

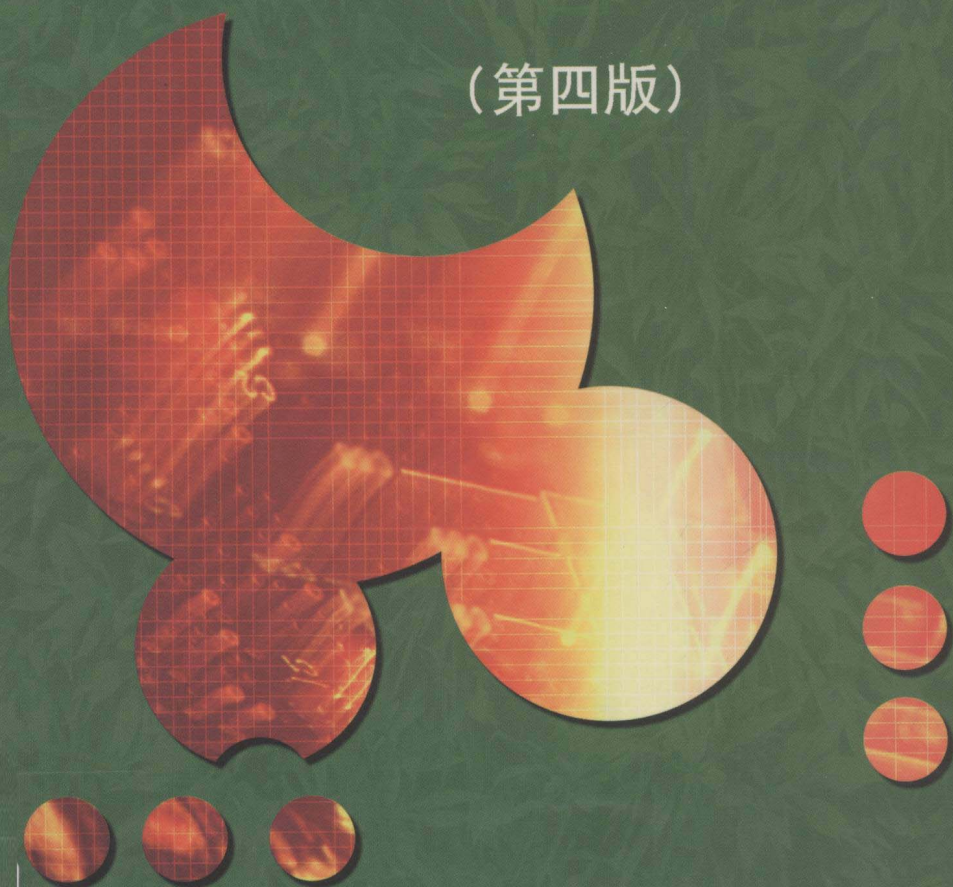
高等学校理工科化学化工类规划教材

精细化工产品的合成及应用

SYNTHESIS AND APPLICATION OF FINE CHEMICALS

程侣柏 主编

(第四版)



大连理工大学出版社
DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

高等学校理工科化学化工类规划教材

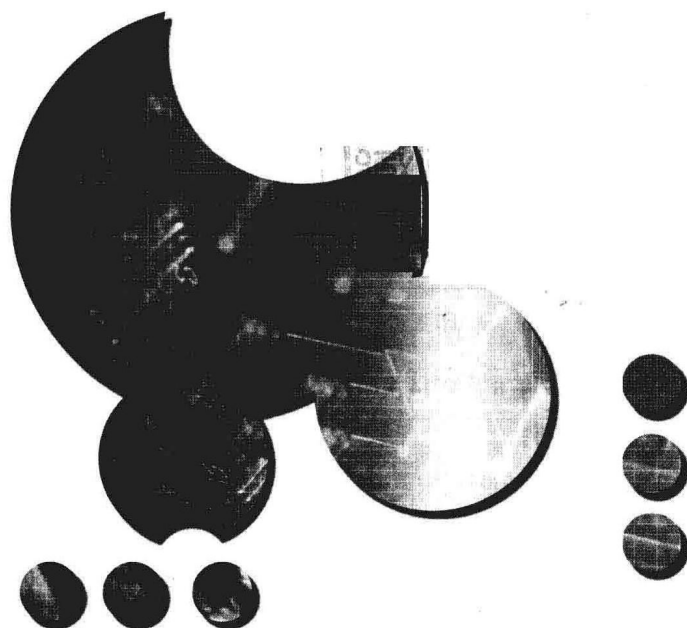
精细化工产品的合成及应用

SYNTHESIS AND APPLICATION OF FINE CHEMICALS

(第四版)

主 编 程侣柏

副主编 赵立群 阎 峰



大连理工大学出版社
DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

精细化工产品的合成及应用 / 程侣柏主编. —4 版. —大连: 大连理工大学出版社, 2007. 8

高等学校理工科化学化工类规划教材

ISBN 978-7-5611-0475-0

I. 精… II. 程… III. 精细化工—化工产品—化学合成—高等学校—教材 IV. TQ072

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 012810 号

大连理工大学出版社出版

地址: 大连市软件园路 80 号 邮政编码: 116023

发行: 0411-84708842 传真: 0411-84701466 邮购: 0411-84703636

E-mail: dutp@dutp.cn URL: <http://www.dutp.cn>

大连理工印刷有限公司印刷 大连理工大学出版社发行

幅面尺寸: 185mm × 260mm 印张: 24.75 字数: 587 千字
1987 年 11 月第 1 版 2007 年 8 月第 4 版
2007 年 8 月第 14 次印刷

责任编辑: 刘新彦 张 凤 责任校对: 文 欣 石 子
封面设计: 宋 蕾

ISBN 978-7-5611-0475-0

定 价: 29.80 元

前 言

《精细化工产品的合成及应用》一书 1987 年 11 月出版第 1 版,历经 20 年,经过 3 次修订,一直受到广大读者的欢迎,不少高等院校从本书第 1 版起就采用本书作为精细化工专业的教材或参考书,还有很多学校根据教学实际,近年来开始选用此书作为教材。为此,我们对广大从事精细化工专业学习、科研或生产的读者朋友给予本书的支持表示衷心的感谢。

精细化工,又称精细化学品化学,是专指具有特定的应用性能,反应相对复杂,合成工艺繁琐,产量小而产值高的化学化工产品生产或合成领域。其产品通常有医药中间体、染料、颜料、农药、食品添加剂、饲料添加剂、表面活性剂、合成材料助剂、感光材料以及涂料和黏合剂,还有用于石油、造纸、印刷、皮革、电子、汽车、建材和水处理等领域的各种化学品,是近年来世界范围内发展最快的化工行业之一。特别是近年来,对精细化学品在产量、质量及品种方面的需求都迅猛增加,对专业人才的需求也提出越来越高的要求。为加速人才培养,许多高校相继设立了精细化工专业。

本书第 1 版根据美国学者 H. A. Wittcoff 及英国学者 B. G. Reuben 1980 年出版的《工业有机化学品的现状及展望》(Industrial Organic Chemicals in Perspective)上、下册中的有关章节,结合我国实际情况进行编译。自 1987 年~2007 年,根据精细化工的发展及各高等院校专业及课程设置情况进行了 3 次修订。

本书第 1 版由程侣柏,胡家振,姚蒙正,高崑玉编译,由程侣柏审定。

本书第 2 版修订工作由程侣柏组织,胡家振,姚蒙正,高崑玉参加了第 2 版的修订。

参加本书第 3 版编写及修订工作的有:程侣柏(第 1 章)、赵立群(第 2、4、13 章)、孙剑飞(第 2 章)、封禄田(第 3、5 章)、赫秀娟(第 3、5 章)、谷亚新(第 4、13 章)、孟艳秋(第 6~10 章)、陈永杰(第 6~8、12 章)、阎峰(第 9~12 章)、肖刚(第 11 章)。由程侣柏任主编,赵立群、阎峰任副主编。

参加本书第 4 版修订工作的有:阎峰(第 1、10、11、12 章),赵立群(第 2、4、13 章),陈永杰(第 2、6 章),封禄田(第 3、5 章)和孟艳秋(第 7、8、9 章),由赵立群和阎峰组织此次修订工作。

由于本书涉及的内容较广,参加编写及修订者较多,加上我们的水平有限,难免有疏漏和错误,恳请读者朋友批评指正,我们将不胜感激。

大家有任何意见或建议请通过以下方式与我们联系:

邮箱 jcf@dutp.cn

电话 0411-84707962 84708947

编 者
2007 年 8 月

目 录

第1章 绪 论 /1

- 1.1 精细化工产品的特点 /1
 - 1.1.1 具有特定功能 /2
 - 1.1.2 大量采用复配技术 /2
 - 1.1.3 小批量、多品种 /2
 - 1.1.4 技术密集 /3
 - 1.1.5 附加价值高 /4
- 1.2 精细化工产品的分类 /4
- 1.3 精细化工产品的发展趋势 /5
- 参考文献 /8

第2章 基本精细有机合成原理 /9

- 2.1 取代反应 /9
 - 2.1.1 芳香族亲电取代反应 /9
 - 2.1.2 芳香族亲核取代反应 /13
 - 2.1.3 脂肪族亲核取代反应 /15
- 2.2 加成反应和消除反应 /19
 - 2.2.1 加成反应 /19
 - 2.2.2 消除反应 /22
- 2.3 还原反应 /25
 - 2.3.1 催化氢化 /25
 - 2.3.2 化学还原 /29
 - 2.3.3 电解还原 /32
- 2.4 氧化 /33
 - 2.4.1 液相空气催化氧化法 /33
 - 2.4.2 气相空气催化氧化法 /36
 - 2.4.3 化学氧化 /37
 - 2.4.4 电解氧化 /38
- 2.5 聚合反应及聚合物的化学反应 /39
 - 2.5.1 加聚反应 /39
 - 2.5.2 缩聚反应 /41
 - 2.5.3 聚合物的化学反应 /41

参考文献 /43

第3章 合成胶黏剂 /44

- 3.1 概 述 /44
 - 3.1.1 黏接技术的特点 /44
 - 3.1.2 胶黏剂的组分及其作用 /45
 - 3.1.3 胶黏剂的分类 /46
- 3.2 热塑性胶黏剂 /48
 - 3.2.1 聚醋酸乙烯及其共聚物胶黏剂 /48
 - 3.2.2 聚乙烯醇及其缩醛胶黏剂 /49
- 3.3 热固性胶黏剂 /50
 - 3.3.1 环氧树脂胶黏剂 /51
 - 3.3.2 酚醛树脂胶黏剂 /54
 - 3.3.3 氨基树脂胶黏剂 /57
 - 3.3.4 聚氨酯胶黏剂 /60
- 3.4 橡胶胶黏剂 /64
 - 3.4.1 氯丁橡胶胶黏剂 /64
 - 3.4.2 丁腈橡胶胶黏剂 /66
- 3.5 丙烯酸酯类胶黏剂 /68
 - 3.5.1 聚合原理和单体选择 /68
 - 3.5.2 溶液型和乳液型丙烯酸酯胶黏剂 /69
 - 3.5.3 反应型丙烯酸酯胶黏剂 /70
 - 3.5.4 α -氰基丙烯酸酯胶黏剂 /73
- 3.6 有机硅胶黏剂 /74
 - 3.6.1 硅树脂型胶黏剂 /75
 - 3.6.2 硅橡胶型胶黏剂 /76
- 3.7 特种胶黏剂 /78
 - 3.7.1 热熔胶黏剂 /78
 - 3.7.2 压敏胶黏剂 /80
 - 3.7.3 密封胶黏剂 /81

参考文献 /82

第4章 涂 料 /83

4.1 概 述 /83

4.1.1 引言 /83

4.1.2 涂料的基本概念与作用 /83

4.1.3 涂料的分类与命名 /84

4.1.4 涂料工业的特点 /86

4.1.5 涂料的历史与发展趋势 /87

4.2 涂料的基本原料 /89

4.2.1 涂料的组成 /89

4.2.2 涂料用主要成膜物质——油和树脂 /90

4.2.3 次要成膜物质——颜料 /92

4.2.4 辅助成膜物质——助剂 /93

4.2.5 溶剂(稀释剂) /96

4.3 涂料化学基本原理 /97

4.3.1 涂料的黏结力和内聚力 /97

4.3.2 涂料的固化成膜 /97

4.4 涂料的配方与生产工艺 /99

4.4.1 涂料的配方 /99

4.4.2 涂料生产的工艺过程简介 /100

4.5 涂料的基本性能与检测 /100

4.5.1 涂料的性能 /100

4.5.2 涂料产品的取样及涂膜的制备 /101

4.5.3 涂料与涂膜性能的检测 /101

4.5.4 大型仪器设备在涂料性能检测中的应用 /107

4.6 涂料的贮运、施工与回收利用 /107

4.6.1 涂料的贮运 /107

4.6.2 涂料的施工 /107

4.6.3 涂料的回收与利用 /109

4.7 常用涂料产品性能与应用 /109

4.7.1 天然树脂涂料 /109

4.7.2 合成树脂涂料 /111

4.7.3 元素有机聚合物涂料 /118

4.7.4 橡胶涂料 /118

4.8 专用涂料与特种涂料简介 /118

4.9 环境友好涂料 /122

参考文献 /125

第5章 合成材料助剂 /126

5.1 增塑剂 /126

5.1.1 增塑剂的性能要求 /127

5.1.2 增塑剂的主要种类 /128

5.1.3 增塑剂的选用 /131

5.2 阻燃剂 /131

5.2.1 聚合物的阻燃机理 /132

5.2.2 阻燃剂的主要品种 /134

5.2.3 阻燃剂的选用 /139

5.3 抗氧化剂 /140

5.3.1 聚合物氧化和抗氧化基本原理 /140

5.3.2 抗氧化剂的主要品种 /142

5.3.3 抗氧化剂的选用 /147

5.4 热稳定剂 /148

5.4.1 聚合物的热老化及热稳定剂的作用 /148

5.4.2 热稳定剂的主要品种 /150

5.4.3 热稳定剂的选用 /152

5.5 抗静电剂 /153

5.5.1 概述 /153

5.5.2 抗静电剂的主要品种 /154

5.5.3 抗静电剂的选用 /158

参考文献 /159

第6章 表面活性剂 /160

6.1 表面活性剂的定义、应用和发展趋势 /160

6.1.1 表面活性剂的定义 /160

6.1.2 表面活性剂的应用 /160

6.1.3 表面活性剂的发展趋势 /161

6.2 表面活性剂的化学结构特点和分类 /162

6.2.1 表面活性剂的化学结构特点 /162

6.2.2 表面活性剂的分类 /163

6.3	表面活性剂的基本性质和 应用原理	/164
6.3.1	表面活性剂在水溶液中 的性质	/164
6.3.2	表面活性剂的临界胶束 浓度	/165
6.3.3	表面活性剂的 HLB 值	/166
6.3.4	表面活性剂的吸附性	/167
6.3.5	表面活性剂的应用原理	/168
6.4	阴离子型表面活性剂	/170
6.4.1	烷基苯磺酸盐	/170
6.4.2	仲烷基磺酸盐	/171
6.4.3	α -烯基磺酸盐	/171
6.4.4	高级脂肪酸酯 α -磺 酸钠	/172
6.4.5	酯、酰胺的磺酸盐	/172
6.4.6	脂肪醇硫酸盐	/173
6.4.7	脂肪醇聚氧乙烯醚 硫酸盐	/174
6.4.8	磷酸酯盐	/174
6.4.9	羧酸盐	/174
6.4.10	其他	/176
6.5	非离子型表面活性剂	/177
6.5.1	非离子型表面活性剂的 性质	/177
6.5.2	脂肪醇聚氧乙烯醚	/178
6.5.3	烷基酚聚氧乙烯醚	/179
6.5.4	脂肪酸聚氧乙烯酯	/180
6.5.5	聚氧乙烯烷基胺	/180
6.5.6	烷基酰胺	/181
6.5.7	多元醇酯	/182
6.5.8	糖苷	/184
6.5.9	嵌段聚醚	/184
6.6	阳离子表面活性剂	/185
6.6.1	高级脂肪胺盐	/186
6.6.2	长碳链季铵盐	/186
6.6.3	咪唑啉季铵盐	/187
6.6.4	胺氧化物	/188

6.6.5	间接连接型阳离子 表面活性剂	/189
6.7	两性表面活性剂	/190
6.7.1	两性表面活性剂的性质	/191
6.7.2	咪唑啉型两性表面 活性剂	/192
6.7.3	甜菜碱型两性表面 活性剂	/193
6.7.4	氨基酸型两性表面 活性剂	/193
6.7.5	磷酸酯型两性表面 活性剂	/194
6.8	特种表面活性剂	/195
6.8.1	含氟表面活性剂	/195
6.8.2	含硅表面活性剂	/196
6.8.3	含硼表面活性剂	/197
6.8.4	高分子表面活性剂	/197
6.8.5	冠醚型表面活性剂	/198
6.8.6	生物表面活性剂	/199
6.9	合成洗涤剂	/200
6.9.1	螯合剂	/200
6.9.2	抗再沉积剂	/201
6.9.3	pH 调节剂	/201
6.9.4	荧光增白剂	/202
6.9.5	漂白剂	/202
6.9.6	酶	/203

参考文献 /203

第7章 药物中间体 /205

7.1	概述	/205
7.2	抗生素类药物用中间体	/205
7.2.1	青霉素类医药中间体	/205
7.2.2	头孢类抗生素医药 中间体	/207
7.2.3	β -内酰胺酶抑制剂	/209
7.3	解热镇痛药用中间体	/210
7.3.1	水杨酸衍生物——阿司 匹林	/210
7.3.2	苯胺衍生物	/211

- 7.3.3 吡唑酮衍生物 /211
 - 7.4 化学治疗医药用中间体 /212
 - 7.4.1 喹诺酮类抗菌药用中间体 /212
 - 7.4.2 抗结核药物中间体 /214
 - 7.4.3 磺胺类药物用中间体 /216
 - 7.5 心血管系统药物用中间体 /217
 - 7.5.1 作用于离子通道药物用中间体 /217
 - 7.5.2 作用于受体的药物和有关递质的药物用中间体 /218
 - 7.5.3 用做酶抑制剂的药用中间体 /220
 - 7.6 抗肿瘤药物用中间体 /221
 - 7.6.1 生物烷化剂类药用中间体 /221
 - 7.6.2 抗代谢药物用中间体 /222
 - 参考文献 /224
- 第8章 农药 /225**
- 8.1 概述 /225
 - 8.2 杀虫剂 /225
 - 8.2.1 有机磷类 /226
 - 8.2.2 氨基甲酸酯类 /227
 - 8.2.3 氯代烃类 /228
 - 8.2.4 拟除虫菊酯类 /229
 - 8.3 除草剂 /230
 - 8.3.1 氨基甲酸酯类 /230
 - 8.3.2 均三嗪类 /231
 - 8.3.3 酰胺类 /231
 - 8.3.4 磺酰脲类 /232
 - 8.3.5 含氟化合物 /232
 - 8.4 杀菌剂 /233
 - 8.4.1 非内吸性杀菌剂 /233
 - 8.4.2 内吸性杀菌剂 /234
 - 8.4.3 生物来源杀菌剂 /235
 - 8.4.4 作物激活剂 /235
 - 8.5 熏蒸剂、杀线虫剂和杀鼠剂 /236
 - 8.5.1 熏蒸剂 /236

- 8.5.2 土壤熏蒸剂 /236
- 8.5.3 杀鼠剂 /236
- 8.6 植物激素和生长调节剂 /237
- 8.7 农药的发展前景 /238
 - 8.7.1 基因工程产品进入实用化 /238
 - 8.7.2 生物农药受到重视 /238
 - 8.7.3 手性农药日益增多 /238
 - 8.7.4 含氟农药崭露头角 /238
 - 8.7.5 组合化学被用于新农药的创制 /239

参考文献 /239

第9章 食品添加剂和饲料添加剂 /240

- 9.1 食品添加剂 /240
 - 9.1.1 概述 /240
 - 9.1.2 防腐剂 /241
 - 9.1.3 调味剂 /244
 - 9.1.4 抗氧化剂 /250
 - 9.1.5 食用色素 /253
 - 9.1.6 乳化剂 /256
 - 9.1.7 增稠剂 /258
- 9.2 饲料添加剂 /260
 - 9.2.1 营养型饲料添加剂 /260
 - 9.2.2 非营养型饲料添加剂 /265
- 参考文献 /269

第10章 香料与香精 /270

- 10.1 概述 /270
 - 10.1.1 香气的分类和强度 /270
 - 10.1.2 香料化合物的命名 /271
 - 10.1.3 香料的分类 /272
- 10.2 天然香料 /272
 - 10.2.1 动物性天然香料 /272
 - 10.2.2 植物性天然香料 /273
 - 10.2.3 单离香料的生产方法 /276
- 10.3 合成香料 /278
 - 10.3.1 半合成香料 /278
 - 10.3.2 合成香料 /279
- 10.4 香精 /289

10.4.1	香精的组成和作用	/289
10.4.2	香精的调配加工	/289
10.4.3	香精的评价	/291
	参考文献	/291
第 11 章	染料和颜料	/292
11.1	概 述	/292
11.1.1	光与颜色	/292
11.1.2	染料和颜料分子与颜色的关系	/294
11.2	染料和颜料的分类	/297
11.2.1	染料的应用分类	/298
11.2.2	染料的结构分类	/299
11.2.3	《Colour Index》(染料索引)简介	/300
11.3	染料中间体的基本化学过程	/301
11.3.1	芳环上的亲电取代反应	/301
11.3.2	亲核取代反应和取代基的转换	/303
11.3.3	缩合反应	/306
11.4	偶氮染料和蒽醌染料的制备方法	/307
11.4.1	重氮化反应	/307
11.4.2	偶合反应	/309
11.4.3	蒽醌染料	/313
11.5	染料和颜料的商品化加工	/315
11.5.1	染料的商品化加工	/315
11.5.2	颜料的商品化加工	/316
11.6	染料的发展趋势	/316
11.6.1	染料工业的发展趋势	/316
11.6.2	禁用染料及其代用	/317
11.6.3	环保型染料的概念	/318
	参考文献	/318
第 12 章	感光材料	/319
12.1	概 述	/319
12.1.1	感光材料简介	/319
12.1.2	感光材料的分类	/320
12.2	银盐感光材料	/320
12.2.1	银盐感光材料的结构	/320

12.2.2	银盐感光材料的成像原理及过程	/322
12.2.3	感光材料的照相性能	/326
12.2.4	银盐感光材料的制造	/328
12.3	彩色感光材料	/334
12.3.1	三原色及其加减效应	/335
12.3.2	多层彩色感光材料的基本结构	/337
12.3.3	彩色影像的成像原理	/338
12.4	非银盐感光材料	/340
12.4.1	重氮感光材料	/340
12.4.2	感光性树脂	/343
	参考文献	/345
第 13 章	其他精细化学品	/346
13.1	石油化学品	/346
13.1.1	概述	/346
13.1.2	油田化学品	/346
13.1.3	石油助剂	/351
13.2	造纸化学品	/353
13.2.1	概述	/353
13.2.2	蒸煮助剂	/354
13.2.3	施胶剂	/354
13.2.4	助留、助滤、干强剂	/356
13.2.5	湿强剂	/359
13.2.6	其他造纸助剂	/359
13.3	印刷化学品	/360
13.3.1	概述	/360
13.3.2	油墨	/360
13.4	电子化学品	/363
13.4.1	概述	/363
13.4.2	光刻胶	/363
13.4.3	超净高纯试剂	/365
13.4.4	电子封装材料	/366
13.4.5	液晶	/366
13.4.6	磁记录材料	/367
13.5	汽车化学品	/367
13.5.1	概述	/367
13.5.2	汽车防冻液	/368

- 13.5.3 汽车清洗剂 /368
- 13.5.4 汽车用蜡 /370
- 13.5.5 汽车制动液 /370
- 13.6 皮革化学品 /371
 - 13.6.1 概述 /371
 - 13.6.2 鞣剂 /371
 - 13.6.3 加脂剂 /374
 - 13.6.4 涂饰剂 /375
 - 13.6.5 其他助剂 /376
- 13.7 建材化学品 /376
 - 13.7.1 概述 /376
 - 13.7.2 减水剂 /377
 - 13.7.3 引气剂 /380
 - 13.7.4 调凝剂 /381
 - 13.7.5 其他外加剂 /381
- 13.8 水处理化学品 /381
 - 13.8.1 概述 /381
 - 13.8.2 缓蚀剂 /382
 - 13.8.3 阻垢剂 /383
 - 13.8.4 杀菌灭藻剂 /383
 - 13.8.5 絮凝剂 /384
- 参考文献 /385

绪 论

精细化工产品又名精细化学品(Fine chemicals),是化学工业用来与通用化工产品或大宗化学品(Heavy chemicals)相区分的一个专用术语。前者指一些具有特定的应用性能,合成工艺中步骤繁多、反应复杂、产量小而产值高的产品,例如食品添加剂、感光材料等;后者指一些应用范围广泛、生产规模大、产量大的产品,例如化工中的塑料、合成纤维及橡胶三大合成材料。

近几十年来,由于社会生产水平及生活水平的提高,对化学工业产品结构的变化以及开发新技术的要求越来越高,精细化工产品愈来愈受到重视。它们的产值比重逐年上升,并已把生产精细化工产品的工业单独作为一个部门从化学工业中划分出来。针对这种情况,从加速精细化工的发展出发,我国首先提出了在一些高等院校中设立精细化工专业的措施,以加强人才的培养。精细化工产品的范围十分广泛,目前还很难明确专业的学科领域,但从它们的研制、生产、应用三个方面来考虑,精细化工的基础是应用化学。也就是说,要把无机化学、有机化学、分析化学以及物理化学的基本知识用于精细化工产品的工业生产过程中。本书的目的就在于从精细化工产品主要类别的产品着手,介绍它们的合成化学及应用,使读者在具备上述四门化学知识的基础上,对精细化工产品的概貌有一个较为全面的了解。以下将就精细化工产品特点、分类以及它们的发展趋势做一概括性的介绍。

1.1 精细化工产品的特点

精细化工产品特点与它的定义密切相关。目前国内外许多学者对精细化工产品的定义提出了不同的看法,因此很难得到一个确切的定义。我们将这些看法加以归纳,并根据自己的观点,对精细化工产品特点总结为如下五个方面:

- ①具有特定功能;
- ②大量采用复配技术;
- ③小批量,多品种;
- ④技术密集;
- ⑤附加价值高。

下面分别加以论述。

1.1.1 具有特定功能

任何一种化工产品都有各自的性能。例如化肥是作为植物的营养剂,塑料具有一定的强度,耐酸、碱腐蚀。与这些大宗化工产品的性能不同,精细化工产品则具有特定的功能,即应用的对象比较狭窄,专用性强而通用性弱。多数精细化工产品的特定功能经常是与消费者直接相关的。人们对产品功能是否合乎他们的要求的反映会很快到达生产厂商的管理机构。从这一点上来说,精细化工产品的特定功能显得格外重要。

其中与消费者有最直接密切关系的是一些日常生活用品,例如化妆品、合成洗涤剂、感光材料等,它们有的本身就是最终产品。如家庭洗涤用的液体洗洁精就是利用表面活性剂复配而成,如果用于洗衣服,则在自动化洗衣机规定的操作时间内须有良好的清洗效果;如果用做餐具洗涤,则它们必须对油垢有良好的去污能力,并且对皮肤没有刺激,当然还必须保证无毒。

另外的一些产品则是针对专门的消费者设计的。医药及农药就是较好的例子,利血平只能用于降低血压,敌鼠是用于灭鼠的。误用会造成严重的后果。

上述例子充分说明精细化工产品的特定功能完全依赖于应用对象的要求,而这些要求随着社会生产水平及生活水平的提高,是处在永无休止的变化之中的。

1.1.2 大量采用复配技术

精细化学品的第一个特点决定了必须采用复配技术。由于应用对象的特殊性,很难采用单一的化合物来满足要求,于是配方的研究成为决定性的因素。合成纤维在纺丝的过程中有各种要求。如合纤纺丝油剂应具备以下的特性:平滑、抗静电、有集束或抱合作用、热稳定性好、挥发性低、对金属无腐蚀、可洗性好等。合成纤维的形式及品种不同,如长丝或短丝;加工的方式不同,如高速纺或低速纺,则所用的油剂也不同。为满足上述各种要求,合纤油剂都是多组分复配产品。其成分以润滑油及表面活性剂为主,配以抗静电剂等助剂。有时配方中会涉及到十多种组分。又如金属清洗剂,组分中要求有溶剂、除锈剂等。当然作为精细化工产品的整体来说,除复配产品外,也有单组分的产品,有时为了使用户在使用时方便及安全起见,也可将单一产品加工成复合组分产品,例如液体染料就是为了使印染工业避免粉尘污染环境,以及便于自动化计量而提出的。它们的组分中要用到分散剂、防沉淀剂、防冻剂、防腐剂等。

由于上述原因,有的学者曾提出专用化学用品及精细化学品两种不同名称。前者是以不同功能的产品出售,复配型居多;后者则以不同化学结构产品出售,单一型居多。我们不主张这样细分,而认为应统一为精细化工产品。但无论如何,大量采用复配技术应该是精细化工产品的特点之一。

1.1.3 小批量、多品种

精细化工产品本身的用量不是很大。医药在制成成药后,其形式有片、丸、粉、溶液或针剂等,每个患者的服用量都以毫克计;染料在纺织品上的用量,即使在染深色时其质量也不

过是织物质量的3%~5%;食品添加剂的用量是 10^{-6} 级;一双鞋用的黏合剂只不过是几克,对这些产品,质量的要求远比价格来得重要。因此对每一个具体品种来说,年产量就不可能很大。但批量小的概念也是相对于大宗石油化工产品来说的,同时也有一些例外。例如洗衣粉中最常用的直链烷基苯磺酸钠,由于是家用洗涤剂中的主要成分,因此产量可达十万吨以上。即使对典型的精细化工产品——医药来说,某些品种如阿斯匹林,由于用量很大,也可以达到万吨级规模。

多品种的特点也与产品必须具有特定功能有关。对每一个精细化工部门来说,品种的数量通常会很庞大。例如染料,根据1976年第三版《染料索引》(Colour Index)统计,不同化学结构的染料品种为5232个,其中已公布化学结构的有1536个。此外,不同国家的不同厂商又经常在专利已经过期的情况下用不同的牌号出售同一化学结构的染料,再加上复配成不同的剂型或不同的色谱,其品种的数量事实上是无限的。

小批量、多品种的特点,决定了精细化工产品的生产通常以间歇反应为主,采用批次生产。石油化工中常见的连续催化装置,在精细化工中相对来说用得较少。这一特点也决定了在精细化工中最合理的设计方案是按反应单元来组织反应设备,用若干个单元反应器组合起来生产不同的产品。单元反应器的生产能力可以很大,对一个具体品种来说,通过几批甚至于一批生产就可满足年产量的要求。

1.1.4 技术密集

技术密集是精细化工产品的另一重要特点。

首先反映在研究开发(R&D)投资较高。其原因主要为:产品的更新换代快,技术专利性强,市场竞争激烈等。研究开发是指从制定具体研究目标开始起直到技术成熟进行投产前的一段过程。在确定开发目标后,通常需要经过大量合成筛选数千个不同结构的化合物以寻找出适合于预定目标的新品种来。这种方法尽管不合理,却仍为各国化学家们采用,其原因在于目前对千变万化的应用性能要求还缺乏完整的结构与性能关系的理论指导。为此有的大化学公司已经开始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。从20世纪70年代开始,国外各工业发达国家,由于环境保护以及对产品毒性控制方面的要求日益严格,已经直接影响到精细化工研究开发的投资及速度。按目前统计,开发一种新药需5~10年,而其耗资可达2000万美元。如果按化学工业的各个部门来统计,医药的研究开发投资最高,可达年销售额的14%;对一般精细化工产品来说,研究开发投资占年销售额6%~7%则是正常现象。而精细化工产品的开发成功率却很低,如在染料的专利开发中,成功率经常在0.1%~0.2%。

技术密集还表现在生产过程中的工艺流程长,单元反应多,原料复杂,中间过程控制要求严等各个方面。例如感光材料中的成色基,合成单元反应多达十几步,总收率有时会低于20%。在制药工业中,除采用合成原料外,还要采用天然产物,或是生化方法得到的半人工合成中间体。在分离操作中,会用到异构体分离技术以及旋光异构体的分离。由于反应步骤多,反应的终点控制和产品提纯就成为精细化工产品合成工艺的关键技术之一。为此在

生产上常大量采用各种近代仪器测试手段,如薄层色谱(TLC)、气相色谱(GC)以及高压液相色谱(HPLC)等。

上述技术密集这一特点反映在精细化工产品的生产中是技术保密性强、专利垄断性强。这几乎是各精细化工公司的共同特点。他们通过自己拥有的研究开发部得到的技术进行生产,并以此为手段在国内及国际市场上进行激烈竞争。因此一个具体品种的市场寿命往往很短,例如,新药的市场寿命通常只在3~4年。在这种激烈竞争而又不断改进的形势下,专利权的保护是十分重要的。目前我国已实行专利法,这对精细化工产品生产的知识产权保护无疑会起到十分重要的作用。

1.1.5 附加价值高

附加价值是指在产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产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。附加价值不等于利润,因为若某种产品加工深度大,则工人劳动及动力消耗也大,技术开发的费用也会增加。而利润则受各种因素的影响,例如是否是一种垄断技术,市场的需求量如何等等。附加价值高可以反映出产品加工中所需的劳动、技术利用情况以及利润是否高等。

统计数据表明,精细化工产品的附加价值与销售额的比率在化学工业的各大部门中是最高的。例如石油化工产品的附加价值率约为20%,而精细化工产品的附加价值率可达50%。

如果单纯从利润的观点来看,精细化工产品的利润是较高的。根据1977~1980年世界100家大型化工公司的统计材料,销售利润率在15%以上的有60家公司,均生产精细化工产品。所以就出现精细化工工业投资周期短、效益高的观点。但是,正如技术密集特点中论述的情况,利润率高的原因在很大程度上来自技术垄断。此外,产品的质量能否达到要求也十分重要,这些都是达到高利润所不可忽视的因素。

1.2 精细化工产品的分类

精细化工产品的范围十分广泛,究竟如何分类,目前还存在着不同的观点。按目前的分类方法,主要有结构分类及应用分类两种方法。结构分类在精细化工产品的分类中不适用。因为同一类结构的产品,功能可以完全不同。若按大类属性区分,则可分为无机及有机精细化工产品两大类。本书讨论范围则限于有机精细化工产品。

目前国内外较统一的分类原则是以产品本身具有的特定功能来分,这是一种按照应用性能进行分类的方法。在传统上,精细化工产品有明确的按产品功能分的产业部门,例如,染料、香料、肥皂等,它们都有百年以上的历史,只不过在化学工业兴起的当时尚未存在精细化工产品的概念而已。20世纪60年代开始,日本逐渐将精细化工产品从化学工业产品中划分出来,并逐步充实分类。日本在1985年提出将精细化工产品划分为51个类别:

- | | | | |
|-------------------------|-----------------------|-------------|------------------------|
| 1. 医药 | 14. 合成洗涤剂 | 27. 食品添加剂 | 40. 炭黑 |
| 2. 饲料添加剂与兽药 | 15. 催化剂 ^① | 28. 混凝土添加剂 | 41. 脂肪酸及其衍生物 |
| 3. 农药 | 16. 合成沸石 ^① | 29. 水处理剂 | 42. 稀有气体 ^① |
| 4. 染料 | 17. 试剂 | 30. 高分子絮凝剂 | 43. 稀有金属 ^① |
| 5. 颜料 | 18. 胶黏剂 | 31. 工业杀菌防霉剂 | 44. 精细陶瓷 ^② |
| 6. 涂料 | 19. 塑料增塑剂 | 32. 金属表面处理剂 | 45. 无机纤维 ^② |
| 7. 油墨 | 20. 塑料稳定剂 | 33. 芳香除臭剂 | 46. 储氢合金 ^② |
| 8. 成像材料 ^① | 21. 其他塑料添加剂 | 34. 造纸用化学品 | 47. 非晶态合金 ^② |
| 9. 电机与电子材料 ^① | 22. 橡胶添加剂 | 35. 纤维用化学品 | 48. 火药与推进剂 |
| 10. 香料 | 23. 燃料油添加剂 | 36. 皮革用化学品 | 49. 酶 ^② |
| 11. 化妆品 | 24. 润滑剂 | 37. 油田用化学品 | 50. 生物技术 ^② |
| 12. 肥皂 | 25. 润滑油添加剂 | 38. 汽车用化学品 | 51. 功能高分子 ^② |
| 13. 表面活性剂 | 26. 保健食品 ^② | 39. 溶剂与中间体 | |

①表示正在采取高技术争取新突破或大力发展的原有门类;

②表示近年涌现的新门类。

我国近年来对精细化工产品的开发很重视。1986年首先由原化工部提出了一种暂行分类方法,包括11类产品。它们是:农药、染料、涂料(包括油漆及油墨)、颜料、试剂和高纯物、信息用化学品(包括感光材料、磁性材料等能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、化工系统生产的药品(原药)和日用化学品、功能高分子材料(包括功能膜、偏光材料等)。这种分类主要是考虑了化工部所属精细化工行业的情况,今后可能会不断地补充和修改。

我们认为,结合我国当前和今后的发展,同时考虑到国外的分类情况,本着精简原则,以产品功能为主要分类依据,同时考虑总的结构特征,除把无机精细化学品单独作一类列出外,可考虑分下列18类:

- | | |
|------------------|--------------|
| 1. 医药 | 10. 试剂和高纯物 |
| 2. 农药 | 11. 食品和饲料添加剂 |
| 3. 黏合剂 | 12. 石油用化学品 |
| 4. 涂料 | 13. 造纸用化学品 |
| 5. 染料和颜料 | 14. 功能高分子材料 |
| 6. 表面活性剂和合成洗涤剂 | 15. 化妆品 |
| 7. 塑料、合成纤维和橡胶用助剂 | 16. 催化剂 |
| 8. 香料 | 17. 生化酶 |
| 9. 感光材料 | 18. 无机精细化学品 |

精细化工产品的广泛性决定了它们所用的中间体也极为繁多。作为基本原料的来源工业主要有石油化工、煤化工、天然再生性资源(如粮食、油脂等)加工、无机化工。这些工业生产大量精细化工产品用的中间体或初步中间体,然后再在各精细化工部门中应用或进一步加工成中间体。

1.3 精细化工产品的发展趋势

从历史发展来看,精细化工产品领域的出现起源于20世纪70年代。1977年及1979年

两次石油危机的冲击,造成工业发达国家石油化工原料及能源成本不断上升,化学工业整体经济效益下降。当时日本、美国、德国等主要依靠中东石油资源的国家纷纷对化学工业的结构调整进行探讨。日本由于资源最短缺,对化工产品的结构调整最为活跃,首先提出化工产品应由通用化学品转向以技术密集、产量小、品种多、产品附加值高的精细化工产品。随之各国也采用了相应的措施,并逐步在化学工业中开始划分出精细化工领域。在此后的 20 年中,精细化工愈来愈引起各国化工管理部门及各大化学公司的重视,目前已成为世界化学工业发展的重点,也是国家综合国力和技术水平的重要标志之一。很多发达国家都将精细化工的发展作为化学工业结构调整的战略重点,一些国际性大跨国化学公司近几年来也进行了大改组,实现强强联合。如瑞士山道士(Sandoz)公司和汽巴-嘉基(Ciba-Geigy)公司于 1996 年组建了世界最大的精细化工公司诺华(Novartis)。目前发达国家精细化学品产值占整体化工产品产值的比率(即精细化工率)已达到 55%~65%。

我国在建国后 50 年中,化学工业有了很大发展。在 20 世纪末时染料产量已居世界第一、农药产量居世界第二、涂料产量居世界第六、配合饲料产量居世界第二。但我国仍为发展中国家,与工业发达国家比,在精细化工产品开发中科研开发和应用研究方面还存在较大差距,很多领域,特别是与高新技术,如信息工程、生命科学、环境工程等方面有关的精细化工产品的开发还处在初级阶段。总体新产品研制及市场开拓方面的差距更为明显。以上情况说明,我国的精细化工水平仍有待进一步提高。

从世界范围分析,精细化工产品的发展速度对化学工业来说是处于增长的趋势。在工业发达国家中,这种趋势日益明显,其中日本最显著;德国原来就有良好的化学工业基础,近年来又加速了精细化工产品的生产;美国则因为石油资源比较雄厚,对发展精细化工产品相对来说不如前两个国家积极。但美国的一些大公司也正逐步考虑战略转移问题。

当前,我们正处于一场规模空间宏大的新技术革命的前夕。从计算机、微电子、空间技术、生化及遗传工程等领域中已经可以明显地看出这种迹象。精细化工产品的一些新部门,诸如功能高分子、精细陶瓷、有机电子材料、生命化学品、酶的利用等都在力图满足新技术开发中的各种新要求。而一些技术相对趋于成熟的部门也将产品应用的范围由传统的对象扩大到这些新的领域中。例如:涂料、黏合剂、染料、医药等都有这种倾向。世界许多学者都在估计 21 世纪的新技术带来的成就。我们完全可以预测,在这场新技术革命中,精细化工产品会发挥它应有的作用。

鉴于上述原因,今后一些工业发达国家的精细化工在化学工业整体中的比重还会不断增高。与此同时,发展中国家为了与精细化工产品输出国进行竞争,占领本国市场及发展国外市场,也会对精细化工产品予以足够的重视。在 21 世纪,我国在对整体化工行业进行规划时,已将精细化工放在十分重要的地位。预期在今后的 15 年中,我国的精细化工会有高速增长。下面分别对精细化工产品发展中的一些重要方面进行简要的介绍。

(1)品种开发。品种是满足应用对象要求的首要体现,应用对象的创新会直接带动与此相适应的新品种开发。纺织工业中出现的超细纤维促进了染料工业开发相应超细纤维用染料及助剂。农业的新技术要求生产超高效、低毒、环保型新农药。三次采油技术促使表面活性剂工业大力发展石油磺酸盐、烷基苯类磺酸盐、木质素磺酸盐等驱油表面活性剂。环境污染的控制加速了缓蚀剂、阻垢剂、絮凝剂、杀菌剂等水质处理剂的开发。随着人类对保健食品日益增长的需求,近年来,如多元不饱和脂肪酸、各类磷脂、肽类化合物、糖醇类、低聚糖等

对抗衰老或低热量、有疗效作用的功能性食品添加剂发展极为迅速。随着精细化工产品新品种开发的加速以及技术保密的严格要求,一个新兴的精细化工产业——定制化学品行业(Custom Chemicals Manufacturing)正在悄然兴起,它对精细化工新产品开发与迅速投入市场、降低生产成本和提高市场竞争能力起着关键作用。应该看到,随着人类社会日益增长的新需求,精细化工的创新品种,在新世纪中会以惊人的速度涌现出来。

(2)工艺和技术。精细化工产品的生产工艺具有多数在液相中进行非均相反应、合成步骤多且副产物量大、分离难度高、原料复杂多变等特点。因此在生产中会集中表现出原料耗量大、三废污染严重等问题。20世纪末叶,精细化工产品生产中的环境污染,已成为制约工业发展的关键。各国对精细化工产品生产过程中的工艺技术改进一直予以高度重视。大量的科研实践表明,目前在精细化工产品合成化学的研究领域中,已开始出现大量使用催化技术来改进原有传统工艺的倾向。例如,采用均相配体络合催化技术合成治疗帕金森病的特效药 L-3,4-二羟基苯基丙氨酸(L-DOPA),可避免拆分工艺,用铑-手性膦配体为催化剂进行络合手性加氢时,L-旋体的对映体过量百分数(*e. e*)可高达 98%。又如,采用金属酞菁络合物模拟酶催化氧化可在温和的条件下,进行液-固相氧化,由对硝基甲苯制取对硝基苯甲酸,选择性可达 95%。此外,如固体酸、超强酸等进行液相酯化及水解,酶催化法合成精细化工产品 & 药物,液相加氢技术,用微波化学加速反应进行等技术,在 20 世纪末叶取得了重要的进展。这些新技术的出现,会显著改变精细化工工艺技术上的落后局面。相信在 21 世纪中叶,精细化工工业中将愈来愈多地采用环境友好工艺。

(3)生产装置和设备。20 世纪 70 年代开始,精细化工生产中已逐步出现了单元反应设备。这些反应器的容积大,在传热、传质等工程技术上做了许多改进,可适应不同反应条件及不同原料生产工艺的需要。这样就可使小批量、多品种生产中一个品种一套流程的矛盾得到解决。在单元设备上可采用近代先进技术装备,使反应的控制精密化。其中特殊的如多功能气、液、固三相环流反应器,它已超出了单元反应的范畴,可适应于如加氢、卤化、烷基化等单元反应,在加氢还原、氨解等采用固相催化剂的单元反应中特别有效。

(4)副产品综合利用。化学工业中往往有副产品,其中最重要的是石油化工副产品。这些副产品,也包括精细化工产品本身生产中的副产品,都是精细化工的重要原料。利用乙烯装置中 C_4 及 C_5 馏分,芳烃装置中的 C_9 馏分,聚乙烯装置中的低分子聚乙烯,聚丙烯装置中的无规聚丙烯,尼龙生产中的二元酸,乙二醇生产中的多乙二醇,对苯二甲酸生产中的聚酯残渣等,均可生产出许多重要的精细化工产品。由此可见,副产品综合利用不仅可以提供新产品,降低通用化学品的成本,而且也解决了这部分废气、废渣等的环境污染问题。

在结束本章时,我们应该看到精细化工产品的广阔前景,对我国这样一个有着 12 亿人口的大国来说,不断提高的生活水平及生产水平肯定会对精细化工产品提出愈来愈多的要求。而培养精细化工方面的技术人才,则更是当前我国迫切需要解决的问题。精细化工产品涉及的面十分广泛,除了必须具有良好的有机化学知识外,对重要的精细化工产品的化学合成、生产及应用知识有充分的了解也是十分必需的。可以认为,在今后相当长的一段时间内,我国精细化工各个行业会出现一个生气蓬勃的发展局面。有志于开发精细化工的化学家们一定会大有作为的。