



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

化学过程工艺学

第二版

刘代俊 蒋文伟 张 昭 编著



化学工业出版社

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

化学过程工艺学

第二版

刘代俊 蒋文伟 张 昭 编著



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书以化学加工过程中的共性特点进行综合分类,分别对固、液、气相间物质的转化过程和工业处理手段进行了分析和阐述,特别考虑了工艺核心反应过程中相间的变化特点和相应的分离过程,通过典型的工业实例介绍了热力学分析、动力学分析、物料及热量衡算、工艺分析、流程组装等基本理论和技术手段,以及对加工对象进行处理的基本技巧和方法。书中还介绍了生态工业园,在更大尺度上对化学过程尝试组装和综合运用,融入绿色化工理念和循环经济的思想。本书为读者提供了较为广阔的化工视野,既包括了已经规模化的化工生产工艺,也涉及了相对前沿但又较为成熟的化工过程。

本书可作为高等院校化工及相关专业的本科生教材,也可作为相关科研人员和工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

化学过程工艺学/刘代俊,蒋文伟,张昭编著. —2版. —北京:化学工业出版社,2007.7

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

ISBN 978-7-122-00486-4

I. 化… II. ①刘…②蒋…③张… III. 化工过程-工艺学-高等学校-教材 IV. TQ02

中国版本图书馆CIP数据核字(2007)第074195号

责任编辑:何丽

装帧设计:张辉

责任校对:陶燕华

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:三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张18½ 字数475千字 2007年7月北京第2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:32.00元

版权所有 违者必究

第二版前言

本教材自 2005 年出版以来,已经在本校化学工程与工艺专业中三个年级和一个非化工工艺类专业的本科生教学中使用,同时也在为企业开办的化工专业成人教育本科和专科的 5 个年级中得到使用。由于本书结构较为新颖合理,主线条简明,理论部分有一定深度,内容也较为丰富,得到了学校多方支持和教学相关方面的认同。也有兄弟院校开始采用此教材。本教材列入了教育部化工类创新人才培养模式、教学内容和教学改革的研究与实施项目,该项目获教育部一等奖。经化学工程与工艺教学指导委员会推荐,本书列为普通高等教育“十一五”国家级规划教材。

新版教材通过教学实践与总结,修正了第一版书中的一些错误,图表不够翔实之处进行了撤换和增补。对第一版中理论阐述较弱和描述不清楚的部分进行了补充,并在加强综合应用能力上完善和丰富了书中的内容。本版第 4 章增加了有关悬浮聚合的动力学分析小节,并且从第 3 章开始,每章后均增加了小节,主要用于概括全章的基本思路与流程组织特点,并列举 1~2 个例子加以说明。本书新增的第 9 章对生态工业园给予了介绍和分析,以作为在更大尺度上对化学工艺过程尝试组装和综合运用,同时将绿色化工理念和循环经济的思想融入其中。

在教学过程中,我们曾采用了大量反映化工实际过程的多媒体材料,增加形象思维的分量,对于提高学生对化工现场的认识能力和创新思维具有较好的效果。

各章中与第一版相应的内容仍由原编者编撰,第二版中新增部分由刘代俊编撰。

尽管本教材已经是第二版,但仍然需改进和继续完善,在此深切感谢各兄弟院校和使用者不弃而赐教,以携手为我国化工教育的发展贡献微薄之力。并借此感谢化学工业出版社编辑为本书再版所做的努力与大力支持。

编著者

2007 年 4 月于四川大学

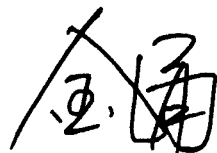
第一版序

在 20 世纪后半叶及新的纪元中，随着现代高科技的发展，化学工业已成了当今世界经济的重要支柱之一。与之相关的基础学科化学工程与化学工艺同众多学科交叉，在前所未有的广度和深度上演绎出更加精彩的一页。时代的进步，要求化学工程师和研究者们以集成的思路出发，从过程综合的观点去分析对象。这些进步不但给化学工程类大学科的发展提供了更有想像力的空间，也对现代化工教育提出了挑战。

“化学过程工艺学”是化学工程类专业重要的教学内容之一。过去按照无机化工、有机化工等专业分别开设相应的工艺学，并按照各类产品工艺原理、流程和设备阐述。本书作者们从原来的产品工艺学的框架中跳出来，以物质在加工中的相间转移特点来加以分类，特别考虑了核心反应过程中相间的变化特点，对化学工艺过程进行分析与组装。这样可以在一个不长的学习时期中给学生以整体性的印象，涉及较宽的知识广度和适当的知识深度，同时也可将新的技术过程引入到教学中去，这些无疑是具有创新性的尝试。

让我们大家都来关注化工教育的发展，关心化工界新人的成长！

中国工程院院士 清华大学教授



2004 年 11 月

第一版前言

本书是按照教育部“高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划”来进行编写的。为了培养学生的素质，拓宽专业范围，强化对反应过程、分离过程、单元操作、反应动力学、化工热力学等化工基础学科的综合应用，本书重组了课程体系，以化工加工过程中的共性来组织课程内容，既覆盖了较多的发展方向，又简化了原产品工艺学中过于具体的细节。

一个工艺过程往往包含了许多复杂的反应和分离单元，但物质在相同的相转移过程中常有很多相似的加工特征，如液固体系中的反应与分离过程，大都包含浸取、结晶、沉降、过滤等单元。本书以物质在加工中的相间转移特点来加以分类，特别是重点考虑了相转移过程中核心反应的特点，这样既可以使产品加工过程的描述较为完整，又可以掌握多种产品加工过程的组装与合成的基本方法。

当前，化学工程和其他领域相互渗透，正在形成共同的工程技术基础，可能产生“过程工程”的大化工技术，成为 21 世纪化学工程发展的重要特征。本书就是针对这种趋势进行教学改革的一种尝试和探索。

本书拟定为 2 学分，32 学时。全书共分 8 章。刘代俊编写第 1、2、3 章；蒋文伟、张昭和刘代俊编写第 4、5、6 章；刘代俊和尹华强编写第 7 章；张昭和刘代俊编写第 8 章；刘代俊统编全书。

本书在编写和试讲过程中，得到了梁斌、陈应详、童长春、夏代宽等教授的指导与帮助，并且在立项和修改中得到了四川大学化工学院领导朱家骅和付超教授以及学校教务处的的大力支持和帮助。全书由党洁修教授担任主审，并提出了许多建设性意见，为本书增色不少。在教材创意和审校期间，得到了清华大学金涌院士的支持，提出许多宝贵建议，并为本书作序。在此，一并深表谢意。

由于本教材的编写是一种新尝试，缺乏经验，一定存在不足之处，殷切希望各兄弟院校提出宝贵意见和建议，以便在今后修订中加以补充和改进。

编 者

2004 年 5 月于四川大学

目 录

第1章 绪论	1
1.1 化学工业的新曙光	1
1.1.1 化学工业在世界经济发展中的地位	1
1.1.2 化学工业的进展与新世纪中的发展特点	2
1.1.2.1 新世纪的化学工业以技术创新为发展动力	2
1.1.2.2 新世纪的化学工业将是可持续发展的绿色产业	5
1.2 化学过程工艺学的任务	6
1.2.1 化学过程工艺学的研究范畴及工艺学与化学工业的关系	6
1.2.2 化学过程工艺学在新世纪中的发展趋势	8
1.2.3 本《化学过程工艺学》教材的内容体系	9
1.2.4 本教材在人才培养过程中的地位与作用	9
思考题	10
参考文献	10
第2章 化学工业的资源	11
2.1 化学矿	11
2.1.1 不溶性矿	11
2.1.1.1 不溶性矿的开采方法	11
2.1.1.2 磷矿的基本特性及地质分布	12
2.1.1.3 三种典型磷矿的介微观特征参数	13
2.1.1.4 磷矿宏观质量评价	15
2.1.1.5 磷矿的主要用途	16
2.1.1.6 其他化学矿	16
2.1.2 水溶性矿	18
2.1.2.1 水溶性矿的开采方法	18
2.1.2.2 云南勐野井钾盐矿和我国盐湖矿产基本情况	19
2.2 煤	20
2.2.1 煤的种类和特征	20
2.2.2 腐植煤的分类	20
2.2.3 煤的化学组成及用途	21
2.3 石油	21
2.4 天然气	23
2.5 生物资源	24
2.6 海洋资源	25
思考题	25
参考文献	26
第3章 固体化学矿的初加工及液固相间的化工过程	27
3.1 液固两相处理过程的一般规律	27

3.1.1 液固两相处理的总括流程	27
3.1.2 原材料的来源	28
3.1.3 固体物料的粉碎与分选	28
3.1.3.1 粉碎目的	28
3.1.3.2 粉碎机的主要类型	28
3.1.3.3 粉碎的基本工艺	30
3.1.3.4 分选	31
3.1.4 固体原料中有效成分的富集	31
3.1.5 液固相系统的宏观反应机理	33
3.1.6 液固相间的分离特点	34
3.2 磷矿石的酸解过程工艺分析与组装	36
3.2.1 磷矿石制取磷酸的原则流程	37
3.2.2 磷矿选矿流程的选择	38
3.2.3 湿法磷酸生产中的反应过程	38
3.2.3.1 磷矿酸解中的化学反应	38
3.2.3.2 磷矿酸解过程的宏观反应过程	39
3.2.3.3 磷矿中杂质对分解过程的影响	43
3.2.4 磷矿酸解中硫酸钙的结晶过程	43
3.2.4.1 硫酸钙的结晶形态	43
3.2.4.2 硫酸钙结晶的热力学基础与体系的相平衡	44
3.2.4.3 硫酸钙结晶的动力学基础	46
3.2.5 二水物磷酸流程的组装	49
3.2.5.1 单槽多浆二水物流程	49
3.2.5.2 几种引进的二水物流程	50
3.2.6 湿法磷酸生产操作条件的选择	52
3.2.7 二水与半水流程的组合	53
3.2.8 湿法磷酸生产技术的进展	55
3.3 以相图确定工艺路线——硝酸钾流程的组装	56
3.3.1 硝酸钾的用途与基本生产原理	56
3.3.2 $K^+-Na^+-Cl^--NO_3^- -H_2O$ 系统相图	57
3.3.2.1 恒温图	57
3.3.2.2 投影图	59
3.3.2.3 多温图	59
3.3.3 反应与分离基本过程和物料衡算	60
3.3.3.1 非循环法的基本过程	60
3.3.3.2 非循环法的物料衡算	60
3.3.3.3 循环法生产过程分析	61
3.3.4 硝酸钾生产的基本流程和技术经济指标	62
3.4 液固相流程的组装要点	63
思考题	64
参考文献	65
第4章 液相中的化工处理过程	66
4.1 液相过程中反应和分离的一般特点	66

4.1.1	液体均相反应器的形式与流动模型	66
4.1.2	液体非均相反应的特点	70
4.1.3	液相中的物质分离过程	72
4.2	通用性的液相工艺形式——增塑剂 DOP/DBP 的液相催化合成	75
4.2.1	增塑剂的作用机理与结构	76
4.2.2	DOP/DBP 工业生产原理	77
4.2.3	硫酸催化酯化合成 DOP 工艺流程与控制	78
4.2.4	DOP 等产品的连续化生产	79
4.2.5	邻苯二甲酸酯类增塑剂合成用催化剂进展	80
4.2.5.1	酸催化剂体系	80
4.2.5.2	非酸催化剂体系	81
4.3	非均液相体系——氯乙烯悬浮聚合工艺	83
4.3.1	氯乙烯聚合与悬浮的基本原理	84
4.3.2	聚氯乙烯聚合动力学分析	85
4.3.3	聚合工艺流程与操作参数	86
4.3.4	氯乙烯悬浮无规共聚	88
4.3.5	氯乙烯悬浮接枝共聚	89
4.4	液相中的膜耦合过程——离子膜电渗析法制烧碱工艺	90
4.4.1	离子膜电解原理和基本流程	91
4.4.2	盐水的精制	92
4.4.2.1	一次精制	92
4.4.2.2	二次精制	92
4.4.3	离子膜电解工艺	96
4.4.4	全系统工艺流程简介	99
4.4.5	生产固碱的后续流程	99
4.5	以稀土提纯为代表的液相萃取过程	101
4.5.1	稀土萃取体系的基本特性	102
4.5.2	槽式萃取单元的基本结构	104
4.5.3	萃取级数的确定	104
4.5.4	氟碳铈矿稀土矿的组成与工艺初步分组	109
4.5.5	氟碳铈矿稀土的分离流程	109
4.5.6	现代萃取器的进展	111
4.6	液相系统的流程分析示例	112
	思考题	113
	参考文献	114
第 5 章	气固相体系的物相转化与化学加工	115
5.1	气固相间化工过程的一般特点	115
5.1.1	气固非催化过程	115
5.1.2	气固相间的催化反应	117
5.1.3	本征化学反应速率 ($-r_A$)	117
5.1.4	气固悬浮体系中的流动形态	118
5.1.5	气固相体系的分离特点	118
5.1.6	气相中物质的主要分离方法	119

5.2 典型的固气相转化过程——煤的气化	121
5.2.1 煤气化原理	121
5.2.1.1 煤气化的基本工业过程	121
5.2.1.2 煤气化的基本化学反应	122
5.2.2 移动床煤气化	123
5.2.2.1 混合发生炉煤气	124
5.2.2.2 水煤气	127
5.2.3 流化床碎煤气化	131
5.2.3.1 流化床煤气化过程	131
5.2.3.2 温克勒 (Winkler) 煤气化工艺	131
5.2.3.3 高温温克勒 (HTW) 法	133
5.2.3.4 灰团聚流化床煤气化法	133
5.2.4 气流床煤气化	134
5.2.4.1 气流床气化原理	134
5.2.4.2 干法进料的气流床气化方法	135
5.2.4.3 湿法进料的气流床气化方法	136
5.2.5 煤气化联合循环发电 (IGCC) 的典型流程	137
5.3 固体催化中的气相过程——合成氨工艺	138
5.3.1 氨的性质和用途	139
5.3.2 现代合成氨生产的主要思路和原则流程	140
5.3.3 合成氨原料气的脱硫净化	140
5.3.4 造气	141
5.3.4.1 气态烃-蒸汽转化的物理化学原理及工艺要求	141
5.3.4.2 甲烷-蒸汽转化反应热力学计算原理	142
5.3.4.3 甲烷-蒸汽转化的动力学	143
5.3.4.4 析炭热力学和动力学	144
5.3.4.5 造气工艺的组装	145
5.3.5 转化气的净化	148
5.3.6 氨的合成工艺	150
5.3.6.1 氨合成反应的热力学分析	150
5.3.6.2 氨合成反应动力学及工艺条件选择	151
5.3.6.3 氨分离及氨合成回路流程	153
5.3.6.4 排放气中的氢回收	154
5.3.6.5 氨合成塔的结构特点	155
5.3.7 合成氨系统的能量消耗及节能	156
5.4 以气固过程为核心反应器的流程组装原则	158
5.4.1 硫精砂为原料生产硫酸工艺简析	159
5.4.2 合成氨造气流程的变化	160
思考题	161
参考文献	161
第6章 气液相系统中的物质转化与化学加工	162
6.1 气液过程的共性	162
6.1.1 气液相间反应的特点	162

6.1.2	气液相接触器的基本类型	165
6.1.3	气液系统的判别参数	166
6.1.4	气液分离过程中的新方法	167
6.2	液相的快速气化与分离——液态烃裂解	170
6.2.1	烃类热裂解原理	171
6.2.2	烃类热裂解反应动力学	174
6.2.3	烃类热裂解工艺条件	175
6.2.4	液态烃裂解生产烯烃工艺	176
6.2.5	裂解炉	177
6.2.6	管式裂解炉的物料与热量衡算及停留时间	181
6.2.7	裂解气的分离	183
6.2.7.1	气体净化系统	183
6.2.7.2	压缩与精馏分离系统	185
6.2.8	乙烯工厂能量的合理利用	187
6.3	液相催化中的甲醇羰基化过程	190
6.3.1	甲醇羰基化反应合成醋酸的基本原理	190
6.3.2	甲醇羰基化制醋酸的工艺流程	193
6.3.3	甲醇低压羰基合成醋酸的优缺点	195
6.4	两相表面传递的气液磺化过程	196
6.4.1	三氧化硫磺化反应的特点	196
6.4.2	三氧化硫磺化反应器	197
6.4.3	三氧化硫磺化技术的应用	198
6.4.3.1	AOS磺化机理及生产工艺	198
6.4.3.2	MES生产工艺	202
6.4.4	磺化技术的发展	203
6.5	绿色化工思想与气液过程的概括分析	204
	思考题	206
	参考文献	207
第7章	气液固三相中进行的化工过程	208
7.1	气液固三相化工过程的一般规律	208
7.1.1	三相中的颗粒宏观反应机理	208
7.1.2	气液固三相过程中的流形	209
7.1.2.1	悬浮床中的流动形态	209
7.1.2.2	固定床中的流动形态	210
7.1.3	气液固过程中的几种分离方式	212
7.2	三相浆料系统转变为粒状产品的磷铵工艺	213
7.2.1	磷铵的性质	214
7.2.2	磷铵生产的化学反应原理	214
7.2.3	磷铵热力学相图分析	216
7.2.4	磷酸一铵生产工艺分析与组装	218
7.2.4.1	磷酸浓缩法工艺	219
7.2.4.2	料浆浓缩法磷铵工艺	222
7.2.5	磷酸二铵生产工艺分析与组装	223

7.2.6 根据市场发展简化的液体磷铵工艺	227
7.3 以磷铵作媒介的烟气脱硫工艺	228
7.3.1 烟气脱硫基本思路	228
7.3.2 脱硫过程基本原理	229
7.3.3 脱硫工艺的组装	230
7.3.4 高效廉价的活性炭催化剂	231
7.3.5 PAFP脱硫技术的进展	232
7.4 L-赖氨酸的多相微生物合成	233
7.4.1 L-赖氨酸的基本特点与合成途径	233
7.4.2 基本生产流程	235
7.4.3 种子的培养	235
7.4.4 多相发酵过程	236
7.4.5 赖氨酸的后续分离流程	238
7.5 超重力三相滴流床生产纳米碳酸钙工艺	241
7.5.1 碳化法生产碳酸钙的原则流程	241
7.5.2 原材料流程简介	242
7.5.3 碳化过程多相动力学	243
7.5.4 超重力场滴流床特性	245
7.5.5 超重力滴流床碳化工艺流程	246
7.6 以三相床为核心反应器的流程分析与能源化工	248
思考题	250
参考文献	250
第8章 固相过程与高温合成	252
8.1 固相过程的一般形式	252
8.1.1 固相间反应机理	252
8.1.2 影响反应过程的主要因素	254
8.1.3 固相反应的几种工业形式	255
8.2 钛酸钡陶瓷粉体的高温烧结工艺	256
8.2.1 钛酸钡合成的基本原理及热力学条件	257
8.2.2 固相合成钛酸钡的流程组装	258
8.2.2.1 材料的细化	258
8.2.2.2 粉料的级配与成型	259
8.2.2.3 高温烧结过程	260
8.2.3 BaTiO ₃ 生产工艺新进展	260
8.2.4 钛酸钡基铁电陶瓷的进一步制作	261
8.3 回收溢出气体的高温过程——黄磷生产工艺	262
8.3.1 黄磷生产的化学原理和热力学条件	262
8.3.2 黄磷生产的原料与成型工艺	263
8.3.3 电炉制黄磷生产流程与设备系统	264
8.3.4 热法磷酸的新进展	267
8.4 固相过程的基本要素与组装	268
思考题	269
参考文献	269

第9章 循环经济与生态工业园区的集成	270
9.1 循环经济概要	270
9.1.1 循环经济的基本思想	270
9.1.2 3R 原则	270
9.2 生态工业园的基本形式	272
9.2.1 工业共生模式	272
9.2.2 丹麦的卡伦堡实体型生态工业园	272
9.2.3 美国的布朗斯维尔虚拟生态工业园	273
9.3 生态工业园区的系统集成原则	274
9.4 鲁北生态工业园的集成概观	275
9.4.1 园区内主要生态工业链	276
9.4.2 园区中的物质循环	278
9.4.2.1 元素代谢	278
9.4.2.2 物质转换	279
9.4.3 能量利用	279
9.5 生态工业园区的构建要点	280
9.5.1 攀枝花地区的冶金化工生态园设想	280
9.5.2 长砂县地区的大范围生态园的规划	282
思考题	283
参考文献	283

第 1 章 绪 论

1.1 化学工业的新曙光

1.1.1 化学工业在世界经济发展中的地位

20 世纪 50 年代,中国内地曾流传着一本“科学家谈二十一世纪”的科普著作,十多位中国著名科学家在此撰文畅想未来科学之梦。书中憧憬了人工模拟光合作用的诱人远景,而今已进入 21 世纪,尽管模拟光合作用的梦想还只是在实验室和计算机中躁动,但现代化学工业已在材料、能源和新兴加工业中为世界创造出巨大的财富。如果说钢铁工业支撑了 19 世纪由蒸汽机出现而引起的工业革命,那么,可以毫不夸张地说现代化学工业正在支撑着由生物、材料、医药信息技术等引起的世界新经济浪潮。

回眸过去的百年,化学工业经历了孕育、诞生、发展,直到形成了今天这样较为完善的现代化学工业体系,它每年为社会提供数以亿吨计的千百万种合成产品,为人类衣、食、住、行提供了极其丰富的物质基础,为世界的繁荣昌盛做出了巨大的贡献。

化学工业是以煤炭、石油、天然气、矿物、生物质等为原料,生产农用化学品、有机和无机原料、合成材料、精细与专用化学品等产品的重要产业部门。据统计,化学工业部门的产品约 60%用于基础工业和交通运输业,30%用于农业和轻工业,10%用于建筑材料等其他工业部门。因产品的经济效益好、需求量大,世界各国都以较快的速度发展化学工业。在美、日、德、英、法、意、俄等化学工业发达的国家,化学工业生产总值一般占生产总值(GDP)的 5%~7%;占工业总产值的 7%~10%,在各工业部门列 2~4 位。化学工业是国民经济发展中一个多品种、多层次、服务面广、配套性强的重要基础产业,同时它又是资金密集、能源密集和技术密集的产业。为此,许多经济发达的国家都采取优先发展、优先投资和优先增长的战略,将化学工业摆在国民经济的发展前列。长期以来,化学工业的发展速度超过工业平均增长水平,其速度比值在 20 世纪 60 年代为 1.41,70 年代为 1.22,80 年代为 1.44。20 世纪 90 年代世界经济进入缓慢增长期,但化学工业的增长仍超过国民经济增长速度。从中国工业来看,21 世纪初,全国工业销售收入 82314.3 亿元,实现利润 4261.8 亿元。石油和化学工业销售收入 13389.5 亿元、实现利润 1084.5 亿元,主要经济指标均居全国工业首位;居第二位的是电子及通讯设备制造业;居第三位的是电力工业。其中石油和化学工业占全国工业的比例为:销售收入占 16.27%,利润占 25.45%,其销售增长率为 13.15%。到 2004 年石油和化学工业销售收入达 13389.5 亿元,增长率达 32.5%,利润占全国工业的比例为 24.6%,仍保持为全国工业的前列(表 1-1)。

表 1-1 2004 年中国石油和化学工业主要经济指标

名 称	石油和化学工业		全国工业		占全国比例	
	数值	增长率/%	数值	增长率/%	比例	±百分点
工业总产值/亿元	24666.1	32.3	187220.7	31.0	13.2	0.2
工业增加值/亿元	7646.5	32.3	54805.1	16.7	14.0	0.1
产品销售收入/亿元	24249.6	32.5	187814.8	31.4	12.9	0.1
利润总额/亿元	2793.0	58.7	11341.6	38.1	24.6	3.0
税金总额/亿元	1430.0	24.2	8863.5	20.8	16.1	0.7

人类正面临着以信息技术、生物技术、新材料技术、新能源技术、空间技术、海洋技术等高新技术为中心的新技术革命,这场革命已经并正在改变着世界的经济结构和社会生活的格局,将把世界推进到一个依靠科学技术的新时代。科学技术是衡量国力的重要标准,是经济竞争力的保证。世界各国均在加强科研开发,增加科研投入,加速科技成果向生产力的转化。市场经济的竞争其实是科学技术和人才的竞争。1992年,美国化工行业科研费用占销售额的4.9%;日本占4.8%;德国占7.0%;俄罗斯占3.0%。世界各大化工公司日益重视科研开发,研究开发经费占销售额的比例逐年增加,这些化工公司科研开发费用的增长速度已超过了化工生产投资或产品销售额的增长速度,有的化工公司的化工科研费用与生产投资已不相上下,并且面对新世纪的到来都作出了最新的态势。以美国为例,它是当今世界上最发达的国家,也是最大的化学品生产国,其化学工业仍是国民经济三大支柱产业之一,同时化学工业也是美国经济民用部门中贸易顺差最大的行业。虽然如此,美国仍然在世纪之交对化学工业所面临的挑战进行研究分析,以保持其在21世纪能继续走在世界的前列。例如,2001~2005年间美国联邦政府用于纳米技术研究的拨款达40多亿美元,2005年美国联邦政府仅投入生物技术研究就超过288亿美元,2005年美国政府对鼓励石油化工等行业的节能改造,计划10年内向企业投入146亿美元。

1.1.2 化学工业的进展与新世纪中的发展特点

发达国家为了加强竞争地位,通过政府导向的国内外多种形式的合作,以及跨国公司内部的合作,将成为国际化战略的重要环节。这种竞争与合作同在、交流与限制并存的特点,是当今世界化工科技发展的重要趋势。在新经济浪潮的巨大挑战下,中国化工界将面临着前所未有的机遇和沉重的压力,我们应当有所思考,有所作为。新世纪的化学工业有哪些值得注意的特点呢?

1.1.2.1 新世纪的化学工业以技术创新为发展动力

化学工业的综合国际竞争力由诸多因素构成,包括生产竞争力和新产品新技术开发竞争力。前者主要指资源优势、成本优势、经营管理优势和产品质量性能服务的优势。对于化学工业这样技术密集型产业,技术创新是取得优势的关键,是新世纪化学工业发展的动力。新世纪化学工业的技术创新主要包括三个方面:跟踪科学研究的前沿,在技术深度上开辟出新的生长领域;与相关学科之间的相互交叉渗透,在技术的广度上通过与新兴产业的杂交获得新的拓展;采用新的高科技成果改造传统产业,以获得更完美的生产结果。

现代化工跟踪科学前沿的一个典型例子是纳米技术。著名的诺贝尔奖金获得者理查德·费曼早就提出一个令人深思的问题:“如何将信息储存到一个微小的尺度?令人惊讶的是自然界早就解决了这个问题,在基因的某一点上,仅30个原子就隐藏了不可思议的遗传信息……如果有一天人们能按照自己的意愿排列原子和分子,那将创造出什么样的奇迹。”今天,纳米结构的问世以及它所具有的奇特的物性正在对人们生活和社会的发展产生重要的影响,费曼的预言已成为世纪之交人们最感兴趣的热点之一。

所谓纳米结构是以纳米尺度的物质单元为基础按一定规律构筑或营造一种新的体系,包括一维、二维、三维体系。这些物质单元包括纳米微粒、稳定的团簇或人造超原子、纳米管、纳米丝及纳米尺寸的孔洞。由于纳米结构已接近物质分子的尺寸,它将产生许多奇异的特性。它既具有纳米微粒的特性,如量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应,又存在由纳米结构组合引起的新的效应,如量子耦合效应、协同效应等。其次,这种纳米结构体系很容易通过外场(电、磁、光)实现对其性能的控制。纳米材料的这些特性决定了它在陶瓷、有机-无机纳米复合物、传感器、医用材料、催化剂、磁性材料、光学材料等领域的潜在应用,

在未来高新科技领域中将有广阔的应用前景。这一切的实现,都需要科学家们把纳米接力棒送入化学工程师之手。

化学工业最容易切入纳米方向的是有机-无机纳米复合材料。纳米塑料是指无机填充剂以纳米尺寸分散在有机聚合物基体中形成的复合材料。在纳米复合材料中,分散相的尺寸至少在一维方向小于 100nm。由于分散相纳米尺寸效应、大比表面积和强界面结合,纳米复合材料具有一般工程塑料所不具备的优异性能。中国科学院工程塑料国家重点实验室用蒙脱土作为分散相,利用插层聚合、熔融插层等复合方法制备纳米材料,成功地开发出了以聚酰胺(PA6 和 PA66)、聚乙烯(普通 PE 和超高分子量 UHMWPE)、聚苯乙烯、环氧树脂、硅橡胶、聚苯胺、聚氨酯等为基材的一系列纳米塑料,并实现了部分材料的工业化。蒙脱土是一种层状硅酸盐,其结构片层是纳米尺度的,包含有三个亚层,在两个硅氧四面体亚层中间夹含一个铝氧八面体亚层,亚层之间通过共用氧原子以共价键连接,结合极为牢固。整个结构片层厚约 1nm,长宽约 100nm,由于铝氧八面体亚层中的部分铝原子被低价原子取代,片层带有负电荷。过剩的负电荷靠游离于层间的 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等阳离子平衡,因此容易与烷基季铵盐或其他有机阳离子进行离子交换反应生成有机化蒙脱土,交换后的蒙脱土呈亲油性,并且层间的距离增大。有机蒙脱土能进一步与单体或聚合物熔体反应,在单体聚合或聚合物熔体混合的过程中剥离为纳米尺度的结构片层,均匀分散到聚合物基体中而形成纳米塑料。与此同时,北京化工大学采用超重力场方法制备了纳米级碳酸钙,陕西省也建立了一座年产 3000t 的纳米级氧化锌生产基地,这两种纳米级无机化合物均可作为工程塑料的超微填充剂。清华大学合成了具有纳米孔道的碳管。美国有人利用 C_{60} 碳球接枝制成了抗艾滋病毒的药物。有人曾估计纳米技术在工业中的应用还会推迟到二三十年之后,事物的发展很难预料。也许几年之内,随着新兴工业的发展和需求,纳米材料的应用在某一领域中将获得突破与推广。

生物工程与化学工程的交叉是另一个令人瞩目的亮点。在分子生物学的推动下,以基因工程为代表的生物技术同化学工程相结合,迅速形成庞大的生物工程产业。以酶工程为例,酶是一种效率极高的生物催化剂,可利用其催化作用在生物反应器内进行物质转化。一方面,可以运用基因工程技术改善原有酶的各种性能,如提高酶的产量、增加酶的稳定性、提高酶的低温适应性、提高酶在有机溶剂中的反应效率;也可将原来有害的、生长缓慢的微生物产生的酶的基因克隆到安全的、生长迅速的、产量高的微生物体内,由微生物来生产。另一方面,可以采用化学方法合成具有类似酶活性的高聚物,人工合成酶(synzymes)的转换频率(turnover frequency, TOF)目前虽低于天然酶,但其空间-时间产率(space-time yield, STY)可以大大高于天然酶。在模拟酶(enzyme mimics)方面,固氮酶的模拟最令人振奋,人们从天然固氮酶由铁蛋白和铁钼蛋白两种成分组成得到启发,提出了多种固氮酶模型,如过渡金属(铁、钴、镍等)的氮配合物、过渡金属的氨基(钒、钛等)氮化物、石墨配合物、过渡金属的氨基酸配合物等。由于生物固氮技术正酝酿着重大的突破,发达国家的常规大型合成氨生产商们已经在考虑转产的善后事宜,以避免损失,同时生产新的换代产品。近年来,美国、欧共体、日本在酶工程研究和酶工程产业方面发展非常迅速,继续居于领先地位。1998 年全世界工业酶制剂销售额高达 16 亿美元。预计到 2008 年,销售额将达到 30 亿美元。

微生物工程技术的发展正方兴未艾。我国自第一种基因工程药物在 1989 年上市,至今已有 10 种基因工程药物和疫苗先后投入市场。此外,我国已经批准进入临床的还有重组人工胰岛素、重组白细胞介素-3 等近 10 种基因工程药。在微生物发酵制药方面,固定化青霉素酰化酶和青霉素酰化酶基因工程菌通过采用细胞膜反应器都实现了工业化大规模裂解青霉素 G 生产 6-氨基青霉烷酸(6-APA)。微生物技术还推进到细菌分解硫矿、磷矿,回收贵重

金属, 处理废水, 生物脱氮等领域。利用微生物发酵还可以生产可降解塑料聚羟基烷酸(PHA)。据报道, 美国 Monsanto 公司已建立了 1000t 生产装置, 若能解决成本过高的问题, 生物塑料将在工业、农业、环保等行业具有广阔的应用前景, 与现有的常规塑料平分天下。

用生物技术进行规模化生产都是与化工过程系统的研究开发同步前进的。以磁场流化床为例, 它是采用磁敏性颗粒为床层介质的流固相处理系统, 特别是磁稳定流化床兼有固定床的流固接触特性和流化床的压降低、传热传质效率高的优点, 操作范围较普通流化床更宽。磁场流化床在生物工程领域已经应用于固定化生物反应器、发酵液固液分离、连续亲和色谱、细胞分离以及植物细胞和酵母细胞培养等过程。封闭式光生物反应器是微藻生物技术产业化的关键技术之一。在微藻生物技术基地可以看到, 各种管式和板式生物反应器错落有致, 绿色的流体在阳光的沐浴下按一定速度通过反应器, 完成光生化反应。由于高分子光导纤维的制造成功, 可将光线导入鼓泡床中, 由此组成了光导纤维光生物反应器, 其表面积与体积比 (A/V) 高达 577m^{-1} 。从这些形形色色的光生物反应器中, 人们也许可以感觉到, 人工模拟光合作用的实现也不会太遥远了。

分子发动机是指由生物大分子利用化学能进行机械做功的机构, 包括线性分子发动机与旋转分子发动机两大类。它们参与细胞内的胞质运输、DNA 复制、基因转录、ATP 合成水解等一系列重要生命活动。目前对于各种生物分子发动机的结构及作用机制的研究都取得了重要进展, 其中有关 ATP 合成酶构成的旋转式发动机更引人注目。目前, 美国、日本的多个实验室都已经通过实验证明, ATP 合酶作用机理的确是旋转催化。美国康奈尔大学研究人员把金属镍制成的长度为 750nm 的螺旋桨连接到 ATP 合酶分子的中轴上, 制成了 400 个分子发动机。当把它们放入 ATP 溶液后, 显微镜下能清楚地观察到, 其中有 5 个旋转起来, 转速达到每秒 8 转。这种分子发动机具有巨大的潜在应用价值, 如果将其他物质连接到 ATP 合成酶分子上, 可以制成各种纳米分子机器。例如, 可探测有害化学物质的纳米传感器, 在有害物质作用下, 这种传感器内的马达能够打开阀门, 释放出可见物质而报警。这种分子发动机技术很可能成为 21 世纪酶工程研究中的重点课题之一。

高新技术对传统化工的改造可从天然气化工的发展趋势窥见一斑。天然气化工的利用主要有 3 条途径: ①制备合成气, 由合成气生产各种化工产品, 如甲醇、合成氨; ②直接用来生产各种化工产品, 如甲醛、甲醇、氢氰酸、各种卤代甲烷、芳烃等; ③部分氧化制乙烯、乙炔。第一种途径为甲烷的间接转化, 后两种为甲烷的直接转化。20 世纪 20 年代已经开始研究甲烷部分氧化制甲醇和甲醛, 但产率太低。实现甲烷直接转化的关键是甲烷中 C—H 键的选择性活化和控制反应进行的程度, 以避免生成不需要的 CO_x 及强烈放热。等离子体是由大量带电粒子组成的中性非凝聚系统, 是部分或全部电离的气体, 含有不同于用其他方法产生的活性粒子, 如各种激发态的分子和原子、正负离子、电子、自由基等, 是物质存在的第 4 态。利用电弧放电、射频放电、微波放电可以获得高温 ($>10^4\text{K}$) 等离子体, 用于裂解合成乙炔。美国杜邦公司、爱达荷州国家工程与环保实验室、中国科学院、天津大学分别采用电弧法、氢气等离子体注入法、微波诱导等多种途径实现了合成乙炔, 转化率 8%~60%, 乙炔选择性 15%~61%。用微波等离子体或射频等离子体可在低温下连续低功率催化将甲烷转化为碳二烃。美、法、日等国和中国科学院、四川大学、天津大学都进行了各自的研究, 甲烷转化率 40%~80%, 主要产物为乙炔、乙烯和氢, 乙炔的相对丰度达到 60%, 烯烃的收率可达 30%~50%。等离子体反应的机理还在争论之中, 涉及气体放电理论和实验、原子微观过程、表面效应和鞘层效应, 是一个十分复杂的问题。与等离子体相关的研究和发展具有挑战性, 在天然气化工中的应用也是一种挑战。特别是在等离子体作用下催化剂的功能的研究是一个革新的天地, 一旦有所突破, 不仅可使天然气得到更好的利用, 而且对