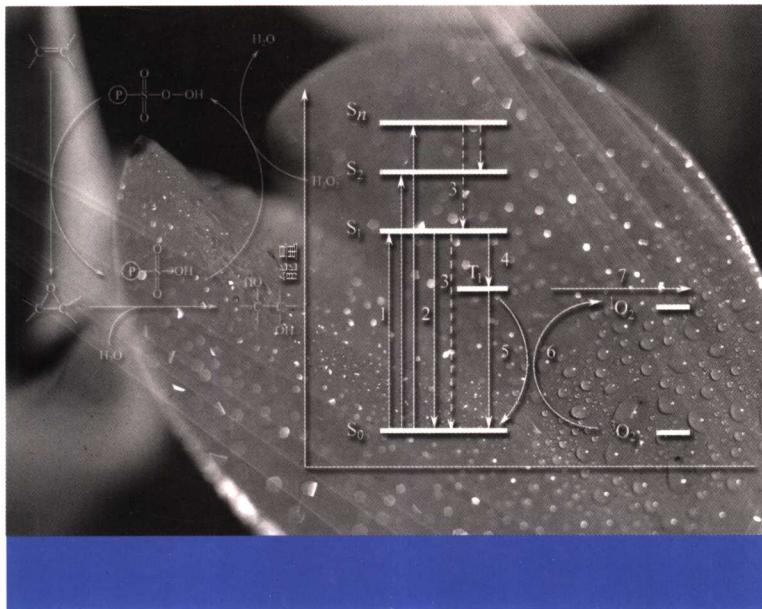


贡长生 单自兴 等编著

绿色精细化工导论

(INTRODUCTION TO GREEN FINE CHEMICALS INDUSTRY)



Chemical Industry Press



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

绿色精细化工导论

(INTRODUCTION TO GREEN FINE
CHEMICALS INDUSTRY)

贡长生 单自兴 等编著



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

· 北京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

绿色精细化工导论/贡长生, 单自兴等编著. —北京: 化学工业出版社, 2005.5

ISBN 7-5025-6995-2

I. 绿… II. ①贡…②单… 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 038337 号

绿色精细化工导论

(INTRODUCTION TO GREEN FINE CHEMICALS INDUSTRY)

贡长生 单自兴 等编著

责任编辑: 梁 虹

文字编辑: 孙凤英

责任校对: 王素芹

封面设计: 郑小红

*

化 学 工 业 出 版 社 出 版 发 行
化 学 与 应 用 化 学 出 版 中 心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010) 64982530

(010) 64918013

购书传真: (010) 64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷
三河市前程装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 20 字数 399 千字

2005 年 7 月第 1 版 2005 年 7 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-6995-2

定 价: 39.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前　　言

精细化工是生产精细化学品的工业，是现代化化学工业的重要组成部分，是发展高新技术的基础，也是衡量一个国家的科学技术水平和综合实力的重要标志之一。因此，世界各国都把精细化工作为化学工业优先发展的战略重点之一。尽管全球化学工业发展比较平稳，但精细化工仍以 5% 的速率增长。2001 年全世界精细化学品市场销售额达到 520 亿美元，其中医药中间体为 370 亿美元，农用精细化学品为 75 亿美元，食品添加剂和饲料添加剂为 25 亿美元，染料为 25 亿美元，其他精细化学品为 25 亿美元。在全球精细化学品市场份额中，40% 为西欧生产，北美为 25%，日本为 15%，其他国家共占 20%。由于可持续发展战略的实施，加上精细化工生产的自身特点，世界各国都积极发展绿色精细化工，注重绿色合成技术的开发和应用。

近 20 年来，经过“七五”、“八五”、“九五”、“十五”的规划和建设，我国的精细化工发展较快，基本上形成了结构布局合理、门类比较齐全、规模不断发展的精细化工体系。精细化学品品种近 30000 种，不仅传统的染料、农药、涂料等精细化工产品在国际上具有一定的影响，而且食品添加剂、饲料添加剂、胶黏剂、表面活性剂、电子化学品、油田化学品等新兴领域的精细化学品也较大程度地满足了国民经济建设和社会发展的需要。但是我国精细化工在化学工业中所占的比重还比较小，精细化工品种和合成技术与国外相比，还有较大的差距。随着我国加入 WTO，以及全球绿色化学技术和绿色产业革命的迅速崛起，我国的精细化工既面临巨大的发展机遇，又将迎接严峻的挑战。我国人口基数大，资源相对短缺，生态环境又比较脆弱。因此，走资源—环境—经济—社会协调发展的道路，大力发展绿色精细化工具有重要的战略意义，这是时代的要求，也是我国化学工业可持续发展的必然选择。目前国内关于精细化工类书籍出版不少，但是论述绿色精细化工方面的著作还是一个空白。为了促进我国现代化学工业的可持续发展，加快绿色精细化工的研究开发和应用，由武汉化工学院和武汉大学的专家学者共同努力，编写了这本《绿色精细化工导论》，奉献给广大读者。

本书在介绍绿色化学的基本知识和绿色精细化工的研究状况的基础上，以绿色化学理论和技术为主线，重点论述精细化工中间体、化学制药、生物

制药、食品添加剂、工业助剂、农用精细化学品等领域中的关于绿色化研究的最新理论成果和应用技术。书中对绿色化学与可持续发展的关系，绿色化学化工过程的评价指标和评估体系，均进行了必要的介绍和探讨。同时，对文本和因特网上各种绿色化学化工信息资源以及快捷获得方法作了较详尽的论述，应该说这是本书的又一大特色。总之，全书力求取材新颖，特色鲜明，既适合国情，又跟踪时代，注重理论联系实际，注重观念更新，注重知识创新和技术创新，具有较强的前瞻性和适用性。

参加本书编著工作的有：贡长生（第一章、第二章、第三章、第七章、第八章），单自兴（第四章、第五章），单自兴、王蓉（第六章），单自兴、周炎（第九章），朱丽君（第十章）。全书由贡长生、单自兴主持编著和统稿。

《绿色精细化工导论》是关于绿色精细化工方面的论著。由于绿色精细化工是一个多学科交叉的新兴研究领域，涉及的学科知识和专业面广，其中一些热点问题还在研究探讨中，加之编著者的水平所限，书中错漏及不足在所难免，敬请广大读者批评指正。同时，对书中所引用文献资料的中外作者致以衷心的谢意！

编著者

于武昌叠翠湖畔

2005年2月

内 容 提 要

本书以绿色化学理论和技术为主线，全面详细地论述了绿色精细化工主要领域的最新理论成果、研究进展和实用技术。全书共分十章，主要包括绿色精细化工的内涵和发展对策、绿色化学原理和技术、绿色化学化工过程的评估、重要中间体的绿色合成、化学制药的绿色化、生物制药的绿色化、食品添加剂的绿色化、工业助剂的绿色化、农用化学品的绿色化以及绿色化学化工信息资源。本书内容丰富，选材新颖，特色鲜明，注重理论联系实际，注重观念更新，注重知识创新和技术创新。

本书可作为化学、化工、医药、农药、精细化工、食品、高分子材料、环境保护等领域的研究开发和生产管理的领导者和科技人员的必备参考书，又可供相关院校广大师生阅读和参考。

目 录

第一章 绪论	1
第一节 精细化工的范畴和特点	1
一、精细化工的范畴	1
二、精细化工的特点	3
三、精细化工与高技术的关系	5
四、国内外精细化工发展的概况	6
第二节 绿色化学及其引发的产业革命	8
一、绿色化学的兴起和发展	8
二、绿色化学研究的内容和特点	12
三、绿色化学引发的产业革命	14
第三节 绿色精细化工	18
一、绿色精细化工是我国化学工业可持续发展的必然选择	18
二、绿色精细化工的内涵	19
三、绿色精细化工的发展对策	22
参考文献	24
第二章 绿色化学原理和技术	25
第一节 绿色化学原理	25
一、防止污染优于污染的治理	25
二、提高合成反应的“原子经济性”	27
三、在合成过程中尽可能不使用和不产生对人体健康和环境有害的物质	28
四、设计安全化学品	28
五、使用无毒、无害的溶剂和助剂	29
六、合理使用和节省能源	30
七、尽可能利用可再生资源	31
八、尽可能减少不必要的衍生步骤	32
九、采用高选择性的催化剂	33
十、设计可降解的化学品	33

十一、防止污染的快速检测和监控	33
十二、防止事故和隐患的安全工艺	34
第二节 绿色催化技术	34
一、不对称催化	34
二、相转移催化	36
三、酶催化	40
第三节 电化学合成技术	46
一、有机电化学合成的主要特征	47
二、电化学合成方法	47
三、有机电化学合成应用实例	48
第四节 超临界流体技术	51
一、超临界流体萃取	51
二、超临界流体中的有机合成	55
参考文献	58
 第三章 绿色化学化工过程的评估	 61
第一节 绿色化学与可持续发展	61
一、可持续发展是新的科学发展观	61
二、可持续发展是中国未来发展的惟一正确选择	62
三、绿色化学是可持续发展的科学技术支持	64
第二节 绿色化学化工过程的评估	65
一、绿色化学的研究目标	65
二、绿色化学化工过程的评价指标	67
三、绿色化学化工过程的评估	73
参考文献	78
 第四章 重要中间体的绿色合成	 80
第一节 中间体的合成及其发展趋势	80
第二节 环氧烷类中间体	81
一、环氧乙烷	82
二、取代环氧乙烷	83
第三节 低碳酸及其衍生物	85
一、甲酸	85
二、碳酸二甲酯	86
三、乙酸	87
四、甲基丙烯酸	87

五、丙烯酰胺	88
六、乙酰基丙酸	88
七、乳酸乙酯	89
第四节 脂肪族六碳中间体	89
一、己二腈	89
二、己内酰胺	92
三、己二酸	92
第五节 二醇类	94
第六节 芳香族中间体	96
一、硝基苯	96
二、苯酚	97
三、儿茶酚	97
四、4-氨基二苯胺	97
五、2-羟基-6-甲基烟酸	98
六、联芳烃	98
第七节 环脲与氨基甲酸内酯	99
第八节 手性 C ₃ 和 C ₄ 合成子	101
一、手性环氧氯丙烷	104
二、手性 2,3-二氯丙醇	105
三、手性 3-氯丙二醇	105
四、手性 2,3-环氧丙醇	106
五、手性丁腈	107
六、手性 4-氯-3-羟基丁酸酯和手性 3-羟基丁内酯	107
第九节 手性醇	107
第十节 手性胺	110
第十一节 手性氨基酸	113
第十二节 手性羟基酸	115
一、酒石酸	116
二、葡萄糖酸	116
三、D-甘油酸	117
四、扁桃酸	117
五、苹果酸	117
第十三节 氨基酸	117
一、萃取法	118
二、化学法	118
三、生物学方法	119
参考文献	121

第五章 化学制药的绿色化	125
第一节 化学制药的形势与挑战	125
第二节 手性在生命科学中的意义	126
一、手性与生命	126
二、药物与手性	127
第三节 手性药物制备方法	130
第四节 手性药物“绿色化”合成的重要途径——不对称催化	132
一、不对称催化研究进展	132
二、不对称催化原理	136
三、不对称催化中的手性配体	137
四、重要手性配体的制备	140
第五节 生物催化的手性合成	149
第六节 手性药物“绿色化”合成重要实例	152
一、维生素 C	152
二、薄荷醇	152
三、卡巴培南类抗生素	153
四、 α -氨基青霉素	154
五、布洛芬	154
六、萘普生	156
七、低聚糖	156
八、核苷	157
参考文献	158
第六章 生物制药的绿色化	160
第一节 概述	160
一、生物药物	160
二、生物制药	161
三、国际生物制药业发展状况	161
四、我国生物制药业发展状况	164
第二节 中草药有效成分的提取	166
一、超临界流体萃取	166
二、超滤——膜分离技术	172
三、树脂吸附	175
四、其他方法	177
第三节 生物药用资源	180
一、海洋资源	180
二、微生物资源	181

三、陆生资源	183
四、水产资源	184
第四节 生物工程药物	185
一、基因重组人胰岛素	187
二、人促红细胞生长素	189
参考文献	191
第七章 食品添加剂的绿色化	192
第一节 食品添加剂及其发展趋势	192
一、食品添加剂的定义和分类	192
二、食品添加剂的管理和使用	193
三、食品添加剂的特点和发展趋势	194
第二节 防腐剂	195
一、山梨酸及其钾盐	196
二、丙酸及其盐	198
三、天然食品防腐剂	199
第三节 抗氧化剂	200
一、抗氧化剂的意义和作用机理	200
二、生育酚浓缩物	201
三、植酸	202
四、茶多酚	204
第四节 酸味剂	207
一、酸味剂的品种和作用	207
二、柠檬酸	208
三、苹果酸	210
四、磷酸	212
第五节 增稠剂	213
一、增稠剂的品种和功能	213
二、果胶	214
三、明胶	216
四、磷酸酯淀粉	217
第六节 营养强化剂	218
一、营养强化剂的分类及其主要品种	218
二、重要的矿物质和微量元素强化剂	220
三、营养强化剂的研究开发和应用前景	224
参考文献	225

第八章 工业助剂的绿色化	227
第一节 表面活性剂的绿色化	227
一、表面活性剂的化学结构和分类	227
二、磷酸酯类表面活性剂	228
三、由天然可再生资源制备绿色表面活性剂	233
四、生物表面活性剂	237
第二节 阻燃剂的绿色化	243
一、磷系阻燃剂的阻燃机理	244
二、磷系阻燃剂的分类	244
三、磷-氮系阻燃剂	246
四、磷酸酯类阻燃剂	249
五、复配型磷系阻燃剂	251
第三节 抗氧化剂的绿色化	251
一、酚类抗氧化剂	251
二、磷类抗氧化剂	254
三、硫酯(醚)类抗氧化剂	256
四、复合型抗氧化剂	258
参考文献	259
第九章 农用化学品的绿色化	261
第一节 农用化学品的种类、现状及发展趋势	261
第二节 绿色农药	263
一、概述	263
二、生物农药	264
三、绿色合成农药	268
四、光活化农药	274
第三节 绿色塑料制品	276
一、定义	276
二、现状与趋势	276
三、可降解塑料	277
四、绿色包装材料	278
参考文献	279
第十章 绿色化学化工信息资源	281
第一节 加强绿色化学化工信息的开发与利用	281
一、绿色化学化工信息资源开发利用的意义及原则	281
二、绿色化学化工信息检索的主要方法	284

三、绿色化学化工信息检索策略	287
第二节 绿色化学化工信息资源的检索	291
一、图书文献的检索	291
二、期刊文献的检索	291
三、专利文献的检索	294
第三节 Internet 绿色化学化工信息资源的利用	296
一、Internet 绿色化学化工信息资源检索的特点	296
二、Internet 绿色化学化工信息资源的获取	299
三、Internet 绿色化学化工信息资源的利用	306
参考文献	307

第一章 絮 论

精细化工是生产精细化学品的工业，是现代化学工业的重要组成部分，是发展高新技术的重要基础，也是衡量一个国家的科学技术发展水平和综合实力的重要标志之一。因此，世界各国都把精细化工作为化学工业优先发展的重点行业之一。自 20 世纪 90 年代以来，全球绿色化学及其产业革命的兴起，化学工业的绿色化已成为一种必然的发展趋势。如何加快发展我国的绿色精细化工？绿色精细化工的内涵和目标是什么？结合我国的国情，以什么样的思路来加快绿色精细化工的发展？这些都是我国化学工业战线上的同仁们应该密切关注和努力解决好的问题。

第一节 精细化工的范畴和特点

一、精细化工的范畴

(一) 精细化工的范畴

精细化工的形成是与人们的生产和生活紧密联系在一起的，是随着化学工业和整个工业的发展进程而逐步发展的。20 世纪 50 年代，由于石油化学工业的迅速兴起，促进了合成精细化学品的发展。进入 70 年代，两次世界性的“石油危机”，导致欧美和日本等石油化工发达国家被迫调整产品，加强了精细化工和新技术的开发，精细化工开始形成独立的工业部门。20 世纪 80 年代以后，工业发达国家化学工业结构重组，产品结构升级换代，产品的精细化和功能化，加速精细化工的发展已成为世界化学工业的一个重要发展动向。例如，美国 20 世纪 70 年代化工精细化率约为 40%，80 年代增至 45%，目前在 60% 左右。

“精细化学品”一词国外沿用已久，但迄今尚无统一确切的科学定义。20 世纪 70 年代中，美国化工战略研究专家 C. H. Kline 根据化工产品“质”和“量”引出差别的概念，把化工产品分为 4 类，见表 1-1。根据 Kline 的观点，精细化学品是指按分子组成（即作为化合物）来生产和销售的小吨位产品，有统一的商品标准，强调产品的规格和纯度；专用化学品是指小量而有差别的化学品，强调的是其功能。现代精细化工应该是生产精细化学品和专用化学品的工业。我国和日本等国正是将精细化学品和专用化学品纳入精细化工的统一范畴。因此，从

产品的制造和技术经济性的角度进行归纳，通常认为精细化学品是生产规模较小、合成工艺精细、技术密集度高、品种更新换代快、附加值大、功能性强和具有最终使用性能的化学品。

表 1-1 化工产品的 C. H. Kline 分类

固定 资产 投 资	产 量	通用化学品	如硫酸、碳酸钠、烯 烃、芳烃等	有差别的通用化学品	如合成树 脂、合成橡胶、合成纤维、表面活性 剂等	低 → 高	价 格	科 技 开 发 投 资
		精细化学品	如中间体、医药和农 药的原料等	专用化学品	如医药成药、农药制 剂、各种助剂、水处理剂等			

(二) 精细化工产品的分类

关于精细化工的分类目前国际上缺少通行准则，即使在一个国家内，由于分类的目的不同，包括的范围也不尽相同。为加快发展精细化工，优化产品的结构，并作为今后规划和统计的依据，1986年3月6日，我国原化学工业部颁布了《关于精细化工产品分类的暂行规定和有关事项的通知》，规定中国精细化工产品包括11个产品类别。

- ① 农药；
- ② 染料；
- ③ 涂料（包括油漆和油墨）；
- ④ 颜料；
- ⑤ 试剂和高纯物；
- ⑥ 信息化学品（包括感光材料、磁性材料等能接受电磁波的化学品）；
- ⑦ 食品和饲料添加剂；
- ⑧ 胶黏剂；
- ⑨ 催化剂和各种助剂；
- ⑩ 化工系统生产的化学药品（原料药）和日用化学品；
- ⑪ 高分子聚合物中的功能高分子材料（包括功能膜、偏光材料等）。

其中，催化剂和各种助剂包括以下内容。

- ① 催化剂 炼油催化剂、石油化工用催化剂、有机化工用催化剂、合成氨用催化剂、硫酸用催化剂、环保用催化剂、其他催化剂。
- ② 印染助剂 柔软剂、匀染剂、分散剂、抗静电剂、纤维用阻燃剂等。
- ③ 塑料助剂 增塑剂、稳定剂、发泡剂、塑料用阻燃剂等。
- ④ 橡胶助剂 促进剂、防老剂、塑解剂、再生胶活化剂等。
- ⑤ 水处理剂 水质稳定剂、缓蚀剂、软水剂、杀菌灭藻剂、絮凝剂等。
- ⑥ 纤维抽丝用油剂 涤纶长丝用油剂、涤纶短丝用油剂、锦纶用油剂、腈纶用油剂、丙纶用油剂、维纶用油剂、玻璃丝用油剂等。
- ⑦ 有机抽提剂 吡咯烷酮系列、脂肪烃系列、乙腈系列、糠醛系列等。
- ⑧ 高分子聚合物添加剂 引发剂、阻聚剂、终止剂、调节剂、活化剂等。

⑨ 表面活性剂 除家用洗涤剂以外的阳离子型、阴离子型、非离子型和两性表面活性剂。

⑩ 皮革助剂 合成鞣剂、涂饰剂、加脂剂、光亮剂、软皮油等。

⑪ 农药用助剂 乳化剂、增效剂等。

⑫ 油田用化学品 油田用破乳剂、钻井防塌剂、泥浆用助剂、防蜡用降黏剂等。

⑬ 混凝土用添加剂 减水剂、防水剂、脱模剂、泡沫剂（加气混凝土用）、嵌缝油膏等。

⑭ 机械、冶金用油剂 防锈剂、清净剂、电镀用助剂、各种焊接用助剂、渗碳剂、汽车等机动车防冻剂等。

⑮ 油品添加剂 防水添加剂、增黏添加剂、耐高温添加剂、汽油抗震添加剂、液压传动添加剂、变压器油添加剂、刹车油添加剂等。

⑯ 炭黑（橡胶制品的补强剂） 高耐磨炭黑、半补强炭黑、色素炭黑、乙炔炭黑等。

⑰ 吸附剂 稀土分子筛系列、氧化铝系列、天然沸石系列、二氧化硅系列、活性白土系列等。

⑱ 电子工业专用化学品（包括光刻胶、掺杂物、MOS 试剂等高纯物和高纯气体） 显像管用碳酸钾、氟化物、助焊剂、石墨乳等。

⑲ 纸张用添加剂 增白剂、补强剂、防水剂、填充剂等。

⑳ 其他助剂 玻璃防霉（发花）剂、乳胶凝固剂等。

需要说明的是，我国原化学工业部颁布的精细化工产品分类暂行规定中不包括国家医药管理局管理的药品和中国轻工总会所属的日用化工产品以及其他有关部门生产的精细化学品，而且有些分类还需要进一步完善或修订。

进入 20 世纪 80 年代后，我国又把那些还未形成产业的精细化工门类称与新领域精细化工。例如，食品添加剂、饲料添加剂、工业表面活性剂、水处理化学品、造纸化学品、皮革化学品、电子化学品、油墨化学品、胶黏剂、生物化工、纤维素衍生物、气雾剂等。随着科学技术和精细化工的发展，新领域精细化工的门类还会进一步增加。

二、精细化工的特点

1. 品种多

精细化工产品都具有一定的应用范围，功能性强，尤其是专用化学品和定制化学品，往往是一种类型的产品，可以有多种规格型号，而且新品种、新剂型不断涌现。因此品种多是精细化工的一个重要特征。例如医药，截至 1993 年，全世界有医药原料药（含不同盐类、酯类）约 6000 多种，而不同厂家生产的不同剂型、不同配方、不同牌号的各种制剂约几十万种。又如表面活性剂，利用其所具有的表面特性，可制成各种洗净剂、渗透剂、分散剂、乳化剂、破乳剂、起泡剂、消泡剂、润湿剂、增溶剂、柔软剂、抗静电剂、防锈剂、防雾剂、精炼剂、

脱皮剂、抑制剂等。目前国外表面活性剂的品种有 5000 多种，而法国仅发用化妆品就有 2000 多种牌号。由于大多数精细化工产品的产量较小，商品竞争性强，更新换代快，因此，不断开发新品种、新配方、新剂型、新用途，以及提高品种创新和技术创新的能力，是现代精细化工发展的总趋势。

2. 技术密集度高

精细化学品的生产过程与通用化工产品不同，首先经过研究开发，化学合成（或从天然物质中分离提取）与精制加工，进而商品化，属综合性较强的知识密集和技术密集型工业。

精细化学品的研究开发，关键在于创新。根据市场需要，提出新思维，进行分子设计，采用新颖化工技术优化合成工艺。早在 20 世纪 80 年代初，ICI 公司的 C. Suekling 博士就提出 R&D（研究与开发）与生产和贸易构成三维体系，衡量化学工业水平的标志，除了生产和贸易外，主要是它的 R&D 水平。1993 年美国的 R&D 费用 1657 亿美元，而化学工业的科研费用约占 10%，其中医药方面的研究开发用去了一半。2000 年美国的 R&D 费用达到 2646 亿美元，从 1990～2000 年年平均增长 5.7%。

精细化学品的化学合成多采用液相反应，合成工艺精细，单元反应多，生产流程长，中间过程控制要求严格，精制复杂，需要精密的工程技术。例如，Pfizer 公司开发的抗菌药曲伐沙星（Trofloxacin，商品名 Trovan），其合成工艺需要七步反应，他们花去四年半的时间。在制药工业中，手性药物特别是天然产物药物的全合成，由于其结构复杂，手性中心多，合成工艺极为精细，合成周期更长。又如，Swinholide A 是从海绵 *Theonella swinhoei* 分离得到的一种具有抗真菌和抗肿瘤活性的海洋天然产物，该化合物具有 C_2 对称性，含有 2 个共轭双烯，2 个三取代的四氢吡喃环系，2 个二取代二氢吡喃环系，1 个四十四元双内酯环以及 30 个手性中心。由于该化合物在自然界中含量低，又具有很强的生理活性，I. Paterson 和 K. C. Nicolaou 小组经过了长时间的努力首先完成了其全合成。

技术密集还表现在情报密集、信息量大而快。由于精细化学品常根据市场需求和用户不断提出应用上的新要求改进工艺过程，或是对原化学结构进行修饰，或是修改更新配方和设计，其结果必然产生了新产品或新牌号。为此，必须建立各种数据库和专家系统，进行计算机仿真模拟和设计。因此，精细化工生产技术保密性强，专利垄断性强，世界各精细化工公司通过自己的技术开发部拥有的技术进行生产，在国际市场上进行激烈的竞争。

3. 大量采用复配技术

对于各种专门用途的需要，往往单一组分的化合物难于达到，必须加入其他组分，以提高其功能性和应用性，于是大量采用复配技术必然成为精细化工的又一个重要特点。在精细化工中，采用复配技术所得到的产品，具有改性、增效和扩大应用范围等功效。例如，化妆品是由油脂、乳化剂、保湿剂、香料、色素、