界各国化学工业都将精细化工作为石油和化学工业发展的战略重点之一，同时也将精细化工发展作为衡量一个国家综合国力与综合技术水平的标志。

随着科学技术和石油化工的发展，精细化工的发展速度超过人们预料，新兴门类、新品种犹如雨后春笋。它们的功能和专用性不断得到用户的认可，同时用户也不断地提出了新的要求，与时俱进，这又促进了精细化工的发展。

精细化工的发展，为生物技术、信息技术、新材料、新能源技术、绿色环保等高新技术的发展提供了可靠的保证。促进了其他行业如农业、医药、纺织印染、皮革、造纸、电子信息产业、新材料、国防工业等，以及人们衣、食、用水平的提高和发展。同时也增强了国民经济整体实力和效益的提高。

但目前在很多化工产品的生产和使用中又造成了对生态环境的严重破坏，面对日益恶化的生存环境，传统的先污染后治理的治污方案往往难以奏效，因为这不仅浪费了大量的资源和能源，而且在解决这一问题的同时，又会带来新的问题。20世纪90年代形成的全球可持续发展战略，提出建立与环境友好的清洁生产—生态经济新模式，因此，绿色化学已成为当前化学研究的热点和前沿。

绿色高新精细化工是在精细化工的生产中采用各种高新技术去实现生产过程的“绿色”化，获得“绿色”化的精细化工产品。作为精细化工还不算发达的我国，将如何面对挑战，以什么思路加快精细化工的发展；如何扬长避短，发挥优势，提高精细化工产品的竞争力；如何做到合理有效利用资源，清洁生产，保证实现可持续发展建设环境友好型社会这些问题需用科学发展观

来认真研究解决和探索，因此，我们编写了《精细化工新技术》系列丛书，旨在抛砖引玉，为增强环保意识，发展绿色化学与高新精细化工贡献出自己的力量。

本系列丛书由崔英德教授主持组织编写，其中《精细化工绿色生产工艺》、《精细化工新技术与装备》由宋启煌教授主编。本书以大量翔实的资料，围绕发展绿色高新精细化工产品为主线，介绍了各种实用的精细化工产品的名称、物化性质、用途、生产方法、生产工艺及生产厂家。同时也介绍了相关的绿色化学基础知识、绿色化工产品的设计与开发、化工过程强化技术、绿色过程工程与可持续发展、精细化工清洁生产工艺技术发展动向等内容。

全书题材新颖、内容丰富、知识面宽、实用性强，并便于读者查阅。既有学术意义，又有实用价值。

本书可供从事精细化工、环境化学、环境工程的工程技术人员、管理人员阅读和参考。并可作为精细化工、环境工程等相关专业学生的教材或教学参考书。本书的出版对绿色化学与精细化工的发展具有积极推动作用。

作者在编写过程中得到了广东工业大学及有关院校、企事业单位各级领导以及有关专家教授的大力支持和热情帮助指导，得到广东工业大学轻工化学学院化工系精细化工教研室王飞镛、张维刚、郭清泉等老师的大力协助，并得到了广东科技出版社的积极支持和帮助，在此一并致谢！

由于编者水平有限，书中涉及的新学科、新领域多，涉及知识面广，书中出现的缺点、不足和疏忽之处，敬请专家及广大读者批评指正。

编 者
于广东工业大学（广州）
2004.11

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 概述	(1)
一、我国精细化工的发展	(1)
二、化工污染造成严峻的环境问题	(2)
第二节 绿色化学的兴起和定义	(6)
一、绿色化学的兴起	(6)
二、绿色化学的定义	(7)
三、绿色化学的特点	(10)
第三节 绿色化工技术	(10)
一、绿色化工技术的定义	(10)
二、绿色化工技术的内容	(13)
三、绿色化工技术的特点	(16)
第四节 绿色化工产品的特点和标志	(16)
一、绿色化工产品的特点	(16)
二、绿色化工产品的标志	(17)
三、绿色化工产品的管理	(18)
第二章 绿色精细化工清洁生产工艺产品	(20)
第一节 原子经济反应——化工过程废物“零排放”的产品	(20)
一、环氧乙烷的生产	(20)
二、环氧丙烷生产的绿色化	(23)
第二节 取代光气和氢氰酸的绿色化学产品	(29)

一、由伯胺和二氧化碳或碳酸二甲酯制造异氰酸酯	(29)
二、由伯胺和一氧化碳进行氧化羰化制异氰酸酯	(31)
三、由硝基苯和一氧化碳还原羰基化制异氰酸酯	(31)
四、由碳酸二甲酯替代光气制造聚碳酸酯	(32)
五、取代氢氰酸合成甲基丙烯酸甲酯	(34)
六、取代氢氰酸路线合成己二酸和己二胺	(35)
七、取代氢氰酸路线合成苯乙酸	(35)
第三节 磺化清洁工艺的绿色化学产品	(36)
一、苯磺酸的合成	(37)
二、对氨基苯磺酸钠的合成	(38)
三、十二烷基硫酸钠 (K_{12}) 的生产	(40)
四、表面活性剂 AS (烷基磺酸钠) 的合成	(41)
第四节 硝化清洁工艺的绿色化学产品	(43)
一、邻硝基甲苯的合成	(44)
二、1,4-二氯-2-硝基苯的合成	(46)
三、间硝基苯甲醛的合成	(47)
第五节 卤化清洁工艺的绿色化学产品	(48)
一、对氯甲苯的合成	(49)
二、3,5-二氯苯胺的合成	(51)
三、对氯苯酚的合成	(54)
四、对氯苯甲醛的合成	(56)
第六节 还原清洁工艺的绿色化学产品	(58)
一、硝基苯气相加氢制苯胺	(58)

二、山梨醇的合成	(60)
三、间苯二胺的合成	(62)
四、邻苯二胺的合成	(64)
五、己二腈的合成	(65)
六、对氯苯丙酸的合成	(66)
第七节 其他绿色有机合成产品	(68)
一、苯甲醛合成过程的绿色化	(68)
二、二甲醚合成过程的绿色化	(72)
三、己二酸合成过程的绿色化	(76)
四、醋酸合成过程的绿色化	(80)
五、二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)马来酸酯 合成过程绿色化	(84)
六、苯乙烯合成过程的绿色化	(86)
七、异丁醛加氢合成异丁醇过程的绿色化	(88)
八、对苯二甲酸二甲酯合成过程的绿色化	(91)
九、季戊四醇母液生产甲酸钠过程的绿色化	(95)
十、季戊四醇母液合成二甲基甲酰胺过程的绿色化 ...	(97)
十一、氯乙酸母液生产氯乙酸甲酯过程的绿色化 ...	(100)
十二、氯乙酸母液生产氯仿过程的绿色化	(102)
第三章 绿色制药工业产品	(106)
第一节 化学制药的绿色化	(106)
一、安乃近的生产	(106)
二、萘普生的生产	(111)
三、羟氨苄青霉素的生产	(114)
四、维生素 C 的生产	(117)
第二节 中草药制药的绿色化	(121)

一、银杏叶有效成分的提取	(121)
二、紫杉醇的提取	(124)
三、甘露醇的生产	(127)
四、肌醇的生产	(130)
五、大蒜素的生产	(134)
六、甜叶菊苷的生产	(137)
七、L-赖氨酸的生产	(140)
八、乳酸的生产	(143)
九、丹参酮Ⅱ _A 的提取	(146)
十、DHA 和 EPA 的提取	(149)
第三节 生物制药的绿色化	(154)
一、人促红细胞生长素	(155)
二、L-色氨酸	(157)
第四章 绿色高分子化工产品	(162)
第一节 聚氨酯的绿色化生产	(163)
一、异氰酸酯合成过程的绿色化	(163)
二、水性聚氨酯	(168)
第二节 可降解高分子材料	(170)
一、光降解塑料	(170)
二、生物降解塑料	(174)
三、光降解——生物降解塑料	(175)
第三节 废弃高分子材料的回收利用	(176)
一、“白色污染”的绿色化	(177)
二、PE 降解塑料	(182)
三、淀粉塑料	(184)
四、对苯二甲酸二异辛酯	(187)

五、甲壳素	(192)
六、壳聚糖	(197)
第四节 聚碳酸酯生产过程绿色化	(202)
一、聚碳酸酯生产过程	(202)
二、绿色化工产品——碳酸二甲酯	(206)
第五节 涂料绿色化技术	(211)
一、水性防腐涂料技术	(212)
二、内外墙乳胶漆涂料技术	(216)
三、水性木器涂料技术	(218)
四、水性防锈漆技术	(220)
第五章 其他综合利用绿色化工技术产品	(224)
第一节 绿色综合利用制品	(224)
一、冰晶石	(224)
二、L-谷氨酸	(228)
三、乳酸钙	(232)
四、烟花笛音剂	(235)
五、过氧化尿素消毒剂	(238)
第二节 绿色原料制品	(240)
一、草酸	(240)
二、柠檬醛	(245)
三、癸二酸	(249)
四、海藻酸钠	(253)
五、铬盐的生产	(257)
第三节 其他绿色化工技术产品	(261)
一、绿色清洁燃料——甲醇	(261)
二、绿色溶剂——超临界二氧化碳	(266)

三、生物质资源利用绿色化——制造酒精汽油	(278)
四、聚氨酯的绿色清洁化生产	(282)
五、其他合成原料工艺路线的绿色清洁化	(287)
第六章 绿色化工产品的设计与开发	(289)
第一节 如何设计更安全的绿色化工产品	(289)
一、设计安全化学品的基本条件	(290)
二、物质作用机理的分析	(290)
三、物质的结构与活性的关系	(291)
四、避免采用毒性功能基团	(291)
五、使生物利用度最小化	(292)
六、使辅助的物质最小化	(293)
七、以能降解为出发点设计化合物	(294)
第二节 化工过程强化技术——高效、节能、清洁的	
未来化工厂的设计	(295)
一、过程强化设备	(296)
二、过程强化技术	(303)
三、过程设备微型化	(308)
第三节 工业环境设计	(309)
一、工业环境设计的基本原则	(309)
二、工业结构设计的原则	(310)
三、化工厂生态工艺改造实例	(312)
第四节 绿色过程工程与可持续发展	(314)
一、可持续发展的含义	(314)
二、过程的可持续性参数	(315)
三、过程的可持续性分析与评估	(318)
四、可持续性发展的策略	(319)

第七章 精细化工清洁生产工艺技术发展动向	(321)
第一节 实现清洁生产的途径	(321)
一、合理利用资源和能源	(321)
二、实现产品生产全过程控制	(322)
第二节 精细化工清洁生产工艺技术发展动向	(324)
一、发展精细化工的新模式	(324)
二、不断研究和开发绿色化学新工艺	(325)
三、不断设计、生产和使用环境友好产品	(325)
四、清洁催化技术的发展	(326)
五、发展对策	(326)
主要参考文献	(329)

第一章 绪 论

第一节 概 述

一、我国精细化工的发展

近几十年来，随着世界经济与科技的飞速发展和人类物质文化生活水平的不断提高，各国化学工业精细化率正在迅速增长。1985年日本精细化工产值已占化工总产值的58%，美国为55%，德国为53%，瑞士达80%，2000年均超过60%，我国精细化工虽起步较晚，起点低，但近10多年来发展也较快，1985年化工精细化率为23.1%，1994年已上升到29.8%，2000年已达到40%。精细化工正以“朝阳工业”的气势迅猛发展，现已成为当今世界各国化学工业争夺国际市场的焦点。

自20世纪80年代以来，我国非常重视精细化工这一新兴工业的发展，在“七五”、“八五”计划期间，已把精细化工列为化工发展的3大战略重点之一，加大了对精细化工科技开发的投入，重点投资的精细化工建设与改造项目已达100多项，总投资近60亿元。先后建立了10个技术开发和应用开发中心，消化引进了蛋氨酸、醇醚、脂肪醇、脂肪胺及壬基酚等多项发达国家的先进工艺技术与设备。“九五”期间，将在饲料添加剂、食品添加剂、表面活性剂及电子化学品等领域投资150亿元，建设项目170个，并且发挥国家与地方的双重积极性，建立一批精细化工基地。我国精细化工已初步建立起门类基本齐全的体系，并将以较快的发展步伐迈上新的台阶。

但是，我国精细化工的发展由于受到了种种因素的制约，目

前尚存在以下主要问题：

(1) 生产技术水平低，技术开发力量弱，产品以仿制为主，品种少，低档次旧品种较多，缺乏国际市场竞争的能力。

(2) 生产规模小，企业分散，设备陈旧，资源配置效率低、缺少上规模、上档次、技术先进的精细化工骨干企业，低水平重复多。

(3) 粗放经营，管理落后，市场开发环节薄弱，只顾经济效益，忽视环境保护，资源、能源利用率低，成为我国环境污染的主要根源之一。

环境污染已成为精细化工发展的重要制约因素。我国染料、农药、医药等生产过程中产生大量的“三废”，据统计每吨产品需各类化工原料 20t 以上，其中较大部分都作为“三废”排放，已成为重要的污染源，加之企业规模小、生产布局分散，“三废”治理已成为企业沉重负担。如我国普遍采用硫酸法生产钛白粉，环保问题已成为制约该行业发展的瓶颈。

为此，这就需要我们抢时间、争速度、围绕我国精细化工发展的战略目标和存在的问题研究其对策，用科学发展观来研究发展精细化工的新模式，加快发展，使其成为新的经济增长点。

二、化工污染造成严峻的环境问题

近一百年特别是 20 世纪后半段以来，工业发展带来的环境污染已严重威胁着人类的生存环境，以及全球社会的可持续发展。环境保护已成为当今世界最为关注的热点问题。

造成全球环境污染的原因是多方面的，但其中最重要的原因是人类发展工业走的是“先污染，后治理”的道路。其中化工污染造成严峻的环境问题是相当主要的。

由于化工产品的多样化，目前正以 3 万多种产品供应着各行各业，在国民经济中起着举足轻重的作用。人们的衣、食、住、行离不开化工产品，现代尖端技术领域（如原子能工业和宇航

天技术等)也离不开化工产品。

由于化工产品使用原料和生产方法的多样化,带来了废弃物的多样化。化工生产排放的废弃物比比皆是,尤其自石油化工发展以来,大型联合企业排放废弃物种类多,数量大。废弃物多数有害,有的还是剧毒物质。精细化工产品包括各类中间体的生产过程中也产生大量“三废”,这些化工“三废”有害物质进入环境造成环境污染,所排放出的多样化的污染物影响到人类生产和生活的各个方面,破坏生态平衡,威胁人和自然环境,使人类受害,生物受害,带来了难以挽回的巨大损失。如我国由于过去传统落后的工业发展模式所造成的环境污染是令人震惊的。

1. 水污染

水是环境问题的焦点,是生态环境中最活跃的因素。

近几十年来,高投入、低产出、粗放型发展生产的方式所造成的我国水污染日趋严重。据1990年调查统计,全国废水年排放量达 $3.54 \times 10^{10}t$,其中工业废水占 $2.49 \times 10^{10}t$,而且废水处理率很低。《国家环境保护“九五”计划和2010年远景目标和纲要》指出,到2000年全国工业废水年排放量为 $4.8 \times 10^{10}t$,其中化工废水约 $1.0 \times 10^{10}t/a$,占全国工业废水排放量的1/5,是全国第2个水污染大户。1993年国家环保局统计结果是:全国重点污染企业有300家,化工企业占90家,其中中小型精细化工行业的废水,成分复杂、COD浓度高、色泽深、毒性大,内含有不少难以生物降解的物质,因而引起的水污染尤为突出。

全国七大水系中,已有近一半河段遭到严重污染,86%的城市河段水质超标,城市地下水水质不断恶化,1/3的井水水质污染超过饮用水规定的标准。淮河每年接纳废水达 2.4×10^9t ,成为我国中原地区最大的排污沟。太湖也在告急,富营养化问题严重,该流域70%已降为三类水质(10年前70%为二类水质)。长江是江苏省目前惟一可用的饮用水源,但有的地段油类、酚类等有毒物质含量已出现超标现象。

随着乡镇企业的迅猛发展，水污染已从城市向农村蔓延。据不完全统计，1992年全国就约有2800km河段鱼类基本绝迹，不少内湾鱼场荒废。

环境中的污染物彼此互相联系，污染物在水中、大气和土壤中相互迁移、循环。废料随风飘扬，进入水体和大气；水中污染物转入土壤，一部分挥发逸入大气；大气中的污染物通过雨雪或自然沉降进入水体和土壤；土壤中的污染物随水渗入地下水中。污染物通过水、空气、食物等媒体进入人体或进入动植物体内，使器官受到毒害而产生功能障碍变化，危害人体健康，人体癌症等恶性病发病率逐年升高，这一切都与环境污染密切相关。

2. 大气污染

化学工业是进行各种资源化学加工的行业，在对自然资源进行开发利用时，许多深埋的化学元素被开采出来进行化学加工，其产品废弃物有些是有害的，有的还是剧毒物质。这些有毒物质流散于地表，进入环境，进入水体、大气、土壤，造成污染。

1995年全国调查结果表明，62.3%的重点城市二氧化硫和氮氧化物含量超标。长江以南，青藏高原以东，出现大范围的酸雨区，占国土面积的20%。又因大气二氧化碳浓度剧增，造成了温室效应，致使气候变暖，旱情加重，沙漠蔓延，两极冰雪消融，导致海平面升高，水灾频繁发生。空气中氟里昂、氮氧化物的存在，致使臭氧层出现空洞。这些问题的产生，对人类和大地生物圈的生存与发展造成了巨大的威胁。有毒污染物通过呼吸道、消化道、皮肤进入人体，经血液循环于全身。有些毒物与血液中的红细胞或血浆中的某些成分结合，破坏输氧功能，抑制血红蛋白的合成代谢，产生溶血。癌症的发病率与有毒污染物有关，人类癌症的60%~90%是环境污染引起的。

3. 固体废弃物

我国矿产资源利用率很低，有色金属矿产资源有用成分利用率<2.5%。农药、染料等精细化工产品原料利用率仅为20%~