化学工程: 从基础研究到工业应用

孙宏伟*, 张国俊

国家自然科学基金委员会化学科学部, 北京 100085

*通讯作者, E-mail: sunhw@nsfc.gov.cn

收稿日期: 2014-06-23; 接受日期: 2014-07-19; 网络版发表日期: 2014-09-01

doi: 10.1360/N032014-00177

摘要 本文介绍了我国中长期发展规划中所制定的化学化工学科发展目标, 综述了化学工程学科近十余年来在队伍建设、平台建设和国家级奖励等方面所取得的成果, 列举了若干化学工程在传递与过程强化、化工分离过程、精细与药物化工、能源化工和材料化工领域从基础研究到工业化应用的例子和成果, 展望了化学工程学科今后发展的方向及目标.

关键词化学工程
基础研究
工业应用
创新思路
代表性成果

1 引言

国家中长期科学和技术发展规划(2005~2020 年)中明确指出, 化学是研究包括原子、分子、分子片、超分子等各种物质的不同层次与复杂程度的聚集态合成和制备、反应和转化、分离和分析、结构和形态、化学物理性能和生物与生理活性及其规律和应用的科学. 该规划中也明确了我国化学化工学科发展的战略目标, 即到 2020 年, (1) 要使我国成为国际上化学科学基础研究的强国之一. 力争在化学的重要前沿领域取得较多的重要突破, 形成一些由我国科学家提出的、在国际上占有一席之地的学术思想和理论, 要在一些重要化学研究领域跨入世界先进行列. (2) 结合我国经济建设以及全面建设“小康社会”的需要, 化学科学将促使我国在能源、资源、环境、材料、重大疾病防治、农业、国家安全等方面取得一大批创新性的、具有我国自己知识产权的成果, 为国民经济的发展和人民生活水平的提高做出重大贡献. (3) 建成一批世界一流水平的化学科学与工程研究基地, 培养一批理论知识扎实、实验技术精湛、思想敏锐、具有开拓精神、在国际有重要影响的学术带头人和创新团队, 使我国在国民经济、科学技术和知识竞争中

立于不败之地.

化学工程学科(简称化工学科)作为一门重要的工具性学科, 其特点是充分集成了化学转化过程及其高值化与规模化所包含的科学与技术问题. 该学科是研究化学工业以及其他过程工业(如石油炼制等)生产过程中有关化学过程与物理过程的一般原理和规律, 并应用这些规律来解决过程及装置的开发、设计、操作及优化问题的工程技术学科, 而其本质是以大量的化学、数学及少量的物理观念为基础, 应用于化学工业, 为生产各类化学品或物料的工厂提供一个节省成本的反应流程设计. 因此, 实验研究、理论分析和科学计算已成为当代化学工程研究中不可或缺的三种主要手段.

化学工程学科的重要科学意义及在国内外的战略地位决定了其在实现上述规划目标中所起的关键作用. 例如, 化学工业已成为世界主要发达国家的支柱产业. 其营业额在美国位列第三大制造业, 约占其 GDP 的 10%; 而在德国属于第四大工业部门, 也约占其 GDP 的 10%; 而在中国, 化学工业作为我国的支柱产业之一, 目前, 全国化工行业(包括石油)有规模以上企业 28652 家, 全行业从业人数 600 余万

人. 2013 年石化产业实现主营收入约 13.32 万亿元, 同比增长 9.0%, 占全国规模主营收入的 12.9%; 利润总额 8643.5 亿元, 增长 5.7%, 占全国规模利润的 13.8%.

化工学科近年来与化学、能源、环境、生物、材料等学科的交叉已越来越广泛, 我国基础研究领域的发展已呈现良好的发展态势, 并取得了长足进步. 截止到目前为止, 所取得的主要成果包括: (1) 建立了一支水平高、素质好、能力强的化工学科研究队伍. 包括: 国家自然科学基金委员会创新群体 2 个、“长江学者”创新团队 11 个、国家杰出青年基金获得者 58 人、长江学者 28 人. 而高水平的研究平台包括: 国家重点实验室 6 个、国家工程中心 7 个、企业国家重点实验室 6 个、省部级重点实验室 51 个. (2) 中国学者在 2007~2013 年期间, 在国际化工核心期刊上发表的高质量论文数已位居全球第二, 在德国之前仅次于美国. (3) 化工学科于 2001~2011 年期间, 共获得国家技术发明奖一等奖 1 项, 二等奖 35 项; 国家科技进步一等奖 6 项, 二等奖 38 项, 充分展现了化学工业对行业发展的重要支撑作用.

本文重点介绍化学工程在传递与过程强化、化工分离过程、精细与药物化工、能源化工和材料化工 5 个领域从基础研究到工业化应用的例子和成果.

2 传递与过程强化

传递工程与过程强化是化学工程学科的重要基础之一. 近些年来我国化学工程在超重力过程强化以及微反应器等方面取得进展.

2.1 超重力强化的理论与工业实践

超重力作为一种典型的过程强化技术, 近年来在理论基础和工业应用均取得较大进展. 研究表明: 在超重力外场作用下, 分子混合的时间可快到小于 10^{-4} s 数量级(常规为 0.1~1 s), 气液传质速率可加快 10~100 倍, 而且能量消耗和设备投资均可降低. 流体在超重力场的影响下会产生微纳尺寸的新结构, 可使分子扩散的距离相对传统反应器大大缩短, 表面更新更快, 从而极大地促进分子混合和传递.

复杂化工反应过程往往具有如下共性特征: 微观分子混合限制的液相快速反应, 或和传递限制的气液固多相复杂反应体系. 搅拌槽等传统反应器存

在微观分子混合和传递速率低而导致反应效率低、过程控制困难和工程放大效应等难题, 是化学工业“三高”问题、生产稳定性差等问题的关键根源, 也是造成该类反应体系工程放大举步维艰的瓶颈所在. 其核心问题是目前对这些反应过程中微观传递混合规律, 及其与反应过程协同性机制缺乏科学的认识, 难以有效调控和强化这类化工反应过程.

北京化工大学陈建峰教授领导的团队基于上述科学问题, 提出了跨尺度分子混合反应强化学术思想和微纳反应工程的概念, 并发展了超重力反应器(RPB)强化调控反应过程的新方法, 从基础理论研究、反应器装备到工业应用三大层面, 开展了超重力分子反应工程新原理、新技术及其工业应用的系统研究, 基本构建了超重力反应与分离技术平台, 在高端化学品、纳微材料、碳纤维、脱硫、脱碳等方面实现了大规模工业应用, 使我国成为国际上第一个掌握超重力工业化技术的国家^[1,2]. 其主要的创新性发现和突破性进展包括: (1) 系统研究了超重力反应器中分子混合、传递及反应过程规律, 建立了超重力分子混合传递反应工程模型. 提出了沿程分子探头法的实验方法, 从实验上证实了 RPB 的端效应区在强化微观混合中的重要作用, 为工业应用中对填料厚度进行优化提供了依据. (2) 基于理论研究, 在国际率先提出了超重力反应结晶强化法制备纳米颗粒的新方法, 成功合成出无机、有机、纳米分散体三大体系 50 多种纳微颗粒材料, 其中三大体系 8 个品种的产品被国内外公司实施, 实现了工业化生产和规模应用. (3) 针对受分子混合/传递限制的第二类工业反应, 提出了超重力强化分子混合和传质从而强化反应的创新思路, 围绕多相反应、反应分离体系, 发明了系列超重力强化新工艺, 如缩合、磺化、聚合、催化等新技术, 成功应用于多种工业过程中, 取得了显著的节能减排和高质化效果, 其中两个典型例子如下:

(1) 超重力技术应用于 MDI 制造, 与原反应器工艺相比, 其缩合反应进程加快 100%, 总产能提升了 56%, 产品杂质含量下降了 30%, 产品质量超越跨国公司质量水平. 经与新型光气化反应等技术系统集成优化后, 单位产品能耗降低 30%. 近 4 年, 烟台万华公司应用该技术后, 已累计实现折合新增销售收入 60 亿元, 利润 18 亿元, 使我国 MDI 大规模生产技术水平步入国际领先行列, 使万华公司的

MDI 产能跃至世界第 2 位、国内市场占有率稳居第 1 位。

(2) 超重力技术应用于环境保护. 如用于硫酸工业尾气二氧化硫深度脱除与资源化利用中, 脱硫后尾气二氧化硫浓度低于 200 mg/m^3 (2013 年起国家新排放标准值 400 mg/m^3 , 原标准 800 mg/m^3). 该技术已在浙江巨化公司、中石化南化公司等应用和推广 10 余套, 最大规模每台 $20 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{h}$. 巨化公司自投用以来, 已实现多减排二氧化硫 450 吨/年(较原二级塔式脱硫工艺), 增产亚硫酸铵产品 1300 多吨/年, 新增产值 71.5 万元/年, 实现了环保项目的正收益。

2.2 微化工过程的研究进展及取得的成果

微化工过程是指以微结构设备为核心, 在微米或亚毫米受限空间内进行的化工生产过程. 相对于传统化工过程, 微化工过程旨在通过提高过程的可控性和效率, 实现设备的微(小)型化, 以“数量放大”为基本原则, 方便可靠地进行过程放大, 实现化工过程的高效、绿色和安全, 是化工学科的前沿和化学工业的制高点之一. 微化工过程研究始于 20 世纪 90 年代, 国内的工作起步于 20 世纪末, 清华大学、中国科学院大连化学物理研究所等高校和科研单位是微化工领域研究的重要力量。

迄今为止, 国际上仍鲜见微化工过程在大规模工业过程应用的报道, 其中有两方面原因不能忽视. 第一是研究平台一般为几十到几百微米的微通道, 操作流量在 mL/min 量级, 易堵塞, 使用海量通道实现工业应用不具备可操作性; 第二是缺乏对多相体系微尺度分散与传递间内在关联性的系统研究, 无法根据体系特性和传递要求有针对性地设计和创新应用平台. 存在的主要科学问题和技术瓶颈包括: 微化工过程的工业应用, 要求微结构设备既要能在微时空尺度下有效操控流动和传递, 还必须与上述特点相适应. 为此, 需要突破三大技术瓶颈, 即大规模微米级液滴(气泡)群制备的可控性、设备与工艺的匹配性、复杂体系的适用性. 深入研究“多相微分散体系的分散、流动和传递基本规律”这一关键科学问题, 将为取得突破提供认知和理论支撑。

针对上述问题, 清华大学骆广生教授领导的团队提出了如下的解决思路: (1) 研究多相流体在不同的基本微结构单元内的分散机制, 简化微结构单元的集成方式, 利用由“Bottom to up”方法制造的微结

构元件, 实现微米级液滴(气泡)群的大规模可控制备. (2) 研究微结构元件内多相流体流动、分散、传递的动态特性及其相互影响, 揭示热质传递过程的强化机理, 优化微结构单元的特征尺寸和排布方式, 实现设备与工艺的匹配性. (3) 研究多相微分散体系的聚并和破碎现象, 探索惯性力和通道几何结构突变影响下的微尺度分散新机制, 在保证分散效果的前提下增大微结构元件的特征尺寸, 提高操作鲁棒性, 解决面向复杂工业体系的应用可靠性问题。

该课题组近年来取得的创新性发现和突破性进展包括: (1) 由作用力分析出发, 揭示了若干微尺度分散的基本原理和共性规律, 提出使用微滤膜作为微分散元件, 发明了多通道微结构设备, 建立了“相似放大”和“数量放大”相结合的微化工设备放大方法, 解决了微米级气泡/液滴群大规模可控制备难题. (2) 从界面表性质动态变化的角度揭示了相间热质传递对于微分散行为的影响, 解析了液滴(气泡)形成阶段和运动阶段的传质特性, 发明了微筛孔阵列设备, 建立了微筛孔阵列结构的设计准则, 解决了微结构设备材质选择和结构优化设计难题. (3) 阐释了微通道内液滴(气泡)聚并的基本规律, 揭示了射流流型下液滴的分散规律和突变结构内强湍动引起的二次分散现象, 提出了微结构单元的非对称放大方法, 发明了并流微槽微结构元件和堆叠式微结构设备构造方法, 解决了针对复杂体系的应用可靠性问题^[3,4]. 上述新技术已成功用于工业化, 首先实现了颗粒直径在 $10\sim70 \text{ nm}$ 范围内可调且粒径分布窄的纳米碳酸钙的大规模制备. 合作企业于 2006 年 10 月和 2009 年 10 月分别在陕西和山东建成了两套产能 5 万吨/年纳米碳酸钙的膜分散微结构工业装置, 单台设备处理量达到 $200 \text{ m}^3/\text{h}$, 稳定运行至今, 生产的产品广泛应用于轮胎、塑料、胶黏剂等行业. 工业生产表明, 新技术具有产品质量可控, CO_2 利用率高, 能耗低, 放大效应小等突出优势。

3 化工分离过程

化工分离伴随整个化学工业、石油石化工业的发展, 我国学者在分离过程及其强化、分离过程的节能减排、新分离过程等领域取得了众多的科研成果, 并在工业化应用上取得成功, 为我国能源加工和资源利用领域的节能减排做出了重要贡献。

3.1 重质油梯级分离新技术的研究进展及取得的成果

广义的重质油定义包括天然稠油(20℃密度高于 0.932 g/cm³)及常规原油蒸馏加工中沸点高于 500℃的减压渣油两大部分,近年来油砂沥青、页岩油、煤炼油以及炼焦等加工过程中产生的焦油也归结到重质油中。据统计世界剩余石油资源中 50%~70%为重质油,因此重油高效轻质化法生产轻质燃油和化学品具有极其重要的经济价值和社会意义。

目前重油深度加工利用技术主要存在以下科学问题和技术瓶颈。首先必须深化重质油的化学认识,提高重质油的加工利用水平。由于重质油的组成和结构具有复杂性和多层次性,既有各种烃类分子与非烃类分子(含硫、含氮、含氧及含金属化合物),又包括超分子层次的分子聚集体(胶体结构),其加工利用一直以来是石油加工的重点和难点,其首要原因是对重质油化学的认识还不够深入,使重质油化学性质组成和结构研究存在难题。第二是如何解决重质油作为一个整体加工利用所带来的问题。在现有的炼油加工方案中加入重油梯级分离预处理工艺,正如原油常减压蒸馏的作用一样,不同的是分离的对象是渣油,通过深度选择性脱除重质油中的沥青质和重金属,解决对催化剂的危害和对加工过程的不利影响,使难以直接催化加工的重质油可催化加工,从而显著提升重质油的轻质化液收,而分离的沥青质为主的重组分通过气化等方式制氢,实现重质油高效加工利用,并解决炼油厂采用天然气和轻烃制氢带来的资源浪费问题。

中国石油大学(北京)研究团队取得的创新性发现和突破性进展包括:(1)发展了重质油超临界溶剂深度精细分离方法,实现了重质油化学性质组成及结构的多层次二维表征,获得新认识和发现。其中对重质油—轻烃(C3—C5)溶剂体系相平衡基础研究发现,超临界溶剂具有独特的溶解性能和在重质油中优良的扩散性能,可以实现对重质油中不同分子量分布组分的精细分离;同时巧妙利用化学工程中的“倒退冷凝”独特现象,利用设置温度梯度实现回流提高分离选择性,建立了对重质油进行非破坏性精细分离的新方法——重油超临界萃取分馏新方法,解决了石油重质油分离的技术难题,突破了蒸馏方法难以分离高沸点组分、液相色谱分离技术所得样品量极少等

传统方法的局限性,为认识重质油这一复杂体系提供了一种有力的工具。如以戊烷为溶剂,在较低温度(≤250℃)下,将重质油按分子量大小和极性强弱切割成窄馏分(重质油总萃取率可高达 70%~90%),萃取馏分的沸点可高达 950℃,并且可得到数百克级的样品,将传统的“一维”分离发展到“二维”分离,为深入研究性质、组成、结构以及各种反应性能奠定了基础。(2)在上述重质油多层次化学组成结构的深入认识基础上,提出了重质油梯级分离利用的新构想,攻克了重油梯级分离技术开发中硬沥青处理的技术难题,形成了重油梯级分离与转化利用的新技术路线,实现了从基础理论创新到应用技术开发的跨越^[5,6]。

2009 年 9 月在中国石油辽河石化建成了世界上首套 1.5 万吨/年重质油梯级分离工业示范装置,并顺利开车成功,取得了重质油梯级分离技术的重大突破。以辽河工业试验渣油为原料,工业试验装置标定结果表明:处理量达到设计要求,产物分布尤其是沥青粉收率与实验室结果相当。轻、重脱油收率合计为 79.42%。产品性质得到明显改善,轻脱油的 H/C 从原料油的 1.47 提升至 1.61,轻脱油的沥青质脱除率为 96.96%,总脱油的沥青质脱除率也达到了 91.98%,轻脱油的残炭脱除率为 61.48%,金属 Ni、Na、Ca、V 的脱除率分别为 75.55%、95.85%、97.86%、85.07%。表明重油梯级分离可有效脱除重质油中对加工有害的残余物,显著提高反应过程中催化剂的活性、改善产品质量、增加轻质油收率,并减少过程能耗、延长下游轻质化装置操作周期。2014 年 5 月在山东建成了 20 万吨/年重油梯级分离工业装置并一次开车成功。工业试验结果验证了工艺基础和工程放大规律和装备的研究结果,也表明该工艺具备放大到百万吨级规模的可行性。

3.2 精馏过程大型化基础研究及其工业应用成果

精馏技术作为过程工业领域的一项关键共性技术,广泛应用于化工、炼油、制药等大型化工分离过程,在我国重大能源、重大产品工程中具有举足轻重的地位。精馏过程大型化是现代化工行业发展的必然方向,对降低能耗、提高设备效率、减少废物排放等方面具有重要意义。大型蒸馏塔的放大效应一直是分离领域的研究重点,但并未能对放大效应产生的真正原因形成共识,主要受到试验的规模和所考察的试验体系的限制。

蒸馏过程存在的主要科学问题和技术瓶颈包括: 蒸馏过程大型化与新型塔盘、新型填料以及与之相匹配的塔内件发展密不可分. 塔器大型化必然面临放大问题, 其基本理论是多相流动及其调控问题, 技术关键是气液相流体的分布, 主要工程问题是大型装置的变形控制, 特别是分布器、塔盘及其支撑结构的变形控制问题. 另外, 还需要考虑长周期运行问题, 特别是由于物料原因造成的装置堵塞等工程技术难题.

针对上述问题, 天津大学李鑫刚教授领导的团队发展了以精馏为基础的许多新型复合传质分离技术. 但是由于精馏过程具有极高的复杂性, 它涉及塔板(或填料表面)上气液两相流动的相互影响、气泡表面流型结构的转化、穿越气液界面的质量和热量传递之间的相互耦合、以及界面传质和传热的密切关联等, 而且在大型化过程中, 需要解决流体流动、均匀分布、放大效应、传质与流动的耦合等问题. 取得的创新性发现和突破性进展包括: 将现代传质分离理论、计算流体力学、过程分析与优化方法结合起来, 发展了计算传质学理论和方法; 在此理论研究的基础上, 开发了一系列大型化填料和塔板技术, 并将三维结构可视化、流体流态可视化、力学性能可视化技术应用于大型精馏装置内部构件的优化与设计中, 取得了重要的工业应用. 例如: 在填料塔方面, 开发了多种新型规整填料、槽盘式气液分布器、多级全连式液体分布器、具有捕液吸能作用的双切向气体分布器等多项专利技术; 在大型板式塔方面, 开发了立体导向梯形浮阀和大直径低液面梯度的塔板结构等专利技术; 综合集成了工艺流程模拟技术、气体均布技术、液体均布技术、抗堵塞技术、大型内构件的热补偿技术、大型塔器支撑技术等, 解决了大直径、浅床层的填料塔的气液分布、大型板式塔的气液均布, 以及大型塔器微变形控制和抗堵塞等放大问题和工程技术难题, 并在直径为 10 米以上的大型炼油减压蒸馏装置和大型乙烯急冷装置上获得了成功的工业应用^[7,8].

4 精细与药物化工

精细化工发展程度标志着一个国家化学工业技术发展水平. 在无机精细化学品研究中, 太原理工大学董晋湘教授的团队, 针对层状硅酸钠工业应用中

面临的热水中晶体结构塌陷失效问题的形成原因、提高晶体结构稳定性难题、阳离子脱除机理等应用基础问题, 通过对层状硅酸钠空气中潮解过程的跟踪, 研究了晶体结构塌陷失效的原因. 以提高氧化物层对 Na⁺ 束缚力的方法, 获得了高稳定性的层状硅酸钠, 解决了应用难题. 通过对层状硅酸钠二价阳离子脱除过程的研究, 证明其阳离子脱除属于离子交换和沉淀反应并存的过程^[9,10].

针对精细化工重要中间体合成关键技术, 浙江工业大学苏为科教授的团队通过大量的研究, 取得了如下的重要成果: (1) 系统而深入地研究了高效制备仲胺类衍生物的催化剂及其制备技术; (2) 提出了酮羰基在金属三氟甲磺酸盐催化下与酰氯发生加成消除生成(Z)型芳基乙烯氯代物的反应机理. 通过引入绿色氯代试剂, 实现氯代-加成-消除-氯代反应循环, 并通过构建金属三氟甲磺酸盐活化的六元环椅式过渡态和 NOE、X 衍射分析, 解释了顺式消除机理, 为该系列产品提供了一条绿色合成方法. (3) 依据绿色化学中不采用有毒、有害原料的基本原则, 发明了用双(三氯甲基)碳酸酯(BTC)替代光气、氯化亚砷、三氯氧磷等有毒有害原料和试剂合成氯甲酰胺、酸酐、氯碳酸酯、异氰酸酯、酰氯五大系列数十只精细及医药化工产品的绿色化学技术, 革除了光气、氯化亚砷等剧毒和高毒原料, 从源头上消除或大幅度减少了安全和环保隐患, 实现了原料的绿色化^[11,12].

大连理工大学彭孝军教授团队通过大量的研究, 发明了分子内含有对保湿剂具有增溶作用的多乙氧基基团, 使染料对水和墨水保湿剂的亲和力提高, 权威部门检测表明, 喷头使用寿命最高达 9.6 L, 优于国外原装墨水(3~4 L); 所发明的上述光稳定型喷墨染料经企业应用测试表明, 其耐光稳定性较国外最好性能的 Lanxcess (Bayer)大幅度提高. 此外, 还发明了水溶性的防水性染料、耐湿热游移染料等. 而成本仅为其他技术的十分之一, 具有较强的国际竞争力. 具有知识产权的新染料打破国外专利和市场垄断, 在国内染料企业投入大规模生产, 出口多个国家. 三年累计实现产值人民币 12.3 亿元, 实现利税人民币 1.07 亿元, 出口创汇 1.03 亿美元. 所生产小幅面墨水占全球兼容墨盒的 20%市场份额; 而大幅面喷墨墨水, 占国内 Nova 大幅面市场份额的 60%以上, 国外大幅面喷墨品牌墨水已基本被挤出中国市场^[13,14].

5 能源化工

中国能源结构现状与特点是“贫油、少气、煤炭相对丰富”。因此煤炭的高效清洁利用, 包括煤间接液化、煤热解制气、煤制烯烃、煤制乙二醇、煤制油等具有重要意义。

5.1 煤炭间接液化的研究进展及成果

煤炭间接液化是指煤首先通过水蒸汽、氧气被气化制得合成气(H_2 与 CO 的混合气), 合成气再在催化剂作用下反应生成液态烃、蜡、气态轻烃和部分有机含氧化合物, 合成得到的中间产物经加工后可获得柴油、汽油、煤油、石脑油、LPG及精细化学品等产品。

煤炭间接液化过程的开发目标是提高过程的能量转化效率, 基于该过程的特点, 制约效率提升的主要技术难点和核心技术为: (1) 较高操作温度下, 高合成气转化和产油能力、高 C_{3+} 烃类产品选择性的费托合成催化剂研发及制备技术; (2) 可大规模化、操控连续稳定、反应热回收效率高且能高效分离产品的合成反应器技术; (3) 以费托合成为核心的、兼顾上下游工艺单元的全系统优化集成技术; (4) 满足严苛条件的先进节水和环境排放技术。

为实现煤炭间接液化从基础研究到工业示范, 再到大规模百万吨级工业应用的突破, 中国科学院山西煤炭化学研究所李永旺研究员领导的团队在基础研究到工业化应用方面取得如下突破: (1) 在国际上首次提出高温浆态床费托合成工艺概念, 成功开发了独创的高温浆态床合成油工艺集成技术, 形成以独特的动力学模型和工艺数据库为核心的煤制油的全流程工艺软件。高温工艺的特点是, 可在 $260\sim 290^\circ C$ 操作, 副产高品位蒸汽($2.0\sim 3.0$ MPa), 联产发电, 将过程的整体能量效率由低温浆态床工艺的 $37\%\sim 38\%$ 提高至 $40\%\sim 43\%$ 。示范厂运行标定结果表明, 每1000标准立方米合成气的 C_{3+} 烃的产率为 $176\sim 185$ kg, 系统的能量效率达到了 40.53% , 在进一步过程优化的基础上(百万吨以上规模)系统的能量转化效率可提升至 $45\%\sim 47\%$ 。(2) 研发出具有完全自主知识产权的高温浆态床合成油催化剂($260\sim 290^\circ C$)及其生产工艺技术。催化剂时空产率达到了每小时 1.0 g(油品)/g(催化剂)以上, 产能达到 $1500\sim 1800$ 吨(油)/吨(催化剂), 是迄今国内外公开报

道的活性和产能最高的费托合成催化剂, 产物选择性更为合理: 甲烷 $< 3.0\%$, $C_{3+} > 96\%$ 。(3) 通过流体力学的计算优化, 采用了布局独特的内构件, 发明了内外对置、反吹和精滤集成的蜡-催化剂分离器技术, 过滤蜡杂质 < 5 mg/L。自主设计了内径 $5.3\sim 5.8$ m, 高 48 m、单台产能达到 $16\sim 20$ 万吨/年的大型浆态床合成油反应器, 示范厂运行证明该反应器运行稳定, 操控简单, 在换热、物料分布以及产品分离等方面体现出优异的工程性能, 形成了单台产能 $50\sim 80$ 万吨/年大型浆态床反应器设计和制造方案。(4) 针对费托合成粗油品无硫的特点, 发明了非硫化态Ni系加氢精制催化剂, 在预处理和反应过程中无需硫化和补硫, 柴油S含量 < 0.5 mg/L, 生产出十六烷值大于 74 的洁净柴油^[15,16]。

该团队已建成并成功投产了两个 16 万吨/年间接液化合成油示范厂和一个 1500 吨/年合成油催化剂厂, 大型浆态床费托合成反应器和专用内构件实现了国产制造。伊泰和潞安两个合成油示范厂均实现了“安、稳、长、满、优”的连续化工业生产, 生产出高品质的柴油、石脑油、LPG、合成蜡等产品。

5.2 甲醇制低碳烯烃(DMTO)技术的研究进展及成果

甲醇制低碳烯烃(DMTO)技术, 是实现以煤制烯烃新技术路线的关键技术。2004年, 中国科学院大连化学物理研究所刘中民研究员领导的团队, 与陕西新兴能源科技有限公司和中石化洛阳石化工程公司合作, 进行DMTO成套工业技术开发。2006年6月, 完成了世界首次万吨级甲醇制烯烃工业性试验, 并通过了中国石油和化学工业联合会组织的成果鉴定。72小时连续考核结果表明, 甲醇单程转化率 99.18% , 乙烯+丙烯选择性 78.71% , 单位乙烯+丙烯原料消耗为 2.96 吨。鉴定意见指出DMTO技术的“装置规模和技术水平均处于国际领先水平”。为了持续保持技术领先, 合作各方于2010年完成了新一代技术DMTO-II的工业性试验, 每吨乙烯、丙烯的甲醇消耗量降低 10% , “煤代油制烯烃技术迈向产业化”获评2010年中国十大科技进展^[17,18]。

目前, 神华集团采用DMTO技术建设了 180 万吨煤基甲醇制取 60 万吨烯烃装置, 是世界上首套甲醇制烯烃工业示范装置。2010年8月, 装置投料试车一次成功并稳定运行。2011年1月起, 进入商业化运

营, 当年生产聚烯烃产品超过 50 万吨, 实现销售收入超过 50 亿元, 实现利润超过 10 多亿元. 2013 年 2 月, 第二套 DMT0 工业装置, 宁波禾元 60 万吨/年烯烃装置开车成功, 经济效益显著. 此项目是首套以外购甲醇为原料, 在沿海地区建设的大型甲醇制烯烃项目. 此项目的成功, 再次证明了 DMT0 技术的可靠性和先进性, 巩固了 DMT0 技术的国际领先地位. 同时也开创了一条以外购甲醇为原料生产低碳烯烃的新路线, 具有鲜明的特色. 对于缺乏煤炭资源、但是烯烃需求旺盛的沿海发达地区经济发展具有重要的借鉴意义.

6 材料化工

材料化工是材料科学与化学工程的交叉和重要的分支学科, 在化工新材料的发现和合成, 特别是纳米材料的制备和修饰工艺的发展以及表征方法的革新等领域起着十分重要的作用. 近年来, 化学工程科学家在陶瓷膜及离子交换膜材料、高分子材料、功能及光电材料、超分子结构无机功能材料等领域开展了大量的研究, 取得了丰硕的成果.

6.1 面向膜反应器构建的陶瓷膜材料制备研究进展及取得的成果

多孔陶瓷膜以其优异的材料稳定性, 在石油和化学工业、医药、冶金等过程工业领域获得了广泛的应用, 已成为膜领域发展最迅速、最具有应用前景的膜材料之一. 多孔陶瓷膜的分离性能与材料的孔径大小及其分布、孔隙率、孔形态等微结构有着密切的联系. 多孔陶瓷膜的孔径可以在几纳米到几十微米范围内进行调变, 具有很高的分离性能. 但是陶瓷膜材料较高的制备成本, 导致陶瓷膜技术在很多实际体系中虽然可行, 但技术经济上不占优势, 从而限制了其作为工业节能先进技术的推广和应用.

多孔陶瓷膜存在的技术瓶颈及关键科学问题包括: 低成本陶瓷膜的制备技术、反应-膜分离耦合过程的协同匹配、陶瓷膜反应器的研制及过程优化. 南京工业大学徐南平院士的团队, 通过研究膜结构与烧结制度的匹配关系, 开发出低温烧结和多次陶瓷膜集成制备的共烧结技术, 解决陶瓷膜分离作为节能技术与自身材料制备高耗能之间的矛盾, 有利于其作为工业节能先进技术进一步推广和应用. 主要从

两个层次展开研究: 以降低陶瓷膜制备成本、减少高温制备过程中的能耗为目标的基础研究; 以低能耗低成本膜材料为基础, 推广基于该材料的节能技术为目标的装置成套化与应用技术研究. 具体研究工作从两个方面展开: 开发共烧结制备技术, 减少烧结次数, 研究多层膜制备过程中的烧结应力, 研究烧结压应力和烧结推动力之间的关系, 将传统陶瓷复合膜制备过程中高能耗的多步烧结缩减为一步完成; 研究烧结促进剂对陶瓷支撑体烧结反应的促进机理, 通过采用颗粒包覆技术降低烧结活化能, 降低陶瓷膜支撑体的烧结温度.

研究取得的创新成果包括: 开发了共烧结陶瓷膜制备技术, 实现了共烧结陶瓷微滤膜工业化制备. 采用多次涂膜、一次烧成的“共烧结”技术路线可以通过减少烧结次数而大幅降低陶瓷膜的制备成本. 多层共烧结技术具有缩短材料制备周期, 减小制备成本的巨大优势, 目前已被用于电子工业中各种功能陶瓷元器件、固体燃料电池以及陶瓷层状复合材料的制备研究; 提出了采用固相反应机理制备高性能多孔陶瓷支撑体的新思路, 使陶瓷膜支撑体的烧结温度由 1750℃ 下降到 1400℃, 生产能耗大幅度降低等. 具体工业应用例子包括: (1) 基于构建的低成本陶瓷膜制备技术理论框架, 建成具备国际先进水平的膜生产线, 实现多种材质、规格及构型的陶瓷膜产品的生产, 在膜装备的成套化、集成化、自控化方面亦达到国际先进水平. (2) 基于陶瓷滤膜反应器的苯二酚连续生产新工艺. 在膜组件及成套膜装备设计的基础上, 与连云港某公司合作建立了万吨级的苯酚羟基化—陶瓷膜分离耦合制备苯二酚示范装置. 该 1 万吨/年的苯二酚生产装置一次性投产成功. 在运行周期内, 苯酚转化率约为 15%, 苯二酚选择性大于 92%, 苯酚单耗约为 1 吨/吨, 双氧水单耗约为 1.8 吨/吨, 膜通量约为 240 L/(m² h), 渗透液中催化剂含量小于 1 mg/L^[19,20].

6.2 离子交换膜的研究进展及工业化应用成果

由于离子交换膜能够实现离子的选择性迁移, 可以进行离子物系的分离分级, 这在清洁生产、环境保护、能量转化和组成等方面发挥重要作用, 特别适合于现代工业对节能、低品位原材料再利用和消除环境污染的需要, 成为实现经济可持续发展战略的重要组成部分, 在绿色和环境化工中具有十分广泛的

应用前景, 尤其是以离子交换膜为基础的分离或反应技术, 将彻底地改变传统化学工业的分离和反应过程, 已经涉及到我国化学工业及其相关工业(生物工业、医药工业、食品工业)的方方面面, 并将成为解决这些领域中环境污染的共性技术, 对推进这些领域的科技进步将发挥独特关键的作用。

为了解决均相离子膜制备过程中的技术瓶颈, 中国科技大学徐铜文教授领导的团队, 开发绿色可规模化的均相离子膜制备路线, 提出了两个解决上述膜制备过程中的技术瓶颈的方案, 并实现了从离子膜基础研究到产业化应用。即选取具有特定结构的聚合物, 以溴化过程代替氯甲醚的氯甲基化; 研发功能性多硅交联剂, 通过与大宗化聚合物交联, 获得成本低廉、性能稳定的离子交换膜。

取得的创新性发现和突破性进展包括: (1) 基于聚苯醚基材的阴离子膜的研发。即通过利用对甲基溴化产生溴甲基基团, 与不同胺进行功能基化或者交联反应, 可以获得不同功能基团的系列均相阴离子交换膜。这种方法提供均相离子膜制备的多样性, 膜的性能既可通过溴代位置和溴含量来控制, 也可通过功能基化试剂的种类来控制。通过这种方法制备的膜, 交换容量可以是 0.8~4.0 meq/g 干膜, 可分别用于电渗析、扩散渗析、隔膜电解、电池隔膜及双极膜水解离过程等, 尤其是该膜用多胺进行了化学交联, 有十分好的化学稳定性。(2) 基于多硅交联剂的系列离子膜开发。即为避免离子膜制备中剧毒物质氯甲醚或氯磺酸的使用, 提高离子膜的热稳定性, 课题组从结构上设计和发展新型了仿生多硅共聚物交联试剂。利用多硅交联剂制备离子交换膜, 预期可以克服传统制备方法的固有缺陷^[21,22]。

依据上述基础研究成果, 形成了四大系列 20 余

种离子膜产品, 建成了年产 10 万平方米的离子膜生产线, 填补了国内均相离子膜产业化的空白, 膜产品实现出口。在化工、冶金、特种金属加工等领域开发了 12 种膜分离工艺, 2003 年至今推广使用膜面积达 73.5 万平方米, 打破了以日本为首的国家对我国的技术封锁和价格垄断。

7 我国化学工程学科今后发展的方向及目标

在中国科学院学部学科发展战略研究咨询报告中, 咨询专家们明确提出了我国发展化工学科今后的指导思想: 以重大需求为牵引, 强化化工基础和前沿技术研究, 实现产学研相结合, 完善知识创新及评价体系, 提高科学研究水平和成果转化能力, 抢占科技发展战略的制高点。提出了学科基础、前沿领域、重大需求 3 个层次共 15 个重点研究领域和优先发展方向, 即: 反应与分离工程、化工过程中的表(界)面科学与工程、化工热力学与传递现象、化工过程放大、催化材料与催化剂工程; 多尺度复杂化工过程、化学产品工程、过程强化非常规化工过程、生物化工、计算化学工程; 食品与医药化工、能源化工、材料化工、过程系统工程与化工过程安全、资源与环境化工。其总体目标是在 5 个学科基础的理论方面, 期望有重大进展; 在 5 个前沿技术领域的原创性新技术方面有重大突破; 在 5 个重大需求的工业化关键技术方面实现工程化应用。对我国化学工程学科发展的措施与建议是: (1) 规划学科总体布局, 突出二级学科特色, 交叉融合, 内涵发展, 扩大影响; (2) 完善学科评价体系, 更多地关注基础理论发展、强调成果工业应用、突出引领行业发展; (3) 加大学科投入力度, 建立高水平的研究队伍和研究平台; (4) 推进企业、高校、科研机构之间的学科协同创新。

致谢 衷心感谢北京工业大学余远斌、中国石油大学(北京)徐春明和赵锁奇、北京化工大学陈建峰、清华大学骆广生、天津大学李鑫刚、太原理工大学董晋湘、浙江工业大学苏为科、大连理工大学彭孝军、中国科学院山西煤炭化学研究所李永旺、中国科学院大连化学物理研究所刘中民、南京工业大学邢卫红和中国科技大学徐铜文等为本文提供的成果案例和撰写建议。

参考文献

- 1 Zhao H, Shao L, Chen JF. High-gravity process intensification technology and application. *Chem Eng J*, 2010, 156: 588-593
- 2 Chen JF, Shao L. Recent advances in nanoparticles production by high gravity technology-from fundamentals to commercialization. *J Chem Eng Japan*, 2007, 40: 896-904

- 3 Xu JH, Li SW, Tan J, Wang YJ, Luo GS. Preparation of highly monodisperse droplet in a T-junction microfluidic device. *AIChE J*, 2006, 52: 3005–3010
- 4 Wang K, Lu YC, Xu JH, Luo GS. Generation of Micromonodispersed Droplets and Bubbles in the capillary embedded T-junction microfluidic devices. *AIChE J*, 2011, 57: 299–306
- 5 Zhao SQ, Xu ZM, Xu CM, Chung KH, Wang RA. Systematic characterization of petroleum residua based on SFEF. *Fuel*, 2005, 84: 635–645
- 6 Chen ZT, Gao JS, Zhao SQ, Xu ZM, Xu CM. Effect of composition and configuration on hindered diffusion of residue fractions through polycarbonate membranes. *AIChE J*, 2013, 59: 1369–1377
- 7 Li XG, Gao GH, Zhang LH, Sui H, Li H, Gao X. Multiscale simulation and experimental study of novel SiC structured packings. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 51: 920–929
- 8 Qin Y, Han X, Wang HX, Fang ZL, Li XG. Modeling of two-phase flashing flow of multicomponent mixtures in large diameter pipes. *Chem Eng Technol*, 2008, 31: 1676–1684
- 9 Ai XJ, Deng F, Dong JX, Chen L, Ye CH. Stability of layered sodium disilicate during hydration process as studied by multinuclear solid state NMR spectroscopy. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 9237–9244
- 10 Dong JX, Li LP, Xu H, Deng F, Liu L, Ai XJ. Synthesis and properties of Al- δ layered sodium disilicate with high framework stability. *Tenside Surf Det*, 2006, 43: 210–214
- 11 Su WK, Jin C. First catalytic and green synthesis of Aryl-(Z)-vinyl chlorides and its plausible addition-elimination mechanism. *Org Lett*, 2007, 9: 993–996
- 12 Zou Y, Shi XJ, Zhang GB, Li ZH, Jin C, Su WK. Improved "oxazole" method for the practical and efficient preparation of pyridoxine hydrochloride (Vitamin B6). *Org Process Res Dev*, 2013, 17: 1498–1502
- 13 Peng XJ, Wu T, Fan JL, Zhang S, Wang JY, Song FL, Sun SG. An effective minor groove binder as red fluorescent marker for live-cell dna imaging and quantification. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 4180–4183
- 14 Peng XJ, Yang ZG, Wang JY, Fan JL, He YX, Song FL, Wang BS, Sun SG, Qu JL, Qi J, Yan M. Fluorescence ratiometry and fluorescence lifetime imaging: using a single molecular sensor for dual mode imaging of cellular viscosity. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 6626–6635
- 15 Li YW, Xu J, Yang Y. Diesel from syngas. In: Vertès A A, Qureshi N, Yukawa H, Blaschek H P, ed. *Biomass to Biofuels: Strategies for Global Industries. Chapter 6*. Weinheim: Wiley-VCH, 2009. 123–139
- 16 Huo CF, Li YW, Wang JG, Jiao HJ. Insight into CH₄ formation in iron-catalyzed Fischer-Tropsch synthesis. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 14713–14721
- 17 Li JZ, Wei YX, Chen JR, Tian P, Su X, Xu ST, Qi Y, Wang QY, Zhou Y, He YL, Liu ZM. Observation of heptamethylbenzenium cation over SAPO-Type molecular sieve DNL-6 under real MTO conversion conditions. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 836–839
- 18 Xu ST, Zheng AM, Wei YX, Chen JR, Li JZ, Chu YY, Zhang MZ, Wang QY, Zhou Y, Wang JB, Deng F, Liu ZM. Direct observation of cyclic carbenium ions and their role in the catalytic cycle of the methanol-to-olefin reaction over chabazite zeolites. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 125: 11778–11782
- 19 Zhong ZX, Xing WH, Jin WQ, Xu NP. Adhesion of nanosized nickel catalysts in the nanocatalysis/UF system. *AIChE J*, 2007, 53: 1204–1210
- 20 Qiu MH, Fan S, Cai YY, Fan YQ, Xu NP. Co-sintering synthesis of bi-layer titania ultrafiltration membranes with intermediate layer of sol-coated nanofibers. *J Membrane Sci*, 2010, 365: 225–231
- 21 Xu TW, Yang WH. Fundamental study of a new series of anion membranes: membrane preparation and characterization. *J Membrane Sci*, 2001, 190: 159–166
- 22 Xu TW, Huang CH. Electrodialysis-based separation technologies: acritical review. *AIChE J*, 2008, 54: 3147–3159

Chemical engineering: from fundamental research to industrial applications

SUN HongWei*, ZHANG GuoJun

Department of Chemical Sciences, National Natural Science Foundation of China, Beijing 100085, China

*Corresponding author (email: sunhw@nsfc.gov.cn)

Abstract: In this paper, an overview of the development goals of chemistry and chemical engineering, which are formulated from the National Mid-Long Term (2005–2020) Development Plan of Science and Technology, was illustrated. The outstanding achievements of team constructing, platform development and national awards obtained in the chemical engineering field in the last decade are reviewed. The representative achievements from fundamental research to industrial application in Chemical Engineering fields, such as Transfer and Processes intensification, Chemical Engineering Separation Processes, Fine Chemical and Pharmaceutical Engineering, Energy Chemical Engineering, Environmental Chemical Engineering and Materials Chemical Engineering have briefly been summarized. The development directions and goals of chemistry and chemical engineering in China in the future were proposed.

Keywords: chemical engineering, fundamental research, industrial application, innovative idea, outstanding achievements