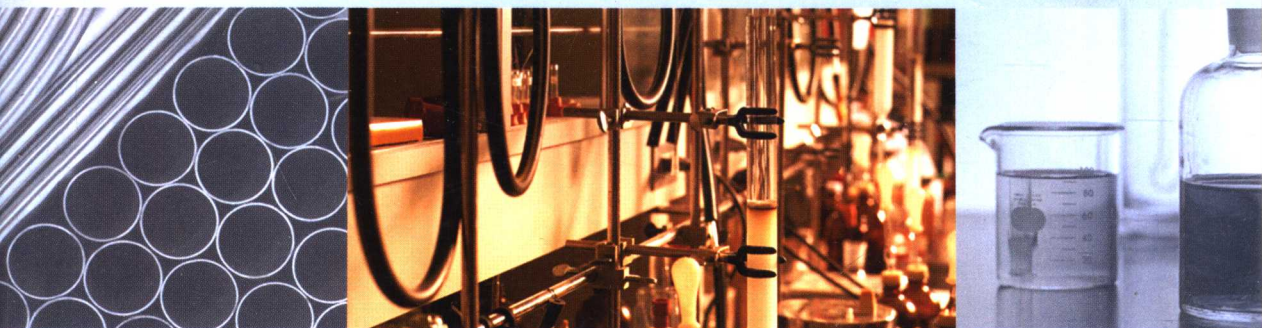


现代工程科学与技术丛书

总主编·袁渭康

化学工程与技术

辛 忠 主编



科学出版社

www.sciencep.com

现代工程科学与技术丛书

袁渭康 总主编

化学工程与技术

辛 忠 主编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是在华东理工大学博士研究生“学科技术进展”讲座讲义的基础上重新整理撰写而成,全书分为化学反应与分离工程、能源化学工程和材料化学工程三个部分,共收录 16 篇专题。其主要内容汲取了国内外近年来有关化学工程及其交叉学科领域方面的最新研究进展,也包括作者们的一些最新科研成果。

本书是高等院校化学化工领域研究生和高年级学生较为理想的专业参考书,同时,可供从事化工、能源、材料等领域科技人员阅读和参考。

图书在版编目(CIP)数据

化学工程与技术/辛忠 主编. —北京:科学出版社,2007

ISBN 978-7-03-019437-4

I. 化… II. 辛… III. 化学工程 IV. TQ02

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 111138 号

责任编辑:张 敏 / 责任校对:郑金红

责任印制:刘士平 / 封面设计:陈 敬

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

源海印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2007年8月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2007年8月第一次印刷 印张:23 1/4

印数:1—2 000 字数:440 000

定价:55.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈明辉〉)

“现代工程科学与技术丛书”编委会

总主编：袁渭康

编 委：（按姓氏笔画为序）

马桂敏 王利民 田 禾 叶 勤 李培宁

辛 忠 房鼎业 赵庆祥 胡春圃 俞金寿

秘 书：王燕春

“现代工程科学与技术丛书”序

近几年,我校研究生教育发展迅速,所培养研究生的质量不断提高。按研究生的培养目标,在业务方面应要求他们掌握坚实宽厚的基础理论和系统深入的专业知识,能应用所学理论独立进行科学研究,具有开拓创新能力。为了达到这一要求,使研究生能了解本学科各领域的研究进展和研究动向,了解高新科技在本学科中的交叉和渗透,我校各一级工程技术学科都设置了一门“学科技术进展”课程,作为博士生和硕士生的必修专业课程,课程采用专家讲座的形式,每个学科约 15~20 讲,形成系列。讲座由各学科的博导、教授们承担,每人一讲。“学科技术进展”课程经过多年实践,取得了很好的效果。实践表明,系列讲座拓展了研究生的知识面与专业面,提高了学生分析问题与解决问题的能力,培养了学生的创新思维与创新能力。

本丛书汇编了我校各工程学科为研究生开设的技术进展讲座的内容,名为“现代工程科学与技术丛书”,按学科分为 7 个分册,分别是《化学工程与技术》、《应用化学与技术》、《生物科学与工程》、《材料科学与工程》、《信息科学与工程》、《环境科学与工程》及《机械与动力工程》。丛书可供研究生学习时使用,也可供相关科学研究与工程技术人员参考。

本丛书具有以下特点:① 内容新。科学技术日新月异,研究内容不断深化,研究领域不断交叉,研究成果不断创新。只有紧紧跟踪研究前沿,才能使科学研究充满活力。本丛书的作者们在指导研究生的过程中非常关注国外科技的最新进展,他们在对研究生开设“学科技术进展”讲座时,每年都要更新与补充内容。② 覆盖面宽。现代科学技术的发展需要学科间的交叉与渗透,研究领域才能得以不断拓展。本丛书的各分册覆盖了各工程技术学科的多个研究方向与研究领域,内容覆盖面广。③ 案例多。作为对研究生的讲座课程,各主讲教师非常重视理论联系实际,在讲座中有大量生动的研究与开发案例,这些案例有些是作者自己的研究成果,生动直观,有些是国内外同行的最新成果,内容新颖,吸引力强。④ 应用性强。本丛书的 7 个分册都是工程技术的一级学科,工程技术学科重视工程理论的实际应用,面向经济建设主战场,面向企业,面向技术进步和社会发展,各讲座内容反映了这一特色。

本丛书由袁渭康院士担任总主编,他对丛书的编写工作进行了统筹策划,

提出了指导性意见,对讲座内容成文进行了具体指导,各分册主编和研究生院为编辑出版也做出了贡献。由于全书作者多,虽经修改、审核,疏漏之处难免,诚请专家、读者批评指正。

华东理工大学校长

A handwritten signature in black ink, reading '钱旭红' (Qian Xuhong), the name of the President of East China University of Science and Technology.

前 言

近几年,国内外化工界都普遍认为,化学工程在经历了单元操作和传递现象为标志的两个发展阶段后,正孕育着一个新的发展阶段。然而,对于这一新时期的主要特征和核心内容,尚没有统一的看法。美国化学工业联合会在对 21 世纪学科发展趋势的分析中认为,21 世纪的化学工程和化学将在纳微米尺度上对接,以过程为导向的化学工程将转向以产品为导向的化学工程。化学产品工程将是化学工程与化学的连接区域,超分子化学或称超分子化工将成为两者的连接点。化学工程学科的主要任务是提供产品设计和可控制备的工程理论基础;研究方法也由以实验、分析为主,逐步形成理论、实践和计算三足鼎立的态势。

由于近年来世界范围内资源和环境问题日趋严峻,绿色过程开发替代资源的使用和综合利用逐渐成为当前化学工程学科的重要内容。为了应对新的挑战,抓住机遇,尽管人们对化学工程的新阶段难以形成统一的认识,但 21 世纪化学工程的发展,仍将是不断提升量化水平、依靠学科交叉、扩展应用领域等趋势为共识的。为此,本书在介绍化学反应与分离工程进步的同时,也重点关注交叉学科领域,尤其是化学工程在能源和材料领域的工作进展。

本书是在华东理工大学博士研究生“学科技术进展”讲座讲义的基础上重新整理撰写而成,全书分为化学反应与分离工程、能源化学工程和材料化学工程三个部分,共收录 16 篇专题;其主要内容汲取了国内外近年来有关化学工程及其交叉学科领域方面的最新研究进展,也包括作者们的一些最新科研成果。执笔者全部是各自领域内卓有成就的博士生导师。尽管本书所收集之内容不能完全涵盖化学工程所有领域,所论主题可能也不够彻底,甚至有的观点尚待商榷,但还是可以代表性地显示出作者们在这些领域的研究成果和思想方法,希望能给予读者一定的灵感和启迪。

在此,感谢为本书撰稿付出了辛勤劳动的专家教授们,感谢校研究生院在本书组稿出版过程中给予的大力支持和资助;特别要感谢袁渭康院士和国家级教学名师房鼎业教授在本书成稿和出版过程给予热情的支持和指导。

辛 忠

华东理工大学化工学院 院长

目 录

“现代工程科学与技术丛书”序

前言

第一部分 化学反应与分离工程

化学工程:在演化中提升	3
1 学科的演化	3
2 化学工业发展趋势	5
3 进入第三发展阶段	6
参考文献	7
流体的状态方程及其应用	9
1 引言	9
2 适于简单分子的状态方程	9
3 链状流体状态方程	11
4 Copolymer-SWCF 方程	25
5 结束语	29
参考文献	29
变质量流动及径向反应器技术进展	34
1 流体的变质量流动	34
2 径向流体分布的形式及径向反应器	39
3 轴径向二维流动反应器	45
4 列管式固定床反应器	48
参考文献	50
固体酸催化剂代替液体酸催化剂的研究进展	52
1 固体酸的起源与种类	52
2 固体酸的酸性能及特点	54
3 固体酸替代液体酸催化剂的工业应用	55
4 固体酸代替液体酸催化剂的研究进展	57
5 思考与展望	66
参考文献	66

化学反应工程在分子水平上的研究	70
1 多孔介质中的分子扩散	71
2 吸附等温线的理论预测方法	77
3 分子轨道理论与应用介绍	81
4 展望	90
参考文献	91
化工装备高效化	92
1 化工装备高效化的方法	92
2 固定床催化反应器	93
3 工业炉	101
4 塔器装备	102
5 装备高效化的展望	108
参考文献	108
蛋白质液相吸附和制备色谱分离技术	110
1 蛋白质的吸附和间歇液相柱色谱的基本理论	113
2 蛋白质凝胶色谱	123
3 新型蛋白质吸附和制备色谱分离技术的发展	139
4 结语	149
参考文献	150
第二部分 能源化学工程	
新一代能源化工中三相床催化合成甲醇技术	155
1 气液固三相催化反应技术的特点和应用	155
2 三相床甲醇合成工艺的发展历程	158
3 三相淤浆床甲醇合成技术开发	161
参考文献	169
炼油化工非加氢清洁加工与高效转化若干技术的进展	172
1 引言	172
2 基于分子管理的石脑油资源优化利用	172
3 丙烯直接环氧化制取环氧丙烷的研究	177
4 FCC 汽油液液萃取-光催化脱硫技术	181
5 FCC 三效助剂硫转移降烯烃钝化功能的研究	186
6 焦化蜡油(CGO)非加氢改质技术	190
参考文献	194

催化裂化生产清洁燃料技术·····	196
1 催化裂化在清洁燃料生产中的重要地位·····	196
2 催化裂化生产清洁燃料技术·····	201
3 催化汽油后处理技术·····	207
4 催化柴油清洁化技术·····	211
参考文献·····	217
碳-化工技术进展·····	220
1 液体燃料·····	220
2 低碳烯烃·····	229
3 甲醇·····	236
参考文献·····	241
第三部分 材料化学工程	
基于成核剂的聚丙烯结晶过程调控技术与理论·····	247
1 引言·····	247
2 聚丙烯的结晶形态调控依据·····	247
3 成核剂诱导聚丙烯结晶的成核机理·····	250
4 聚丙烯用成核剂的种类·····	252
5 成核剂对聚丙烯结晶形态的影响·····	258
6 成核剂对聚丙烯结晶动力学的影响·····	260
7 成核剂对聚丙烯宏观性能的影响·····	261
8 复合成核剂对聚丙烯力学性能和结晶行为的影响·····	264
9 结束语·····	267
参考文献·····	268
膜材料及其膜分离技术·····	271
1 引言·····	271
2 膜材料·····	272
3 膜分离技术·····	279
4 结束语·····	291
参考文献·····	292
多相多组分聚合物材料的界面设计·····	293
1 引言·····	293
2 聚合物共混物的增容·····	293
3 填充聚合物体系的界面设计与控制·····	296

4 纤维增强聚合物的界面设计与控制	300
5 结束语	310
参考文献	311
烯烃配位聚合多相催化合成聚烯烃高分子研究进展.....	314
1 引言	314
2 乙烯配位聚合	316
3 丙烯配位聚合	329
4 结束语	338
参考文献	339
大分子组装构筑纳米材料和生物材料.....	342
1 纳米粒子表面的大分子组装-纳米球形聚电解质刷	343
2 结晶相中的大分子组装-梳形聚合物对原油低温流动性的改进	349
3 水溶液中的大分子组装-新型聚合物凝胶	353
4 结束语	357
参考文献	357

第一部分

化学反应与分离工程

化学工程：在演化中提升

化学工程是为化学工业和相关过程工业提供工程技术(包括流程、设备、催化剂的设计和优化,过程与设备的操作和优化),并研究其中的工程技术基础,以利用物质的化学(包括生物化学)转化和加工实现工业生产的工程学科。化学工程学科的发展对于我国国民经济的发展具有重要意义。

作为一门工程科学,化学工程与其他工程科学一样,工程背景十分明确,并且以工程应用为宗旨。另外,它是一门科学,以化学、物理和数学等基础科学为基础,同时又有自己系统的理论体系。此外,化学工程还具备一整套颇具特色的实验研究方法。

化学工程的形成大体可以追溯到 19 世纪末。当时在西方工业国家,化学工业已基本上摆脱了作坊式的生产模式,出现了较大规模的连续生产流程。尽管生产的产品不同,但不同的流程却使用了一些操作特点基本相似的单元操作方式,如蒸馏、吸收等分离过程,传热过程,以及流体流动过程等,这些单元操作就成了早期化学工程雏形。目前,国际上公认关于这一学科的第一部专著《化学工程手册》^[1]就是在那段时间问世的。

化学工程学科经历了百余年的演变和发展,建立了自身的学科体系,服务对象也大为拓展,学科内涵得到了极大的丰富。与传统意义上的化学工程相比,今天的化学工程显然已面目一新。

1 学科的演化

国际学术界公认,化学工程学科的发展已经经历了两个发展阶段(分别以“单元操作”和“传递现象”为标志),目前正处于第三个发展阶段的起始阶段。了解学科发展历程,有助于认识本学科今后的发展趋势,开展前瞻性的基础和应用研究,以在科学和技术方面取得领先优势。

化学工程学科的第一个发展阶段从 19 世纪末开始一直延续到 20 世纪 50 年代末。当时的研究对象主要集中在化学工业中大量出现的与流动、传热和分离有关的单元操作。对反应过程当时研究很少,并不是因为反应过程不重要,而是因为当时还不具备足够的能力进行深入的研究。在这一段时间里,化学工程的主要研究方法是对实验数据进行归纳和关联(采用无因次数群),以获得实用的经验性规律,如流体流动阻力系数、传热膜系数、传质系数,甚至理论板数和板效率等。以今

天的眼光来看,这种研究方法把过程 and 对象当作黑箱处理,比较粗糙,但在当时的条件下,这样的研究方法显然是可取的,也被证明是十分有效的。

化学工程学科的第二个发展阶段起始于 20 世纪 60 年代^[2]。当时的化学工程研究特点出现了重要的变化:研究对象不再是在不同工业流程中具有共性的单元操作,而是在不同单元操作中具有共性的传递过程;研究着眼点从较大的设备尺度集中到了湍流尺度、液滴、气泡、颗粒尺度等;研究方法不仅仅是对已有实验现象和数据的归纳,更重要的是可通过演绎发现新的现象和规律。显然,这比只把对象看作一个整体来认识要大为深入,并且由于演绎法的使用亦提供了过程与设备优化的途径。第二个发展阶段的另一个特点是大量使用数学模型方法及对模型方程的数值分析,使化学工程研究过程中常常遇到的大量非线性方程能够通过数值计算得到定量结果,很明显这是与 20 世纪 60 年代计算技术的突飞猛进分不开。另外值得一提的是差不多在同一时间,开始了对反应过程的系统研究,并很快取得突破性进展,形成了化学反应工程这一化学工程学科的最重要分支,专门研究流动、传热、传质与化学反应的相互作用^[3]。

在第二个发展阶段中化学工程研究对象是不同设备中具有共性的传递过程,研究方法以演绎法为主,而且普遍以严格的数学模型为基础,由此提高了化学工程学科的科学性,深化了化学工程学科基础,丰富了化学工程学科内涵。这一阶段的研究已摆脱前一阶段把研究对象整体作为黑箱处理的原始状态,将过程和设备进行分解,利用基本的物理/化学定律,通过研究局部的传递和反应行为获得对过程与设备的整体行为的认识,由此获得的研究结论无疑具有更广泛的适用性。这种研究方法也十分有效,有力促进了在 20 世纪下半叶化学工程学科和化学工业技术的飞速发展。

但值得注意的是,在这一阶段尽管研究尺度从设备尺度过渡到滴、泡、颗粒的尺度,但只关注滴、泡、颗粒的整体行为如相界面面积、相间传质系数、反应动力学等,并在建立数学模型时忽略滴、泡、颗粒之间的差异(平均化处理)和内部的差异(均质化处理),将介质进行连续化处理,甚至忽略不同相态的差异(拟均相处理),在此基础上采用控制体积法,即把研究对象分解成微元(微分体或微团),假定每一微元(控制体)中的物性和状态变量均匀,然后对每个控制体应用基本的物理/化学定律(守恒定律、热力学定律、费克定律、傅里叶定律等),建立起数学模型,并对各控制体进行积分以获取过程与设备的宏观行为。采用简化和平均化处理的目的是避开复杂的物理/化学过程,这主要是由于当时研究手段、方法和水平的限制。这种简化和平均化处理方法延续了数十年,事实上也被证明十分有效。目前,依托现有的化学工程学科知识,能够解决绝大多数化工过程的设计与操作问题。但这种方法也有严重不足之处。多数(尤其是涉及多相物系的)的化工过程的开发还需要以大量的经过规划的实验为基础,这主要是因为上述简化处理使传递过程参数不准确

或不确定,必须对这些传递参数重新进行实验测量或加以实验验证。

化学工程在过去的一个世纪,取得了巨大进步和成就,但发展至今遇到了不少问题。一方面现有的化学工程基础能够解决绝大多数传统化工过程与装置的开发,尽管开发代价较大、耗时较长,但目前短时间内难以取得突破性进展;另一方面,非传统化学工业领域中大量的过程和产品问题目前得不到解决。这些问题对化学工程学科的发展提出了挑战,但也同时带来重要的发展机遇。正确判断化学工程学科的发展趋势,开展前瞻性学科前沿基础研究无疑对学科的发展和相关行业的技术进步有重要的意义。

2 化学工业发展趋势

技术需求是学科发展的动力。因此,化学工业发展趋势决定了化学工程学科的发展趋势。

化学工业主要任务是对石油、煤、天然气、矿物等天然资源进行加工,为其他工业部门提供能源和基本化工原料,因而以“资源加工”为主要特点。化学工业发展初期主要是满足人们衣食住行的基本生活要求,产品量大,使用面广,如合成高分子(包括纤维、塑料和橡胶)。自20世纪末期起,化学工业的发展出现了新的特点,这也是化学工业发展的必然趋势。一方面“资源加工”技术日益成熟,能力接近饱和,利润空间萎缩;另一方面,技术的日新月异和人们生活水平的不断提高,对化学品的功能和性质提出了越来越高的要求。化学工业利润的主要来源于精细化工品的生产与制造。事实上,20世纪末期就有越来越多发达国家以及大型化学工业公司将核心产业向精细化工方向转移。精细化工以“产品制造”为特点,是以“资源加工”为特点的化学工业的重要补充,目前已成为世界各大化学工业公司竞争的核心领域。精细化工品的制造技术水平也成为衡量一个公司技术水平和竞争力的重要标志。

对以“资源加工”为特点的化工过程,在满足产量的基础上节能、降耗、提高加工效率是技术进步的驱动力和技术发展的主要目标。与“资源加工”型化学工业生产大宗的、通用的化学品不同,“产品制造”型化学工业生产批量小、附加值高、具有不同特殊功能与用途的产品,也即精细化工品。精细化工品是相对于大宗化工品而言,是众多专用化学品的总称。精细化工品普遍有附加值高的特点,产品的功效成为技术的关键。

目前,精细化学品的开发基本上还是沿用试错法。典型的如药物与催化剂开发:在一些初步规则的指导下,合成具有不同分子结构的药物或不同配方的催化剂,再通过并行实验比较药效或活性,以从中筛选出最具有价值的产品。这种方式不仅开发时间长、效率低,而且代价巨大。

3 进入第三发展阶段

传统化学工程学科主要服务于以“资源加工”为特色的传统化学工业过程(基本化学工业),内容是三传一反,目的是实现过程(设备)设计,确定设备的型式和尺寸;技术先进性的体现是过程的效能(包括物耗、能耗和废物排放),并集中体现在加工成本上。传统化学工程研究以过程为导向,主要解决“How to do?”的问题。由于传统化学工业技术相对成熟,利润空间较小,化学工程学科面向传统化工领域的主要任务是提供新的学科基础以显著提高过程开发效率并显著降低生产成本。近年来由于世界范围内资源和环境问题的日益严峻,绿色化工过程开发,替代资源的使用和资源综合利用也是当前化学工程学科的重要研究内容。

随着化学工业的重心逐步从基本化工原料生产向精细化工品生产转变,化学工程的角色也必然发生相应的转变,即从“过程导向”转变为“产品导向”。不仅要解决“How to do?”,更重要的是解决“What to do?”的问题。面向以“产品制造”为特色的新化学工业(精细化学工业),化学工程学科的主要研究任务是提供产品设计和可控制备的工程理论基础。

精细化工品是极其个性化产品,大体上可分为分子产品、配方产品和结构化产品。分子产品是指具有复杂分子结构或特定功能的分子,如(食品)添加剂、染料、医药、植物生长调节剂、合成香料、聚合物、生物分子、超分子等,是纯净物,产品性能由产品的分子结构(包括空间结构如分子构象,和聚集态结构如晶型)唯一确定。配方产品是指多组分产品,如表面活性剂、香水、洗涤剂、农药、墨水、颜料等,主要通过复配而成,组成与比例决定产品的性质。结构化产品是最复杂的一类,产品性能不仅取决于分子结构、化学组成,更取决于物理结构(包括晶体结构和分相结构),如功能材料、催化剂、涂料、化妆品、食品等,涉及胶体、乳液、囊、泡、膏、胶、膜等结构和形态。上述分类只是粗劣分类,有些精细化工品可能是分子产品也可能是配方水平,如表面活性剂、调味品、香精、颜料、染料、农药等,也有可能是分子产品但同时有是结构化产品,如分子筛吸附剂、高分子膜、纳米材料等。

决定产品性能的是产品的结构,包括分子结构(如添加剂、表面活性剂)、晶体结构(如药物)、分相结构(如功能材料)等。对精细化学品工业,需要解决的主要问题是产品的设计,即根据产品性能要求确定产品结构。由于技术成熟,传统化学工程几乎不考虑完成过程与装置设计后的制造加工问题。但对精细化学工业,确定了产品结构后,还需要考虑在生产过程中如何调控或组装这种结构。因此,化学工程学科在今后的主要任务是研究产品的结构-性能关系及结构调控。

自20世纪90年代开始,随着传统化学工业技术的日益成熟和化学工业重心的转移,国际化学工程界的前驱们就将化学工程学科如何进一步发展作为一个十