

精细化工及合成

主 编 刘明成 祁俊生 苑金环

石油大学出版社

(京)

精细化工及合成

主编 刘明成 祁俊生 苑金环

石油大学出版社

编委会名单

主 编 刘明成 祁俊生 苑金环
副主编 汪怀仁 谢启明 孙喜龙 辛炳伟 李雪梅
编 委 (按姓氏笔划为序)
王建平 王新芳 尹洪录 宁坚刚 吕维忠
孙汉文 陆炳海 胡文红 陈永红 高朝明
梁秀芹 戴肖南

精细化工及合成

刘明成 祁俊生 苑金环 主编

*

石油大学出版社出版

(山东省东营市)

新华书店发行

石油大学印刷厂印刷

*

开本 850×1168 1/32 12.5 印张 305 千字

1997 年 10 月第 1 版 1997 年 10 月第 1 次印刷

印数 1—3000 册

ISBN 7-5636-1012-X/O · 55

定价:15.00 元

前 言

精细化工在国民经济中占有越来越重要的地位,特别是进入90年代以来,发展十分迅速。不仅一些大中型企业从事精细化工生产,而且一些乡镇企业和个体企业也在从事精细化工产业。当前,作为化学、化工等专业的大学生,应对精细化工有所了解,使所学知识与实际应用接轨,同时为培养应用型人才打下基础。为此各院校相继开设了精细化工课程,但目前适用于专科使用的教材和参考书不多。作者在多年从事应用化学研究与开发和精细化工课程的教学过程中,积累了大量的资料,特别是吸收了国内最新研究成果和动向,编写了本书。

本书共分十一章。第一章由刘明成撰写;第二章由谢启明(楚雄师专)、吕维忠(韶关大学)撰写;第三章由孙喜龙(张家口师专)、高朝明撰写;第四章由苑金环(德州农专)、汪怀仁(许昌教育学院,现调许昌职业中专)撰写;第五章由刘明成、陈永红(淮南师专)撰写;第六章由祁俊生(三峡学院)、王新芳撰写;第七章由李雪梅(雁北师院)、孙汉文撰写;第八章由杨金田(湖州师专)、宁坚刚(青海民族高专)撰写;第九章由苑金环、王建平(洛阳高专)撰写;第十章由刘明成、戴肖南、尹洪录(德明环保局)撰写;第十一章由辛炳炜、陆炳海(柳州师专)、胡文红(德州产品质量检验所)、梁秀芹(平原师范)撰写。全书初稿经祁俊生、苑金环、汪怀仁、孙喜龙、辛炳炜、李雪梅审阅,最后经刘明成统稿并定稿。(未注明工作单位者为德州师专)

在编写本书的过程中,参考了大量的文献资料,有些在参考文献中列出,而有些没有列出,请原著者原谅。

该书可作为高等专科化学、化工、应用化学等专业的学生教材

或参考书,也可作为从事化学教学、应用化学研究和新产品开发人员的参考书。由于编者水平有限,书中错误在所难免,敬请读者指正。

编 者

1997. 10

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 精细化工的含义和特点	(1)
第二节 精细化工国、内外现状及发展趋势.....	(5)
第三节 精细化工在国民经济中的地位和作用	(8)
第二章 表面活性剂	(10)
第一节 概述	(10)
第二节 表面活性剂理论及应用原理	(13)
第三节 常见表面活性剂及合成	(25)
第四节 表面活性剂应用举例	(39)
第三章 食品添加剂	(52)
第一节 食品添加剂的工业现状	(52)
第二节 食品添加剂品种及分类	(53)
第三节 防腐剂及合成	(54)
第四节 抗氧化剂及合成	(61)
第五节 食用色素及提取	(66)
第六节 乳化剂及合成	(73)
第七节 甜味剂及合成	(79)
第八节 增稠剂	(84)
第九节 强化剂	(88)
第十节 酸味剂	(95)
第四章 塑料助剂	(98)
第一节 增塑剂及合成	(98)
第二节 抗氧剂及合成.....	(114)
第三节 热稳定剂及合成.....	(121)

第四节	阻燃剂及合成	(127)
第五节	抗静电剂	(129)
第六节	光稳定剂及合成	(132)
第五章	涂料	(137)
第一节	涂料的分类及命名	(137)
第二节	涂料的基本组成	(144)
第三节	涂料树脂及合成	(145)
第四节	涂料配方原理	(174)
第六章	香料	(184)
第一节	概述	(184)
第二节	天然香料及制备方法	(185)
第三节	合成香料	(190)
第七章	粘合剂	(236)
第一节	粘合剂粘合机理	(236)
第二节	粘合剂组成与分类	(239)
第三节	热熔性粘合剂及合成	(242)
第四节	热固型粘合剂及合成	(245)
第五节	溶剂挥发型粘合剂	(259)
第六节	压敏粘合剂	(264)
第八章	合成染料	(267)
第一节	概述	(267)
第二节	颜色光学基础	(268)
第三节	颜色与分子结构的关系	(270)
第四节	染料的分类及命名	(275)
第五节	染料及合成	(277)
第六节	染料合成中的环境污染问题及治理方法	(302)
第九章	饲料添加剂	(307)
第一节	概述	(307)
第二节	营养添加剂	(307)

第三节	促长剂	(317)
第四节	饲料保存剂	(320)
第五节	驱虫、抑菌剂及合成	(321)
第六节	饲料蛋白	(327)
第十章	其他精细化学品及合成	(331)
第一节	水处理剂	(331)
第二节	印染助剂	(338)
第三节	造纸助剂	(345)
第四节	石油化学品	(350)
第五节	橡胶助剂	(355)
第六节	皮革化学品	(364)
第十一章	精细化工实验	(370)
实验一	十二烷基硫酸钠的制备	(370)
实验二	十二烷基苄基二甲基氯化铵的合成	(370)
实验三	从米糠中提取植酸	(371)
实验四	从蜂蜡中提取三十烷醇	(372)
实验五	太古油的制备	(373)
实验六	除草剂——2,4-D的制备	(374)
实验七	铜酞菁的合成	(376)
实验八	毛发提取胱氨酸	(377)
实验九	双乙酸钠的制备	(378)
实验十	苯氧基乙酸的合成	(379)
实验十一	苯氧乙酸烯丙酯的合成	(379)
实验十二	香豆素-3-甲酸乙酯的合成	(380)
实验十三	酸性橙Ⅰ的合成	(381)
实验十四	双酚-S的合成	(382)
实验十五	乙酰水杨酸的合成	(383)
实验十六	环氧大豆油的制备	(384)
实验十七	107胶的制备	(385)

实验十八	壳聚糖的制备.....	(386)
实验十九	氧化淀粉的制备.....	(386)
实验二十	β -紫罗兰酮的合成.....	(387)
参考文献	(390)

第一章 绪 论

随着化学工业的蓬勃发展,人类对自然资源的利用由初级加工向深度加工逐步发展。在初级加工阶段,人们只是将开采的石油、煤、天然气等自然资源,进行初步加工,使其成为塑料、橡胶、合成纤维以及化学工业中的原料等。科学技术的逐步发展,使人们逐步走向自然资源的深加工阶段,生产出了各种助剂、添加剂、粘合剂、合成染料、医药、催化剂等一系列深加工产品。这些深加工产品的应用,使得某些化工产品的性能得到了很大的提高,能够赶上、甚至超过自然界物质的性能。例如,在塑料中加入增塑剂可提高塑料的柔韧性,加入抗氧化剂和光稳定剂可提高塑料的耐老化性能,加入阻燃剂可防止塑料的燃烧等。塑料助剂的应用,改进了塑料的某些性能,使它的应用范围得到扩大。再如,古代人们只是利用天然植物作为染料原料,这些天然染料的色泽品种少,染色牢固度差。19世纪中叶,科学家用化学法合成了染料,到目前为止,已有5 000多种合成染料,这些染料不仅色泽鲜艳、齐全,而且不同的材料,采用适当的染料,得到了理想的效果。

因此,人们对化学工业的深加工产生了浓厚的兴趣,并得到了迅速的发展。到20世纪60年代,提出了精细化工的概念,世界各科研机构 and 高等院校建立了专门的研究机构,将精细化工推向一个新高潮。

第一节 精细化工的含义和特点

精细化工的概念最初是由日本科学家在本世纪60年代提出的。他们把化学工业划分为两大类,一类是基本化学工业,简称基本化工,一类是精细化学工业,简称精细化工。基本化学工业是指

将廉价易得的天然资源(如煤、石油、天然气等)及其初步加工品和副产品(如电石、煤焦油等)加工成大吨位基本化工原料的工业。如生产通用化学品(普通塑料、化肥、合成纤维等)的工业、生产化工产品中间体(甲苯、甲醇、甲醛、醋酸、苯酚、苯酐等)的工业等,都属于基本化学工业。

1965年,日本提出了17个行业的产品为精细化工产品。到1981年,列入日本《精细化学品年鉴》的共有医药、兽药、农药、染料、有机颜料、涂料、油墨、催化剂、试剂、香料、粘合剂、表面活性剂、合成洗涤剂、化妆品、感光材料、橡胶助剂、增塑剂、稳定剂、塑料添加剂、石油添加剂、饲料添加剂、食品添加剂、高分子凝集剂、杀菌防霉剂、消臭剂、纸张化学品、汽车化学品、脂肪酸及衍生物、稀土金属化合物、电子材料、精密陶瓷、功能树脂、生命化学品、促进生命化学品等34个行业。70年代,日本把凡具有专门功能,研究、开发、制造、应用技术密集度高,配方技术能左右产品性能,附加值高,收益大,小批量,多品种的产品称为精细化学品。

欧美国家一般将精细化学品分为精细化学品和专用化学品。精细化学品属于非差别化学品,它多为单一化合物,可用化学式表示其成分。精细化学品多为非最终使用的产品,一般可将其复配成不同用途的产品而出售。专用化学品是指产量小的差别性产品,它一般为最终使用的产品,多为复配产品,如农药、医药、调合香料等。目前,国外对精细化学品和专用化学品这两个名词一般可以通用,而在日本这两个名词没有什么区别,视为同一范畴。

1965年5月20日《中国化工报》将精细化学品分为农药、涂料、染料、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、功能高分子材料等11类。

可见,各国对精细化学品的范畴和定义各不相同,以后又陆续提出了一些定义,目前得到多数人公认的精细化学品的定义是:凡能增进或赋予一种(类)产品以特定功能,或本身具有特定功能的

小批量、高纯度化学品称为精细化学品。生产精细化学品的工业通称精细化学工业，简称精细化工。

精细化工生产过程与一般化工生产不同，它是由化学合成(或从天然物质中分离、提取)、制剂加工和商品化三部分组成。精细化工有以下特点。

1. 小批量、多品种的特点

每种精细化学品都有其特殊的应用领域，一般用途比较专一，这就使得精细化学品不能像基本化工产品那样大吨位、大批量地生产，而是要根据该产品实际需求量和市场开发情况来确定产量。由于社会各种各样的需求，使得精细化工产品的品种众多，以满足各种不同的需求。例如，表面活性剂目前已有 5 000 多个品种，而且还在不断地研制、开发，有些品种，特别是用途专一的产品，年需求量很少，甚至仅需几吨。

多品种、小批量的特点，是精细化工迅速发展的必然结果。原有一些精细化学产品的某些用途，随着精细化工的研究与开发，逐渐被一些性能更好的新产品所替代，从而使精细化学产品的品种逐渐增多。同样，小批量生产也是精细化工的性质所决定的，精细化学品都有一定的寿命，一种新研制出的产品，起初的销量很小，这一阶段称为萌芽期，随着被社会的认识，而进入成长期，成长期的销量会逐渐增多，达到一定的水平后增长变慢，然后进入饱和期，销量不再增长，最后由于新产品的开发而逐渐取代这种产品，使其进入衰退期。小批量生产也是精细化工生产的需要，小批量生产投资少，上马快，同样也有利于尽快转产。一种产品小批量生产的开发费用低，开发周期短，当这种产品进入饱和期或衰退期时，可以很快地引进新技术，开发新一代产品。因此，不断地研制、开发新品种、新剂型、新配方是当前精细化工发展的总趋势。

2. 研制周期长、附加值高的特点

精细化工新品种的研制、开发所需费用逐渐增高，难度逐渐增大。例如，美国和日本共同开发的天门冬苯丙氨酸二肽甲脂甜味剂

的研制、开发费用已达近亿美元。再如,目前必须从大约 2 万个活性新物质中才能寻找到一种新农药。

虽然精细化学品的研制难度增大,开发周期增长,费用增高,但当研制开发出一种适应市场的新产品时,经济效益也是相当可观的。例如,拟除虫菊酯类农药的研制是农药方面的一大突破,该药不在动物体内积存,不污染环境,高效低毒,对害虫的杀伤力极高,其药效是广泛使用的有机磷酸酯杀虫剂的几十倍至上百倍,而用药量仅是其十分之一至几十分之一,使用起来成本低,有很好的经济效益,但原药合成的利润特别高。如,1992 年,美国动物保健协会对饲料添加剂的统计表明,开发费用为 7 770 万美元,同年部分销售额已达 22 亿美元。

3. 复配技术是精细化工的一大特点

复配技术又称配方加工。在精细化工中,精细化学品的复配技术已成为一门十分重要的分支。许多由化学合成得到的精细化学品,为了满足各种专门用途的需要,除了加工成各种剂型(粉剂、乳剂、可湿剂等)以外,常常必须加入多种其他试剂进行复配,以提高它们的某些性能。例如,我们在农药中加入某种表面活性剂,能提高农药与害虫的接触机会,达到提高药效的目的。再如,化妆品中除加入对皮肤具有某些营养价值(或其他作用)的成分外,常复配以皮肤渗透促进剂、乳化剂等,以提高化妆品的功效。

精细化学品一般不是最终商品,大部分都要经过复配制成各种商品出售。一种精细化学品,采用不同的配方进行复配,可制成多种产品,因此,经复配技术和剂型加工所制成的商品数,会远远超过由合成得到的精细化学品数。采用复配技术制造的商品,具有增效、改性和扩大应用范围的功能。其性能往往超过单纯的精细化学品,因此,掌握复配技术是使精细化学产品具有市场竞争力的一个极为重要的手段。

4. 技术密集度高的特点

精细化工是综合性强的技术密集型工业。一般精细化学品的

化学结构比较复杂,合成的步骤多、难度大、工序长,合成时将会影响到产品的产率和质量,因此必须进行科学的技术设计和严格的企业管理,才能获得高质量、高收率、性能保持稳定的产品。

要不断开展精细化工的研究,不断地研制新产品、开发新产品、掌握新技术、新工艺、新设备和国内外的科技情报。要注重精细化学品的商品化研究,研究消费者的心理和需求,以指导新产品的开发。例如,1966年美国研制出一种合成人造革,其柔韧性、强度等方面的性能都很好,但忽视了对产品表面的纹理加工,导致1971年被日本产品所淘汰。这一事实不能不引起我们的思考。

5. 综合生产流程、多功能生产装置的特点

由于精细化学品的合成流程长,工艺复杂,又是多品种、小批量,而且产品有一定的寿命期,因此,合成常采用间歇操作装置。虽然精细化学品品种多,但合成单元不外乎十几个,尤其是系列产品,它们的合成装置更为相近。因此,近年来广泛采用综合生产流程,设计制造用途广、功能多的生产装置,以适应精细化工的特点。一种产品市场滞销,可经少量改造设备而生产另一种新产品。这种综合生产流程和多功能生产装置,为精细化工工业开辟了广阔的道路,并收到了很好的经济效益。

第二节 精细化工国内、外现状及发展趋势

自70年代以来,世界各国将化工的重点由基本化工转向精细化工,特别是一些发达国家更是如此。精细化工在整个化学工业中所占比例逐年升高,近年来德国精细化学品率已超过了53%;美国虽然国内自然资源较丰富,但精细化学品率也接近60%,并且精细化工产值以年增长12%的速度大幅度进展;日本国内资源贫乏,精细化学品率增长很快,已从1979年占40%增长到1985年的58%,1987年日本某些精细化学品的年增长率为:感光材料12%,医药9.1%。大大超过了基本化工产品年增长5.8%的水平。

世界各大化工公司大部分将重点转向精细化学品,如德国的 Bayer 公司对通用塑料等原材料化工工业已不感兴趣,而是大力发展精细化工工业,该公司的医药、农药两个部门就占整个公司销售额的 35% 以上。美、英、法、俄等国的精细化学品率逐年提高,精细化工技术发展很快。这些发达国家已由出口基本化工产品,转为重点出口精细化学品,从而取得了高附加值和巨额利润。而发展中国家至今还大量出口原料、购进昂贵的深加工产品。

我国在精细化工方面有了很大的进步。全国各研究机构、高等院校都专门建立了精细化工研究机构,各工厂企业对精细化工都很重视,国家政策对精细化工有所支持。精细化工近年来发展很快,像上海、青岛、大连等开放城市的精细化学品率已达到一定的水平。据统计,我国化工部系统,1991 年精细化学品率为 26%,1995 年为 32%,并逐年提高。一些内地城市和乡镇企业也在从事精细化工产品的生产和加工。

纵观国内外精细化工的发展状况,可预料今后一段时期内,精细化工的发展有以下特点。

1. 精细化学品新品种的研制方兴未艾

尽管精细化学品新品种的研制和开发的难度增大,所需费用逐渐提高和开发周期逐渐增长,但研究人员大都将目标定在新产品的研制和开发上。一种新产品的研制和开发,有可能引起某个领域的重大革命,或使一些产品的质量和性能得到重大的改进,这样不仅为人类创造巨大的财富,而且可带来可观的经济效益。试想,如果科学家研制出能够攻克癌症的新药,则能使人类寿命得到提高,为癌症患者解除痛苦。同样,一种常温超导材料的研制成功,将为社会创造永世的贡献。因此,精细化学品新品种的研制、开发是精细化工研究的主要目标。

2. 增效、复配技术蓬勃发展

复配技术是充分利用现有精细化学品,进行合理复配,使其原有功能得到提高,或增加其应用范围,是精细化工的重要发展分

支。它不仅能使现有的精细化学品经复配而达到单一精细化学品所无法实现的效果,而且复配技术的研究与新产品的研究同样重要,并能相提并论,同样受到高度重视。

复配技术在发达国家发展很快,但在我国还是一个薄弱环节。发达国家的精细化学品数与复配品种商品数之比为1:20,而在我国仅为1:1.5,不仅品种、数量少,而且质量也有待提高。主要原因是复配增效技术落后,所以加强这方面的应用基础研究和应用技术研究是我们的当务之急。复配技术的研究,相对研制费用低、生产投资较小,并能起到事半功倍的效果。因此,针对条件较差、经费紧张的实际情况,应大力开展复配技术的研究。

增效复配技术也属于一种知识产权,同样受专利法的保护。例如,我国专利局已批准很多以农药原药经增效、复配制成农药的专利申请,有的已实施工业化生产,并取得了较好的社会效益和经济效益。再如,热敏纸中的热变色材料是染料、显色剂、溶剂复配后进行微胶囊化的产品。静电复印墨粉或色粉是炭黑或有机颜料、电荷调节剂、热塑性树脂、助剂的复配物。这些复配技术都属于高科技产品,与合成精细化学品新品种相比也毫不逊色。

3. 精密分离技术发展迅速

对多组分化合物和功能性物质进行工业规模的高效、精密分离技术的研究,是许多精细化学品能否工业化生产的关键。特别是不稳定化合物的精密分离技术,难度大、效益高。例如,新型的耐高温、高强度、高韧性工程塑料是以对苯二胺和间苯二胺作原料,由于它们不稳定,传统的生产方法容易变质,要求采用特殊蒸馏——造粒技术,至今我国对该技术还未过关,欧美国家已年产数万吨。又如:被称为“世界级表面活性剂”的C₁₂-烷基葡萄糖苷,具有无毒、低刺激和以植物为原料的特点,广泛用于食品、医药、化妆品和洗涤剂中,该表面活性剂生产的关键是均相酸催化技术和高真空薄膜蒸发技术。再如,彩色液晶材料中光学异构体的高纯分离技术,是制造高质量显像的关键。因此,首先应瞄准不稳定、功能性、

压热敏、压电敏、光敏、光电、信息情报和电子材料等高新技术中所需原料的高纯分离技术,重点加强专用于精细化工产品生产中的结晶、萃取、蒸发、蒸馏技术及其组合技术的研究。

4. 合成技术和合成工艺不断完善

世界各国对精细化工产品合成中的合成技术和合成工艺的改进一直非常重视。在产品定型的情况下,合成技术和合成工艺的改进更成为技术竞争的重要手段。诸如减少合成操作单元、提高产品收率、降低产品能耗、减少三废排放、降低设备投资、提高自动化程度等方面会得到很快的发展。例如,催化技术的改进,能降低精细化学品合成中的能耗、提高产品的转化速度。特别值得重视的是精细合成中已逐步采用的相转移催化、超强酸超强碱催化、胶束催化、酶催化等特种技术。酶催化技术的开发、应用,可使许多化学反应在常温、常压下进行,目前已在氨基酸合成、环氧乙烷合成等方面得到应用。

我国与发达国家相比,在精细化工的工业合成技术方面比实验室合成技术差距更大,预计在今后的时间内,世界各国,特别是我国将在合成技术上进行广泛的基础研究和应用研究,更好地提高合成技术。

第三节 精细化工在国民经济中的地位和作用

精细化工产品是人们日常生活中不可缺少的。人们日常生活中离不开精细化工产品,诸如各种洗涤用品、医药、化妆品、牙膏、鞋油、香精香料,进而像各种染料、涂料、除臭剂、农药、粘合剂、照相材料等等。精细化工产品遍布于人们的衣食住行中,对人们的生活水平的提高起着十分重要的作用。可以说,没有精细化工产品,人们的生活水平就会降低一个台阶。

精细化工是国民经济的重要支柱。一个国家离不开精细化工,