
**Advances in Materials-Oriented
Chemical Engineering**

材料化学工程进展

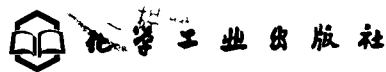
金万勤 陆小华 徐南平 主编



化学工业出版社

材料化学工程进展

金万勤 陆小华 徐南平 主编



· 北 京 ·

材料化学工程是将传统化学工程与材料学科交叉融合,以化学工程为基础和手段,面向生物材料、高分子材料和无机材料制备及应用的一个新兴学科。本书介绍了材料化学工程学科的产生、内涵及科学问题,重点介绍了我国在材料化学工程中的最新研究进展,展望了材料化学工程的发展趋势。全书内容前沿、新颖,可供化学工程、材料工程、生物工程以及相关专业的科技人员与高校师生阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

材料化学工程进展/金万勤,陆小华,徐南平主编.
北京:化学工业出版社,2006.7
ISBN 978-7-5025-9158-8

I. 材… II. ①金…②陆…③徐… III. 材料科学:
应用化学-化学工程-研究 IV. ①TB3②TQ02

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 087217 号

责任编辑:徐雅妮 陈 丽

装帧设计:韩 飞

责任校对:顾淑云

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:大厂聚鑫印刷有限责任公司

装 订:三河市万龙印装有限公司

720mm×1000mm 1/16 印张 33½ 字数 683 千字 2007 年 9 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:98.00 元

版权所有 违者必究

前 言

自从美国麻省理工学院 (MIT) Lewis M. Norton 教授在 1888 年倡导设立四年制的化学工程学士学位课程以来, 化学工程学科已历经百余年的发展, 从“单元操作”到“传递过程与反应工程”的重要阶段。随着经济的快速发展, 我国承载了越来越重的资源、能源、环境压力, 特别是在我国工业产值中占 43% 的过程工业, 虽然对加快我国工业化进程、解决我国长期供给短缺的问题发挥了关键的作用, 但我国过程工业的技术与装备比较落后, 普遍存在资源浪费、能耗高和污染环境的问题, 有些行业的资源利用率只有 10%, 单位产值的能耗是世界平均水平的 2~4 倍。我国已成为世界第一资源加工消费大国和世界第二能源耗用大国。过程工业对资源、能源的过度消耗和环境的污染已经成为制约我国可持续发展的瓶颈。大力降低资源消耗, 提高能源利用效率, 保护环境已成为我国过程工业发展的关键。有效解决这一问题需要多学科的综合研究, 化学工程与材料学科的交叉融合已成为关键途径之一。

化学工程与材料学科相互支撑发展必然导致新兴交叉学科——材料化学工程的诞生。它既是化学工程学科内涵的拓展和应用领域的外延, 也是学科间的交叉渗透, 符合当今社会的需求和学科发展的必然规律。国内外一些大学的化工院(系)已经更名为材料与化工院(系), 目的就是推进材料学科与化学工程学科之间的交叉融合。化学工程与材料学科的交叉研究已展示出良好的发展前景, 近几年我国在该领域取得了包括国家技术发明一等奖在内的一系列重大研究成果, 为过程工业产业结构的调整做出了重要的贡献。

2006 年 5 月在南京召开了第一届材料化学工程学术研讨会, 有 6 位院士莅临, 来自清华大学、浙江大学、中国科学院大连化学物理研究所等 10 多所高校和科研院所的知名学者参加了会议。会议对国内外材料化学工程研究进展做了研讨, 明确了材料化学工程进一步发展方向。基于此次会议的主旨和内容, 我们编写了本书, 以飨读者。

本书介绍了材料化学工程学科的内涵、研究内容及研究思路, 内容虽以相对独立的论文形式出现, 但在整体上涵盖了材料化学工程研究的最新进展及成果。

本书由来自清华大学、浙江大学、上海交通大学、四川大学、北京化工大学、南京工业大学、中国石化股份有限公司上海石油化工研究院等 30 多位教授和专家撰文而成, 在此表示衷心感谢。

感谢教育部主办材料化学工程学术研讨会, 感谢国家重点基础研究发展计划(973 计划)(No. 2003CB615700) 和国家自然科学基金重点项目 (No. 20436030, 20636020) 的资助。

由于水平有限, 加之时间仓促, 书中难免有疏漏和不妥之处, 恳请读者予以批评指正。

编 者
2007 年 4 月

目 录

化学工程新的增长点之一——材料化学工程·····	徐南平, 陆小华, 金万勤	1
材料化学工程中的介观结构和界面现象 ···	陆小华, 王昌松, 黄亮亮, 周雪锋, 邵庆	9
生物转化制备聚氨基酸新材料 ·····	徐虹, 李莎, 欧阳平凯	19
超重力法制备纳米材料技术 ·····	陈建峰, 邵磊	41
新能源材料制备与应用中的化学工程问题·····	马紫峰	61
先进高分子材料制备与应用中的化学工程研究 ···	李伯耿, 罗英武, 范宏, 吴林波, 朱世平	68
热致相分离法高聚物制备微孔膜过程热力学和动力学研究 ·····	杨健, 张军, 王晓琳	87
纳米材料及受限空间中流体行为的分子模拟及统计力学研究·····	杨晓宁	106
体系性质与陶瓷膜微结构设计·····	邢卫红, 李卫星, 徐南平	122
陶瓷膜材料的微结构设计制备·····	范益群, 徐南平	139
混合导体致密透氧膜材料的设计与制备·····	金万勤, 徐南平	156
智能膜材料和膜过程研究新进展·····	褚良银	183
NaA 型分子筛膜制备及应用 ·····	林晓, 仲盛来, 徐南平	200
以多孔不锈钢为载体的透氢钯复合膜制备 ·····	黄彦, 俞健	209
用于氢分离的钯膜制备新技术·····	范益群, 徐南平	223
CFD 技术在材料化学工程中的应用 ·····	叶旭初	238
高胶凝性水泥熟料矿物体系研究·····	沈晓冬, 马素花, 侯贵华, 许仲梓	252
满足可持续发展的基本有机化工催化新材料的研究·····	谢在庫	276
固体超强酸催化剂的研制与应用研究·····	陈长林, 徐南平	285
基于分子设计的无机-有机高分子材料的制备 ·····	陈苏	299
新概念燃料电池 ·····	邵宗平, 王康	312
前端聚合 ·····	陈苏	333
吸附理论与吸附分离技术的进展·····	马正飞, 刘晓勤, 姚虎卿	347
钛酸钾晶须的化工方法制备 ·····	刘畅, 陆小华	357

特种工程塑料摩擦学研究进展	黄培, 朱鹏	380
超声在化学工程中的应用进展	吕效平, 晋卫, 郭伟	411
杂多化合物催化剂在精细化学品合成中的应用	王军, 张富民, 魏瑞平	432
中药与植物资源加工过程和集成技术	杨刚, 邢卫红, 徐南平	452
以新材料为基础的化工装备与技术——光催化	陆小华, 杨祝红, 李伟	472
基于陶瓷膜分离的纳米催化工程化研究与应用	张利雄, 陈日志, 邢卫红, 徐南平	492
天然气转化的膜反应过程	金万勤, 徐南平	509

化学工程新的增长点之一——材料化学工程

徐南平，陆小华，金万勤

一、材料化学工程的产生与意义

化学工程学科百年历史经历了形成、发展、拓展的几个阶段。第一阶段是化学工程学科的形成阶段，其典型特征是以单元操作为核心内容。随着对这些单元过程的共性规律的进一步研究，人们在更高层次上对化工过程的本质进行探讨与研究，化学工程学科也随之派生出新的二级学科，如化工热力学、传质与分离、化学反应工程、化工系统工程等，化学工程的发展进入了第二个阶段。这两个阶段的发展，其推动力主要来自传统的化学工业、石油化工和煤化工。

随着科学技术的发展，化学工程学科在近代科学与技术快速发展的推动下，正在经历着急剧的变革和变化。新能源、新资源、新材料、生物技术等新兴产业日新月异，有取代传统产业的趋势，化学工程如何面对变化的时代已成为化学工程学科必须考虑的重大问题，化学工程的发展进入了第三阶段。学科的学术内涵和研究目标上发生的深刻变化，给化学工程学科带来了严峻的挑战和发展的机遇，其特征表现在：从传统的化学加工工程转向为化学产品工程，尤其是涉及材料和生物产品生产中的化工过程以及新装备的研究；从过去的总体性质测量和关联，转向在分子和介观尺度上的现象观察、测量和模拟；从常规的在现有方法上的附加增值改进研究，转向对新概念和新体系的探索性研究和开拓；从忽视环境问题，转向关注、对环境友好和循环经济技术的研究；从单纯的科学问题研究，转向学术界与工业界的联合研究与开发；从单一领域的研究，转向多学科的综合与集成研究。这一阶段基本沿着服务新产业与发展本学科理论与方法的思路在发展，其典型特征是学科交叉。通过学科交叉，可以为新产业形成更好的服务，同时在服务中不断发展本学科的理论。现在已经派生出材料化学工程、环境化学工程、资源化学工程、能源化学工程等，为化学工程学科的发展带来了新的活力。

另一方面，过程工业是我国工业的重要组成部分，据统计，2001年以物质转化过程为特征的过程工业创造的工业产值为3.7万亿元、工业增加值为1.2万亿元、产品销售收入为4.2万亿元，分别占整个制造业的42.9%、42.5%和44.8%。过程工业的发展对加快我国工业化进程、解决我国长期供给短缺的问题发挥了关键的作用。但我国过程工业的技术与装备十分落后，普遍存在资源浪费、能耗高和污染环境的问题，有的行业资源利用率只有10%，过程工业用能占全国工业能源消耗总量的70%，占全国能源消费总量的54.4%，单位产值的能耗是世界平均水平的2~4倍，空气、水和固体废弃物污染严重。我国已成为

世界第一资源加工消费大国和世界第二能源耗用大国。《全球矿产资源战略研究 2001 年报告》指出：“中国的许多资源不足，并将在二三十年内面临包括石油和天然气在内的各种资源的短缺……”。过程工业对资源、能源的过度消耗和环境的污染已经成为制约我国可持续发展的瓶颈所在。大力降低资源消耗、提高能源利用效率、保护环境已经成为我国过程工业发展的关键所在。《国家中长期科学和技术发展规划纲要》指出：“根据全面建设小康社会的紧迫需求、世界科技发展趋势和我国国力，必须把握科技发展的战略重点”，“把发展能源、水资源、环境保护技术放在优先位置，下决心解决制约经济社会发展的重大瓶颈问题。”因此，有效解决我国过程工业对资源、能源的过度消耗和环境污染的瓶颈问题，是国家中长期科学和技术发展规划的要求，这一目标的实现需要多学科的综合研究，化学工程与材料学科的交叉融合是关键的途径之一。

首先，材料工业是资源、能源消耗和环境污染的大户，材料工业的产业结构调整需要化学工程技术的融入。2004 年，我国材料工业总产值为 4 万亿元，占 GDP 的 14%，其中基础原材料占有很大的比例，我国的钢铁、水泥和十种主要有色金属的产量居世界第一。这一现实导致不可再生的矿石资源消耗极大，如钢铁生产年消耗铁矿石 21 亿吨、原煤 5 亿吨。另外，材料工业也是能源消耗的大户，主要产品能耗占全国一次能耗的 63%，产值能耗是发达国家的 4 倍。所排出的三废也是我国环境污染的主要来源，工业排放物超过发达国家 10 倍。用化学工程技术对材料生产过程进行流程和生态产业链优化设计和综合研究，发展基础原材料的绿色制备技术，无疑是缓解我国过程工业的资源、能源、环境瓶颈问题的重要途径之一，必将为国家中长期科学和技术发展规划中制定的“到 2020 年主要工业产品单位能耗指标达到或接近世界先进水平”的目标作出贡献。例如，我国的高分子产业和化学品的制造基本依赖石油资源，石油资源的短缺已经成为我国经济发展的瓶颈，由生物质大规模制备丙烯酸、对苯二甲酸、聚丙烯酸、聚乙烯等是用可再生资源替代石油资源、减少 CO_2 排放的战略发展方向之一。这种战略创新体系的建立和工业化应用必将依托过程工程技术，化学工程技术将成为开发石油替代资源的重要支持技术。

其次，化学工程技术水平的提高需要新材料的支撑。材料加工需要化学工程，而化学工程自身的发展也离不开新材料的支撑。化学工程领域的核心技术是分离与反应及过程装备技术，新材料在其中发挥着关键的作用。以新材料如膜材料、新型吸附材料等为基础发展起来的新型分离技术，如膜分离、吸附分离等，在分离过程中一般不产生相的变化，因此具有节约能源的特征，发展十分迅速，成为分离领域的主要发展方向；以新型催化材料为基础的反应技术正在改变着化工与石油化工的面貌，如分子筛催化剂、茂金属催化剂、非晶态合金等。可见，依托新材料发展分离与反应过程是提高我国过程工业技术水平的必由之路，也是化学工程学科发展的必然趋势。

化学工程与材料学科相互支撑发展的关系必然导致新兴交叉领域——材料化

学工程 (Materials-oriented Chemical Engineering) 的诞生。它既是化学工程学科内涵的拓展和应用领域的外延, 也属于学科间的交叉渗透, 符合当今社会的需求和学科发展的必然规律。材料化学工程强调将传统化学工程与材料学科的交叉融合, 形成以化学工程为基础和手段, 面向生物材料、高分子材料和无机材料制备及应用的一个新兴的学科。材料化学工程将运用化学工程的理论与方法对基础原材料生产过程进行流程和生态产业链的优化设计, 以发展绿色制备技术和可再生资源路线; 依托新型分离与反应材料, 发展以新材料为基础的过程工程与集成技术。

二、材料化学工程的目标与内涵

经过多年探索, 人们越来越认识到, 材料化学工程领域的核心目标应定位于: ①应用化学工程的理论和方法对材料生产与加工过程进行系统的研究, 其目的是在材料高性能化的同时最大程度地降低材料生产对资源与能源的消耗和环境的污染, 实现材料制备的高质量、低成本、环境友好和可循环再生; ②依托新材料, 如新型分离材料、新型催化材料等发展新的化工技术及理论, 特别是新的过程工程技术, 形成新的流程工艺和集成技术, 以达到高效、低耗、无污染的目的。在研究方法上强调学科的交叉与渗透, 在学术思想上秉承化学工程的传统, 注重一般规律的研究和放大技术的开发。

综合国内外的发展趋势, 材料化学工程领域的主要研究内容可以归纳为以下两个方面: 面对新材料的快速发展, 开发以新材料为基础的化工单元技术与理论; 用化学工程的理论与方法指导开发材料制备新技术。目前在这两个方面已取得了良好的进展, 展现出广阔的发展前景。

1. 基于新材料的化工单元技术与理论

(1) 利用材料的特性而实现新的分离与反应过程是材料化学工程研究的主要内容之一

20 世纪 70 年代, 美国杜邦公司基于性能优良的质子导体 Nafin® 膜材料开发了新型燃料电池, 美孚石油公司研制成功的 ZSM-5 催化剂, 使得炼油工业生产高辛烷值汽油成为可能, 均是依托新材料发展新的分离与反应过程的例证。我国在这一领域的研究也已取得了较大进展, 成为近年来我国化学工程领域的亮点之一。天津大学以吸附材料为基础, 开发出具有自主知识产权的吸附蒸馏技术, 使吸附与蒸馏操作在同一塔中进行, 既提高了分离因数, 又强化了脱附作用, 从而使得吸附蒸馏过程具有分离系数高、操作连续和生产能力大的优点。石油化工科学研究院经过近 20 年的研究开发, 通过解决非晶态合金材料比表面小、热稳定性差的弊病, 开发成功了实用的非晶态合金催化剂, 以代替 Raney Ni 催化剂; 同时, 结合非晶态合金的磁性和低温催化性能, 开发了磁稳定床反应工程技术, 使非晶态合金加氢催化剂和磁稳定床反应器在国际上首次实现工业应用。非晶态

合金催化剂与磁稳定床加氢技术的开发成功是多学科、多技术领域交叉和集成创新的结果,使我国在加氢技术领域实现了跨越式技术进步,在国际学术和技术前沿占有一席之地,并取得了重大经济和社会效益,该技术获得 2005 年国家技术发明一等奖。在分离单元开发方面,南京工业大学致力于发展以陶瓷膜材料为基础的化工新单元技术,并加强集成单元技术的研究,不仅在我国率先形成了陶瓷膜新产业,并且以陶瓷膜为基础发展出膜催化反应制备合成气、纳米催化陶瓷膜集成反应器、光催化陶瓷膜反应过程、陶瓷膜制备中药新工艺、生物质燃料乙醇制备新工艺等一批新型的集成技术,产生了明显的经济和社会效益。中国科学院过程研究所开发的离子液体应用于丙烯醛的氧化酯化反应,可使反应温度从 400℃ 下降到 70℃,并且将两步反应过程合为一步,大幅度提高了原料的原子利用率,降低综合能耗达 30% 以上。

(2) 围绕材料微结构中的传递行为与反应过程,发展新的理论体系

与化工单元操作相似,基于材料结构和功能的单元操作研究同样追求应用系统的优化设计,要达到这样一个目的,必须建立起其理论框架。材料在宏观系统中的行为(功能)与材料微结构的关系是过程与材料优化设计的基础。围绕物质在材料微结构中的传递行为与反应过程,化学工程专家进行了不断的探索,以解决面向应用过程的材料设计问题。对于材料微结构中的传递与反应过程研究,一般采用两种思路进行。其一是沿用化学工程的传统方法,通过经验模型方法研究其传递规律,这是一种非常有效的方法,借助于实验研究,往往能够获得符合工程设计要求的结果。但这些经验模型一般均将材料的微结构作为黑匣子处理,模型中材料的微结构参数常被一些经验参数所替代。因此这类模型一般只能应用于特定结构材料过程工艺参数的优化,而不能应用于材料的设计。如果在这类模型研究中引入材料的微结构参数,则可以实现材料设计与过程优化的统一。以陶瓷膜材料设计为例,在理论研究中,尝试将材料的微结构引入经典传递模型中,建立了陶瓷膜的传递方程,依据该方程,可以根据应用过程的需求来设计膜材料。另一类模型是理论模型,其学科内涵是基于材料微结构的传递和反应理论而建立其机理模型,通过分子模拟技术、密度泛函理论、逾渗理论等有效手段,充分揭示材料微结构随时间的涨落,描述微结构中的传递行为,建立起材料的功能与微结构的定量关系,从而实现按应用的需求来设计材料的微结构。

2. 基于化学工程理论与方法的材料制备技术

材料化学工程强调,将化学工程方法引入材料的加工过程中,通过宏观条件的控制而对产品的微结构进行调控,为新材料的制备和加工及其工业放大提供理论指导和技术保障。材料化学工程同时强调化学工程的理论与方法是大宗原材料制备绿色化的重要基础之一。

(1) 化学工程的理论与方法已经在新材料制备领域展现了良好的发展前景

北京化工大学将超重力场技术用于纳米材料的生产,利用旋转填料床中所形

成的超重力环境强化相间传递和微观混合过程,解决了纳米材料放大过程中产品的形貌控制问题,通过调节超重力场的强度,便可以调节粉体的粒径,现已成功制备出碳酸钙、氢氧化铝、碳酸钡、碳酸锂及碳酸锶等纳米粉体,形成了工业规模的生产技术;清华大学化工系将传统化学工程中的流化床技术用于碳纳米管的规模生产,成本得到大幅度的降低;华东理工大学率先将化学反应工程理论用于超细材料加工过程中,形成了有特色的研究方向;南京工业大学则通过一系列的基础研究工作,将化工热力学理论与方法用于晶须材料生产过程,建立了复杂体系的模拟方法,从而为纳米级钛酸钾晶须的规模化制备奠定了理论基础,也为低成本、高质量的工业生产提供了可行的技术路线;在陶瓷膜的研究中,南京工业大学膜科学技术研究所建立了陶瓷膜的微结构与制膜过程中控制参数的定量关系,实现了陶瓷膜的定向制备。以溶胶-凝胶法制备陶瓷超滤膜为例,对于浸浆涂膜,其涂膜过程包括载体与浆体接触和接触后载体与浆料的分离,可分别采用毛细过滤和薄膜形成机理加以描述。采用传统化学工程中的过滤理论建立薄膜形成的数学模型,能够很好地将膜的微结构参数与制膜液性质和制膜过程的控制参数联系起来,模拟结果与实验结果具有良好的一致性,为陶瓷超滤膜的制备从以经验为主向定量控制的转变奠定了理论基础。

(2) 化学工程的理论与方法已经成为基础原材料绿色制备的重要支撑

循环经济发展方式要求最大限度地废弃物转化为商品,降低废弃物的产生量和排放量,化学工程的系统分析与优化的方法在其中发挥着重要的作用。钢铁制造流程优化既有助于提高钢的市场竞争力,又有助于环境友好、可持续发展。全球钢厂正以积极推进最有效技术为动力,不断使钢铁制造流程从间歇-停顿-流程长向紧凑化-准连续化-流程缩短的方向发展,实际上也是一系列的节能技术、清洁生产技术运用的过程。以系统优化理论为基础,从流程整体优化的高度出发,可以达到使物质获得率最大化、能源效率最佳化和制造过程时间最小化的综合效果,而不是简单地从单元工序、单个装备改造出发再简单相加。在此基础上组成若干区域性的兼顾社会整体节能、降低社会环境负荷、协同优化的钢铁生产体系具有重要价值,诸如钢厂与发电厂的结合,钢厂与建筑材料厂的结合,甚至钢厂与石化厂或化工厂的结合。特别是一些新型还原炼钢装置的开发、应用,将有可能在新建钢厂时,就进行相应的投资(如发电站等)。这样,在某些特定条件下,有可能形成包括钢铁生产企业在内的工业生态链,甚至形成工业生态区。再如,国民经济的持续发展对水泥的需求量仍将会有大幅度的增长,据预测,到2010年我国水泥的年需求量将达12亿吨以上,水泥生产年耗电975亿千瓦时、煤11700万吨、石灰石8.3亿吨,排放 CO_2 6.6亿吨、 SO_2 和 NO_x 等有害气体270万吨,数量扩张型的水泥工业发展模式将使我国能源、资源和环境不堪重负,水泥工业同样需要按照循环经济的理念来发展。与此同时,我国每年排放出各类固态工业废弃物12亿多吨,这些废弃物堆积如山,造成极大的环境污染,同时也是巨大的资源浪费。废弃物中相当大的部分具有潜在的活性或胶凝性,但

是综合利用率不足一半，在水泥和混凝土中的利用量更少。对这些废弃物（如煤矸石、粉煤灰、钢渣、赤泥和磷渣等）进行深加工，充分发挥其潜在活性，使之成为水泥和水泥基材料中能够调节性能的辅助性胶凝材料，替代部分水泥熟料，用较少量的优质熟料辅以高度激发的固态废弃物制备大量高性能水泥，不仅能减少环境污染，且能达到资源再利用的目的。目前南京工业大学成功开发了低环境负荷水泥生产过程的一些关键技术，包括在水泥生料制备过程中采用一些工业废渣作为原料降低石灰石的用量，从而降低石灰石资源消耗 20% 以上，CO₂ 等废气排放减少 15% 以上，熟料用量减少 15%，粉煤灰、煤矸石、钢渣等固体工业废弃物在水泥中的用量增加 15%，煤等能源消耗减少 10%~20%，环境负荷降低 20%~30%。同样，在其它基础原材料的绿色制造中，利用系统优化、深加工等化学工程理论和方法可提高资源利用率，达到可持续发展的目标。化学工程学科在基础原材料制造领域的重要性正在不断地加强。

(3) 生物基高分子材料将可能改变人们对石油资源的依赖，化学工程是其大规模应用的关键技术之一

生物基高分子材料是指以可再生生物资源为原料生产单体化合物，然后通过化学或生物方法进行聚合生产的高分子量聚合物和各种用途的高分子材料制品。21 世纪是生物世纪，从化石经济向生物经济过渡，由生物基高分子材料和化学品替代石油基高分子材料和化学品，是社会经济发展的一种必然趋势。发展生物基高分子材料和化学品制造技术将有利于减少我国经济对石油资源的依赖程度，加快我国高分子材料产业结构的调整，是材料工业和化学工业可持续发展的重要机遇。随着石油价格上涨和生物技术的不断进步，利用可再生的生物质原料生产乙烯、环氧乙烷、乙二醇、乳酸、1,3-丙二醇、丙烯酸等大宗原料单体化学品，进而合成各种功能高分子材料，如近年来发展较快的生物乙烯及其聚合物、聚乳酸、聚对苯二甲酸丙二酯（PTT）纤维、聚丙烯酰胺、聚氨基酸等生物基高分子材料，将比石油高分子材料更具有竞争优势，预计到 2020 年，将有 50% 的有机化学品和高分子材料产自生物质原料。与化工过程相同，生物基高分子材料制备技术的放大和通过过程优化降低生产成本也是其规模化应用的关键。同时，生物基高分子材料的制备也必然包括化学工程中的反应工程和分离工程两大领域。因此，化学工程中过程强化、流程集成、过程控制、过程优化等方法以及化学工程反应和分离领域的技术进步都将直接或间接地推动生物基高分子材料的规模化应用。通过新型反应器的开发可以降低可再生生物质原料生产单体的成本，如采用气升式反应器可降低氨基酸的生产成本，又如采用 250m³ 半气升式反应器替代搅拌釜的工艺可使柠檬酸发酵过程中总耗电量节约 30%~40%。膜分离等新型分离材料的开发已大幅降低了氨基酸、乙醇、乙烯等产品的生产成本，如微滤、超滤和纳滤膜技术已大量地应用于氨基酸的下游生产工艺中的除菌、发酵液澄清、产品脱色等领域，不仅降低了生产成本，也提高了产品质量。另外，在高相对分子质量的聚乳酸生产中，高纯度的 L-乳酸是直接法生产聚乳酸的关键，

因此手性分离工艺的开发将能够推动聚乳酸规模化应用。而按照流程集成的思路将新型分离技术与传统反应器耦合开发出的新型发酵装置可及时移走产品和反应抑制物,使连续发酵成为可能。采用膜分离技术与发酵罐耦合开发出的膜生物反应器,应用于乙醇发酵中,可实现连续发酵并得到99.5%以上的乙醇,可直接用于乙醇脱水制乙烯或燃料乙醇。因此,化学工程技术与生物技术交叉渗透,特别是通过化工领域的技术进步,进一步降低生产成本,对提高我国生物基材料制造的国际竞争力具有重大意义。

三、材料化学工程的科学问题

材料化学工程学科的核心在于研究材料结构、性能(应用)与制备(生产)之间的关系,其关键的科学问题是:材料结构与功能的关系,材料结构与制备的关系以及应用过程中的结构演变。尽管化学工程理论与方法是实现材料制备从经验为主向定量控制转变的有效手段,但由于材料制备过程不同于传统的化工过程(传统的化学工程通常将过程系统处理为均相或几个均相加上相际传递),这一领域的发展将面临许多新问题。最为典型的是,复杂材料一般具有介观层次的微相结构,而传统的化学工程理论主要建立在宏观和微观两个层面上,即以传递理论为主的宏观分析方法和分子水平上的微观分析方法,发展介观层次下的化学工程理论与方法将成为材料化学工程今后研究的热点问题。

一方面,材料在宏观系统中的行为(功能)与材料的微结构关系是过程与材料优化设计的基础。尽管对于材料微结构中的传递与反应过程研究已取得了一定进展,但这一领域的研究尚有很多问题没有得到很好的解决,如:通过材料微结构传递和反应的物质与材料的相互作用规律,以及这种作用规律与宏观环境的变化关系;分子模拟技术如何与实际过程的耦合;介观尺度范围内的传递理论等,均需要进行深入的研究。

另一方面,表面和界面,尤其是液体在材料表面和界面的润湿过程、液体从表面经过纳米孔道的扩散与传递,是目前材料化学工程的共性问题。由于物体表面直接暴露在外界环境中,外界环境与物体表面的相互作用使得物体的表面性质变得极为复杂。这种复杂使得建立在“三传一反”基础上的传统化学工程方法和理论,已经不能帮助我们彻底解决“体相-表面-微孔”的多尺度的化工过程。传统的化学工程方法可以进行精细的表面改性和孔道修饰实验;扫描探针显微镜技术可以直接观测到改性表面和孔道的构型;而分子模拟可以揭示出不同改性方法的效果和影响改性效果的因素。以实验工作先行,通过扫描探针显微镜技术来佐证,最后用分子模拟技术来研究机理并反馈进一步实验工作的方法和方向,这是目前研究多尺度复杂现象的有效方法。化学工程师、化学家和分子模拟专家的通力合作可以使得我们最终完全理解表面和微孔传递这样的多尺度复杂现象。

四、材料化学工程的发展方向

材料化学工程领域的发展,不但促进了材料工业的进步,也为化学工程学科的发展开辟了新方向,受到国内外学术界的普遍关注,不少国外大学已纷纷建了材料化学工程系,旨在加强材料学科和化学工程学科的相互交叉和渗透。但材料化学工程作为一个的新交叉学科需进一步凝炼科学问题,奠定其学科发展的理论基础。未来需进一步加强对材料设计与制备领域关键科学问题的研究,通过分子模拟、实验测试和理论分析的综合研究,在分子与介观尺度范围揭示材料微结构、性能与制备的关系,构建面向应用过程的材料微结构设计和材料生产流程模拟的方法与技术平台,夯实材料化学工程发展的理论基础;通过对国家重大需求的多学科交叉研究,支撑重大新产业(如生物材料、新型分离材料和胶凝材料等)的发展,并且在应用技术方面形成具有自主知识产权的成果,服务于国民经济建设,缓解我国过程工业面临的资源、能源与环境的瓶颈压力,为人类和谐社会的发展做出贡献。

参考文献

- 1 李静海,胡英,袁权等. 展望 21 世纪的化学工程. 北京:化学工业出版社,2004
- 2 U. S. National Research Council. Frontiers in Chemical Engineering: Research Needs and Opportunities. Washington, DC.: National Academy Press, 1988
- 3 Alliance for Chemical Science and Technologies in Europe. Chemistry-Europe and the Future, Science and Technology to Improve the Quality of Life in Europe. London: Royal Society of Chemistry, 1996
- 4 徐南平,时钧. 化工学报, 2003, 54 (4): 423~426
- 5 朱宇,陆小华,丁皓等. 化工学报, 2004, 55 (8): 1213~1223

材料化学工程中的介观结构和界面现象

陆小华, 王昌松, 黄亮亮, 周雪锋, 邵庆

一、概述

随着高技术学科的飞速发展和现代研究手段的不断进步, 化学工程与化学、物理、材料、生物等学科也在不断地交叉融合。目前化学工程所关注的新技术涉及聚合物、电解质等复杂物质; 临界、超临界等复杂状态; 界面、膜、溶液等复杂现象。实现化学工程从实验室的产品研发到大规模实际生产, 从简单流程的手动控制到生产过程的自动化, 化学工程师除了需要掌握更准确的物性数据, 更精准的理论模型, 更要对各种复杂现象的机理有深刻认识。表面和界面, 尤其是液体在材料表面和界面的润湿过程、液体从表面经过纳米孔道的扩散与传递, 是目前材料化学工程的共性问题。膜工业中膜材料表面润湿性质和膜孔的传递机理, 不但影响到膜分离的通量和选择性, 更对膜的抗污染能力和膜材料的使用寿命有决定作用; 纳米粉体工业中疏水性粉体的制备, 依赖于对表面性质的透彻理解; 催化工业中催化剂对液相反应选择性和转化率的影响也主要受催化剂表面的润湿性质影响。

事实上自有人类文明以来, 人们就一直为探索微观世界的奥秘而不懈努力。1674年, 荷兰人列文·虎克发明了世界上第一台光学显微镜, 并利用这台显微镜首次观察到了血红细胞, 从而开始了人类使用仪器来研究微观世界的纪元。光学显微镜的出现, 开阔了人们的观察视野, 但是由于受到光波波长的限制, 光学显微镜的观察范围只能局限在细胞的水平上, 分辨率约为 10^{-6} m 至 10^{-7} m。1931年德国科学家恩斯特·鲁斯卡利用电子透镜可以使电子束聚焦的原理和技术, 成功地发明了电子显微镜, 分辨率达到了 10^{-8} m。在电子显微镜下, 比细胞小得多的病毒也露出了原形。人们的视觉本领得到了进一步的延伸。现代科学的发展为新技术、新发明提供了坚实的理论依据, 而科学的进一步发展又期待着新型仪器的发明和更新。1981年, 瑞士苏黎 IBM 实验室的葛宾尼和海罗雷尔发明了世界上第一台具有原子分辨率的扫描隧道显微镜。其惊人的分辨水平: 水平分辨率小于 0.1nm, 垂直分辨率小于 0.001nm 标志着纳米世界大门的正式开启。借鉴 STM 的方法, 许多新型的显微仪器和探测方法相继诞生。这些显微仪器适用于不同的领域, 具有不同的功能。虽然它们功能各异, 但都有一个共同的特点: 使用探针在样品表面进行扫描, 获得表面的微观信息。但是我们应该注意到这样的问题: 一方面这些扫描探针显微镜技术只能给我们提供表面的局部性质, 对于表面的整体, 对于受限环境和微孔结构下的研究无能为力; 而且即使就是在

均一表面上的动态性质的研究也不是单纯的扫描探针显微镜技术可以胜任的，需要借助于分子模拟手段。

分子模拟是一个广泛的概念，一般来说包括基于量子力学的模拟和基于统计力学的模拟，前者为计算量子化学（Computational Quantum Chemistry, CQC），后者主要分为两个方法，分别是分子动力学模拟（Molecular Dynamics, MD）和蒙特卡洛模拟（Monte Carlo, MC）。在计算量子化学方面，Pople 等提出了 Gaussian 70 使得量子力学成为广泛而普遍的研究方法并因此获得 1998 年的诺贝尔化学奖。基于统计力学的分子模拟软件也在最近的十年中有了长足进步，Cerius2、DL_POLY、Gromacs 等软件都已经发展得相当完善，并得到了广泛的应用。随着分子模拟方法和高性能计算的高速发展，分子模拟已经可以运用于材料化学工程中很多重要问题的研究中。这种优势在于：在进行昂贵的实验合成、表征、加工、组装和测试之前先利用计算机进行材料的设计、表征和优化。理论和模拟可以预测出目前实验条件所无法测出的结果并可以对整个新材料的合成、设计进行高效周全的思考。同其它技术一样，分子模拟并不是一种万能的技术，它的正确使用建立在使用者对这一技术的正确理解之上。采用分子模拟，如果不建立适当的模型，不对模拟的过程有清晰的了解，可能会得到非常荒谬的结果，这也使得许多传统的化学工程师们觉得分子模拟玄虚、不实用。实际上，应用分子模拟技术的关键问题就是从真实的客观世界中抽象出能够反映研究对象本性问题的模拟所需的模型。

著名物理学家泡利曾这样抱怨过：“表面是魔鬼发明的”，由于物体表面直接暴露在外界环境中，外界环境与物体表面的相互作用使得物体的表面性质变得极为复杂。这种复杂使得建立在“三传一反”基础上的传统化学工程方法和理论，已经不能帮助我们彻底解决“体相-表面-微孔”的多尺度的化工过程。事实上随着电子和网络技术的迅猛发展，化工学科在多年来业已形成的理论和传统实验研究之外，结合以 STM、AFM 为代表的扫描探针显微镜技术和新兴的分子模拟技术，共同推进“体相-表面-微孔”的多尺度化工过程的研究。

二、表面的润湿性

对于润湿性一般以水的接触角角度大小来划分（见图 1），杨氏方程中将水的接触角小于 90° 定义为润湿，大于 90° 定义为不润湿。在现代粉体工业中将接触角 $0^\circ \sim 40^\circ$ 定义为亲水性粉体， $40^\circ \sim 90^\circ$ 定义为疏水性粉体，大于 90° 定义为强疏水性粉体（盖国胜，2004）。当水的接触角大于 150° ，称为超疏水（Lin Feng, 2003）；对于表面同时具有超疏水和疏油性的，称为超双疏（Xie, 2004）。当水

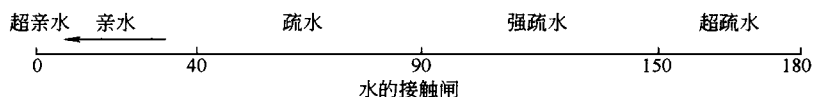


图 1 润湿性的分类示意

的接触角接近 0° ，称为超亲水；当水和油的接触角同时接近 0° ，称为超双亲 (Wang, 1997)。

1. 不同表面的润湿形式

(1) 光滑/理想表面

第一种形式为光滑/理想表面 (见图 2)，液体在其表面的润湿性满足杨氏方程。固体表面的润湿性与固体表面能和液体表面张力相关。

Yong 方程 $\gamma_{LV} \cos\theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$ (1)

式中， γ_{LV} 为液体表面张力； γ_{SV} 为固体表面张力； γ_{SL} 为固液界面张力； θ 为静态接触角。

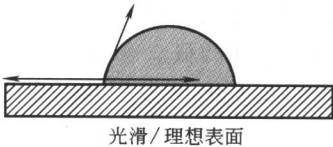


图 2 光滑/理想表面的润湿性

(2) 化学非均一的复合表面

第二种形式为化学非均一的复合表面，也就是表面由两种或者两种以上的不同润湿性的物质组成，其中一种为纳米尺度下的化学非均一的复合表面 (见图 3a)，另一种为微米尺度下的化学非均一的复合表面 (见图 3b)。

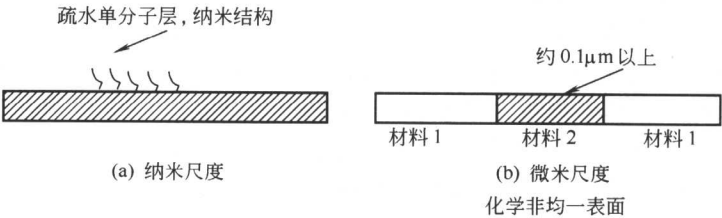


图 3 化学非均一复合表面的润湿性

Cassie (Cassie 1944) 等针对复合表面提出了 Cassie 方程

$$\cos\theta = f\cos\theta_{s1} + (1-f)\cos\theta_{s2} \tag{2}$$

式中， θ_{s1} 和 θ_{s2} 分别为液体在两相表面各自的接触角； f 为 1 相的表面分率； θ 为静态接触角。

Cassie 方程考虑到表面各相是良好分散的明显区域 (Patch)，然而不同尺度下的化学非均一表面成为 Cassie 方程应用的受限条件，疏水性纳米结构 (见图 3a) 和微米尺度下 (见图 3b) 分别构成的化学非均一表面均不满足 Cassie 方程。

原子力显微镜 (AFM) 和扫描隧道显微镜 (STM) 能够提供表面不同相的分布和覆盖率，结合接触角测量可以定量分析纳米结构化学非均一表面的润湿性行为 (Jacob N. Israelachvili, 1989)。目前，关于纳米结构的非均一表面的润湿性有两种解释，一种解释认为疏水性纳米结构具有长程 (大致 5nm) 疏水性作用力，会使每个纳米结构疏水区域增加，导致复合表面实测接触角大于 Cassie 方程计算值 (J. T. Woodward, 2000；周雪峰，2005)。因此对于这种有疏水性纳