

# 化工过程纳微结构界面预测与调控展望

刘会洲<sup>1</sup>, 郭晨<sup>1</sup>, 常志东<sup>1</sup>, 杨超<sup>1</sup>, 李洪钟<sup>2</sup>, 陈家镛<sup>1</sup>

(1. 中国科学院过程工程研究所绿色过程与工程重点实验室; 2. 中国科学院过程工程研究所多相复杂系统国家重点实验室, 北京 100190)

**摘要:** 对国内外化学化工过程中纳微结构界面的研究进行了综述. 通过对一些典型实例的分析和讨论, 指出纳微结构界面不仅是目前化学化工研究的热点, 也是对化工过程传递规律新认识的基础. 提出从分子结构出发, 建立多种数学模型, 从而有可能实现对化工过程中纳微结构界面的预测与调控. 随着结构、界面与“三传一反”关系的理论与计算模型的确立, 有可能建立过程工业装置设计、放大和调控的科学理论, 化学工程科学将会进入一个新的里程.

**关键词:** 化工过程; 纳微结构界面; 预测; 调控

**中图分类号:** TQ21.4

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1009-606X(2008)04-0660-07

## 1 前言

结构和界面(表面)是物质的基本存在形态, 而关联这些基本物质单元并维持自然界呈现有序运动的核心是相互作用. 如在气固表面方面, Ertl<sup>[1]</sup>通过对哈伯-博施合成氨工艺固体表面化学过程的研究, 成功测量了每一个反应步骤的速率和反应动能, 这些数据又被用于更有实际应用价值的反应过程的计算, 不仅对基础研究, 而且对工业模型的建立也极为重要. 由此证明了物质接触表面发生的化学对工业生产运作至关重要, 他也因此获得 2007 年度诺贝尔化学奖. 在液固界面方面, 中国科学院化学研究所江雷研究小组<sup>[2]</sup>通过调控固体表面的纳微结构界面, 实现了对材料表面的超疏水性和亲水性的转换(如图 1 所示). 通过构建纤维表面的结构模型, 他们还首次从理论上建立了表面结构与性质之间的关系, 认为纤维表面的疏水性随纤维直径和(或)纤维密度的减小而增加.

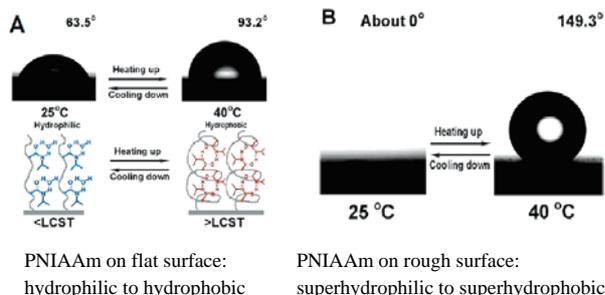


图 1 超亲水和超疏水性能的转换<sup>[2]</sup>

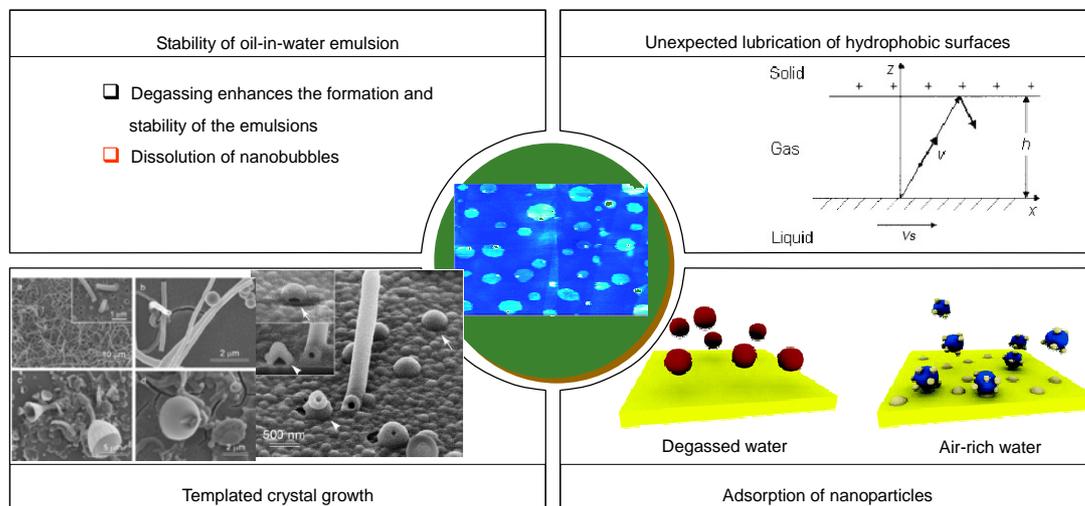
Fig.1 Reversible switching between superhydrophilicity and superhydrophobicity<sup>[2]</sup>

在气液界面方面, 如澳大利亚墨尔本大学化学工程

与生物分子工程的 Ducker 博士研究组<sup>[3]</sup>从胶体稳定性和表面组织结构的研究出发, 发现在室温下气液界面纳米气泡(5~80 nm)可以存在 1 h 以上, 并在乙醇-水交换过程中纳米气泡具有长期稳定性, 通过谱学和计算证实了纳米气泡存在的可能性(见图 2), 利用纳米气泡改变颗粒表面的疏水性质来调控水包油乳液的表面, 提高传质效率, 为 CO<sub>2</sub> 吸附和转化的研究提供了新的理论及方法, 也为实现温室气体有效控制提供了新思路.

传质过程是一种伴随着流体流动和界面传热的物质之间的复杂运动现象. 因此, 传质过程往往受体系中纳微结构界面等多尺度效应的影响. 以精馏塔内的气液传质过程为例, 刘春江等<sup>[4]</sup>对一个大型精馏塔板效率进行估算时发现, 若采用传统的计算流体力学方法处理, 不考虑各局部流动对全局传质的影响(仅考虑平均), 则精馏塔的传质效率沿塔板数基本呈线性分布而且较高, 约为 0.95 左右. 但若考虑各局部流速分布的计算结果对塔板的传质进行计算, 即用下一级尺度各局部的计算结果计算上一级尺度的传质效应, 结果传质效率沿塔板数不再是简单的线性分布, 而是非线性分布, 且其数值较低, 约为 0.75 左右, 这恰恰是实际工业中通常可以观察到的. Gao 等<sup>[5]</sup>和 Zhao 等<sup>[6]</sup>在对单气泡传质机理的研究中发现, 随着  $Re$  的增加, 界面浓度明显减低并在一个较宽的  $Re$  范围内远远偏离热力学平衡, 同时指出在液液两相界面传质过程中, 相间传质的驱动力来自界面非平衡.

从以上的研究结果可看出纳微结构界面不仅是目前化学化工研究的热点, 也是对化工过程传质规律新认识的基础. 通常微观部分属于分子工程的研究范围, 介

图 2 纳米气泡潜在的应用<sup>[3]</sup>Fig.2 Potential applications of nanobubbles<sup>[3]</sup>

观和宏观部分属于化学工程的研究范围. 界面现象是联系两者的桥梁, 纳微结构界面又是两者研究的交点.

## 2 从分子结构到微相结构预测

19 世纪, 当人们对化学结构有了初步的认识后, 开始设法建立化合物的各种性质与结构之间的关系, 目的都在于解释和预测某些分子的性质. 1885 年 Kopp 就证明用分子量与密度之比表示的摩尔体积具有近似的加和性. Becher 用直链烷基聚氧乙烯中的碳原子数和乙氧基数预测非离子表面活性剂的临界胶团浓度等. 早期的计算都很粗糙, 直到 Pauling 提出将分子的结构看成是化学键组成以后, 分子热力学性质的研究获得了很大进展. 随后原子、原子团以及分子碎片的概念都引入了结构和性质的关系研究中, 使计算变得更加快速, 结果也更精确.

临界胶团浓度 CMC 作为表面活性剂溶液性质发生突变时可测量的物理量, 可用作表面活性剂表面活性的一种量度. 较早期对 CMC 定量结构的相关研究主要考虑疏水链的长度, 如 Becher<sup>[7]</sup>用碳原子数和乙氧基数对 CMC 建立了相关方程. 近几年对表面活性剂分子结构的表述已扩展到分子的拓扑结构及电子结构. 佛罗里达大学开发的微软 Windows 环境下的化学多元定量结构活性的统计分析和预测程序(CODESSA)<sup>[8]</sup>能产生分子构造(组成)、分子拓扑、几何构型及电子结构等各类分子结构的描述符 400 余个, 并能与量子化学半经验分子轨道方法的 MOPAC 程序配合使用. Huibers 等<sup>[9,10]</sup>应用该软件建立了非离子和阴离子表面活性剂的 CMC 与分子结构定量相关模型, 用于预测 CMC. 考虑到胶束化过程中自由能变化与胶束内核结构的关系同表面活

性剂分子的疏水碎片有密切的联系, Roberts<sup>[11]</sup>将疏水性参数—辛醇/水分配系数  $\log P$  应用于阴离子表面活性剂 CMC 的数字化模型, 进行了较系统的研究. 考虑到表面活性剂溶于水并形成胶束是一个自由能降低的放热过程, 该过程能量的变化主要来自表面活性剂自身分子之间、表面活性剂分子与水分子之间的相互作用, 其中带电荷的极性头之间的库仑作用、分子间的 Van der Waals 作用和氢键都对胶束形成有重要影响. Wang 等<sup>[12,13]</sup>加入了与分子能量及电性相关的量化计算结果作为分子结构描述符, 建立了 CMC 与分子结构的 QSPR 数学模型.

表面活性剂能在某种程度上平衡相界面上不饱和的力场而降低表面张力, 表面活性剂分子结构和由此导致的分子间作用的差异, 可以从不同层次去认识这一重要效应. Wang 等<sup>[14]</sup>用亲水基的氧原子数( $N_O$ )、疏水部分的 Kier-Hall 零级指数  $KH_0$  和量子化学计算得到的分子生成热( $H_f$ )、分子总能量( $E_T$ )、分子质量和偶极矩( $D$ )等作为分子结构描述符, 对非离子表面活性剂在 CMC 时的最低表面张力进行多元回归, 建立了几种类型的相关模型. Stanton 等<sup>[15,16]</sup>应用与表面域信息有关的结构描述符对烷烃、烷基酯、烷基醇等系列化合物的表面张力观测值与相关结构描述符进行了多元线性回归, 选择了 146 个化合物建立表面张力预测模型. 通过对结构描述符之间的相关性进行考察后指出, 拓扑性描述符与分子表面域有很高的相关性, 分子表面域的增加使分子间作用也增加, 这将导致较高的表面张力, 分子表面域是影响表面张力的重要结构因素.

文献对表面活性剂其他性质的定量结构研究包含分子静电荷分布、浊点、表面活性剂对细菌在反渗透膜

上的附着能力、去污效力、生物降解能力等性质<sup>[17-21]</sup>. 通常分为结构与活性关系(QSAR)和结构与性质关系(QSPR). 刘会洲研究小组<sup>[22-26]</sup>利用现代光谱技术测定了一系列非离子表面活性剂如 PEO-PPO-PEO 嵌段共聚物的聚集状态, 并应用 QSPR 方法研究了衡量表面活性剂最基本的物理量如临界胶团浓度和临界胶团温度, 使用 30 个分子结构描述符, 以它们作为自变量,  $\ln X_{\text{CMC}}$  为因变量进行偏相关分析, 得到 6 个与  $\ln X_{\text{CMC}}$  的偏相关系数大于 0.1 的描述符. 应用定量结构与性质相关

QSPR 原理建立了 PEO-PPO-PEO 嵌段共聚物临界胶团温度、临界胶团浓度和浊点温度的预报方程. 如图 3 所示, 临界胶团温度预报值与实验值间的相关系数  $R=0.973$ , 标准偏差  $s^2=3.006$ ; 临界胶团浓度预报值与实验值的相关系数  $R=0.995$ , 标准偏差  $s^2=0.439$ ; 浊点温度预报值与实验值的相关系数  $R=0.914$ , 标准偏差  $s^2=12.35$ . 临界胶团温度和浓度的 QSPR 方程预报能力明显优于热力学经验方程.

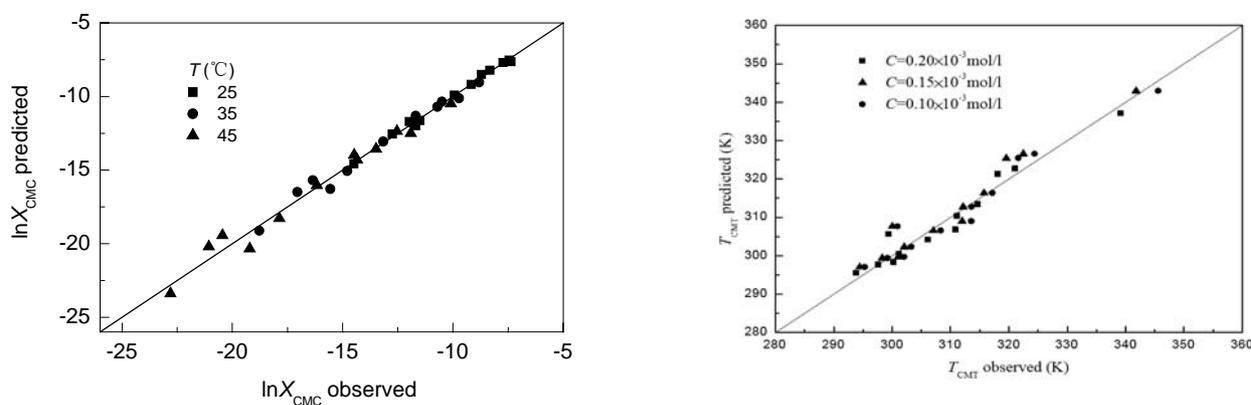


图3 嵌段聚合物溶液中 QSPR 所预测的  $\ln X_{\text{CMC}}$  与实验观测的  $\ln X_{\text{CMC}}$  散点图(左)和 QSPR 所预测的  $T_{\text{CMT}}$  与实验观测的  $T_{\text{CMT}}$  散点图(右)

Fig.3 Scattering plot of the predicted  $\ln X_{\text{CMC}}$  by QSPR vs. the observed  $\ln X_{\text{CMC}}$  for Pluronics (left) and scattering plot of the predicted  $T_{\text{CMT}}$  by QSPR vs. the observed  $T_{\text{CMT}}$  for Pluronics (right)

目前,在 Hansch 与 Free-Wilson 等建立的定量结构活性关系<sup>[27]</sup>基础上发展起来的研究方法已被广泛应用于各领域,建立了多种数学模型,并开发出大量的计算软件,获得了许多有意义的结果. 刘洪来等<sup>[28]</sup>指出应在化学化工领域,主要以共聚物高分子材料、功能膜、纳米碳管和层柱状多孔材料等为重点,对其介观层次的微相分离结构及其演变过程、界面结构以及小分子和胶体颗粒的吸附和传递进行研究,建立分子结构、材料的微相分离结构与材料的宏观性能之间的定性、定量关系. 如在分子尺度上,基于格子和自由空间的分子热力学模型、计算机分子模拟方法可以用于描述高分子系统的相平衡和分子的聚集形态. 在介观尺度上,与时间相关的 Ginzberg-Landau 理论、元胞动力学方法等可有效地研究微相分离结构的演变过程及其受外场的影响. 而耗散粒子动力学模拟则可将分子尺度和介观尺度的研究结合起来,从而为预测微相结构提供了新方法,必将成为今后研究的重点.

### 3 化工过程纳微结构界面的调控

一般而言,结构越均匀,相间接触界面越大,越有

利于传质、传热和化学反应. 影响结构和界面的最主要因素是操作条件(包括温度、压力、气液固三相各自的流速与流向、稳态操作与动态操作等)与系统或设备条件(包括颗粒、流体的性质,如颗粒尺寸、形状、密度与表面状态,流体的密度、粘度与剪切特性,设备与内构件的结构与形状、外力场的影响等). 实验发现气固流态化体系中存在两类聚团体,一类为流态化聚团,另一类为瞬态聚团,而聚团的测试与表征是了解聚团形成规律及对聚团进行调控的基础,为此李洪钟等<sup>[29-32]</sup>首先建立了流态化聚团测试系统和聚团流态化流化质量评价体系,提出了包括颗粒设计、流体设计、床型与内构件设计、外力场设计的旨在优化流化床结构的气固流态化的散式化理论与方法. 在国内外首次成功地摄取到快速床内瞬态聚团的照片,证实了快速流化床中也存在聚团. 同时通过对该系统所拍大量照片的分析,发现快速床中聚团形状、大小的多变性和床内分布的不均匀性,且聚团相与分散相两相共存(见图 4). 继而测量了快速床中瞬态聚团的大小及运动速度的轴向与径向分布,得出聚团在床中上下浮动,其大小主要取决于局部颗粒浓度的重要结论. 用分形理论研究了瞬态聚团的形状特征,用

统计学理论成功地预测了瞬态聚团尺寸与空隙率的关系, 并研究了粘性粉体特别是纳微粉体在流化床中的团聚机理, 为后续的聚团调控指明方向. 在理论上, 研究不均匀(气固)流态化与均匀(液固)流态化两个范畴现象之间的相互联系和相互转化的条件, 使之形成统一的体

$H$ (m)	$U_o$ (m/s)	$G_s$ [kg/(m <sup>2</sup> ·s)]	$r$ (mm)		
			0	22.5	40
8.40	1.31	9.25			
8.40	2.62	51.35			
8.40	3.49	64.65			
4.77	1.31	7.32			
4.77	1.75	8.30			
4.77	3.49	30.05			

图 4 在快速流化床中不同条件下的流体结构<sup>[30]</sup>  
Fig.4 Flow structures in a fast fluidized bed under different conditions<sup>[30]</sup>

系, 是对多相流理论的重要发展, 使我国这一学科领域在国际学术界占有一席之地. 在实用上, 使气固不均匀流态化达到均匀化, 大大改善流化质量, 提高了设备效率, 扩展了气固流态化的应用范围, 将进一步产生显著的经济效益和社会效益.

Yang 等<sup>[33-36]</sup>建立了基于机理的物理和数学模型及数值模拟多相过程, 重点考虑了含有液相的多相系统, 如液-液-固、气-液-液、液-液-液、液-固、液-液、气-液、气-液-固等, 包括单颗粒(气泡、液滴和固体颗粒)、颗粒群、以及宏观反应及分离设备(搅拌槽、滴流床、环流反应器、结晶器、萃取器、流体传输设备等)内的多相流动、分散、混合、传递和反应过程. 研究了液液体系 Marangoni 效应(亚颗粒尺度的界面对流)的机理(如图 5 所示), 并首先数值模拟了液液传质导致的 Marangoni 效应, 提出了表面活性剂的作用机理及调控规律. 张志炳等<sup>[37]</sup>研究指出 Marangoni 效应的存在对流体流动行为、传热和传质行为均产生影响, Marangoni 正效应能使流体呈发散流动, 有利于传热和传质, Marangoni 负效应则使流体流动发生聚并, 不利于传热和传质. 沙勇等<sup>[38]</sup>等提出界面 Marangoni 湍流流体单元作为非稳态传质单元, 将流体界面流体力学特性和传质特性结合, 揭示了伴有 Marangoni 效应的传质动力学特性, 从而扩展了溶质渗透理论的应用范围, 将有助于了解微观传质机理和深入研究传质理论.

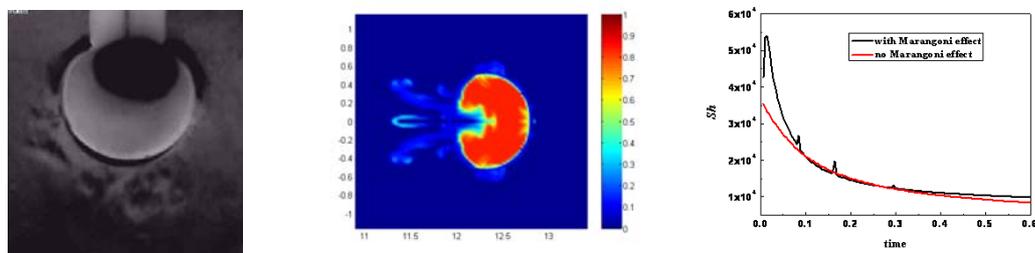


图 5 液液体系中的 Marangoni 效应  
Fig.5 Marangoni effect in liquid-liquid system

目前最佳操作条件和系统条件的寻找主要依靠理论分析和大量实验. 为了提高反应与分离设备的效率与强度, 人们提出并采用了诸如超重力分离器、高速转盘反应器、整体催化剂、反应与分离于一体的耦合技术、外场强化技术等, 其实质也在于改善反应与分离设备内部的结构与界面, 深化对多相复杂系统的流体力学多态性、不均匀性、不稳定性认识, 力争实现多相过程和设备的科学设计、放大、诊断、预测、优化和调控. 随着反映结构与界面(表面)的数学模型的不完善, 计算

技术的迅速提高, 采用数值模拟的方法对纳微结构与界面进行调控与优化是大势所趋, 但仍需经历艰难漫长的过程.

#### 4 化工过程纳微结构界面研究展望

由于纳微结构与界面(表面)时空变换的复杂性, 其预测模型将十分复杂, 计算量也会十分巨大, 因此对于模型和计算方法的研究显得十分重要. 对于复杂体系, 其分子尺度上的性质与过程尺度上的宏观操作之间不

可分割. 如过程尺度上的流动可能导致分子构型的改变, 从而导致分子性质的改变, 并最终影响过程的宏观行为. 又如, 化学反应是原子-分子尺度的现象, 而在生产中控制化学反应, 需要从流动或热质传递等宏观现象入手, 宏观操作和微观反应之间是互动关系. 在此情况下, 分子模拟和过程模拟必须同时运算才能描述真实的过程. 为此, 研究跨越原子-分子-介观-宏观不同尺度的计算机模拟方法势在必行(如图 6 所示). 然而, 由于目前计算机计算能力的限制, 要实现分子模拟和过程模拟之间的直接衔接还很困难, 往往是从不同角度分别进行模拟. 如过程尺度的流程模拟(FS)和流体力学计算

(CFD)通常分别独立进行. 目前使两者有机结合的有效办法是将 CFD 模拟嵌入到流程模拟(FS)中, 流程模拟进行物料和能量的解算, 并给 CFD 模拟提供计算所需的输入参数, 而 CFD 则计算出流体参数分布和空间结构, 这些信息反过来用于修正流程模拟的模型及参数, 并用于流程模拟的计算. 随着计算机性能的提高以及多级并行计算技术的开发, 可望使计算能力迅速达到  $10^{16}$  FLOPS 以上, 这将为计算机模拟的实际工业应用提供强有力的工具. 与此同时, 如能在理论或计算方法上有所突破, 包括一些合理的近似, 在保证计算精度的条件下, 极大地节省计算时间, 无疑具有重大的现实意义.

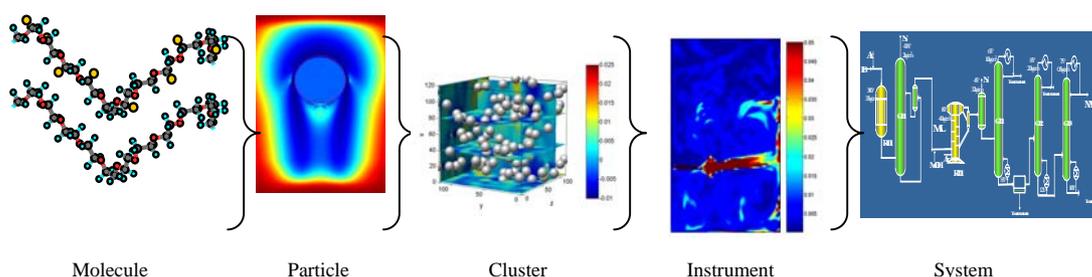


图 6 多尺度方法进行计算流体力学和流程模拟示意图

Fig.6 Schematic illustration of computational fluid dynamics (CFD) and flow simulation (FS) with multi-scale

结构和界面(表面)对“三传一反”具有直接的影响, 随着计算技术的迅速发展以及多尺度方法的进展, 使预测结构、界面与“三传一反”之间的关系成为可能. 近年来, 随着分析测试技术和计算机技术的飞速发展, 人们对物质的结构和界面的认识也日趋深入. 经典热力学将分子看作质点, 现代量子力学和分子热力学大多也将分子处理成硬球, 这些理论的成功之处是比较真实地表达了物质单元之间的相互作用. 对于化学化工体系, 物质单元的大小不能忽略不计, 如范德华(Van der Waals)状态方程中硬球体积是主要参数. 对于大分子(如聚合物、蛋白质)或不对称分子体系, 结构和界面的因素都不能忽略, 典型的例子是 UNQUAC 模型, 体积参数和面积参数反映的就是分子的结构和界面, 尽管是简化的处理方法, 但在不对称流体的相平衡中获得了巨大成功. 对于表面积非常大的体系(如纳米颗粒体系), 物质单元的表面能甚至超过其内部的能量, 这时表(界)面能成为主要因素, 表面颗粒的聚团就是相互作用的证明. 由此可见, 结构、界面和相互作用是 3 个主要因素. Stevens<sup>[39]</sup>和 Tafllin 等<sup>[40]</sup>分别提出萃取以及液滴中界面现象对传递过程有重要的影响. 随着短接触时间设备的应用, 液-液界面将在溶剂萃取分离中起到越来越重要的作用, 研究液滴分布的即时值对于研究两相传质机理以至控制

传质是一个必要的手段.

杨宁等<sup>[41]</sup>、Li 等<sup>[42-44]</sup>的研究证明, 在相同的操作条件下, 气固两相流中气体和颗粒之间相互作用的曳力系数, 按照平均方法与按照考虑不同聚团结构的多尺度方法计算所得结果之间存在数量级的差别. 平均方法计算的曳力系数为 18.6, 而多尺度方法的计算结果为 2.85, 后者更接近实际. 由此可见, 纳微结构界面(表面)不仅对动量传递有决定性影响, 而且对质量传递、热量传递和化学反应同样会有决定性影响. 美国化工学会 2020 展望<sup>[45,46]</sup>中指出, 对界面现象这一领域认知程度的提高将有助于更好地建立预测型的数理模型, 同时可作出有前瞻性的决策, 发展从分子结构确定宏观性质和动力学行为的方法. 通过对化工过程中纳微结构界面的预测和调控, 可以实现化工反应与分离等多单元的有机耦合和过程强化, 也将为分子工程的纳米世界与化学工程的宏观世界的不同尺度“接口”问题提供新的思路<sup>[47,48]</sup>, 并通过宏观参数实现对微观结构的调控. 目前这方面的研究尚刚刚起步, 亟需加强. 随着结构界面与“三传一反”关系理论与计算模型的确立, 有可能建立过程工业装置设计、放大和调控的科学理论, 化学工程科学将会进入一个新的里程.

## 参考文献:

- [1] Ertl G. Dynamics of Reactions at Surfaces [J]. *Adv. Catal.*, 2000, 45: 1–69.
- [2] Sun T L, Wang G J, Feng L, et al. Reversible Switching between Superhydrophilicity and Superhydrophobicity [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43: 357–360.
- [3] Zhang X H, Khan A, Ducker W A. A Nanoscale Gas State [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2007, 98: 136101.
- [4] 刘春江, 袁希钢, 余国琮. 塔板上流型变化对板效率影响的计算传质学 [J]. *化工学报*, 2003, 54(1): 29–34.
- [5] Gao X Q, Ma Y G, Zhu C Y, et al. Towards the Mechanism of Mass Transfer of a Single Bubble [J]. *Chin. J. Chem. Eng.*, 2006, 14(2): 158–163.
- [6] Zhao C F, Ma Y G, Zhu C Y. Studies on the Liquid–Liquid Interfacial Mass Transfer Process Using Holographic Interferometry [J]. *Frontiers of Chemical Engineering in China*, 2008, 2(1): 1–4.
- [7] Becher P. Hydrophile–Lipophile Balance: History and Recent Developments Langmuir Lecture, 1983 [J]. *J. Dispersion Sci. Technol.*, 1984, 5: 81–96.
- [8] Karelson M, Maran U, Wang Y L, et al. QSPR and QSAR Models Derived Using Large Molecular Descriptor Spaces: A Review of CODESSA Applications [J]. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1999, 64(10): 1551–1571.
- [9] Paul D T, Huibers V S L, Katritzky A R, et al. Prediction of Critical Micelle Concentration Using a Quantitative Structure–Property Relationship Approach: 1. Nonionic Surfactants [J]. *Langmuir*, 1996, 12: 1462–1470.
- [10] Huibers P D T, Lobanov V S, Katritzky A R, et al. Prediction of Critical Micelle Concentration Using a Quantitative Structure–Property Relationship Approach: 2. Anionic Surfactants [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 1997, 187(1): 113–120.
- [11] Roberts D W. Application of Octanol/Water Partition Coefficients in Surfactant Science: A Quantitative Structure–Property Relationship for Micellization of Anionic Surfactants [J]. *Langmuir*, 2002, 18(2): 345–352.
- [12] Wang Z W, Li G Z, Zhang X Y, et al. Prediction on Critical Micelle Concentration of Anionic Surfactants in Aqueous Solution: Quantitative Structure–Property Relationship Approach [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2002, 60(9): 1548–1552.
- [13] Wang Z W, Li G Z, Zhang X Y, et al. A Quantitative Structure–Property Relationship Study for the Prediction of Critical Micelle Concentration of Nonionic Surfactants [J]. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2002, 197(1/3): 37–45.
- [14] Wang Z W, Huang D Y, Li G Z, et al. Effectiveness of Surface Tension Reduction by Anionic Surfactants—Quantitative Structure–Property Relationships [J]. *J. Dispersion Sci. Technol.*, 2003, 24(5): 653–658.
- [15] Stanton D T, Jurs P C. Computer-assisted Study of the Relationship between Molecular Structure and Surface Tension of Organic Compounds [J]. *J. Chem. Inf. Modeling*, 1992, 32(1): 109–115.
- [16] Stanton D T, Jurs P C, Hicks M G. Computer-assisted Prediction of Normal Boiling Points of Furans, Tetrahydrofurans, and Thiophenes [J]. *J. Chem. Inf. Modeling*, 1991, 31(1): 301–310.
- [17] Huibers P D T. Quantum-chemical Calculations of the Charge Distribution in Ionic Surfactants [J]. *Langmuir*, 1999, 15(22): 7546–7550.
- [18] Huibers P D T, Jacobs P T. The Effect of Polar Head Charge Delocalization on Micellar Aggregation Numbers of Decylpyridinium Salts, Revisited [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 1998, 206(1): 342–345.
- [19] Campbell P, Srinivasan R, Knoell T, et al. Quantitative Structure–Activity Relationship (QSAR) Analysis of Surfactants Influencing Attachment of a Mycobacterium sp. to Cellulose Acetate and Aromatic Polyamide Reverse Osmosis Membranes [J]. *Biotechnol. Bioeng.*, 1999, 64(5): 527–544.
- [20] Lindgren A, Sjoström M, Wold S. Quantitative–Structure–Effect Relationship for Some Technical Nonionic Surfactants [J]. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1996, 73(7): 863–875.
- [21] Bunz A P, Braun B, Janowsky R. Application of Quantitative Structure–Performance Relationship and Neural Network Models for the Prediction of Physical Properties from Molecular Structure [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998, 37(8): 3043–3051.
- [22] Su Y L, Wang J, Liu H Z. FTIR Spectroscopic Investigation of Effects of Temperature and Concentration on PEO–PPO–PEO Block Copolymer Properties in Aqueous Solutions [J]. *Macromolecules*, 2002, 35: 6426–6431.
- [23] Su Y L, Wang J, Liu H Z. Formation of a Hydrophobic Microenvironment in Aqueous PEO–PPO–PEO Block Copolymer Solutions Investigated by Fourier Transform Infrared Spectroscopy [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106: 11823–11828.
- [24] Mata J P, Majhi P R, Guo C, et al. Concentration, Temperature, and Salt-induced Micellization of a Triblock Copolymer Pluronic L64 in Aqueous Media [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2005, 292(2): 548–556.
- [25] Chen S, Guo C, Liu H Z, et al. Thermodynamic Analysis of Micellization in PEO–PPO–PEO Block Copolymer Solutions from the Hydrogen Bonding Point of View [J]. *Molecular Simulation*, 2006, 32(5): 409–418.
- [26] Chen S, Hu G H, Guo C, et al. Experimental Study and Dissipative Particle Dynamics Simulation of the Formation and Stabilization of Gold Nanoparticles in PEO–PPO–PEO Block Copolymer Micelles [J]. *Chem. Eng. Sci.*, 2007, 62: 5251–5256.
- [27] 王连生, 韩朔葵, 孔令仁. 分子结构、性质与活性 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1997. 153.
- [28] 刘洪来, 胡英. 复杂材料的微相分离和结构演变 [J]. *化工学报*, 2003, 54(4): 440–447.
- [29] 李洪钟, 郭慕孙. 气固流态化的散式化 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 67.
- [30] Li H Z, Xia Y S, Tung Y K, et al. Micro-visualization of Clusters in a Fast Fluidized Bed [J]. *Powder Technol.*, 1991, 66(3): 231–235.
- [31] Li H Z, Tong H. Multi-scale Fluidization of Ultrafine Powders in a Fast-bed-riser/Conical-dipleg CFB Loop [J]. *Chem. Eng. Sci.*, 2004, 59(8/9): 1687–1700.
- [32] Lu X S, Li S G, Yao J Z, et al. Flow Structures in the Downer Circulating Fluidized Bed [J]. *Chem. Eng. J.*, 2005, 112: 23–31.
- [33] Mao Z S, Chen J Y. Numerical Simulation of Marangoni Effect on Mass Transfer to Single Drops in Liquid–Liquid Extraction Systems [J]. *Chem. Eng. Sci.*, 2004, 59(8/9): 1815–1828.
- [34] Yang C, Mao Z S. Numerical Simulation of Interphase Mass Transfer with the Level Set Approach [J]. *Chem. Eng. Sci.*, 2005, 60(10): 2643–2660.
- [35] Yang C, Mao Z S. The Mirror Fluid Method for Numerical Simulation of Sedimentation of a Solid Particle in a Newtonian Fluid [J]. *Phys. Rev. E*, 2005, 71(3): 036704 Part 2.
- [36] 王剑峰, 杨超, 毛在砂. Level set 方法数值模拟单液滴传质中的 Marangoni 效应 [J]. *中国科学(B 辑): 化学*, 2008, 38(2): 150–160.

- [37] 张志炳, 耿皎, 张峰, 等. Marangoni 效应与气液传质过程 [J]. 化工学报, 2003, 54(4): 508–515.
- [38] 沙勇, 成弘, 袁希钢, 等. 伴有 Marangoni 效应的传质动力学 [J]. 化工学报, 2003, 54(11): 1518–1532.
- [39] Stevens G W. Interfacial Phenomena in Solvent Extraction and Its Influence on Process Performance [J]. Tsinghua Science and Technology, 2006, 2: 165–170.
- [40] Taflin D C, Zhang S H, Allen T, et al. Measurement of Droplet Interfacial Phenomena by Light-scattering Techniques [J]. AIChE J., 2004, 50(8): 1310–1320.
- [41] 杨宁, 葛蔚, 王维, 等. 非均匀气固流态化系统中颗粒流体相间作用的计算 [J]. 化工学报, 2003, 54(4): 538–542.
- [42] Li J H, Kwauk Mooson. Exploring Complex Systems in Chemical Engineering—The Multi-scale Methodology [J]. Chem. Eng. Sci., 2003, 58(3/6): 521–536.
- [43] Lu B N, Wang W, Li J H, et al. Multi-scale CFD Simulation of Gas–Solid Flow in MIP Reactors with a Structure-dependent Drag Model [J]. Chem. Eng. Sci., 2007, 62(18): 5487–5494.
- [44] Ng Ka M, Li J H, Kwauk Mooson. Process Engineering Research in China: A Multiscale, Market-driven Approach [J]. AIChE J., 2005, 51(10): 2620–2627.
- [45] Adler S, Beaver E, Bryan P, et al. Vision 2020: 2000 Separations Roadmap [M]. New York: The Center for Waste Reduction Technologies of the AIChE, 2000. 25.
- [46] Klipstein D H, Robinson S. Vision 2020: Reaction Engineering Roadmap [M]. New York: The Center for Waste Reduction Technologies of the AIChE, 2000. 33.
- [47] Vlachos D G. A Review of Multiscale Analysis: Examples from Systems Biology, Materials Engineering, and Other Fluid–Surface Interacting Systems [J]. Adv. Chem. Eng., 2005, 30: 1–61.
- [48] Vlachos D G, Mhadeshwar A B, Kaisare N. Hierarchical Multiscale Model-based Design of Experiments, Catalysts, and Reactors for Fuel Processing [J]. Comp. Chem. Eng. 2006, 30: 1712–1724.

## Vision of Nano/Micro-structured Interfacial Phenomenon Prediction and Control in Chemical Process Engineering

LIU Hui-zhou<sup>1</sup>, GUO Chen<sup>1</sup>, CHANG Zhi-dong<sup>1</sup>, YANG Chao<sup>1</sup>, LI Hong-zhong<sup>2</sup>, CHEN Jia-yong<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering,  
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

2. State Key Laboratory of Multiphase Complex System, Institute of Process Engineering,  
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

**Abstract:** This review highlights recent advances in research of nano/micro-structured interface phenomena in chemistry and chemical process engineering. Through analysis and discussion of a few typical examples, it presents that nano/micro-structured interface phenomenon is not only the hot spot of research in both of chemistry and chemical engineering areas, but also the basis of new knowledge of mass transfer processes. Application of quantitative structure–performance relationship and models for the prediction and control of nano/micro-structured interfacial phenomena of chemical engineering process from molecular structure is also discussed. Along with establishment of relationships of nano/micro-structured interfacial phenomenon and “mass transfer, heat transfer, momentum transfer and reaction engineering”, it is possible to build scientific theory of design, scale-up and control in process engineering, therefore chemical engineering science will enter into a new milestone.

**Key words:** chemical process engineering; nano/micro-structured interfacial phenomenon; prediction; control