

精细化学品 催化合成技术

上册

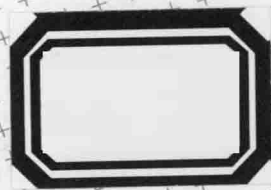
绿色催化技术

Catalysis Technologies for Synthesis of Fine Chemicals
Green Chemistry and Catalysis technologies

陈诵英 赵永祥 王琴 编著



化学工业出版社



精细化学品 催化合成技术

上册

绿色催化技术

Catalysis Technologies for Synthesis of Fine Chemicals
Green Chemistry and Catalysis technologies

陈诵英 赵永祥 王琴 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

《精细化学品催化合成技术》分上、下两册，上册（第1~6章）为“绿色催化技术”，下册（第7~14章）为“催化合成反应与技术”。

本册（上册）首先阐述了精细化学品合成的性质、特征以及面临的巨大挑战与必然趋势。绿色化学原理和发展论证了催化技术是实现精细化学品生产与合成的绿色低碳化关键技术和强大支持。重点对精细化学品合成和生产的各种催化技术进行介绍，包括各种催化剂及其重要的制备技术，如本体多孔和负载金属催化剂、具有酸碱性质的各种金属氧化物和复合氧化物催化剂、载体酸碱和氧化催化剂，各种催化反应工程技术，如合成反应的实验室和工业反应器、溶剂和反应工艺条件操作参数的选择、反应改性剂的使用和反应动力学方法等。

本书可以作为高等学校化学化工、化学品和材料合成及相关专业本科生、研究生和教师的专业参考书，也可作为从事各种化学品特别是各种精细化学品合成和生产、新产品与催化合成技术研发和设计的广大科技人员、工程师和管理人员的参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

精细化学品催化合成技术. 上册, 绿色催化技术/
陈涌英, 赵永祥, 王琴编著. —北京: 化学工业出版社,
2014. 7

ISBN 978-7-122-20528-5

I. ①精… II. ①陈…②赵…③王… III. ①精细化工-化工产品-催化-无污染工艺-研究 IV. ①TQ072

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 083373 号

责任编辑: 成荣霞
责任校对: 边涛

文字编辑: 王琳
装帧设计: 王晓宇

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装订: 三河市胜利装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 24 字数 635 千字 2014 年 10 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888(传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 128.00 元

版权所有 违者必究



前言

FOREWORD

化学是有活力的创造性基础科学之一，作为“中心”、“创造性”和“实用性”的科学，化学在绝大多数技术成就中做出了直接或间接的巨大贡献，今后也是这样。它是化学化工技术的基础。而化学品和化工产品是每个有活力国家的经济基础。化学和化工在社会的发展中，一直起着非常重要的作用。随着世界经济的不断增长和科学技术的飞速发展，人类物质和文化生活水平愈来愈高，人类的寿命不断延长，世界各国对化学工业产品中的精细化学品需求也不断增长，因此，世界各国化学工业中的精细化学品率迅速增加，我国已经达到或超过60%。现今，我国已经成为国际上最重要的精细化学品生产基地之一，成为国际市场上非常有竞争力的国家之一。

精细化学品的化合物分子结构一般比较复杂，分子内含有的官能团多，其热稳定性通常较差。在合成生产中多用液相反应，合成步骤一般较多，因此收率相对较低，虽然在单一步骤中副产物不一定很多。目前，精细化学品生产仍然大量使用化学计量的有机合成反应，造成的环境污染问题已经成为我国精细化学工业发展最严重的制约因素。

随着人们环保意识的不断提高以及对环境要求的日益严格，新提出了可以可持续发展的在源头控制污染物产生和排放的战略，也就是绿色化学战略。绿色化学必将成为21世纪化学和化学工业发展的主流，因为这非常符合可持续发展战略。显然，在精细化学品合成和生成中，有许多传统的化学计量反应生产方法必须且能够用催化合成方法替代。除了氧化还原反应外，有机合成中的烷基化、还原胺化、羟化、异构化、酰化以及氧化羰基化等合成反应都可以用催化反应替代，这不仅能够大大降低废物的排放量，而且能够达到精细化学品制造绿色化的目的。催化在绿色化学目标的实现过程中起着决定性的关键作用。

笔者从事催化科学技术研究和发展近半个世纪，已经从年轻小伙成长到人生的古稀之年，几乎接触到催化科学和技术的所有主要领域，包括催化剂的表征特别是动态表征、催化反应动力学和机理、催化工业工程和催化剂制备技术。在近半个世纪的研究、教学和实际工作经历中，可以分为明显不同的3个阶段：掌握基础知识，打下坚实基础的阶段；涉及和解决精细化学品合成中催化技术问题的阶段；总结研究工作和培养研究生所积累的成果和经验，形成系统的各催化基本领域著作阶段。

在进入古稀之年的退休阶段，虽然仍然在为一些民营企业服务、应聘到一些学校如上海师范大学从事教学和帮助培养研究生的工作，但是总会有较多的时间可以用来比较系统地阅读大量专业书籍和文献，有时间来思考和总结评价多年来在催化科学技术研究中积累的经验教训，结合阅读的书籍文献所给出的资料和观点，自然而然地产生了应该写点什么的念头。我想这能够为同行特别是年轻人留点有所帮助和裨益的东西。于是开始筹划和大量收集有关资料和文献，动手写有关催化科学和技术各个领域的教材和参考书，有人说我是在做新

的催化梦。令自己都感到惊奇的是，这样的梦已经接近基本实现，目前已完成并出版了如下5部：《吸附与催化》[2001年，催化剂表征（动态吸附表征）]；《催化反应动力学》（2007年，催化反应动力学与机理）；《催化反应工程基础》（2011年，催化反应工程）；《催化反应器工程》（2011年，催化反应器）；《固体催化剂制备原理与技术》（2012年，催化剂制备科学与技术）。可以说，对催化科学技术的几个重要基础领域已经形成各自相对独立的著作。但催化是一门实用科学，催化技术的应用更为重要。本书是作者准备在有生之年再完成3部催化技术实际应用书中的第一本（另外两本是《结构催化剂与污染物治理》和《煤炭能源催化转化技术》）。

自从20世纪80年代末和90年代初提出“绿色”概念后，绿色化学迅速大众化。笔者在为浙江民营企业解决精细化学品合成的催化技术问题时深感绿色催化重要性，萌发出写一本“精细化学品中的绿色催化和技术”的书（“技术”这个词是闵恩泽院士建议加上的）。绝大多数有关有机合成反应中催化技术应用方面的专业书籍都是由有机合成化学家撰写的，而通常有机合成化学家对催化概念的理解与专门从事非均相催化的物理化学家有所不同。笔者虽然收集和累积了大量有关精细化学品和专用化学品催化合成方面的资料，但一时不知道如何能够有条理和逻辑性地组织这些浩繁的素材。这样一拖就拖了十几年，直至完成了催化基础类的第五本书，听取了多位朋友的意见和建议后，才安静下来，理顺本书的写作思路。

受到 R. L. Augustine 教授所著“Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist”（《合成化学家用非均相催化》）和钟邦克教授所编《精细化工过程催化作用》启发，即书中单独先介绍催化概念再讨论催化合成反应和过程的思路，逐渐形成了本书的思路：绿色低碳化是精细化学品和专用化学品生产发展的必然趋势，因此从论证精细化学品合成和生产必须绿色低碳化开始，切入催化在精细化学品生产绿色低碳化中的关键作用，然后介绍精细化学品和专用化学品合成中使用的催化技术，包括概念的理解、各种类别催化剂及其制备技术（金属、酸碱和氧化催化剂）和催化反应工程技术，接下来介绍各类催化剂催化的有机合成反应，包括金属催化剂催化的有机合成反应（主要是各种官能团的加氢和加氢裂解）、酸碱催化剂催化的有机合成反应（主要是各种键的生成和断裂）、氧化催化剂催化的有机合成反应（主要是合成各种含氧化合物的反应）、催化手性分子合成的反应以及生物催化剂催化的有机合成反应。

本书分为“绿色催化技术”和“催化合成反应与技术”上下两册。

在上册中，第1章简要介绍了有关精细化学品的概念、合成和生产特点，其发展必须走绿色低碳化之路；第2章叙述了精细化学品生产需要绿色化学概念，详细介绍绿色化学十二原理，指出精细化学品生产绿色低碳化的主要内容、着力点是催化技术；第3章详细阐述了催化技术如何支持可持续发展化学和绿色化学目标的实现，以及在精细化学品清洁生产和环境友好生产中的关键作用；第4章在简要叙述催化概念和催化剂类别之后，系统介绍本体和负载金属催化剂及其制备技术、均相催化剂固定化技术；第5章详细介绍了酸碱和氧化催化剂及其制备技术，包括氧化物、分子筛、固体酸和碱；第6章重点介绍了应用于精细化学品合成的催化反应工程技术，包括多相催化反应过程的特点和反应过程技术。

在下册中，第7章至第9章系统介绍了本体和负载金属催化的合成反应，主要包括所有不饱和碳碳键的加氢反应，含氧和/或氮化合物的加氢反应，即各种氧-碳键、碳-氮键、氮-氧键的被氢气或氢转移加氢，以及各种键的加氢裂解；第10章介绍了酸碱催

化剂催化的有机合成反应，包括均相和多相酸催化反应、固体碱催化合成反应和一锅煮反应；第 11 和 12 章分别介绍了在各种氧化催化剂上使用分子氧和过氧化物的氧化合成反应；第 13 章介绍了催化手性分子合成反应，主要包括各种对映选择性催化加氢、环氧化、酰化、环加成，以及不对称加氢和 Aldol 反应等；第 14 章介绍了使用生物催化剂的有机合成反应和一些实例。

笔者在离开中国科学院山西煤炭化学研究所的第二年（即 1998 年）就承担了浙江新和成股份有限公司（前身为浙江新昌合成化工厂）有关催化技术研究发展的任务，十多年来累积了一些精细化学品催化合成经验，在本书中相关部分的一些内容是来自这些方面的研究成果和经验积累。在本书的撰写过程中，该公司领导特别是胡柏蕃董事长和胡柏刻总裁以及其他几位为新和成公司技术服务的浙江大学教授在各个方面都给予了大力支持和帮助，公司还给予了资助，使本书能够得以顺利出版，对此笔者以及其他作者表示衷心的感谢。同时也感谢在资料收集和写作过程中孩子们给予的理解、支持和帮助。

由于本人的水平所限和经验的欠缺，在书中肯定会存在一些不尽人意和不足之处，问题甚至错误可能也没有完全避免。敬请同行专家学者以及广大读者批评指正，不胜感谢。

陈诵英

2014 年 5 月于浙江大学西溪郊区

目 录

CONTENTS

第 1 章 绪论 / 001

1.1 精细化学品概念	001
1.1.1 化工产品分类	001
1.1.2 精细化学品类别	002
1.2 精细化学品合成和生产的特点	002
1.2.1 生产特征	003
1.2.2 经济特征	004
1.2.3 商业特征	004
1.3 精细化学品生产的发展和面临的挑战	005
1.3.1 严重的环境污染问题	005
1.3.2 环境现状	006
1.4 绿色低碳化是精细化学品合成和生产的必由之路	010
1.4.1 引言	010
1.4.2 绿色催化	010
1.4.3 催化技术广泛应用面对的问题和解决办法	011
1.5 精细化学品合成反应的分类统计分析	011
1.5.1 药物合成反应的统计和分析	011
1.5.2 香料合成反应的统计和分析	014
1.5.3 农药合成反应的统计和分析	015
1.5.4 染料、颜料生产中有机合成反应的统计和分析	016
1.6 精细化学品合成反应的选择性	018
1.6.1 化学选择性	018
1.6.2 其他选择性	020
1.6.3 区域选择性	021
1.6.4 立体选择性	021
1.6.5 非对映选择性	024
1.6.6 对映选择性	026
1.7 有关催化作用的文献及本书的编写思路	026
1.7.1 有关催化作用的文献	026
1.7.2 本书的编写思路	027

第 2 章 绿色低碳化是精细化学品生产和合成的必然趋势 / 030

2.1 绿色化学产生的背景	030
---------------------	-----

2.1.1	化学和环境的现状	030
2.1.2	环境运动的演变	035
2.1.3	污染防治	035
2.1.4	绿色化学	036
2.2	绿色化学十二原理	037
2.3	精细化学品生产的绿色化	043
2.3.1	绿色化学的目标、思路和方法工具简述	043
2.3.2	绿色化学两大支柱和核心	044
2.4	精细化学品合成的低碳化	044
2.4.1	废物最小化和总能量需求	045
2.4.2	能量效率	048
2.4.3	化学品生产中低碳化的机遇	049
2.4.4	低碳化要研究发展的其他技术	050
2.5	精细化学品绿色低碳化的内容	051
2.5.1	替代原料和起始原料	051
2.5.2	对原料和起始材料的评价	052
2.5.3	替代试剂和溶剂	053
2.5.4	替代产品-目标分子	053
2.5.5	反应类型的评价	054
2.5.6	各种反应类型的本征性质	057
2.5.7	替代催化剂	058
2.5.8	设计安全化学品方法的评估	058
2.6	精细化学品生产绿色低碳化若干实例	060
2.6.1	绿色起始原材料实例	060
2.6.2	绿色反应实例	062
2.6.3	绿色试剂实例	063
2.6.4	绿色溶剂和反应条件实例	064
2.6.5	绿色化学产品实例	066
2.7	“美国总统绿色化学奖” 得奖项目简介	069
2.8	绿色化学和技术的若干前沿	070
2.8.1	替代原料和试剂的新方法	070
2.8.2	新催化方法	075
2.8.3	生物催化和生物加工	079
2.8.4	新溶剂	082
2.8.5	防治污染的新加工和合成方法	088

第 3 章 催化技术在绿色低碳化中的关键作用 / 089

3.1	概述	089
3.2	催化与绿色化学	092
3.2.1	催化和持续(绿色)化学	092
3.2.2	化学品生产过程的缩小	093
3.2.3	催化与持续化学	095

3.2.4	催化、绿色化学和精细化学品合成	095
3.2.5	替代反应介质离不开催化技术	096
3.3	催化是绿色化学的基本支柱	097
3.3.1	引言	097
3.3.2	催化剂设计	098
3.3.3	催化剂的应用	100
3.4	精细化学品清洁生产中催化的作用	103
3.4.1	问题和机遇	103
3.4.2	催化剂体系的设计参数	105
3.4.3	实例：芳烃硝基的化学选择性加氢	106
3.4.4	实例：芳烃环的烷基化	108
3.4.5	实例： α -酮酯的对映选择性加氢	108
3.4.6	实例： <i>N</i> -烷基化	109
3.4.7	用 ATR 探针在线跟踪催化加氢	111
3.5	环境友好合成和过程中催化的关键作用	112
3.5.1	引言	112
3.5.2	<i>C</i> -烷基化	113
3.5.3	羟烷基化、乙酰化和相关反应	114
3.5.4	<i>N</i> -烷基化和 <i>O</i> -烷基化	115
3.5.5	氨化反应	116
3.5.6	环氧化物异构	116
3.5.7	含 N 杂环	116
3.5.8	碱催化精细化学品合成	117
3.5.9	氧化反应	118
3.5.10	还原反应	119
3.5.11	Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) 和相关反应	120

第 4 章 金属催化剂及其基本制备技术 / 122

4.1	催化定义和概念	122
4.1.1	什么是催化反应	122
4.1.2	什么是催化剂	126
4.1.3	在催化剂表面的吸附	126
4.1.4	“多变”的催化剂表面	131
4.2	催化剂的类别	132
4.2.1	非均相催化剂的分类	132
4.2.2	本体金属和负载金属催化剂	133
4.2.3	金属化合物催化剂	133
4.3	本体金属催化剂	133
4.3.1	合成反应使用的金属	134
4.3.2	不同形式的金属催化剂	135
4.3.3	用硼氢化物还原金属盐得到的金属催化剂	137
4.3.4	骨架金属催化剂	141

4.3.5	混合金属	146
4.4	负载金属催化剂	150
4.4.1	负载金属催化剂	150
4.4.2	催化剂载体	152
4.4.3	载体孔结构的形成	154
4.4.4	载体表面性质	155
4.4.5	载体在浸渍液中的行为	156
4.4.6	催化剂-载体相互作用	161
4.5	负载金属催化剂的制备技术	164
4.5.1	浸渍	165
4.5.2	等体积浸渍	172
4.5.3	离子交换	174
4.5.4	共沉淀	180
4.5.5	沉积	182
4.5.6	负载混合金属催化剂制备方法	184
4.5.7	精细化学品生产中常用的负载钯金属催化剂	186
4.6	均相催化剂固定化技术	188
4.6.1	连接到聚合物载体上的催化剂	188
4.6.2	通过共价键合到无机固体上的催化剂	188
4.6.3	包裹催化剂	190
4.6.4	通过离子交换锚定的催化剂	192
4.6.5	层状材料负载催化剂	193
4.6.6	催化膜	193
4.7	对映选择性催化剂的固定化	194
4.7.1	通过共价键合锚定手性催化剂	194
4.7.2	包裹手性络合物	195
4.7.3	络合手性催化剂	196
4.7.4	手性膜	196
4.8	表面有机金属化学	196
4.8.1	与氧化物表面的反应	196
4.8.2	与金属表面的反应	200
4.8.3	以表面金属化学作为工具裁剪催化剂	201
4.8.4	用表面有机金属化学研究非均相催化的基元步骤	202

第 5 章 酸碱和氧化催化剂及载体 / 203

5.1	主要载体的制备技术	203
5.1.1	氧化铝	203
5.1.2	氧化硅	208
5.1.3	氧化钛	211
5.1.4	碳	212

5.2	氧化物催化剂	216
5.2.1	引言	216
5.2.2	单一氧化物	218
5.3.3	负载氧化物	218
5.3.4	复合金属氧化物	221
5.3	沸石催化剂	224
5.3.1	引言	224
5.3.2	沸石的形状选择性	228
5.3.3	常规沸石分子筛的水热合成	230
5.3.4	高硅沸石的合成	233
5.3.5	沸石分子筛构架元素的替换	233
5.3.6	沸石分子筛改性(后处理)技术	238
5.3.7	介孔分子筛的合成	241
5.3.8	精细化学品合成的沸石催化的发展趋势	242
5.3.9	黏土	246
5.4	无机固体酸催化剂	247
5.4.1	引言	247
5.4.2	无定形氧化硅-氧化铝	247
5.4.3	无定形磷酸铝	248
5.4.4	沸石和类沸石	249
5.4.5	杂多酸(HPA)	249
5.4.6	硫酸化金属氧化物	258
5.5	无机固体碱催化剂	261
5.5.1	引言	261
5.5.2	单一金属氧化物	262
5.5.3	碱金属交换沸石	263
5.5.4	非氧化物型碱催化剂	264
5.5.5	非均相超碱催化剂	266
5.6	氧化催化剂	266
5.6.1	引言	266
5.6.2	负载金属氧化催化剂(氧化脱氢)	267
5.6.3	负载金属离子氧化催化剂	269
5.6.4	沸石负载金属离子作为氧化催化剂	271
5.6.5	负载金属氧化物氧化催化剂	271
5.6.6	氧化还原分子筛——液相氧化催化剂	272
5.6.7	钛全硅沸石(TS-1)和相关催化剂	273
5.6.8	金属磷酸铝系列(MeAPO)氧化催化剂	275
5.6.9	氧化还原层柱黏土氧化催化剂	276
5.6.10	包裹在沸石中的金属络合物(瓶中船)氧化催化剂	277
5.6.11	水滑石载体负载氧化催化剂	277
5.6.12	层状双氢氧化物负载氧化催化剂	280

5.6.13	杂多酸氧化催化剂	283
5.6.14	负载氧化剂的碱性固体载体	284

第 6 章 多相催化反应工程技术 / 289

6.1	概述	289
6.1.1	从反应工程角度对催化合成反应的分类	290
6.1.2	非均相催化合成反应的应用实例	290
6.1.3	均相催化合成反应应用实例	295
6.2	多相催化反应过程	300
6.2.1	引言	300
6.2.2	气液固三相催化合成反应	302
6.2.3	气液和液液催化合成反应	303
6.2.4	气固催化反应	304
6.3	精细化学品多相催化合成的工程特点和特征	305
6.3.1	引言	305
6.3.2	具体的基础性和实践差异	307
6.4	多相液相催化合成反应的溶剂效应	308
6.4.1	引言	308
6.4.2	溶剂对底物的溶解	308
6.4.3	溶剂的其他作用	309
6.4.4	溶剂对反应速率的影响	310
6.4.5	溶剂对合成反应选择性的影响	313
6.5	多相液相催化反应的操作变量	314
6.5.1	引言	314
6.5.2	催化剂量	315
6.5.3	搅拌	317
6.5.4	催化剂粒子大小	318
6.5.5	压力	319
6.5.6	温度	319
6.5.7	催化剂的重复使用(套用)	320
6.5.8	传质对反应选择性的影响	320
6.6	精细化学品催化合成中的反应改性剂技术	321
6.6.1	引言	321
6.6.2	反应改性剂的一般特性	321
6.6.3	改性金属催化剂的复杂性和动态行为(性质改变)	323
6.6.4	含氮有机改性剂	325
6.6.5	含氯硝基苯加氢的反应改性剂	326
6.6.6	无 O-苯基保护基加氢裂解的加氢	327
6.6.7	立体加氢	327
6.6.8	对映选择性加氢	329
6.6.9	非对映选择性加氢	330
6.6.10	醇的需氧氧化	331

6.6.11	脂肪醇的环氧化	332
6.7	多相催化反应总速率	333
6.7.1	本征催化反应动力学的一般方法	333
6.7.2	催化反应动力学	336
6.7.3	传质效应	340
6.7.4	动力学控制区分析及其判据	344
6.7.5	基础反应器模型	346
6.7.6	传质参数关联	348
6.8	精细化学品催化合成实验室用反应器	350
6.8.1	间歇釜反应器	350
6.8.2	连续反应器	355
6.8.3	膜反应器	358
6.9	精细化学品生产工业用多相催化反应器	358
6.9.1	三相催化反应器类型	358
6.9.2	固定床反应器和浆态床反应器比较	359
6.9.3	固定床反应器比较	360
6.9.4	浆态床反应器比较	361
6.9.5	操作模式	361
6.9.6	精细化学品生产用反应器类型和设计简介	362

第 1 章

绪 论

化学是有活力、创造性的基础科学之一，作为“中心”、“创造性”和“实用性”的科学，化学在绝大多数技术成就中做出了直接或间接的贡献，今后也是这样。它是化学化工技术的基础。而化学品和化工产品是每个有活力国家的经济基础。化学和化工在社会的发展中，过去起过、现在起着并且也将在未来起着非常重要的作用。首先是人类寿命的延长，由于化学药品的功劳，人类的平均寿命从 40~50 岁延长到现在的 70 多岁，足足延长了 25 岁；由于极其重要的化学肥料的使用，不仅谷物（单位面积产量和总产量）大大地增产和丰收，而且经济作物如棉花和油料作物也大大地增产和丰收。这样使劳动力能够从第一产业中极大地解放出来，使第二产业和第三产业能够有大发展，进而导致人们生活质量的显著改善和提高。

近几十年来，随着世界经济的不断增长和科学技术的飞速发展，人类物质和文化生活水平愈来愈高、人类寿命不断延长，世界各国对化工产品中的精细化学品需求也不断增长。因此，世界各国化学工业中的精细化学品所占的比例迅速增加。发达国家如美国、德国和日本的精细化学品产值在总化工产品产值中所占的比重愈来愈大。1985 年，该比重在日本已经达到 58%，美国 55%，德国 53%，瑞士达 80%；到 2000 年，对发达国家该比例已经达到或超过 60%，目前可能已经超过 70%~75%。相对说来，我国的精细化学品工业起步较晚，起点也较低。在 1985 年精细化学品工业的产值仅占总化学工业的 23.1%，1994 年上升到 29.8%，到 2000 年化学工业精细化率已经达到 40%。经过多个五年计划对精细化学品工业的重点支持，加大了对精细化学品工业特别是饲料添加剂、食品添加剂、表面活性剂、重要中间体、医药产品以及电子化学品的投资建设和技术改造，发挥国家和地方的双重积极性，使精细化学品工业快速发展，建立了一批精细化学品生产基地，基本形成了我国门类基本齐全的精细化学品生产体系，我国已经成为世界精细化学品的重要供应基地之一。所占比例也快速上升，现在已经达到或超过 60%。现今，我国已经成为国际上最重要的精细化学品生产基地之一，成为国际市场上非常有竞争力的国家之一。

1.1 精细化学品概念

1.1.1 化工产品分类

化工产品可以按不同的方法将其分为不同门类。一般分为 3 类：燃料化学品（fuel chemicals）；大宗化学品或重化学品（commodity chemicals 或 heavy chemicals）；精细化学

品 (fine chemicals), 包括专用或特殊化学品 (speciality chemicals)、高技术化学品 (high technical chemicals)、功能化学品 (functional chemicals 或 performance chemicals) 等。它们的用途各异, 生产密集程度不同, 产品附加值和利润不同, 产品更新的快慢程度也不相同。

燃料化学品通常指用于内燃机燃烧的燃料油, 主要有汽油、柴油、航空煤油。它们的量是最大的。例如我国在 2012 年加工原油 4 亿多吨, 生产油品 2 亿多吨。

大宗化学品量大、技术 (催化) 较成熟、品种不多。除了大量生产的无机化学品如“三酸” (盐酸、硫酸和硝酸) 和“两碱” (烧碱和纯碱) 以及合成氨外, 主要是利用天然资源如煤、石油、天然气和农副产品等经过相对简单的初步化学加工生产的大吨位产品, 如各种石油化学品 (乙烯、丙烯、丁二烯、苯、甲苯和二甲苯等), 主要用于生产三大合成材料 (即合成塑料、合成纤维和合成橡胶)。它们的生产规模很大, 附加价值和利润率相对较低。例如我国在 2012 年前 4 个月就生产乙烯大约 513 万吨。

精细化学品多采用有机合成技术生产。一般以大宗化学品或农副产品为原料, 经过深度加工即一般经过多步合成反应获得, 生产技术密集程度高、附加值和利润率高、具有某种特殊应用性能或能够增进特殊性能、面广、产量相对小, 通常品种繁多、要求纯度高并配有相应的应用技术, 这类化工产品称为精细化学品。

1.1.2 精细化学品类别

对于精细化学品工业所包含的类别和分类, 世界上各个国家认识并不一致, 而且其划分范围仍然处于不断调整 and 变化之中。1965 年日本提出的精细化工行业只有 17 个, 而在 1985 年美国和日本等发达国家的精细化工行业已经达到 51 个。主要包括: 药品及其中间体、农药、合成染料、颜料、涂料 (含油漆和油墨)、香料和香精、化妆品、盥洗卫生用品、合成洗涤剂、肥皂、表面活性剂、食品添加剂、饲料添加剂与兽药、燃料油添加剂、润滑油添加剂、润滑剂、胶黏剂或黏合剂、水处理剂、高分子凝聚剂、混凝土外加剂、金属表面处理剂、工业杀菌防霉剂、芳香防臭剂、试剂和高纯物、溶剂与中间体、各类催化剂和助剂、火药和推进剂、造纸用化学品、纤维化学品、油田化学品、皮革化学品、汽车用化学品、电子和信息用化学品、感光材料、功能高分子材料、炭黑、无机纤维、稀有金属、稀有气体、储氢材料、精细陶瓷、保健品、抗氧剂、其他添加剂等。

我国的主管部门把其管理范围内的精细化学品按功能划分为 11 个门类: 农药、染料、涂料 (包括油漆和油墨)、颜料、试剂和高纯物、信息用化学品 (包括感光材料、磁性材料等接受电磁波的化学品)、食品和饲料添加剂、黏合剂、催化剂和各种助剂、原料药和日用化学品、功能高分子材料 (功能膜、偏光材料等)。后来又增加了以下一些门类: 工业表面活性剂、造纸用化学品、皮革用化学品、水处理化学品、油田用化学品、电子化学品等。

1.2 精细化学品合成和生产的特点

油品一般不是单一化合物, 而是混合物。与大宗化学品比较, 精细化学品的化合物分子一般结构比较复杂、分子内含有的官能团多、热稳定性一般较差。在合成生产中一般多用液相反应, 合成步骤一般较多, 因此收率一般相对较低, 虽然在单一步骤中副产物不一定很多。目前, 精细化学品生产仍然大量使用化学计量反应的有机合成。但是精细化学品生产一般利润很大、附加值高。精细化学品合成和大宗化学品生产的差异比较见表 1-1。

表 1-1 精细化学品合成和大宗化学品生产的差异比较

精细化学品合成	大宗化学品生产
量相对较小,品种繁多	量大,面较窄
分子结构复杂,官能团多	分子结构简单,分子量小,官能团一般只有一个
熔点、沸点高	熔点、沸点较低
热不稳定	热稳定性好
液固体系,多间歇操作	气固体系,连续操作
要求一次完全转化	可多次循环转化

精细化学品特别是药品和农业化学品制造的特点详细叙述如下(例子示于括号内):

- 分子结构比较复杂(异构体、立体化学、多官能团),热稳定性较差;
- 使用经典有机合成一般需要有多个步骤(对药物 5~10 步甚至更多,对农业化学品 3~7 步),持续时间短(通常 < 20 年),但催化例外;
- 通常使用液相生产,常压、低到中等温度、多目的间歇小体积设备(500L~10m³);
- 产品规模较小(对药物年产 1~1000t,对农业化学品年产 500~10000t);
- 高纯度(通常含量 > 99%,金属残留 < 0.001%,在药物中 ee > 98%);
- 高附加值,高生产成本(特别是对非常有效的小规模产品);
- 生产工艺研发时间短(数月一至两年),投入市场的时间极大地影响产品的利润;
- 一般具有较高的 E 因子(即环境因子,为副产物与希望产物质量比),产生大量的不希望产品(溶剂、盐、副产物等,最终需要再循环或分散掩埋)。

鉴于精细化学品工业具有上述特点,当它与石油炼制和大宗化学品工业比较时,其鲜明的特点可以分别从生产特征、经济特征和商业特征来叙述。

1.2.1 生产特征

(1) 批量相对较小,品种多,复配型多 精细化学品的专用性很强,有它们特定的使用范围和条件。它们通常应用效能高、用量相对较小,有很多品种的有效成分计量可以以克、毫克甚至微克计,因此其产量一般不大,以中小型规模为主。但是随着科学技术的发展和水平的提高,虽然计量很小,但由于使用范围非常广,生产规模和产量也相应增大。如维生素 C 和维生素 E,由于应用领域的不断开发,其使用愈来愈广泛,当今它们的世界总需求有数万甚至数十万吨之巨,当然仍不能够与一些大宗化学品数千万吨甚至上亿吨比较。

开发新产品与发展复配技术相结合,实现产品的系列化和专用化,是精细化学品工业的一大特点。全世界的精细化学品已经超过 10 万种。以抗氧剂为例,美国超过 70 种,商品牌号多达 250 个以上;日本虽然仅有 20 多种,但其商品牌号多达 350 个。世界各国的大公司都在抓紧组织技术力量、加大资金投入努力开发新产品和新品种,以优质产品抢先占领国际市场。例如日本一公司利用自己的技术优势推出 21 种氟系表面活性剂和多种电子化学品;美国一公司也借助自己的技术和原料优势开发出溴系列专用化学品(阻燃剂、水处理剂、农药、燃料、医药中间体等);德国的公司研制成功 90 多种新药,并把其推向国际市场;韩国一公司率先生产出 6 大系列 150 多种优质染料。全球各大化学工业公司都以市场为导向、以原料为基础、以技术为资本,不断加大对新产品、新品种、新剂型、新配方的开发力度,并加大对新工艺、新技术、新设备的研究开发。积极推行清洁生产,出现精细化工与环境协调发展的新发展趋势。

(2) 多功能间歇生产装置 绝大多数精细化学品的合成反应是在液相中进行的,因此可以使用通用性很强的设备。为了适应精细化学品生产的多品种、小批量和快速更新产品的特点,多采用灵活性相对较大的多用途间歇釜式反应装置,按照单元操作的要求组合这类反应设备,形成完整的生产装置。例如,日本在 1986 年推出不用管路连接的多用途装置系统,

其中的釜式反应器是可移动和自动清洗的,利用电脑远距离控制。

(3) 技术密集度高 精细化学品生产需要有相对较高的技术密集度,因为其生产工艺流程相对较长,从原料到产品需要的单元反应常常不止一个而是多个,因此技术综合性非常强,包括多步合成、分析测试、性能筛选、剂型研制、复配技术、应用开发服务、信息处理等,而且对中间过程需要进行严格控制,对产品不仅要求质量高,而且要求性能稳定。国外曾对不同产业做过分析,如果以机械制造工业的技术密集度作为 100,化学工业为 248,精细化学品工业中的涂料工业为 279,而医药工业的技术密集度更高达 340。

精细化学品工业技术密集度高还表现在新产品开发费用高而成功率低方面。有报道说,世界上发达国家的医药和农药新品种的开发成功率不高于百分之一,甚至低至千分之一或万分之一。例如,为完成一个新药的研发,美国在 20 世纪 60 年代需花费约 5 年时间、投资 300 万~500 万美元,到 1980 年则需要 9~12 年、耗资 6000 万~8000 万美元。进入 21 世纪,市场对精细化学品的质量和性能要求愈来愈高,对过程环境保护和废物治理要求的法规愈来愈严格,这更增加了新产品开发的难度和所需资金的投入。显然,带来的结果必然是新产品更高的附加价值和经济效益以及生产的保密和垄断。

1.2.2 经济特征

(1) 投资效率高 精细化学品生产规模较小,而产生的效益相对较高,因此投资效率一般较高,也就是回报率高和回收时间短。有人做过比较,精细化学品的生产设备投资仅为石油化工产品投资平均指数的 0.3~0.5、化肥工业的 0.2~0.3。而且投资回收期短,一般 5 年内即可收回全部投资。

(2) 附加价值率高 产品的附加价值包括产品利润、人员工资、动力消耗和技术开发等费用。对石油化工原料的深度加工和使其产品精细化,能够使产品的附加价值率得到大幅度提高。美国商务部工业经济局在 1978 年所做的统计指出,每投入 1 美元石油化工原料,如加工成能够直接投放到市场的精细化学产品(如农药、汽车用化学品、造纸用化学品、建筑材料、纺织品、家庭耐用品等),其总价值可以高达 106 美元。而且加工深度愈高附加价值愈大。日本对不同化学工业(精细化工、无机化工、化肥、石油化工)的原材料费率(原材料费用与产值之比)与附加价值率进行了连续 10 年的跟踪对比,结果指出,只有精细化工的原材料费率有较大幅度的逐年下降,而同时附加价值率稳步上升。

(3) 利润率高 精细化学品生产的利润率一般较高,虽然其技术密集度并不一定很高,但是由于规模小、投资回收期短,利润不断产生。当然,随着市场竞争的加剧和波动,其利润会受到很大影响。但不管怎样,与通用化学品比较,精细化学品生产的利润率较高。例如,维生素 E 生产的利润率在近 15 年内就大幅上下波动,2000 年前利润率很高,但在 2000—2007 年利润率大幅降低,2008 年后由于多种原因其利润率又大幅回升。

1.2.3 商业特征

(1) 市场的排他性 由于精细化学品开发期长、成功率相对较低,一般以复配型的居多,生产企业为了赢得最大市场、获得最高经济效益、保护自身利益,常常会采取不同形式和多种措施对其产品生产、复配和加工技术进行严格控制和专利保密保护。

(2) 市场的从属性 由于市场需求多种多样,精细化学品品种繁多、专用性很强,每个精细化学品的市场容量非常有限。为适应这样的市场需求,只有不断提供产品的新性能和更新产品,发展更加清洁、优质、高效以及适销对路的新品种,才是精细化学品生产企业生存和发展之道。

(3) 应用技术的配套和技术服务 精细化学品生产企业多属于开发经营型工业,在大力搞好新产品、新技术开发的同时,还必须花大力气研究产品的应用技术以及相关的配套技术