北京师范大学国家基础教育
课程标准实验教材总编委会组编

普通高中课程标准实验教科书

经全国中小学教材审定
委员会2004年初审通过

化学

HUA XUE

化学与技术

（选修）



山东科学技术出版社

主题1

空气资源 氨的合成

课题1 空气分离

课题2 氨的工业合成

课题3 氨氧化法制硝酸



课题 1　空气分离

联想·质疑

空气是一种重要的资源。据估算，地球上空气的总质量有 5×10^{15} 吨之多。图 1-1-1 列举了一些空气组分的应用实例。你知道这些应用分别涉及空气中的哪种气体吗？这些气体是如何从空气中分离出来的？







图 1-1-1　一些空气组分的应用

人类赖以生存的地球被一层厚厚的大气圈包围着。组成大气圈的空气不仅维系着地球上的生命，同时还是人类进行生产活动的重要资源。

空气是氧气、氮气、二氧化碳、稀有气体等组成的混合物。空气中的各种气体在工业生产中有着广泛的应用。例如，炼钢和金属焊接需要氧气，合成氨需要氮气，而稀有气体常用做保护气及各种灯泡的填充气。要利用空气资源获得有关气体，首先要解决的是空气组分的分离问题。

一、如何将空气的各组分分离开——深冷分离

工业上，**空气分离**（air separation）最常用的方法是深冷分离。**深冷分离**（cryogenic separation）是先将空气降温、加压液化后，再将液态空气升温，根据空气中各种组分的沸点不同进行精馏分离。此法可分别得到纯度较高的氧气、氮气和稀有气体，所得气体产品的纯度可达 98.0%～99.9%。采用深冷分离方法分离空气组分面临着以下两个主要问题。

1. 怎样使空气液化

为了使空气液化，也许你会想到用热交换的方法，但一般的热交换法只能使温度降到 -20℃左右。如何使温度再降低呢？工业上采用的方法是先加压再进行热交换，最后进行节流膨胀。由于只通过一次处理很难达到所需温度，所以一般采用多次压缩、多次节流膨胀的方法。

2. 如何分离液态空气的各组分

分离液态空气中的各组分，也许你会想到用蒸馏（distillation）的方法，但由于液态空气中某些组分的沸点相近，如果采用简单蒸馏方法只能使它们部分分离。为了实现比较完全的分离，工业上采用**精馏**（rectification）的方法，通过控制温度对液态空气进行多次汽化和冷凝，使不同沸点的空气组分分离开来。

资料在线

表 1-1-1 某些空气组分的沸点

气体名称	沸点 / ℃
氦气	-269
氖气	-264
氮气	-196
氩气	-186
氧气	-183
氪气	-153
氙气	-108

技术词典

节流膨胀

在绝热（与外界无热量交换）的条件下，将空气加压通过节流阀后突然膨胀，这一过程叫做节流膨胀。节流膨胀会产生气体降温的效应。

蒸馏和精馏

蒸馏是利用液体混合物中各组分挥发度不同，将它们分离开来的方法。将液体混合物加热使它部分汽化，蒸气中有较多易挥发组分，剩余液体中含有较多难挥发组分，使蒸气冷凝，则易挥发组分富集在冷凝液中。这样，可将液体混合物中各组分分离开来。

精馏也叫做分馏，是进行多次部分汽化和部分冷凝来分离液态混合物的方法。精馏能使液体混合物中沸点相近的多组分实现比较完全的分离，从而获得较高纯度的产品。

二、怎样获得富氧空气——变压吸附分离

虽然深冷分离是大规模生产高纯度氧气、氮气等气体的方法，但设备复杂、能耗大、生产成本较高。由于在化工造气、金属冶炼、废水处理、医疗用氧等场合所需氧气的纯度不必很高，使用氧气含量较高的富氧空气即可，因此人们试图寻找一种较简便地获得富氧空气的方法。

联想·质疑

吸附作用在生产、生活中随处可见，如在制糖工业上利用活性炭的吸附作用可脱去糖浆中有色物质制成白糖，防毒面具利用活性炭的吸附作用可除去空气中的有毒气体……这些使得人们想到，有没有可能利用吸附作用分离空气而得到富氧空气呢？

科学家们通过对分子筛的研究发现，沸石分子筛和炭分子筛都具有巨大的内表面积，吸附性能很强且都具有较高的选择性，当空气通过它们时，氮气和氧气就可以在一定程度上分离开来，从而制得富氧空气。

使用分子筛分离空气，在操作时都要加大空气的压强，以便分子筛吸附更多的气体。吸附完成之后，为了把所吸附的气体尽量从分子筛中解吸放出，就需要降低压强。正因为如此，在生产中是加压吸附和减压解吸交替操作，故这种分离方法称为**变压吸附**（pressure swing adsorption）。



图1-1-2 变压吸附分离设备

变压吸附分离比深冷分离所用设备简单、能耗低。工业上制备高纯氢以及分离某些混合气体（如烷烃和烯烃的混合气体）也常用这种方法。

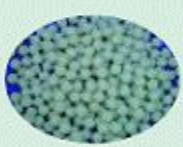
知识支持

吸附作用

在气体和固体相互接触的表面上，气体都有向固体表面聚集的趋势，这种作用就叫做吸附作用。对同一种吸附剂，吸附作用的大小与吸附剂的内表面积、所吸附气体的种类、吸附时的温度和压强有关。一般来说，吸附剂的内表面积越大，吸附气体时的温度越低、压强越大，吸附的气体就越多。



活性炭



硅胶



活性氧化铝

图1-1-3 几种常用的吸附剂

三、空气分离的新技术——膜分离

目前，工业上常用的富氧空气，其氧含量多在35%左右。随着冶金、化肥及国防等工业的发展，从节能角度出发，富氧空气的需求量与日俱增。为了满足生产的需要，科学家们研制出了新的分离技术——膜分离。

膜分离技术始于20世纪初，20世纪60年代后迅速崛起。

膜分离（membrane separation）是利用具有选择透过性能的薄膜，在外力推动下对混合物进行分离、提纯、浓缩的一种新的分离方法。膜分离所使用的薄膜必须具有能使某些物质透过而另外一些物质不能透过的特性。膜分离具有分离过程简单，设备费用低，能耗少等优点。

膜分离法制备富氧空气，利用的是空气中的氧气和氮气透过分离膜的能力不同的特点。当空气通过膜分离装置时，由于氧分子能透过膜而氮分子不能透过膜，就把空气中的氧气和氮气分离开了。膜分离法制备的富氧空气含氧量在25%～40%之间。



图1-1-4 一种分离空气的膜分离装置

在化工、石油、燃料等工业上，膜分离法还用于分离回收其他气体。

分离技术的发展与人类的生产实践密切相关。伴随着生产力的提高、科学技术的进步，分离技术从低级到高级不断发展，其工艺也从一种方法到多种方法联用，如从简单的蒸馏发展到减压蒸馏、萃取蒸馏，从简单的吸附发展到变压吸附、气相色谱、高压液相色谱，从筛网发展到精密过滤、膜分离等。

学以致用

1. 在深冷分离中，液态空气精馏利用了空气中各组分的什么性质？

2. 利用变压吸附分离和膜分离这两种方法制富氧空气的原理各是什么？

3. 对深冷分离、变压吸附分离以及膜分离这三种空气分离方法的特点以及适用范围进行比较，并讨论社会需求和技术进步与分离技术发展的密切关系。

4. 空气是一种宝贵的资源，在开发和利用空气资源的同时应该如何保护好这一资源？

课题 2　氨的工业合成

联想 · 质疑

氨在国民经济中占有重要的地位。现在约有80%的氨用来制造化肥，其余的用做生产其他化工产品的原料。农业上使用的氮肥如尿素、硝酸铵、磷酸铵、硫酸铵以及各种含氮混合肥料和复合肥料，都是以氨为原料制成的。

合成氨的原料是氮气和氢气，其中氮气可来源于空气，氢气又是如何得到的呢？人们是怎样实现由氮气和氢气合成氨的？在实现合成氨工业化生产的过程中，人们都遇到了哪些问题？



图 1-2-1　合成氨厂

合成氨（synthetic ammonia）生产技术的创立不仅开辟了人工固氮的途径，更重要的是对整个化学工业技术的发展产生了重大影响。合成氨的研究来自正确的理论指导，反过来合成氨生产工艺的研究又在理论和技术上对其他化学品的合成起到了促进作用。

一、探索合成氨的最佳条件

交流 · 研讨

合成氨反应是一个可逆反应。对可逆反应来说，在一定条件下反应物不可能全部转化成产物。为了提高氨的产率，人们通过控制条件对合成氨反应进行了大量的研究。表1-2-1中的数据表明了在不同温度和压强下平衡混合气中氨含量的变化情况。

表 1-2-1　合成氨平衡混合气中氨的体积分数（原料气中氮氢体积比为 1:3）

温度/℃ \ 压强/MPa（氨含量/%）	0.1	10	20	30	60	100
200	15.3	81.5	86.4	89.9	95.4	98.8
300	2.2	52.0	64.2	71.0	84.2	92.6
400	0.4	25.1	38.2	47.0	65.2	79.8
500	0.1	10.6	19.1	26.4	42.2	57.5
600	0.05	4.5	9.1	13.8	23.1	31.4

分析表 1-2-1 中的数据并讨论：

1. 反应达到平衡状态时平衡混合气中氨的含量与反应的温度、压强有什么关系？
2. 怎样才能提高合成氨的化学反应速率？
3. 如何最大限度地提高平衡混合气中氨的含量？

氮气与氢气合成氨的反应是一个可逆反应，生成氨的反应是放热、气体总体积缩小的反应。

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

从化学反应速率的角度看，升高温度、增大压强以及使用催化剂等都可以使合成氨的化学反应速率增大。

从化学平衡的角度看，由表1-2-1的数据可知，反应达平衡时平衡混合气中氨的含量随着温度的升高而降低，随着压强的增大而提高。这说明温度、压强对这一反应的化学平衡有影响：增大压强，会使平衡向着气体体积缩小的方向移动；降低温度，会使平衡向着放热反应的方向移动。可见，增大压强、降低温度有利于氨的合成。

知识支持

影响化学平衡移动的因素

浓度对化学平衡的影响　在其他条件不变的情况下，增大反应物浓度或减小生成物浓度，平衡向正反应方向移动；增大生成物浓度或减小反应物浓度，平衡向逆反应方向移动。

压强对化学平衡的影响　对反应前后气体总体积发生变化的化学反应来说，在其他条件不变的情况下，增大压强，平衡向气体体积缩小方向移动；减小压强，平衡向气体体积增大方向移动。

温度对化学平衡的影响　在其他条件不变的情况下，升高温度，平衡向吸热反应方向移动；降低温度，平衡向放热反应方向移动。

交流·研讨

通过上述分析，你认为选择合成氨的反应条件时，是不是压强越高、温度越低越好？在实际生产中怎样选择合成氨的最佳条件？

对于合成氨的实际生产，压强越大，对设备的材料质量和制造水平的要求越高，能量消耗也增加，这将会增加建设投资和生产成本。因此，要根据实际情况选择适宜的压强。目前，我国合成氨厂一般选用的压强在20～50 MPa之间。

合成氨反应如果采用较低温度，虽然有利于增大平衡混合气中氨的含量，但温度过低，反应速率太低，要很长时间才能使反应达到平衡状态，这对生产十分不利。加入催化剂是为了使反应在较低的温度下能更快地进行，然而催化剂需要在一定的温度范围内才能表现出良好的催化活性。目前，合成氨工业普遍使用的是以活性铁为主体的多组分催化剂，这种催化剂又称为铁触媒。铁触媒在500℃左右活性最大。

方法导引

在合成氨的实际生产中，对压强、温度、催化剂等条件的选择，还需要从高压对设备材质、加工制造的要求和所需能耗，温度对催化剂活性的影响等方面来综合考虑。

综合考虑上述因素，在实际生产中，合成氨一般选择以铁触媒为催化剂，压强在20～50 MPa之间，温度在500℃左右。

$$N_2 + 3H_2 \xrightarrow[\text{高温、高压}]{\text{催化剂}} 2NH_3$$

随着社会发展对氨需求量的不断增加，科学家们对合成氨条件的探索始终没有停止过并不断取得进展。目前，已经研究出了活性更高的催化剂，它可使合成氨生产在比较低的温度和压强下进行。科学家们还在努力探索如何模仿生物固氮，用化学催化剂在常温、常压下实现人工固氮。

二、如何获得大量廉价的原料气

要实现合成氨的工业化生产，首先要解决氢气和氮气的来源问题。空气中有充足的氮气，那么，解决合成氨原料来源的关键是如何获得大量廉价的氢气。



交流·研讨

氢气的制取可有以下几条途径：

1. 电解水制取氢气。

2. 由煤或焦炭来制取氢气。

煤或焦炭经加热，炽热的炭与水蒸气反应生成氢气。

$$C + H_2O \xrightarrow{\text{高温}} CO + H_2$$

方法导引

原料路线的选择，应综合考虑资源、工艺、能耗、成本、环境等因素。

3. 由天然气或重油制取氢气。

天然气的主要成分——甲烷在高温、催化剂的作用下与水蒸气反应生成氢气和一氧化碳。

$$CH_4 + H_2O \xrightarrow[\text{高温}]{\text{催化剂}} CO + 3H_2$$

由煤或焦炭、天然气制氢气的过程中产生的一氧化碳，在催化剂存在的条件下与水蒸气反应生成氢气和二氧化碳。

$$CO + H_2O \xrightarrow[\triangle]{\text{催化剂}} CO_2 + H_2$$

这一过程在工业上称为一氧化碳变换，最后脱去二氧化碳，可得到氢气。

试评价上述几种制氢方法的优缺点。你认为哪种方法是最佳选择？

电解水制氢气，电能消耗大，成本高，不适于制取大量的氢气。

天然气作为洁净燃料，便于管道输送，用做合成氨的原料具有投资省、能耗低的优点。从20世纪50年代起，天然气已成为世界上合成氨的主要原料。我国煤资源储量大、分布地区广，目前还有许多工厂仍然以煤作为合成氨生产的主要原料。

表1-2-2 合成氨厂采用各种原料的相对投资和能量消耗

原料	相对投资费用	能量消耗 /J·t^{-1}
天然气	1.0	28×10^9
重油	1.5	38×10^9
煤	2.0	48×10^9

（日产1 043.3吨的合成氨厂）

三、怎样利用未转化的氮气和氢气

由上可知，工业上合成氨是在以铁触媒为催化剂，压强在20～50 MPa之间，温度为500℃左右的条件下进行的。从表1-2-1中可以看出，即使是在500℃和30 MPa时，合成氨平衡混合气中氨的体积分数也只有26.4%，在实际生产中氨的含量会更低，因此从合成塔出口出来的含氨混合气中有相当大的一部分是未反应的氮气和氢气。显然，如果使原料气只进行单程转化会造成极大的浪费。那么，怎样将这部分未转化的氮气和氢气利用起来呢？

在实际生产中采用循环法来解决这一问题：先通过冷凝把氨从合成塔出来的混合气中分离出来，余下未反应的氮气和氢气的混合气用循环压缩机重新送入合成塔进行反应，同时不断地补充新鲜的原料气，这样氨的合成就形成了一个循环流程，使氮气和氢气得到充分利用。

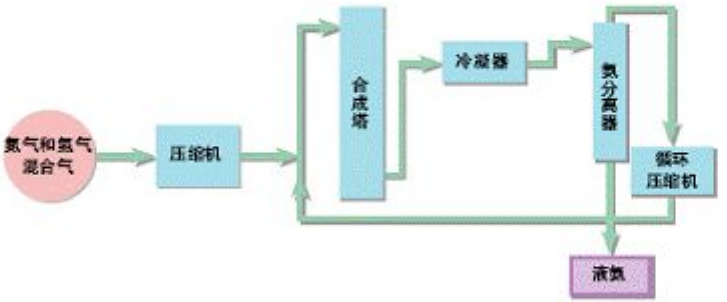


图 1-2-2　合成氨工艺流程示意图

氨除了是化肥工业的主要原料外，还是其他一些工业生产的重要原料。氨可用来制硝酸、各种含氮的无机盐及含氮的有机化合物中间体。再者，合成磺胺类药物，合成聚氨酯、聚酰胺纤维和丁腈橡胶等都需要直接以氨为原料。此外，液氨还是常用的制冷剂。

现代合成氨工业正向着原料结构更加合理化、生产规模大型化、开发低能耗的新工艺，以及实现生产自动化的方向迅速发展。

资料在线

我国合成氨工业的发展

我国合成氨工业开始于20世纪30年代。1949年新中国成立时只有三家合成氨厂，年生产能力不到6 000吨。经过几十年的努力，我国现已拥有利用多种原料、不同流程的大、中、小型合成氨厂1 000多家，到2000年合成氨年总产量就已达到了3 363.7万吨。现在，从生产能力和产量上，我国都位居世界第一位。我国是世界上人口最多的农业大国，化肥生产举足轻重，到2000年我国氮肥已基本实现自给。

学以致用

1. 下列化学反应中，起固氮作用的是（　　）。
   A. N_2 与 H_2 在一定条件下反应生成 NH_3
   B. NO 与 O_2 反应生成 NO_2
   C. NH_3 经催化氧化生成 NO
   D. 由 NH_3 制碳酸氢铵和硫酸铵

2. 氨的合成是一个可逆反应，其正反应是放热的、气体总体积缩小的反应：

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

填表说明反应条件的改变对这一反应速率的影响和对平衡混合气中氨含量的影响。

条件的改变	对合成氨反应速率的影响	对平衡混合气中氨含量的影响
增大压强		
降低温度		
使用催化剂		

3. 合成氨选择的条件是压强在20～50 MPa之间，温度为500℃左右，使用活性铁做催化剂。请运用化学反应速率和化学平衡的知识，同时考虑生产实际，说明为什么选择上述条件。

4. 获得合成氨原料气之一——氢气的途径有哪些？选择天然气为原料气的原因是什么？

5. 在合成氨生产中，要用循环法将生成的氨及时地从反应后的气体中分离出来，同时不断地补充新鲜原料气——氮氢混合气。运用化学平衡的知识分析这样做是否有利于氨的合成。

6. 氨的工业合成，从实验室研究到实现工业化生产曾经走过了曲折艰辛的道路。请查阅资料，了解在这一过程中化学家们主要遇到了哪些问题，他们是怎样解决这些问题的。由此，你受到了什么启示？

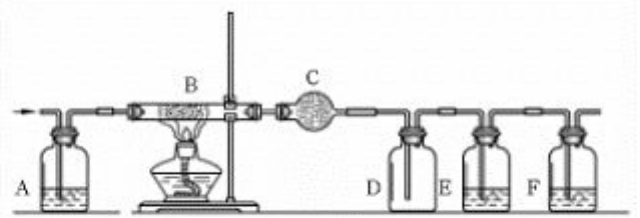
课题 3　氨氧化法制硝酸

观察·思考

实验室中用氨氧化法制硝酸

硝酸是一种重要的基本化工原料，主要应用于化肥、有机化工、国防工业中。人们很早就用浓硫酸分解硝石（KNO_3）来制取硝酸。之后，人们又使空气通过电弧得到一氧化氮，再进一步制成硝酸，但这种方法未能实现工业化生产。以氨为原料制硝酸的方法也早有人研究过，但当时没有大量生产氨的方法，难以实现工业化生产。直到合成氨生产实现了工业化，大量的氨有了来源，氨氧化法制硝酸才成为工业上制硝酸的主要方法。

让我们先观察一下氨氧化法制硝酸的模拟实验。实验室里氨氧化法制硝酸的装置如图 1-3-1 所示。



A. 氨水（浓氨水：水 =1.5：1）　B. 催化剂（Cr_2O_3）　C. 干燥剂（无水氯化钙）
D. 氧化瓶　E. 吸收瓶（水、石蕊溶液）　F. NaOH 溶液

图 1-3-1　氨氧化法制硝酸的实验装置示意图

先加热硬质试管中的催化剂约 2 min，再把空气缓缓地、均匀地鼓入氨水中，待催化剂开始红热时，撤走酒精灯。

观察氧化瓶（D）和吸收瓶（E）中的现象，说明都发生了哪些化学反应。

请思考：

1. 氨气与氧气的反应为什么要在有催化剂（Cr_2O_3）存在的条件下进行？如果不用催化剂，反应结果又会怎样？

2. 生成的二氧化氮能全部被水吸收吗？影响水吸收二氧化氮的因素可能有哪些？

3. 广口瓶（F）中 NaOH 溶液的作用是什么？



硝酸的工业生产采用与上述实验相同的反应原理，以氨气和空气中的氧气为原料，使氨气与氧气在催化剂存在和800℃－900℃的条件下发生反应产生一氧化氮，经冷却后一氧化氮继续被氧气氧化成二氧化氮，再用水吸收二氧化氮即可得到硝酸产品。以上过程中所发生的主要反应为：

$$4NH_3 + 5O_2 \xrightarrow[\text{高温}]{\text{催化剂}} 4NO + 6H_2O$$

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

$$3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO$$

在确定硝酸生产工艺时，人们遇到了氨氧化发生的副反应多、二氧化氮的吸收率较低、吸收后的尾气中残留有害气体氮氧化物等问题。那么，这些问题是怎样解决的呢？

一、如何获得一氧化氮

联想·质疑

研究发现，氨气与氧气反应可以生成多种不同的产物：

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O \quad ①$$

$$4NH_3 + 4O_2 = 2N_2O + 6H_2O \quad ②$$

$$4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O \quad ③$$

这三个反应的反应速率都很高。如果不控制反应条件，氨气与氧气的反应只会生成氮气，而生产硝酸所需要的是一氧化氮。请你想一想，如何才能使氨气与氧气反应只产生一氧化氮？

为解决**氨氧化反应**（ammonia oxidation）遇到的难题，化学家们把目光集中到催化剂上。催化剂能够改变化学反应速率并具有选择性，如果能找到一种催化剂，它能加快主反应①的反应速率，而对其他副反应不起催化作用，这样就可以只获得所需要的一氧化氮了。

通过大量催化剂筛选实验，人们终于找到了可供工业使用的选择性良好的催化剂：一是铂系

资料在线

氨氧化所用的催化剂

氨氧化用的铂系催化剂是含铑和钯的铂合金。工业上把铂合金拉成细丝织成网状，以利于增大接触表面积，使反应气体快速、充分地与催化剂接触，因此又把它称为铂网。

催化剂，二是含铁、钴、铬等元素的非铂系催化剂。铂系催化剂的催化活性更好，是目前硝酸生产主要采用的催化剂。

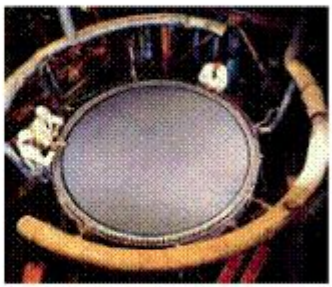


图1-3-2 铂网

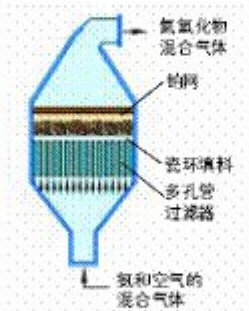


图1-3-3 氮氧化器示意图

二、选择吸收二氧化氮的条件

交流·研讨

二氧化氮与水反应生成硝酸和一氧化氮的反应，实际上是一个可逆反应，其正反应是放热、气体总体积缩小的反应：

$$3NO_2 + H_2O \rightleftharpoons 2HNO_3 + NO$$

1. 在生产中，人们总是希望选择一定的条件来提高二氧化氮的吸收率，生产出高浓度的硝酸。在学习氨的工业合成时，已经讨论过合成氨条件的选择，请采用类似的方法分析吸收二氧化氮的适宜条件。

2. 从二氧化氮与水的反应可知，在生成硝酸的同时又有部分一氧化氮产生，在生产中应该如何使更多的二氧化氮转化为硝酸？

由于水吸收二氧化氮的反应是可逆反应，而且正反应是放热、气体总体积缩小的反应，因此降低温度、增大压强，有利于化学平衡向生成硝酸的方向移动。在生产中，一般采用冷却水移走反应的热量达到降低温度的目的。早期的硝酸生产多采用常压法，即氨氧化和二氧化氮吸收均在常压下进行，这种方法只能生产HNO_3的质量分数低于50%的稀硝酸。现代硝酸生产改用了氨氧化和二氧化氮吸收均在加压条件下进行的全压法，以及氨氧化和二氧化氮吸收分别在两种不同压强下进行的综合法，提高了二氧化氮的吸收率，成品酸中HNO_3的质量分数可达到60%～70%。

在吸收二氧化氮的反应中，只有一部分二氧化氮生成硝酸，还有一部分二氧化氮生成一氧化氮，这样就必须补充空气，把生成的一氧化氮再次氧化、吸收，从而使更多的二氧化氮

转化为硝酸。

氨氧化法制硝酸得到的是稀硝酸，若想获得95%～100%的浓硝酸，需要采用其他方法。

拓展视野

如何制备浓硝酸

稀硝酸浓缩脱水制浓硝酸 以硝酸镁做脱水剂，将浓硝酸镁溶液与稀硝酸按一定比例混合进行蒸馏。由于硝酸镁具有脱水作用，因此可蒸出HNO_3含量较高的硝酸蒸气。将硝酸蒸气再进行精馏，即可得到HNO_3的质量分数为98%以上的硝酸蒸气，冷凝后即得浓硝酸。

直接合成浓硝酸 在一定的温度和压强下，利用液态四氧化二氮（N_2O_4）、纯氧和水可直接合成浓硝酸。

$$2N_2O_4 + 2H_2O + O_2 = 4HNO_3$$

液态四氧化二氮是怎样获得的呢？

第一步，制取一氧化氮。氨催化氧化生成一氧化氮并迅速冷却，使生成的水蒸气经冷凝而除去。

第二步，将一氧化氮氧化成二氧化氮。一氧化氮的氧化分两步进行：首先一氧化氮与空气中的氧气反应生成二氧化氮，未被氧化的一氧化氮再用98%的浓硝酸深度氧化。

$$NO + 2HNO_3 = 3NO_2 + H_2O$$

第三步，分离出二氧化氮，将二氧化氮冷凝即可获得液态四氧化二氮。

三、探索尾气处理的途径

交流·研讨

硝酸生产的尾气中含有一氧化氮和二氧化氮，排放到大气中会造成严重的空气污染。根据对制取硝酸方法的了解以及对氮的氧化物性质的认识，你认为可以采取哪些方法处理硝酸生产中的尾气？

为了消除污染，世界各国都制定了氮的氧化物排放标准并探索出多种处理尾气的方法。

碱液吸收氮氧化物 用Na_2CO_3溶液吸收氮的氧化物，可以得到亚硝酸钠和硝酸钠。

$$2NO_2 + Na_2CO_3 = NaNO_2 + NaNO_3 + CO_2$$

这种方法适用于常压法尾气处理。用Na_2CO_3溶液吸收比较经济，但处理后尾气中的氮的氧化物含量仍难以降到排放标准。

催化还原氮氧化物 在催化剂存在下，利用各种燃料气中的甲烷、氢气等将氮的氧化物还原为氮气和水。

$$H_2 + NO_2 = NO + H_2O$$
$$2H_2 + 2NO = N_2 + 2H_2O$$
$$CH_4 + 4NO_2 = 4NO + CO_2 + 2H_2O$$
$$CH_4 + 4NO = 2N_2 + CO_2 + 2H_2O$$

常压法生产出的硝酸浓度低，尾气中氮的氧化物含量高，对环境会有严重污染。采用改进的全压法和综合法，产品硝酸的浓度提高了，尾气中氮氧化物的含量能达到甚至低于排放标准。

随着农业、化工、国防工业对硝酸需求量的增加，现代硝酸生产规模不断扩大，能量回收技术更加完善，新型的全压法和综合法已逐渐替代了早期的常压法。不过，治理硝酸尾气仍是硝酸工业不断探索的重要课题。

资料在线

硝酸的用途

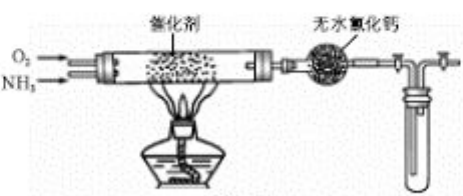
硝酸主要应用在化肥和炸药工业上，也用于染料、制药、照相材料、颜料、塑料和合成纤维等的生产。硝酸大部分用于制造硝酸铵和各种硝酸盐。用浓硝酸对有机化合物进行硝化，可以制得许多非常重要的有机产品和半成品。例如，苯经硝化可以制得硝基苯，硝基苯可以用于制备苯胺，苯胺是染料工业中重要的中间体。硝酸氧化环己烷可得到己二酸和己内酰胺，这两种化合物分别是生产锦纶-66和锦纶-6的原料。在国防工业上用浓硝酸分别将甲苯、苯酚硝化来制TNT和苦味酸等烈性炸药。浓硝酸也用于制造硝化甘油、硝酸纤维素和雷汞等。此外，在冶金等工业生产中还使用硝酸来分离贵金属，如分离金和银。



图 1-3-4 以硝酸为原料制成的炸药

学以致用

1. 某化学小组的同学设计了如下实验装置。



（第 1 题图）

将氨气与过量的氧气通入硬质玻璃管中，管中装有催化剂（Cr_2O_3），用酒精灯加热。

（1）氨催化氧化的化学方程式是_____；试管内气体变为红棕色，该反应的化学方程式是_____。

（2）停止反应后，立即关闭试管的两个活塞。一段时间后，试管内存在二氧化氮和四氧化二氮气体。将试管浸入冰水中，试管内气体颜色变浅，请说明原因。

2. 完成下列反应的化学方程式；是氧化还原反应的，注明氧化剂和还原剂，并标出电子转移的方向和数目。

（1）以氮气和氢气合成氨气；

（2）氨催化氧化制取一氧化氮；

（3）一氧化氮氧化制二氧化氮；

（4）由二氧化氮制硝酸。

3. 在硝酸生产中，催化剂铂网在氨的催化氧化反应中起什么作用？

4. 在氨氧化法制硝酸中，二氧化氮的吸收反应如下：

$$3NO_2 + H_2O \rightleftharpoons 2HNO_3 + NO \quad （正反应为放热反应）$$

为了提高硝酸的产量，应该采取的措施是（　　）。

A.降低温度　　B.升高温度　　C.减小压强　　D.增大压强

5. 硝酸尾气的净化方法有多种。

（1）碱液吸收是常用的一种方法。工业上常以Na_2CO_3溶液来吸收尾气中的氮的氧化物，反应的化学方程式为：

$$2NO_2 + Na_2CO_3 = NaNO_2 + NaNO_3 + CO_2$$

吸收产物中有亚硝酸钠和硝酸钠。如果希望吸收产物全部为硝酸钠，可用硝酸处理所得的吸收液，试写出反应的化学方程式。

（2）催化还原法是用还原剂在有催化剂存在的条件下转化氮的氧化物。如果以氨为还原剂，可分别将硝酸尾气中的一氧化氮和二氧化氮还原成氮气和水，请写出各反应的化学方程式并尝试对这种方法进行评价。

主题2

海水资源 工业制碱

课题1 海水淡化与现代水处理技术

课题2 氯碱生产

课题3 纯碱制造技术的发展



课题 1　海水淡化与现代水处理技术

联想·质疑

水对于人类的生存与发展意义重大，但是人类能够利用的淡水资源并不丰富，而且淡水资源缺乏的形势日益严峻，因此人们一直在关注着新的淡水资源的开发。利用现代技术大规模地开辟新水源，海水淡化是一个重要途径。你知道海水淡化有哪些方法吗？

实际生产中，不同生产部门对所用水质有不同的要求。如何利用水处理技术得到不同水质的水？

对废水或污水进行处理后再利用是节约水资源的重要方法。那么，污水处理的方法有哪些？



图 2-1-1　发电、海水淡化联合企业

一、海水淡化

海水淡化（sea water desalination）的工业实用技术的应用开始于20世纪50年代，至今已经出现了多种海水淡化方法，主要有蒸馏法、电渗析法等。

1. 蒸馏法

蒸馏法（distillation）是将水加热至105℃蒸发汽化，然后将蒸汽冷凝而得到蒸馏水的方法。蒸馏法的特点是设备结构简单、易操作、淡水质量好，缺点是能耗大。将发电厂等工业余热用于海水淡化是经济合理的途径。

2. 电渗析法

电渗析（electrodialysis）是指利用阴、阳离子交换膜对水中阴、阳离子的选择透过性，在外加直流电场作用下，海水中溶解盐的离子转移到另一部分海水中使海水淡化的方法。

如图2-1-2所示，在阳极和阴极之间，交替放置若干阴、阳离子交换膜（简称阴膜、阳膜），膜间保持一定距离形成隔离室。向装置里送入需要除盐的海水，在电场的作用下，水中的各种阳离子趋向阴极，各种阴离子趋向阳极，但是阳离子只能透过阳膜却被相邻的阴膜所阻，而阴离子则与此相反，结果造成在不同的间隔内交替集中起阴离子和阳离子，相应形成含盐多的浓水和含盐少的淡水，在装置中分别形成浓水室和淡水室且各占一半。操作中，从各淡水室引出的水即为除盐水，从各浓水室引出的浓水可以排放或利用。

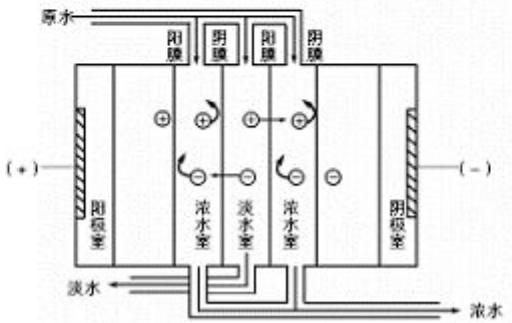


图2-1-2 电渗析原理示意图

海水淡化最初用做船上或岛屿的生活用水，使用规模不大，成本较高。近年来，随着技术的进步和使用规模的不断扩大，海水淡化成本已大大降低。科学工作者们正在努力地研究、开发成本更低的海水淡化技术。相信在不久的将来，科技含量更高、应用范围更广的海水淡化技术将对解决水资源危机问题做出更大贡献，对人类的生存与发展产生深远影响。

二、纯水的制造

从自然界直接获得的淡水，或者用海水淡化技术得到的淡水，不能完全满足生产、生活对水质的各种要求，所以需要根据用途选用不同的技术对水进行处理，以得到符合要求的水。

交流·研讨

我国关于饮用水、锅炉用水和电子工业用高纯水的水质标准，规定了pH、水的硬度及一些离子的允许量。

表2-1-1　　几种水的部分水质标准

		饮用水	锅炉用水	电子工业用高纯水
pH		6.5～8.5	> 7	6.8～7.2
硬度		250 mg·L^{-1}	< 1.75 mmol·L^{-1}	
离子	铁	0.3 mg·L^{-1}		< 1 μg·L^{-1}
	铜	1.0 mg·L^{-1}		< 0.5 μg·L^{-1}
	锰	0.1 mg·L^{-1}		< 0.2 μg·L^{-1}
	锌	1.0 mg·L^{-1}		< 0.5 μg·L^{-1}
	铝	0.2 mg·L^{-1}		
	钠			< 0.5 μg·L^{-1}
	镁			< 0.2 μg·L^{-1}

由这些标准可以看出，不同用途的水水质标准相差悬殊。那么，如何使普通淡水达到不同类型用水的水质标准呢？

资料在线

水的硬度

天然水里一般溶有Ca^{2+}、Mg^{2+}等多种离子。人们把溶有较多Ca^{2+}、Mg^{2+}的水称为硬水。水的硬度是以1 L水中含10 mg CaO（或相当于10 mg CaO）为1度来表示的，8度以上的水称为硬水。工业生产用水如果硬度太高，会产生锅炉、热交换器结水垢等问题，影响生产的顺利进行。因此，降低水的硬度是工业水处理的首要任务。

水处理技术的核心是减少或除去水中的各种杂质离子。目前，离子交换法和膜分离法是主要的去离子方法。

1. 离子交换法

离子交换法（ion exchange technique）是使离子交换树脂上的离子与水中的离子进行交换，以除去水中的阴、阳离子的方法。

例如，阳离子交换树脂（用HR表示，其中R代表离子交换树脂中的烃基，H^+则是交换基团）和水中的金属离子M^{n+}（如Na^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}等）交换，发生的反应可表示为：

$$nHR + M^{n+} \rightleftharpoons MR_n + nH^+$$



图2-1-3　生产中使用的离子交换柱

阴离子交换树脂含有的交换基团则是OH^-，它会与水中的阴离子Y^{m-}（如SO_4^{2-}、Cl^-、HCO_3^-等）交换，发生的反应可表示为：

$$mROH + Y^{m-} \rightleftharpoons R_mY + mOH^-$$

由以上两式可知，在离子交换反应中，水中的阳离子或阴离子被转移到了树脂上，而离子交换树脂上可交换的H^+或OH^-转入水中。

在进行水处理时，如果需要将水中的阳离子、阴离子都除去，可以交替使用阳离子交换树脂和阴离子交换树脂。交换完成后的树脂用酸或碱处理可重新恢复交换能力，这个过程叫做树脂的再生。

离子交换技术在水处理领域中有着广泛的应用。通过离子交换可以除去水中的无机盐，但是不能除去水中的细菌和病毒，因此在生产纯净水的过程中，还需要借助其他技术对水进行杀菌消毒处理等。

知识支持

离子交换树脂

离子交换树脂常用苯乙烯或丙烯酸等为原料，通过聚合反应生成具有三维空间立体网络结构的骨架，再在骨架上导入不同类型的化学活性基团(通常为酸性或碱性基团)而制成。离子交换树脂含有一种(或几种)化学活性基团，即交换基团。

2. 膜分离法

在纯水制造工艺中应用最为广泛的膜分离技术有电渗析和反渗透。关于电渗析的原理，你在学习海水淡化时已经有所了解。那么，**反渗透**（reverse osmosis）分离方法又是怎样的呢？如图2-1-4所示，可用一张半渗透膜把含盐浓度不同的两种溶液分开。低浓度溶液中的水会自动通过膜渗透到高浓度的溶液中。当渗透过的水使溶液的液面逐渐升高到一定高度、所产生的压强能抵消水的渗透作用时，这个压强称为渗透压。如果在含盐量高的溶液一侧外加压力，则可以迫使水向相反的方向渗透，将水从浓溶液中排出而使盐分留下，这就是反渗透除盐的原理。

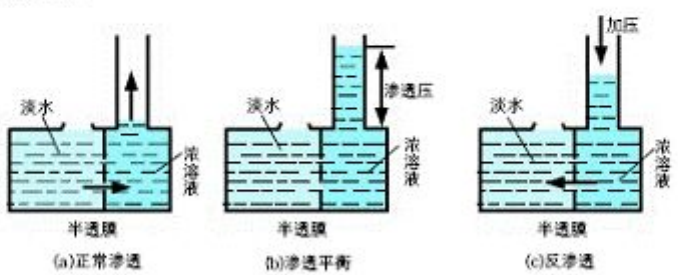


图2-1-4 渗透与反渗透示意图

资料在线

瓶装饮用水的生产

通过电渗析和反渗透处理的水，再经过杀菌消毒，就能达到饮用水的要求。图2-1-5是一种瓶装饮用水生产工艺流程示意图。人们平时喝的瓶装饮用水就是这样生产出来的。工厂里的实际瓶装饮用水生产流程还有很多精细的处理步骤，但主要的水净化过程采用的就是上面介绍的几种方法。

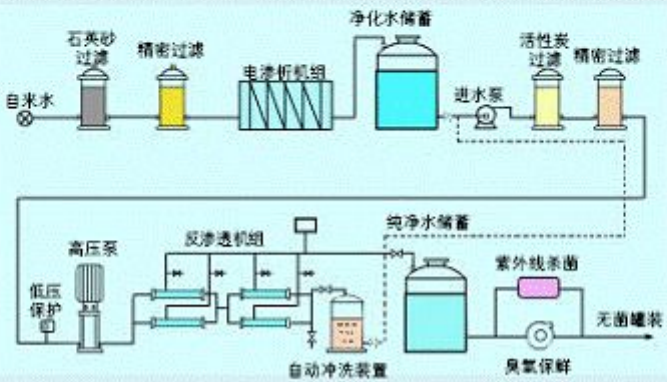


图2-1-5 瓶装饮用水生产工艺流程示意图

半导体和原子能发电等工业对水的要求是：水中几乎不存在电解质，水中的胶体微粒、微生物、溶解的气体和有机化合物等须达到最低含量。这种水称为“超纯水”，其剩余含盐量应在0.1 mg·L^{-1}以下，25℃时水的电阻率在1.0×10^6 Ω·m以上（理论上，纯水在25℃时的电阻率为18.3×10^6 Ω·m）。

一般的除盐技术已经不能满足超纯水的水质要求，为得到超纯水必须对水进行多级反渗透等进一步处理。

三、水污染和污水处理

在生活、生产过程中，水使用时常混进各种污染物，丧失了使用价值，成为废水。废水的排放使自然水体中的污染物含量不断提高，当超过自然水体的自净能力时，就会引起自然水体物理性质和化学性质的变化，导致水质变坏，造成**水污染**(water pollution)。

联想·质疑

目前，造纸工业每年排放的废水量占全国工业废水排放总量的10%以上。你知道造纸废水中主要有哪些污染物吗？处理造纸废水的主要方法有哪些？



图2-1-6 造纸厂污水对环境的污染

造纸工艺主要包括两个过程：一是制浆，即把原料中的纤维分离出来制成浆料并漂白；二是抄纸，就是将纸浆制成纸张。这两个过程都要耗用大量的水。在我国，生产1吨纸约需100～400吨水，而且这些水大部分作为废水排出。其中，制浆过程排出的废水称为“黑液”。“黑液”中污染物浓度很高，生物耗氧量（BOD）高达5 000～40 000 mg·L^{-1}，还含有大量纤维和无机盐、色素等，对水体的污染十分严重。

目前在造纸工业中处理“黑液”的主要方法是燃烧法，目的是回收“黑液”所含有的钠的化合物。“黑液”中含有氢氧化钠、硫化钠、硫酸钠等无机化合物及大量有机化合物。在燃烧炉中，有机化合物燃烧生成二氧化碳和水；无机化合物成为熔融物，其中钠的化合物会生成氧化钠（Na_2O）并进而生成碳酸钠，燃烧后的熔融物进一步用石灰处理可以得到氢氧化钠。

造纸废水所含有的耗氧物和悬浮物都很多，其中的耗氧物主要有三种存在形式：溶解的耗氧物、胶体性耗氧物和悬浮性耗氧物。除去这些耗氧物常使用的有絮凝、吸附、离子交换、活性污泥等方法。

知识支持

耗氧量与絮凝法除耗氧物

化学耗氧量（COD，chemical oxygen demand）是指一定条件下采用一定的强氧化剂处理水样时所消耗的氧化剂量。它是表示水中还原性物质多少的一个指标。水中的还原性物质有多种有机化合物、亚硝酸盐、硫化物、亚铁盐等，但主要是有机化合物，因此化学耗氧量又往往作为衡量水中有机化合物含量多少的指标。化学耗氧量越大，说明水体受有机化合物污染越严重。

生物耗氧量（BOD，biological oxygen demand）是指在有氧条件下，由于微生物作用使有机化合物完全氧化分解时所消耗氧的量。生物耗氧量间接地表示出水中有机化合物的含量以及水体的污染程度。

絮凝法可用于除去微小的悬浮固体胶体物质和一些水溶性有机化合物，降低水的COD和BOD数值。

将絮凝剂加入到废水中，絮凝剂电离生成的离子带有电荷，而废水中的各种胶体颗粒也带有电荷，因静电吸引作用，絮凝剂使废水中的胶体微粒凝聚、沉淀，这种作用称为絮凝。

除造纸工业外，其他工业部门排放的废水也会引起水体污染，因此根据各种工业废水的成分、性质和水量的不同，采用不同的处理方法分别除去不同的污染物，使水达到排放或回用的标准，是各工业部门都要重视的事情。

污水的治理方法有很多，一般可分为物理法、物理化学法、化学法及生物化学法。

（1）物理法：主要是利用物理原理和机械作用对废水进行治理，包括沉淀、均衡调节、过滤及离心分离等方法。

（2）物理化学法：通过物理化学过程来除去污染物的方法，主要包括吸附、浮选、反渗

透、电渗析、超过滤及超吸附等方法。

（3）化学法：通过施用化学药剂或采用其他化学手段进行废水处理的方法，如中和法、氧化法、还原法、离子交换法等。

（4）生物化学法：利用微生物的作用，除去废水中的溶胶物质及有机物质的方法，包括活性污泥法、生物滤池法及厌气处理法等。

现代水处理技术已经成为重要的工业技术之一。各种水处理技术为更好地利用和保护水资源、维护生态环境、促进社会的可持续发展发挥了重大作用。

活动·探究

参观污水处理厂

如果可能，就近参观一座污水处理厂，记录：

（1）该厂处理哪些类型的污水？

（2）列举该厂使用的污水处理方法。

（3）查找有关的污水排放标准，了解国家或当地对工业污染的控制情况。

（4）查找关于“中水”的资料，了解本地“中水”的使用情况。

学以致用

1. 下列说法中，不正确的是（　　）。

A. 海水淡化的主要方法有蒸馏法、电渗析法、离子交换法、反渗透法等

B. 海水中溶解的无机盐主要有NaCl、$MgCl_2$、KCl、$MgSO_4$、$CaSO_4$、$MgBr_2$等

C. 可将海水淡化与氯碱工业、镁工业、钾工业、溴工业等形成联合工业体系

D. 海水淡化因能耗大、成本高，不能形成规模化生产

2. 扼要说明下列工业废水治理中应用的主要化学反应原理。

（1）甲工厂排放的废水显酸性，乙工厂排放的废水显碱性，若按恰当比例使两厂的废水混合就能收到一定的治理效果。

（2）六价铬有较强的毒性，为治理含有六价铬的工业废水，通常加入绿矾（$FeSO_4 \cdot 7H_2O$）以生成氢氧化铬沉淀和氢氧化铁沉淀。

3. 查阅资料，说明离子交换法、反渗透法还可用于哪些物质的分离。

课题 2　氯碱生产

联想·质疑

烧碱和氯气都是重要的基本化工原料。纺织、造纸、石油化工以及有机合成工业的迅速发展，对烧碱和氯气的需求量剧增，而为了获取大量的烧碱和氯气，关键在于寻求理想的原料和采用新的生产方法。

于是，人们将目光投向海水、盐湖，这里蕴藏着丰富的食盐资源。食盐不仅来源广、价廉易得，从其组成看也是制取烧碱和氯气的理想原料。在反复研制的基础上，人们终于以食盐为主要原料制得了烧碱和氯气并由此形成了氯碱工业。那么，烧碱和氯气是怎样以食盐为原料生产出来的呢？

氯碱工业（chloralkali industry）通过电解饱和食盐水来生产烧碱、氯气和氢气，并以它们为原料生产一系列化工产品。

一、氯碱生产的核心技术——电解

观察·思考

电解饱和食盐水

向具支U形管中注入滴有酚酞溶液的饱和食盐水，在该管的一端插入一根碳棒做阳极，与电源的正极相连，另一端插入一根铁棒做阴极，与电源的负极相连。在U形管两侧的支管上分别用橡皮管连上两段玻璃导管。接通直流电源，观察U形管内发生的现象。

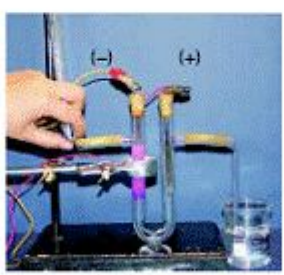


图2-2-1 电解饱和食盐水的实验装置

看到有气泡产生后，用湿润的淀粉碘化钾试纸检验阳极一侧放出的气体并将该侧的导管伸入NaOH溶液中；将阴极一侧的导管伸入倒置试管的底部，收集气体并检验。

思考并讨论：

通电前溶液中有哪些离子？这些离子如何运动？通电后离子又如何运动？离子在阴极和阳极上各发生了什么反应？分别生成了什么物质？

氯化钠是强电解质，在水中完全电离；水是弱电解质，微弱电离，因此食盐水中存在着 Na^+、H^+、Cl^-、OH^- 四种离子。通电前，这些离子在溶液里自由移动；通电后，带负电荷的 Cl^- 和 OH^- 向阳极移动，带正电荷的 H^+ 和 Na^+ 向阴极移动。在阳极上，Cl^- 失去电子被氧化成氯原子，氯原子结合成氯分子形成氯气；在阴极上，H^+ 得到电子被还原成氢原子，氢原子结合成氢分子形成氢气。电极上发生的反应分别为：

阳极　$2Cl^- \longrightarrow Cl_2\uparrow + 2e^-$（氧化反应）

阴极　$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2\uparrow$（还原反应）

这种使电流通过电解质溶液或熔融态的电解质，在阴、阳两极分别发生还原反应和氧化反应的过程叫做**电解**（electrolysis）。

电解是在电解槽中进行的。电解槽有两个电极，与直流电源的正极相连的是阳极，与负极相连的是阴极。通电时，阳离子移向阴极，在阴极得到电子，发生还原反应；阴离子移向阳极，在阳极失去电子，发生氧化反应。随着电解的进行，Cl^- 和 H^+ 不断消耗，而 Na^+ 和 OH^- 在阴极区溶液中不断聚集，形成 NaOH 溶液。电解饱和食盐水反应的化学方程式为：

$$2NaCl + 2H_2O \xlongequal{\text{电解}} 2NaOH + H_2\uparrow + Cl_2\uparrow$$

知识支持

电解时离子放电顺序

离子在电极表面得到或失去电子的过程也叫做"放电"。当电解质溶液中存在多种阳离子或阴离子时，离子在电极上的放电顺序存在一定规律。实验事实一般为：用石墨做电极时，得电子能力越强的金属阳离子越先放电，失电子能力越强的阴离子越先放电；如果与正极相连的是金属（铂、金除外），则是金属原子失去电子。

$$K^+\ Ca^{2+}\ Na^+\ Mg^{2+}\ Al^{3+}\ Zn^{2+}\ Fe^{2+}\ Sn^{2+}\ Pb^{2+}\ (H^+)\ Cu^{2+}\ Ag^+ \longrightarrow$$

碳棒做电极时，得电子由难到易

$$SO_4^{2-}\ \ NO_3^-\ \ OH^-\ \ Cl^-\ \ Br^-\ \ I^-\ \ S^{2-} \longrightarrow$$

碳棒做电极时，失电子由难到易

技术博览

电解——一种重要的工业生产技术

早在19世纪初，化学家们就开始使用电解手段对许多化合物进行了研究，直到19世纪末有了大功率直流发电机，才使电解在工业上得到实际应用。如今，电解已成为化工、冶金等工业的一种重要的生产技术。

铝、镁、钙、钠等活泼金属，通常用电解其熔融盐的方法来制取，因为用一般的还原剂很难将这些金属的离子还原为原子，只有采用电解这种强有力的氧化还原手段才能实现这种还原。一些高纯金属材料如金、银、铜、锡、铅、锌等，常采用电解精炼的方法来获得。电解时，将不纯的金属做阳极，薄片纯金属做阴极，通过电解便可在阴极上得到纯金属。

通过电解法，还可以生产多种有机化合物。

二、氯碱生产的基本装置——电解槽

在电解生产中，**电解槽**（electrolytic cell）是完成电解反应的主体设备。工业上有多种类型的电解槽。对电解槽结构进行优化设计，合理选用电极材料和隔膜材料，是电解生产的核心。

交流·研讨

在电解饱和食盐水的实验中，阳极产生的氯气与阴极产生的氢气、NaOH溶液之间能否发生化学反应？若能发生，会产生什么危害？你认为可以采用什么方法来避免？请你与同学们交流、讨论。

在电解饱和食盐水的实验中，电解产物之间有可能发生化学反应。例如，阳极上产生的氯气可能会与生成的NaOH溶液反应生成次氯酸钠；氢气与氯气混合遇火会发生爆炸。在实际生产中，必须防止这些反应的发生。

1. 如何有效地隔开电解产物

在早期，电解食盐水生产遇到的首要难题就是如何将阴、阳两极的电解产物分开。人们首先想到的是在电解槽的阴极与阳极之间设置隔膜，用隔膜把电解槽隔成阴极室和阳极室，隔膜允许离子和水透过，但能阻止两极电解产物的混合。这种有隔膜的电解槽称为**隔膜电解槽**（diaphragm eletrolytic cell）。它的发明成功地解决了阻止阴、阳两极电解产物相互反应这一难题。



图2-2-2 隔膜电解槽

最早使用的隔膜是用水泥多微孔材料制成的，因其透过性差，不能连续操作，后来便改用一种由石棉纤维制成的多孔渗透性的隔膜，其性能优于前者，但是制作隔膜时细微石棉纤维吸入人的肺内有损健康。为了有效地隔开电解产物，关键之一在于寻求更好的隔膜材料。

联想·质疑

在学习关于现代水处理技术时，你已经认识了离子膜。根据离子膜具有离子选择透过的特性，你认为离子膜可以作为食盐水电解槽的隔膜材料吗？为什么？

20世纪60年代，由于开发出了化学稳定性良好的离子膜，氯碱工业引进了这一新型材料，研制出了一种新型电解槽——**离子膜电解槽**（ion membrane electrolytic cell）。

技术词典

离子膜电解槽

离子膜电解槽主要由阳极、阴极、离子膜、电解槽框等组成。电解槽的阳极由表面涂覆了钌、钛氧化物涂层的金属钛制成，阴极由覆有镍镀层的碳钢制成。离子膜夹在两极中间，把电解槽隔成阴极室和阳极室。阳极、离子膜、阴极之间构成一个单元电解槽，若干个单元电解槽组成一台电解设备。



图2-2-3 离子膜电解槽

在离子膜电解槽中，离子膜是如何隔开氯气与氢气和NaOH溶液并保证电解反应正常进行的呢？

电解槽的阴极室和阳极室用阳离子膜隔开，精制饱和食盐水进入阳极室，去离子水进入阴极室。阳离子膜具有选择透过性，它只允许阳离子Na^+透过膜进入阴极室，而阴离子Cl^-、OH^-和气体则不能透过。接通直流电后，H^+在阴极表面放电最终生成氢气，Na^+透过膜由阳极室进入阴极室，在阴极室得到纯度较高的NaOH溶液；Cl^-则在阳极表面放电最终生成氯气。电解时，食盐水因氯化钠被消耗而成为淡盐水从阳极室排出。通过调节进入阴极室的去离子水量，可得到一定浓度的NaOH溶液。

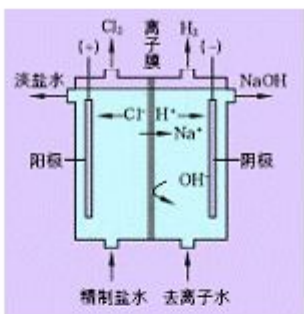


图2-2-4 离子膜法电解原理示意图

在氯碱工业中，以离子膜电解槽电解食盐水制取烧碱、氯气和氢气的方法称为离子膜法。

在氯碱生产过程中，用原盐配制的食盐水含有Ca^{2+}、Mg^{2+}、Fe^{3+}、SO_4^{2-}等杂质，不能直接用于电解，必须经过精制。离子膜法对食盐水质量要求严格，所用盐水须经二次精制。

盐水精制一般是加入烧碱、纯碱、氯化钡等使杂质沉淀，再过滤除去。一次精制后的盐水仍含有Ca^{2+}、Mg^{2+}等，还需经过第二次精制，达到要求后才能送入离子膜电解槽进行电解。

由电解槽阴极室流出的碱液，氢氧化钠含量在32%～35%之间，可直接作为高纯度烧碱产品（液碱），也可经蒸发、结晶制成固体（固碱）产品。阳极室产物湿氯气经冷却、干燥、净化、压缩后成为液氯。阴极室产物湿氢气经冷却、洗涤、水气分离后送往用氢气的部门。

离子膜法具有能耗低、产品质量高、设备占地面积小、生产能力大及无污染等优点，是氯碱工业的发展方向。

离子膜法电解制烧碱的主要工艺流程可以简单地用图2-2-5表示。

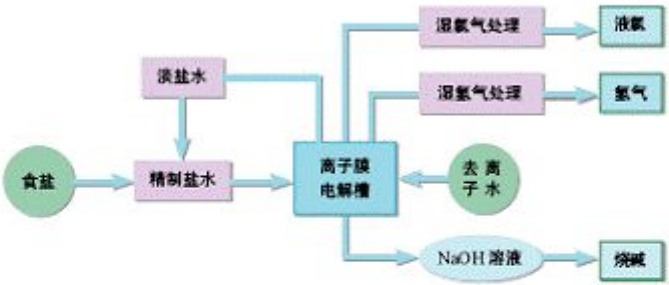


图2-2-5 离子膜法电解制烧碱工艺流程示意图

离子膜电解槽与隔膜电解槽，都采用不同材料的隔膜将阳极室与阴极室隔开，避免了两极电解产物相互混合。除此之外，人们还想出其他方法，如曾使用水银电解槽来解决两极电解产物相互反应的问题。

资料在线

关于水银电解槽的巧妙构思

水银电解槽由独立的电解室和解汞室两部分构成。在电解室中，以汞为阴极，金属钛为阳极。食盐水中的Cl^-在阳极上放电产生氯气，而Na^+在汞阴极上放电并析出金属钠，钠与汞生成钠汞齐（$NaHg_n$）合金并进入解汞室。在解汞室，钠汞齐与加入的水作用生成氢氧化钠和氢气，析出的汞被送回电解室循环使用。因为在电解室中产生氯气，在解汞室中产生氢氧化钠和氢气，这样就巧妙地将两极产物隔开了。

以水银电解槽制出的碱液纯度高、质量好，但是汞易对环境造成污染。



图2-2-6 水银法电解食盐水原理示意图

交流·研讨

表2-2-1中列出了目前氯碱工业主要采用的隔膜法、离子膜法和水银法的产品质量和能耗。请与同学们交流、讨论：

1. 综合比较三种方法的优缺点，指出哪种方法更好。
2. 你认为是哪些因素不断促进着电解槽的革新？

表2-2-1　　氯碱生产常用方法的比较

项　目	隔膜法	离子膜法	水银法
氢氧化钠的质量分数为50%的烧碱溶液中氯化钠的含量/%	1.0～1.2	< 0.005	0.005
电解液中氢氧化钠的质量分数/%	10～11	32～33	45～50
总耗能(交流电)/(kW·h)·t⁻¹(不包含蒸发能耗)	3 260	2 645	3 205

2. 选择什么样的电极材料

在氯碱生产过程中，电解槽实际操作所需要的电压总要高于理论电解电压（2.3 V），因而导致生产的能耗增大。影响这一结果的因素较复杂，电极材料的性质是影响因素之一。例如，在一定电流密度下，隔膜电解槽以石墨做阳极，实际操作电压为4.00 V，如果以金属钛做阳极，则实际操作电压为3.49 V。由于电流很大，电压稍有提高，就会大幅度增加电能的消耗，因此电极材料的选择对氯碱生产来说至关重要。

电解食盐水所用的电极材料要求离子在其表面容易放电，并且耐化学腐蚀、使用寿命长。氯碱工业过去曾普遍采用石墨做阳极材料，但石墨阳极在电解过程中易被腐蚀剥落，导致电极间距离加大、能耗增加；并且，石墨电极多孔、机械强度差、损耗快，在一定的电流密度下，一般在隔膜电解槽中使用6～8个月就需要更换。20世纪60年代，发明了以钛为基体、其表面涂有钌和钛氧化物涂层的金属阳极。与石墨阳极相比，这种金属阳极具有良好的耐腐蚀性，在阳极表面上 Cl^- 放电所需电压较低，每生产1吨固体氢氧化钠可以节电140～150 kW·h，使用寿命可达10年以上。因而，金属阳极很快就取代了石墨阳极。



图2-2-7　金属阳极

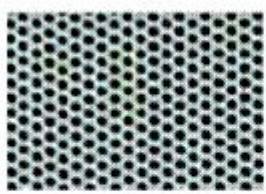


图2-2-8　钢制的阴极网

在食盐水电解槽中，低碳钢是一种比较理想的阴极材料，它耐碱液腐蚀，导电性能好，H^+ 易在电极表面放电，使用寿命长且价格低。

随着科技水平的提高，氯碱工业生产所用的电解槽不断被革新。现在正进一步研制所得烧碱溶液浓度更高、电耗更低、寿命更长的离子膜和节能效果十分显著的新型阴极电解槽。

三、氯碱工业产品

氯碱工业是无机化学基本工业之一，其产品广泛应用于化工、冶金、纺织、造纸、石油等工业，在国民经济和国防建设中占有重要地位。

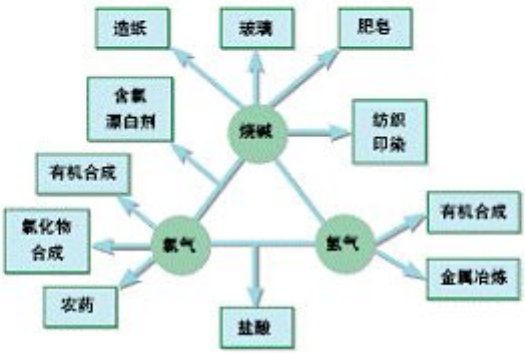


图 2-2-9 氯碱产品的主要用途示意图

交流·研讨

烧碱、氯气、氢气都是基本化工原料，可以进一步制成多种化工产品，用途非常广泛。

1. 请你查阅资料，了解它们的用途。
2. 你认为烧碱的产量是不是越多越好？

在现代化工生产中，产品的产量应依据用户的需求量而定。电解食盐水时，同时产出烧碱、氯气和氢气三种产品，每生产 1 吨氯气，理论上应得到 1.126 吨烧碱，而在实际生产中，氯气与烧碱的产量比约为 1∶1.1。然而在一个国家或地区，对烧碱和氯气的需求量不一定恰巧符合这一比例，于是在氯碱工业中就出现了一个矛盾，即烧碱与氯气供需不平衡的问题。

在早期的工业发展中，氯气的出路很窄，主要用于制漂白粉、盐酸等无机氯产品，因此通常以氯气的需求量来决定烧碱的产量，以致使烧碱紧缺。石油化工和有机合成工业的迅速发展，使氯气的用途大为扩展，对大量有机氯产品的需求带动了氯碱工业的发展，然而又出现了烧碱过剩的问题。

当今，烧碱与氯气供需平衡的矛盾通过国家或地区的贸易手段得到缓解，但维持氯气和烧碱生产的平衡始终是氯碱工业的重要研究课题之一。

资料在线

我国氯碱工业的发展

我国最早的氯碱厂是上海天原电化厂（上海天原化工厂的前身），1930年正式投产，日产烧碱2吨。至1949年，全国共有氯碱厂九家，年产烧碱仅1.5万吨，氯产品也仅有盐酸、液氯和漂白粉等几种。

自新中国成立以来，氯碱工业得到迅速发展，从20世纪50年代末到90年代末，烧碱年产量由37.2万吨升到557万吨，到2002年已达820万吨，居世界第二位。



图2-2-10 中国最早的氯碱厂——上海天原电化厂20世纪30年代的电解车间



图2-2-11 上海天原化工厂现在的露天金属阳极电解槽

学以致用

1. 试分析电解饱和食盐水的反应过程，写出电极反应式及总反应的化学方程式。

2. 在电解食盐水的过程中，离子膜与石棉纤维隔膜分别是如何发挥作用的？

3. 用离子膜法制烧碱，食盐水为什么要经过二次精制？如何对食盐水进行精制？

4. 通过“氯碱生产”这一课题的学习，你对氯碱工业有了哪些认识？谈谈技术进步在氯碱工业产品质量的提高、设备的改造、能耗的降低以及减少腐蚀与污染等方面所起的作用。

课题 3　纯碱制造技术的发展

联想 · 质疑

我国最早生产纯碱的工厂——永利碱厂，创建于1920年。该厂以海盐为原料，采用索尔维法生产纯碱。1937年，抗日战争爆发，碱厂从天津塘沽迁至四川井盐产地乐山五通桥。肩负新厂设计重任的侯德榜面临诸多难题，其中原料问题遇到的困难最大。若沿用索尔维法，虽然驾轻就熟，但当时井盐的价格大约是海盐的10倍，索尔维法的食盐利用率又仅有70%左右，这无疑使生产成本变得很高。另外，索尔维法制碱要排放大量的废渣液，影响环境。侯德榜是怎样解决这些难题的呢？



图2-3-1　我国第一座纯碱厂——永利碱厂



图2-3-2　天津碱厂（其前身为永利碱厂）的纯碱车间

纯碱（soda）学名为碳酸钠（Na_2CO_3），俗称苏打，是一种重要的基本化工原料，广泛用于玻璃、冶金、纺织、印染、造纸、石油化工、食品及精细化学品的生产。

早期人们使用的碱是取自于植物和盐湖的天然碱。18世纪末，随着工业生产的发展，天然碱已不能满足日趋增长的生产需求，以海盐为主要原料的合成纯碱技术得到了发展。在200多年纯碱生产技术的发展过程中，先后经历了吕布兰制碱法、索尔维制碱法和侯氏制碱法等几种制碱方法的变革。制碱方法的变革启示我们，技术的发展在于不断创新。



图 2-3-3　纯碱工业产品的主要用途示意图

资料在线

吕布兰制碱法

18世纪中叶，法国因英法战争断绝了碱的来源，纺织等工业部门急需的纯碱成为制约生产的"瓶颈"。法国科学院悬赏征求可工业化生产的制碱方法。法国人N·吕布兰(Nicolas Leblanc，1742-1806)在1791年首创了纯碱的化学制法，以食盐和硫酸为原料，经加热发生反应生成硫酸钠，再将硫酸钠、石灰石和煤按一定的质量比混合，在900℃～1 000℃温度下共熔制得碳酸钠，这种方法称为吕布兰法。吕布兰法的成功，带动了许多重要无机化工产品的生产，推动了化学工业的发展。但吕布兰法用硫酸做原料，价格高，对设备腐蚀严重；制取碳酸钠的反应是固体反应，难以连续化大生产，产品不纯，原料利用不充分，产生的废渣严重污染环境。因此，到20世纪初期，吕布兰法几乎完全被索尔维法替代。

一、索尔维制碱法

1861年，比利时人E·索尔维（Ernest Solvay,1838-1922）发明了用食盐、氨和二氧化碳为原料制纯碱的方法，这种方法被称为索尔维法，又称**氨碱法**（ammonia-soda process）。

索尔维法的生产过程主要分为以下几个阶段。

（1）在用原盐配制的饱和食盐水中，加入熟石灰和纯碱，以除去食盐水中的Mg^{2+}和Ca^{2+}。这一过程称为盐水的精制。

（2）在精制盐水中，通入氨气制成氨盐水，这个过程称为盐水氨化。

（3）使氨盐水吸收二氧化碳，生成碳酸氢钠和氯化铵，这个过程称为氨盐水碳酸化。

$$NaCl + NH_3 + CO_2 + H_2O = NaHCO_3\downarrow + NH_4Cl$$

（4）滤出碳酸氢钠后煅烧得到纯碱，同时可回收近一半的二氧化碳再利用。

$$2NaHCO_3 \xlongequal{\text{煅烧}} Na_2CO_3 + H_2O\uparrow + CO_2\uparrow$$

（5）将氯化铵加石灰乳分解，回收氨循环利用。

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \xlongequal{\triangle} CaCl_2 + 2NH_3\uparrow + 2H_2O$$

索尔维法制纯碱的主要工艺流程如图2-3-4所示。

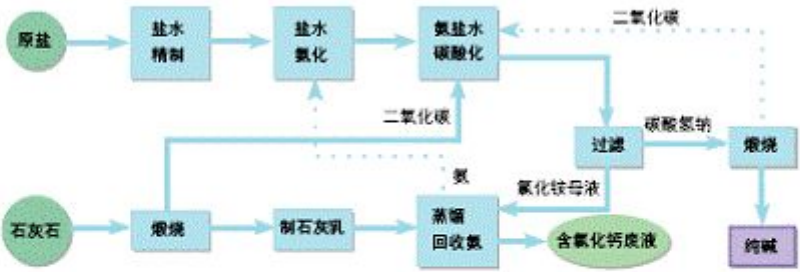


图2-3-4 索尔维法制纯碱工艺流程示意图

索尔维法具有原料易得、生产过程连续且规模大、产品质量高、成本低等优点，但也存在着不足，主要是盐的利用率最高只有75%，每生产1吨纯碱要排放9～10 m^3的氯化钙渣液，数量大，难以处理。

活动·探究

设计制取碳酸氢钠的实验

请你设计一个以饱和食盐水、氨水、二氧化碳为原料制取碳酸氢钠的实验，并思考以下问题：

1. 在实际生产中，原料食盐中常有Ca^{2+}、Mg^{2+}等杂质，如果不除去这些杂质会产生什么危害？在你所设计的实验中如何选择原料食盐？

2. 制造纯碱过程中，分离出碳酸氢钠后的母液主要含有氯化铵和未转化的食盐。氨碱法是加入石灰乳与氯化铵反应并把母液排放废弃，从而使食盐中的氯不能得到充分利用并产生氯化钙废液。针对氨碱法的这些缺陷，应采取哪些措施予以改进？

二、侯德榜的创新——侯氏制碱法

侯德榜针对索尔维制碱法所存在的问题，在当时极其艰难的条件下，进行了上千次试验，历时5年，终于在1943年创造了一种新的制造纯碱的方法。这种方法后来被称为**侯氏制碱法**（Hou's process for soda manufacture）。

侯氏制碱法利用食盐中的氯生产化肥氯化铵，使制碱与制氯化铵这两个过程结合进行，同时生产出纯碱和氯化铵两种产品。利用这种方法生产纯碱，食盐利用率可提高到95%以上，而且没有氯化钙废料，减少了对环境的污染。侯德榜还巧妙地将纯碱生产与合成氨生产联合起来，利用合成氨厂生产的氨和产生的二氧化碳（制原料气时所产生）做制造纯碱的原料，从而缩短了生产流程，节省了投资，降低了生产成本。因此，侯氏制碱法又称联合制碱法。

资料在线

侯德榜

侯德榜一生致力于化工事业，是中国化学工业先驱者之一，1921年在美国获博士学位。为创办中国的制碱工业，受爱国实业家范旭东之聘，他毅然回国投入制碱技术的研究和开发，掌握了索尔维制碱技术，成功地生产出了中国自己的产品——红三角牌纯碱，并于1926年在美国费城的万国博览会上获金质奖章。



图2-3-5 侯德榜

1933年，他所著《纯碱制造》一书在美国出版，被誉为制碱名著。

1943年，他因创立"侯氏制碱法"，荣获了"中国工程学会化工贡献最大者奖"，并先后被聘为英国化学工业学会名誉会员、美国化学工程学会终身荣誉会员等。



图2-3-6 侯德榜的著作《纯碱制造》和《制碱工学》

新中国成立之后，他当选为中国科学院学部委员，出任国家化工技术最高顾问、中国化工学会理事长、中华人民共和国科学技术协会副主席、化学工业部副部长等职务，在发展祖国的化工事业中做出了卓越的贡献。

侯氏制碱法的工艺由制碱和制氯化铵两个过程组成，如图2-3-7所示。

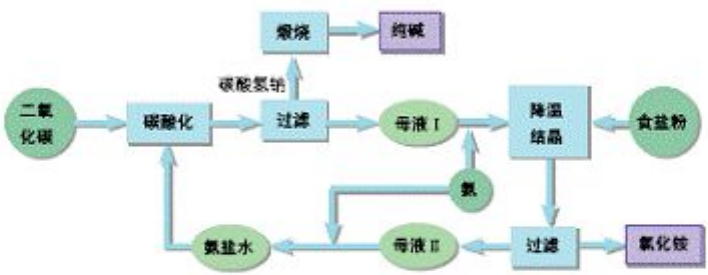


图2-3-7 侯氏制碱法工艺流程示意图

制碱过程是将食盐水经氨化、碳酸化反应生成碳酸氢钠。碳酸氢钠经过滤、煅烧制得纯碱，所得滤液（称为母液Ⅰ）用于制氯化铵。制氯化铵的过程是使母液Ⅰ吸氨、降温并加食盐粉，使氯化铵逐步从母液Ⅰ中结晶析出，再经过滤、干燥制得氯化铵产品。过滤出氯化铵后所得母液（称为母液Ⅱ）再经过氨化、碳酸化制碱，形成纯碱与氯化铵生产的循环。

三、推动纯碱制造技术发展的因素

交流·研讨

查阅资料，了解纯碱工业发展中制碱技术的变革。对你所了解的几种制碱方法，从原料的选择、化学反应原理、主要生产工艺过程以及生产对环境的影响等方面进行比较和评价。纯碱制造技术的发展过程使你受到了哪些启示？

制碱技术的发展，始终朝着提高原料的利用率、降低成本、保护环境的目标在不断创新和进步。侯德榜的创新在于同时生产纯碱和氯化铵两种产品，并将纯碱厂和合成氨厂联合，构成了氨碱生产联合系统，使各种原料得到了充分的利用，因此侯氏制碱法成为纯碱工业中一种重要的生产方法。但是，侯氏制碱法也存在着局限性。例如，有时在某些国家和地区会出现氯化铵产品供过于求的现象。为此，有人在联合制碱法的基础上又创造出了可以调整氯化铵产量的新的制碱方法。

制碱技术的发展与资源状况相关。在天然碱资源丰富的国家和地区，优先发展的是天然碱加工技术；在芒硝（$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$）资源丰富的地方，也可采用芒硝制碱法。

纵观纯碱制造技术创新与发展的历程，可以看到：社会需求是技术创新发展的原动力，资源的科学利用和各种技术间的相互借鉴是促进技术进步的重要因素；技术的创新与发展又刺激了日益增长的社会需求，提高了对资源的利用程度并开发出新的资源。

拓展视野

一种新的制碱技术——有机胺制碱

有机胺制碱法是20世纪50年代开始研究的一种新的制碱方法。这种方法的特点是用有机胺代替无机氨制碱。例如，选取某种有机胺（NR_3）与有机溶剂，在有机胺混合溶剂存在下，将二氧化碳通入食盐水中，反应生成碳酸氢钠和盐酸；由于有机胺将盐酸萃取出来，促使反应的平衡不断向正反应的方向移动，使碳酸氢钠结晶析出。含盐酸的有机胺再用氨和有机溶剂处理，使有机胺再生，循环使用，同时有副产品氯化铵产出。生成的碳酸氢钠经煅烧得到纯碱。

$$NaCl + NR_3 + H_2O + CO_2 = NaHCO_3\downarrow + NR_3 \cdot HCl$$

$$NR_3 \cdot HCl + NH_3 = NR_3 + NH_4Cl$$

$$2NaHCO_3 \xrightarrow{\text{煅烧}} Na_2CO_3 + H_2O\uparrow + CO_2\uparrow$$

这种新方法的优点是工艺设备简单，原料利用率高，产品质量好，能耗低，投资少，无废渣排出。目前关于这一方法的研究工作已取得一定进展。

学以致用

1. 说明氨碱法制碱的化学原理，并分析怎样使碳酸氢钠从溶液中析出以及氨是怎样循环利用的。

2. 纯碱和小苏打水溶液均显碱性，试从以下几方面对它们进行比较：

（1）碱性的强弱；

（2）与稀盐酸反应的快慢；

（3）在日常生活中的用途有什么不同。

3. 氨碱法排放的废渣液的主要成分是氯化钙和未反应的氯化钠，你认为对它们可能有哪些综合利用的途径？

4. 我国著名化工专家侯德榜对氨碱法做了怎样的改进？这种改进有什么意义？

5. 查阅资料了解纯碱工业发展中制碱技术的变革，与同学们一起，以“纯碱制造技术的发展”为主题，召开一次讨论会。

主题3

矿山资源 硫酸与无机材料制造

课题1 “设计”一座硫酸厂

课题2 陶瓷的烧制

课题3 金属冶炼和金属材料的保护



课题 1　“设计”一座硫酸厂

观察·思考

实验室中用接触法制硫酸

工业上主要以自然硫黄矿、硫铁矿等含硫的矿物为原料制得二氧化硫，二氧化硫与氧气在有催化剂存在的条件下发生反应生成三氧化硫，三氧化硫与水反应生成硫酸。其中二氧化硫转化为硫酸的反应为：

$$2SO_2 + O_2 \underset{400℃\sim500℃}{\overset{催化剂}{\rightleftharpoons}} 2SO_3$$

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

由于二氧化硫与氧气是在催化剂的表面接触时发生反应，所以，这种制硫酸的方法叫做**接触法**（contact process）。

有人设计了一个接触法制硫酸的实验，实验装置如图 3-1-1 所示。

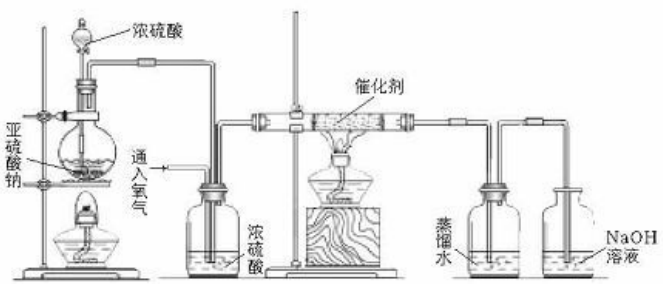


图 3-1-1　接触法制硫酸实验装置

给催化剂加热 2～3 min 后，将分液漏斗中的浓硫酸滴入烧瓶内，使亚硫酸钠与浓硫酸反应产生二氧化硫，同时通入氧气。当装有蒸馏水的吸收瓶内产生大量酸雾时，停止加热催化剂和通入氧气。从吸收瓶中取出少量溶液分成两份，分别加入石蕊溶液和 $BaCl_2$ 溶液，观察发生的现象并判断是否有硫酸生成。实验所产生的尾气用 NaOH 溶液吸收。

思考并讨论：

1. 从整体来看，实验装置可分成哪几部分？各起什么作用？

2. 制取二氧化硫还可以选择什么化学试剂？

3. 你认为设计一个制取硫酸的实验方案，应从哪些方面入手？

4. 假设在某地需要建设一座硫酸厂，请你以工程师的身份进行设计。你认为这与设计实验方案有什么不同？你可能会考虑哪些方面的问题？

关于化工厂的设计是将实验室的研究成果转化为工业化生产的重要的基础工作，设计者不仅要选择好原料路线和技术路线，还要考虑资源、环境、综合利用以及经济效益等问题，因此设计一座化工厂是一项复杂的、综合性的、创造性的劳动。

“设计”一座硫酸厂，应从哪些方面入手呢？

一、选用哪种原料

接触法制**硫酸**（sulfuric acid）的原料有多种，主要有硫铁矿、硫黄、有色金属冶炼烟气（内含二氧化硫）、石膏等。对于一座硫酸厂来说，究竟选用哪种原料，需要综合考虑多种因素。

选用的原料不同，生产硫酸的工艺流程就不同，设备也有所差别。

1. 硫铁矿制硫酸

以**硫铁矿**（pyrite）为原料生产硫酸需经过二氧化硫炉气的制造、二氧化硫的催化氧化和三氧化硫的吸收三个主要生产阶段。

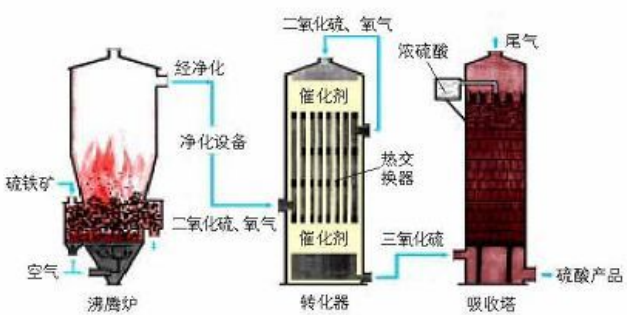


图 3-1-2 硫铁矿制硫酸工艺流程示意图

资料在线

硫铁矿

硫铁矿是硫化铁矿的总称，最常见的是黄铁矿。硫铁矿的主要成分是FeS_2，理论含硫量为53.46%；天然硫铁矿因含有各种杂质，一般含硫30%～48%，有的不足20%。在生产硫酸的过程中，硫铁矿须经过粉碎、配矿和干燥等预处理达到规定的指标后，方可进入焙烧阶段。



图3-1-3 硫铁矿矿区

二氧化硫炉气的制造

焙烧硫铁矿，其中的二硫化亚铁（FeS_2）与空气中的氧气反应产生二氧化硫。

$$FeS_2(s)+\frac{11}{4}O_2(g)\xrightarrow{\text{高温}}\frac{1}{2}Fe_2O_3(s)+2SO_2(g)\qquad \Delta H=-853\ kJ\cdot mol^{-1}$$

焙烧硫铁矿是在沸腾炉中进行的，从炉内出来的气体叫做炉气。炉气中含有二氧化硫、氧气、氮气、水蒸气及其他杂质。水蒸气和杂质对设备和下一步进行的氧化反应都有危害，因此必须对炉气进行净化和干燥处理。

知识支持

热化学方程式

同时表明化学反应中物质变化和热量变化的化学方程式，叫做热化学方程式。例如，1 mol H_2(g)与$\frac{1}{2}$ mol O_2(g)反应生成1 mol H_2O(l)放出285.8 kJ热量，这个反应的热化学方程式为：

$$H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)=H_2O(l)\qquad \Delta H=-285.8\ kJ\cdot mol^{-1}$$

式中：g、l、s分别表示反应物和生成物的状态为气态、液态或固态。ΔH表示反应热，“-”号表示放热反应，“+”号表示吸热反应。

二氧化硫的催化氧化

经过净化和干燥的炉气（主要成分为二氧化硫、氧气和氮气）进入装有催化剂的转化器，二氧化硫和氧气在催化剂（以五氧化二钒为主的催化剂）表面接触发生氧化还原反应生成三氧化硫。

$$SO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \overset{\text{催化剂}}{\rightleftharpoons} SO_3(g) \qquad \Delta H = -98.3\ kJ \cdot mol^{-1}$$

在实际生产中，反应是在常压、温度控制在400℃～500℃的条件下进行的。

交流·研讨

二氧化硫催化氧化是一个可逆反应，其正反应是放热、气体总体积缩小的反应。

请你根据化学平衡的知识和表3-1-1、表3-1-2中的数据，分析二氧化硫催化氧化为什么选定上述条件，并与同学们交流、讨论。

知识支持

平衡转化率

平衡转化率是指可逆反应在一定温度下达到平衡时已转化了的某反应物的量与转化前该反应物的量之比，是表示化学反应限度的一种方法。

表3-1-1　不同温度下SO_2的平衡转化率

[原料气成分（体积分数）：SO_2—7%，O_2—11%，N_2—82%；压强：0.1 MPa]

温度/℃	400	450	475	500	525	550	575	600	650
转化率/%	99.2	97.5	95.8	93.5	90.5	85.6	79.9	73.7	58.5

表3-1-2　压强对SO_2平衡转化率的影响

[原料气成分（体积分数）：SO_2—7%，O_2—11%，N_2—82%]

转化率/%　压强/MPa　温度/℃	0.1	0.5	1	10
400	99.2	99.6	99.7	99.9
500	93.5	96.9	97.8	99.3
600	73.7	85.8	89.5	96.4



图3-1-4　硫酸厂一角

为了获得较高的转化率，应将二氧化硫催化氧化反应控制在最佳温度范围内，因而反应设备大多采用多段中间换热式转化器，即在转化器内每两层催化剂之间设置一个换热器，用来移去反应中放出的热量，使反应后的气体降温并预热未反应的气体。

三氧化硫的吸收

由转化器出来的三氧化硫进入吸收塔，吸收反应为：

$$SO_3(g) + H_2O(l) = H_2SO_4(l) \qquad \Delta H = -130.3\ kJ \cdot mol^{-1}$$

虽然发生的反应是三氧化硫与水化合生成硫酸，但工业上并不直接用水吸收三氧化硫，因为三氧化硫与水蒸气易形成酸雾，从而降低了三氧化硫的吸收率。工业上用质量分数为98.3%的硫酸做吸收剂，这样可以提高三氧化硫的吸收率。

吸收过程在吸收塔里进行。塔内装有填料，从塔的下部通入的三氧化硫与塔上淋洒下来的浓硫酸在填料表面接触而被吸收。吸收后的硫酸从塔底放出，用它可制成不同浓度的硫酸产品。

2. 硫黄制硫酸

如果选择硫黄（sulfur）为原料生产硫酸，同样要经过二氧化硫炉气的制造、二氧化硫的催化氧化和三氧化硫的吸收三个生产阶段。当采用纯度高的硫黄做原料时，熔化后的液态硫黄进入焚硫炉，在干燥的空气中燃烧可制得合格的二氧化硫炉气，炉气无须净化，经适当降温后便可进入转化阶段制得三氧化硫，然后三氧化硫经吸收便成硫酸。



图3-1-5 硫黄仓库

与硫铁矿制酸相比，硫黄制酸原料运输量小，生产流程简单，设备少，建设投资省，对建厂地区适应性广，生产过程中的热能便于回收利用，无废渣排出，有利于环境保护。因此，硫黄是生产硫酸的一种理想原料。

目前，世界上大多数国家主要以硫黄为原料生产硫酸，所用的硫黄主要来源于天然硫黄矿以及从天然气、石油中回收的硫黄。我国是硫铁矿资源较为丰富的国家，相对而言，天然的和回收的硫黄要少得多，因此硫铁矿是我国硫酸生产的主要原料。

拓展视野

用石膏生产硫酸

石膏的主要成分是硫酸钙。天然石膏、盐石膏（盐田副产的石膏）、磷石膏（磷酸工业副产的石膏）等都可作为生产硫酸的原料。

以石膏为原料生产硫酸是用焦炭做还原剂，在高温下与硫酸钙反应生成氧化钙、二氧化硫和二氧化碳，发生的主要反应为：

$$2CaSO_4 + C \xrightarrow{\text{高温}} 2CaO + 2SO_2\uparrow + CO_2\uparrow$$

生成的二氧化硫可用做生产硫酸的炉气。在燃烧时加入一定配比的二氧化硅、氧化铁及高岭土（$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$）等，生成的氧化钙与这些配料可形成硅酸盐水泥熟料。以石膏为原料，每生产1吨硫酸可同时生产水泥熟料1吨。

20世纪80年代初，我国第一套用石膏生产硫酸的工艺开发成功，并掌握了用盐石膏、磷石膏和天然石膏生产硫酸和水泥的技术。例如，以磷石膏生产硫酸，所用的原料是磷肥厂排出的含有硫

酸钙的废渣，同时联产水泥，而制磷肥又需要以硫酸为原料，因此可将磷肥、硫酸、水泥三种产品一体化联产。从而达到综合利用资源的目的。

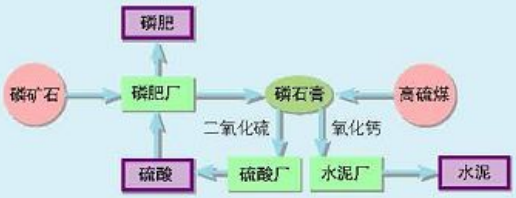


图 3-1-6 硫酸、磷肥、水泥联合生产示意图

交流·研讨

表 3-1-3 列出了硫酸生产中原料与生产过程的关系。

表 3-1-3 硫酸生产中原料与生产过程的关系

原料	工厂布局	生产流程特点	“三废”排出及综合利用情况
天然硫黄	可单独设厂或与消费硫酸的某行业联合建厂	原料处理简单，无净化炉气工序	无废渣排出
硫铁矿	可单独设厂或与消费硫酸的某行业联合建厂	原料处理复杂，须净化炉气，流程复杂	有废渣、废液排出，排出的烧渣可利用
石膏(包括磷石膏)	硫酸厂与水泥厂联合生产	与硫铁矿制硫酸相似	烧渣为水泥熟料，有废液排出
冶炼厂烟气	硫酸车间附设于冶炼厂内，距离要合适	无原料处理和焙烧工序，其余基本与硫铁矿制硫酸相同；炉气浓度受冶炼车间制约	无废渣排出，有废液排出

请你与同学们一起比较、评价选用不同原料生产硫酸的优缺点。原料的选择对设计一座硫酸厂起什么作用？选择原料路线时，应考虑哪些因素？

筹建一座硫酸厂，原料的选择要充分考虑资源条件及资源利用的合理性。原料的选择影响到生产技术方案、厂址的选择、环境保护以及综合利用等多个方面，从而对建厂项目的投资、成本、利润产生影响。

二、厂址选在哪里

交流·研讨

1. 根据你对硫酸的认识及对硫酸生产过程的了解，分析一下硫酸厂有哪些特点。

2. 某省根据国家规划和地区经济发展的需求，拟新建一座硫酸厂，需在甲、乙两地间选择厂址。甲、乙两地提供的本地区相关资料如下：

甲地：① 有较丰富的硫铁矿资源，交通运输便利；② 水源、能源充足，水质良好；③ 纺织、印染工业发展较快；④ 是风景名胜区，文物古迹较多，土地价格较高；⑤ 地质条件较好，非地震、洪水易发区。

乙地：① 硫铁矿资源贫乏，黄铜矿（$CuFeS_2$）资源较丰富；② 有大型炼铜厂，其他工厂企业较多；③ 水源、能源充足，交通运输便利；④ 工业较发达，土地价格较高；⑤ 工厂区远离居民区，并位于居民区的下风向。

请你和同学们分别扮演新建项目负责人、硫酸厂设计师、两地主管部门的代表、地质工程师、环保局局长等角色，以“硫酸厂厂址选在哪里”为主题展开讨论。

硫酸是基本的化工原料，产量大，又是一种强腐蚀性液体，储存和运输都有特殊的要求，虽产品本身价格不高但运费较高，不宜大量地储存和长途运输，应随产随销。硫酸的生产设备易被腐蚀，寿命较短，同时废渣、废液、废气排放量大，危害环境。

在化工厂设计中，厂址选择应符合国家工业布局及城市或地区的规划要求。厂址的选择涉及原料、交通运输、水源、能源、土地资源、自然地质条件、市场需求和环境保护等诸多因素。

硫酸厂厂址宜靠近原料供应地和产品销售地，理想的方案是硫酸厂与硫酸的消费者或与原料气的供应者组成联合企业。厂址所在地区应有充足的水源保证和热电供应，尽可能靠近交通运输线。

硫酸厂对环境的影响较大。厂址应避免建在人口稠密的居民区、旅游景点和文物保护区。选厂址时应注意当地自然地理环境，地震、洪水、泥石流等自然灾害多发地区不宜建厂。



图 3-1-7 硫酸槽车

三、如何利用废气和废渣

化工生产中排放的气体、液体、固体污染物通常称为“三废”。硫酸生产过程排放的污染物主要是含有二氧化硫的尾气、固体烧渣等。因此，设计硫酸厂必须有治理废气和废渣的设施，严格执行国家关于行业污染物排放标准，综合利用废气和废渣中的各种有用物质，使其资源化。

交流·研讨

某新建硫酸厂在对尾气处理时，设计了三种方案：

A. 建筑高烟囱，使尾气在高空扩散稀释。

B. 采用化学或物理方法使尾气脱硫，在排放尾气前将其含硫量降低到排放标准。

C. 通过改进生产工艺，使二氧化硫充分转化，减少尾气中的含硫量，达到排放标准。

请你与同学们对三种方案进行评价，选择一种最佳方案。

尾气脱硫是一种重要的解决尾气污染的方法。应用广泛的是氨-酸法，即用氨水吸收尾气中低浓度的二氧化硫生成亚硫酸氢铵，然后再用浓硫酸处理亚硫酸氢铵，制得二氧化硫和硫酸铵。

$$SO_2 + NH_3 + H_2O = NH_4HSO_3$$
$$SO_2 + 2NH_3 + H_2O = (NH_4)_2SO_3$$
$$2NH_4HSO_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4 + 2SO_2\uparrow + 2H_2O$$
$$(NH_4)_2SO_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4 + SO_2\uparrow + H_2O$$

含有水蒸气的二氧化硫可经干燥重新用于制硫酸，也可经干燥后制成液态二氧化硫产品。硫酸铵可做化肥。

为了提高二氧化硫的转化率、减少尾气的危害，人们对硫酸生产工艺进行了改进，采用了“两转两吸”工艺，即炉气进行一次转化、一次吸收以后，将上述气体再次通入转化器进行第二次转化、第二次吸收。“两转两吸”流程排出的尾气的二氧化硫含量仅为“一转一吸”流程排出尾气的二氧化硫含量的1/10，能够达到目前的排放标准。与尾气脱硫技术相比，“两转两吸”流程投资较少，运行费用也相对较低。

硫铁矿制硫酸，每生产1吨硫酸排出烧渣的量（视硫铁矿含硫量而定）一般在0.8～1.1吨之间。烧渣除了含有氧化铁、二氧化硅、氧化铝等外，还含有一定量的铜、锌、铅、钴等有色金属及少量的金、银等贵金属。若将烧渣抛弃堆放，不仅占用土地，而且浪费资源。因此，以硫铁矿为原料的硫酸厂，要开发烧渣综合利用的新途径。目前，烧渣的综合利用主要是回收利用烧渣中的铁、有色金属及贵金属等。



图3-1-8 硫铁矿制硫酸排出的烧渣的综合利用示意图

有人说“一座大型硫酸厂同时又是一座能源工厂”，这个大型硫酸厂的设计观念是什么呢？在接触法制硫酸的过程中，反应热主要来源于含硫原料的燃烧、二氧化硫的氧化、气体的干燥和三氧化硫的吸收。例如，沸腾炉焙烧1吨硫铁矿，可得到的余热相当于大约100 kg煤的发热量，如果在沸腾炉旁设置“废热”锅炉，利用余热产生的蒸汽可用来发电或供热。硫酸生产中的余热若能得到充分回收利用，硫酸厂不仅不需要外界供应能源，还可以向外界输出大量的热能。



图3-1-9 硫铁矿制硫酸的沸腾炉和废热锅炉

在工业上，设计一座硫酸厂一般要经过立项、编制项目建议书、进行可行性研究、编写计划任务书、进行设计等一系列复杂的程序。设计工厂应努力做到：符合国家相关政策；合理使用国家资源；工艺上可靠，经济上合理；尽可能采用最新科技成果，力求技术先进，获取更大的经济效益；不造成环境污染；符合国家工业安全与卫生要求，等等。

资料在线

我国硫酸工业的发展

硫酸是一种应用广泛的基本化工原料，在国民经济中占有重要的地位。硫酸最大的用户是化肥工业，用来制造磷肥和硫酸铵等。生产化肥消费的硫酸量占硫酸总消费量的60%以上。硫酸还大量用于锦纶等合成纤维的生产。湿法炼铜、钢铁的酸洗、石油的精炼、制造炸药、从铀矿提取铀、制取催化剂和各种硫酸盐，以及生产医药、染料、颜料、农药、合成洗涤剂等都需要使用硫酸。

1874年，我国最早的制硫酸装置在天津建成；1934年，第一座接触法制硫酸装置在河南投产。1949年前，我国有硫酸厂20余家，硫酸最高年产量为18万吨（1942年）。

20世纪80年代以后，我国的硫酸工业有了很大的发展。1985年，有400多家硫酸厂又相继新建了一批年产能力在20万吨以上的装置。1998年，我国硫酸产量已达2049.5万吨，仅次于美国，居世界第二位。

根据我国硫资源的特点，硫铁矿是我国制硫酸的主要原料。现在，也在大力发展冶炼烟气制硫酸，稳健地发展硫黄制硫酸、石膏制硫酸。

学以致用

1. 工业上以硫铁矿为原料制硫酸，需经过哪几个主要生产阶段？写出各生产阶段主要反应的化学方程式。

2. 20世纪70年代后期，我国地处渤海湾畔的某磷肥厂，因生产原料硫酸匮缺而被迫停产，为了解决硫酸的来源问题急需建设一座硫酸厂。在选择制硫酸的原料时，面临的现实是：该地区硫铁矿资源贫乏，硫黄来源紧缺；所在地区的盐碱滩上堆放着大量的废料盐石膏，还有生产磷肥排放出来的大量废渣磷石膏，但是缺乏技术、资金和设备。那么，为建硫酸厂，他们应怎样决策原料路线呢？

3. 在选择硫酸厂厂址时，应主要考虑哪些因素？

4. 对硫酸厂排放的“三废”，有哪些综合利用的途径？综合利用的意义是什么？

5. 走访化工设计部门或与设计人员座谈，了解化工厂的实际设计过程。

课题 2　陶瓷的烧制

联想·质疑

图3-2-1中的物品都是陶瓷制品，你知道它们是用什么原料制作的吗？你能想象出制作它们要经过怎样的过程吗？



图 3-2-1　陶瓷制品

陶瓷制品在人们的生活和生产中使用十分广泛。我国烧制陶瓷的历史悠久，特别是许多瓷器的制作水平极高，享誉世界。

一、用黄土制作陶器

陶器（pottery）通常是用普通黏土为原料制成的。从储存食品的器皿到盖房子使用的砖、瓦等，许多都是陶制品。

黏土的种类很多，其中黄土是人们最熟悉的黏土，它是制陶的主要原料。黏土是自然界里的硅酸盐岩石（主要是长石）经过漫长的风化作用形成的。黏土的主要化学成分是铝硅酸盐，其组成常用$xAl_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$来表示，不同的黏土中$Al_2O_3$、$SiO_2$、$H_2O$所占的比例

不同。此外，黏土中还含有铁、钛、钙、镁、钾、钠等元素。在陶器的烧制过程中，铝、硅的氧化物起骨架材料的作用；钾、钠、钙、镁的氧化物起助熔作用；铁、钛的氧化物起呈色作用，含量越多颜色越深。

烧制陶器是人类最早的手工业劳动之一。考古资料显示，大约距今1万年前，我们的祖先就学会了制作陶器。陶器的出现给人类的生活带来很大的变化，对人类生活和生产的发展具有重要意义。

烧制陶器从处理原料开始，要经过制泥、成型、干燥、烧成等步骤，如图3-2-2所示。

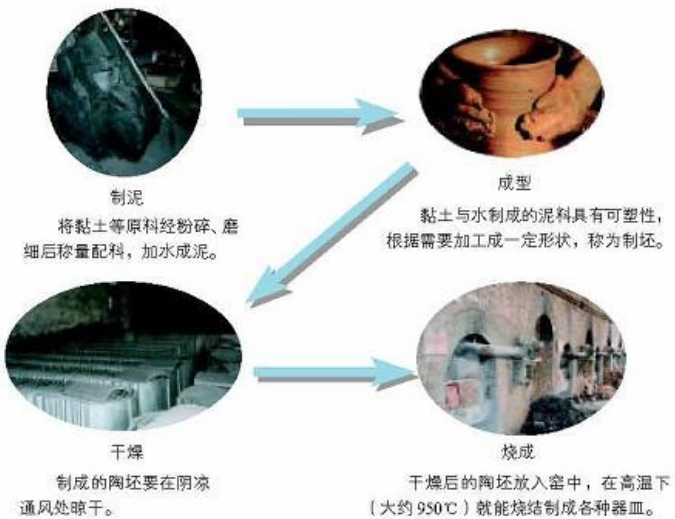


图3-2-2 陶器制作工艺流程示意图

陶器烧成中的主要工艺条件是温度和气氛。

在陶器的烧成中，温度的控制包括烧成温度、升温速度、保温时间及降温速度等环节的控制，都是十分关键的。一般在烧到温度高于原料熔点的2/3时，坯体中的各种成分间开始发生复杂的化学反应，逐渐烧结。温度太低，原料中的各种成分间未发生化学反应而不能烧结；温度太高，超过熔点，固态物质便会熔化，使陶器的形状发生改变。

气氛指烧成时使用的火焰是氧化气氛还是还原气氛。在氧化气氛中，铁的氧化物以Fe_2O_3的形态存在，烧成得到的是红陶；在还原气氛中，铁的氧化物以FeO的形态存在，烧成得到的是灰陶。过去盖房子使用的青砖和红砖，就是在不同的气氛中烧成的。

动手空间

陶　艺

利用当地能找到的黏土或其他材料，自己动手，体验制泥、成型等陶器制作工艺过程；有条件的话，可以将制成的作品烧制出来。



图 3-2-3　陶艺

资料在线

从“秦砖汉瓦”到新型建筑材料

我国最早烧制用于建房的砖大约始于战国。当时的砖有两类：方型小薄砖和大型空心砖。秦汉时期，开始在砖瓦上增加纹饰，从而使砖瓦不再是单纯的建筑构件，而成为富有艺术价值的陶质制品。

在我国长期使用的建筑材料中，黏土实心砖曾经是最主要的材料。但是烧制这种砖会大量毁坏农田，而且有害环境，现在已经被禁止生产。近年来，新型建筑材料的发展十分迅速，如用煤矸石、粉煤灰、钢渣等“废物”生产的环保型建筑材料和有机建筑材料越来越多地应用于各种建筑工程。



图 3-2-4　秦砖汉瓦

二、瓷器的烧制

联想·质疑

你能说出图 3-2-1 所示物品中，哪些是陶器，哪些是瓷器吗？

与陶器比起来，瓷器的表面很光滑、明亮，因此看起来也更漂亮。你知道这是什么原因吗？

从陶器发展到**瓷器**（porcelain）是陶瓷发展史上的一次重大技术飞跃，也是我国古代的一项震惊世界的伟大发明。在制陶工艺和冶金技术的发展过程中，人们逐渐掌握了通过加强通风来提高燃烧温度的技术。当把这一技术应用到陶器烧制上时人们发现，有些器物经过高温烧制，由于局部熔化而变得更加致密、坚硬，改进了陶器透水的缺点。经过在选用原料和烧成技术上的长期摸索和经验积累，人们逐渐掌握了烧制瓷器的技术。

制瓷要选用纯净的高岭土（又称瓷土）做原料。高岭土主要成分一般表示为 $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$，其中二氧化硅和氧化铝的含量比起烧制陶器的普通黏土明显要高，氧化铁的含量则显著降低。制瓷原料成分上的变化，使得瓷坯有可能在较高的温度下烧成（一般在 1 200℃以上），从而使烧制出来的瓷器坯体组织细腻、结构致密、强度较高、吸水率极低，瓷器的表面素色洁净，呈半透明状。

知识支持

釉

在陶瓷制品的表面，经常涂有釉。釉（glaze）是陶瓷制品表面的玻璃质层，具有使陶瓷制品光润、强度高和艺术效果好的作用。瓷器的表面一般都有釉，也有不施釉的素烧瓷。最初人们在制作陶器过程中，常常会在陶器的表面挂一层黏土质陶衣。后来在实践中发现，当在用于挂陶衣的稠浆中加入一些石灰或草木灰时，烧制出的陶器表面会呈现光滑、明亮的一层，这其实就是釉。因为石灰、草木灰等含较多氧化钙、氧化钾等碱性物质，黏土中加入这些物质后熔点明显下降。烧制过程中陶衣层完全熔融并与坯体发生相互作用，形成光滑、明亮的玻璃层附在坯体上。这种由添加石灰（或石灰石）等形成的釉就是石灰釉。另一种釉是铅釉，它是在黏土中加入氧化铅做助熔剂形成的。

施釉虽然是制瓷的一个工序，但有些陶器的表面也施有釉，因此不能用表面是否有釉来区分陶与瓷。我国著名的唐三彩就是彩釉陶的杰出代表。唐三彩所使用的是铅釉，因着色剂不同而色彩很多，有深绿、翠绿、浅绿、蓝、黄、黑、白、赭、褐等，但以白、绿、黄三色为基色，故称唐三彩。绿色釉是用氧化铜类矿物（孔雀石、蓝铜矿）着色，黄色釉、褐色釉是用赭石（主要成分是 Fe_2O_3）着色，黑色釉是用铁锰矿着色，蓝色釉则是用一种含钴的矿物着色。



图 3-2-5 唐三彩

我国瓷器在唐、宋时期蓬勃发展。唐代时已有浙江的越窑与河北的邢窑两大名窑系，分别以制造青瓷与白瓷而著称。宋代的瓷器产地更为广泛，特别是钧、汝、官、哥、定五大名窑成为当时的代表。

明、清时，我国瓷器制作工艺与装饰艺术达到鼎盛时期。这时的瓷器生产以景德镇的技艺水平为代表。明代的青花瓷，清代的五彩、粉彩、珐琅彩等瓷器都具有极高的艺术价值。



图 3-2-6 唐、宋、明、清的名瓷

陶器、瓷器因其制作原料都以硅酸盐为主，因此陶瓷属于**硅酸盐材料**（silicates material）。用硅酸盐原料还可以制造众多的硅酸盐制品，如玻璃、水泥、耐火材料等。

资料在线

水泥和玻璃

水泥（cement）是一种胶凝材料。现代工程建设主要是用硅酸盐水泥。普通硅酸盐水泥是由熟料、石膏及其他添加材料（如粉煤灰、石灰）混合配制而成的。熟料主要由硅酸三钙（$3CaO \cdot SiO_2$）、硅酸二钙（$2CaO \cdot SiO_2$）、铝酸三钙（$3CaO \cdot Al_2O_3$）和铁铝酸四钙（$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$）四种化合物组成。

水泥的制造分为三个阶段：生料准备、熟料煅烧和水泥制成。

水泥是很细的粉体材料。通常使用时是把水泥、水、砂或石子等按配比混合，这种混合物称为混凝土。采用不同的配比，可以制得强度不同、用途不同的混凝土。



图 3-2-7 水泥窑

水泥在使用中逐渐水化变硬的过程称为水泥的硬化。水泥用适量水调和后，形成具有胶凝性质的水泥浆，然后经过复杂的物理化学变化而逐渐凝结。在这个过程中水泥的强度不断提高，最后成为坚硬的石状体。

随着经济建设对水泥的需求量的快速增长和对水泥质量要求的不断提高，研制寿命长、性能优异的新型水泥已成为当务之急。其中，低钙复合型水泥的研究显示出很好的前景。这种高活性的低钙水泥，不仅可以大大减少高钙水泥带来的资源、能源消耗大和环境污染严重等问题，而且可以大大提高水泥混凝土的强度和耐久性。



图 3-2-8 平板玻璃的生产

玻璃（glass）通常是指用石英、纯碱、长石等三类原料经高温熔制形成的固体。玻璃一般是透明的，但它不是结晶态的固体，可以看做过冷的液体。

玻璃的品种很多，有普通的平板玻璃，有化学实验室使用的仪器玻璃，有用于制眼镜片的玻璃，还有许多具有特殊性能的新型玻璃。

三、从普通陶瓷到新型陶瓷的飞跃

交流·研讨

在高新技术蓬勃发展的今天，陶瓷材料已经广泛应用于航空航天、信息、医疗、交通运输等许多领域，被称为“支撑未来高新技术的尖端材料”。你知道新型陶瓷材料和传统陶瓷材料有什么不同吗？



图3-2-9 各种新型陶瓷材料

新型陶瓷材料（new-style ceramics material）又叫做精细陶瓷或高性能陶瓷，它在许多方面突破了传统陶瓷的概念和范畴。新型陶瓷材料的出现被称为陶瓷发展史上的又一次飞跃。

新型陶瓷材料的化学组成已远远超出了硅酸盐的范围，常见的有氧化物陶瓷（氧化铝、氧化锆等）、氮化物陶瓷（氮化硅、氮化铝等）、氟化物陶瓷（氟化镁、氟化钙等）。制造新型陶瓷制品所用的原料已从天然矿物发展为人工合成的超细、高纯的化工原料。新型陶瓷材料从结构上来说也不仅只是烧结体，还可以做成单晶、纤维、薄膜和粉末，如用于制作人工牙根的氧化铝单晶等。它们中有些具有强度高、耐高温、耐腐蚀等优异的性质，还有些则具有声、电、光、热、磁等多方面的特殊性能，用途极为广泛。

拓展视野

高压钠灯灯管与透明陶瓷

玻璃是一种透明材料，普通的灯泡、灯管一般都是用玻璃制成的。高压钠灯是一种发光效率很高的照明用灯，其使用寿命很长。高压钠灯的工作温度高达1 200℃，在这样的高温下金属钠蒸气有极强的腐蚀性，任何一种玻璃也经受不了它的高温侵蚀。而且高压钠灯在发光时，钠蒸气的压强达13～40 kPa，这又要求灯管材料具有很好的高温耐压能力。

那么，可以用什么材料来制作高压钠灯的灯管？

普通陶瓷材料属于多晶材料，通常情况下是不透明的。使陶瓷材料成为透明材料的关键是使其形成只有单一晶型的晶体。20世纪50年代，科学家们制出了像玻璃一样透明的氧化铝陶瓷，它可以用来制作高压钠灯的灯管。



图3-2-10 高压钠灯与氧化铝陶瓷灯管

新型陶瓷与超导材料



图3-2-11 超导电缆

超导现象发现后引起了科学家们的极大兴趣。经研究发现，共有20多种金属具有超导态，但它们的超导转变温度都很低，在10 K以下，即使后来发现金属合金的超导转变温度比单个金属稍高些，如铌三锗（Nb_3Ge）的转变温度为23.2 K，但转变温度仍然很低，这样就限制了这些超导体的实际应用。直到20世纪

80年代后，国际上的超导研究取得突破性进展，科学家们找到了许多新型超导材料。1986年发现的高温超导体是一系列稀土元素的氧化物陶瓷，它们的转变温度在30 K以上，其中钇钡铜氧化物（$YBa_2Cu_3O_7$）超导体的转变温度已经超过90 K，这是在液氮温度下的超导体，属于高温超导体。目前发现的高温超导体都属于陶瓷，但因为加工技术上的问题，它们的实际应用还有待研究。

虽然人们已经成功地制造出了许多新型陶瓷材料，但这些性能优异的新型陶瓷材料仍然属于脆性材料。陶瓷材料容易破裂，这个致命的弱点极大地影响了它们的应用。科学家们正在研制打不碎的陶瓷材料，这将使陶瓷材料应用更加广泛。

制作传统陶瓷和精细陶瓷制品所使用的原料的颗粒大小一般属于微米级（1×10^{-6} m），现在人们希望采用新的制备方法把陶瓷材料的颗粒加工到纳米级（1×10^{-9} m）大小。用这种超细微粉体粒子可以制得新的纳米陶瓷。纳米陶瓷材料将具有优异的延性甚至出现超塑性，真正成为打不碎的陶瓷材料。

陶瓷技术是适应社会经济和科学技术的发展而发展起来的。信息科学的飞速发展，新能源技术的需求，人类对太空的探索，以及生物技术、超导技术等的应用都需要大量有特殊性能的新材料。相信在不久的将来，会有更多的新型陶瓷材料出现。

学以致用

1. 试比较陶器、瓷器与新型陶器材料的主要异同。
2. 在烧制陶器时，温度、气氛的控制对烧制过程中的化学变化有哪些影响？
3. 走出课堂到图书馆去查阅资料或到博物馆去看一看，了解我国古代陶瓷的辉煌成就。
4. 讨论会：从陶瓷材料的发展历史谈一谈社会发展与科技进步对材料的要求。
5. 现场参观生产日用、艺术、建筑、精细陶瓷的工厂或陶瓷研究单位。在参观的基础上通过查阅资料，举例说明一种新型陶瓷材料的生产原理。

课题 3　金属冶炼和金属材料的保护

联想 · 质疑

在生产和生活中，金属铁的应用十分广泛，但在历史上铁的使用比铜要晚，你知道这是什么原因吗？

至今人们已经使用的许多金属都是从矿石中得到的，你知道冶炼这些金属的化学原理是什么吗？



图 3-3-1　矿场和金属材料

一、怎样由矿石制取金属

在自然界中，绝大多数金属都是以化合态的矿物形式存在于矿石中的。**金属冶炼**（metal smelting）是指由矿石制取金属的生产过程。那么，金属冶炼的化学原理是什么？金属冶炼主要采用哪些方法？

1. 金属冶炼原理

交流 · 研讨

根据你学过的金属的化学性质以及氧化还原知识，与同学们交流讨论下面的问题：

1. 在金属冶炼的过程中，金属元素从化合态被还原成游离态。试分析铜、铁、铝三种金属，哪种更容易从它们的矿物中被还原出来。

2. 冶炼金属需要使用不同的还原剂。列举你所知道的还原剂，指出它们可以用在哪些金属的冶炼过程中，写出所发生反应的化学方程式。

在金属活动性顺序中，从锌到铜等金属的冶炼利用的是在高温条件下用还原剂把这些金属从它们的化合物中还原出来的反应，常用的还原剂有碳单质、一氧化碳、氢气及活泼金属

单质。根据化学反应的知识，可以初步选择冶炼金属时使用的还原剂，而实际工业生产中究竟使用哪种还原剂，还要考虑原料来源、价格、环境等多种因素。工业生产中使用最多的还原剂是碳单质和一氧化碳，例如：

$$CuO + C \xlongequal{\text{高温}} Cu + CO\uparrow$$

$$Fe_2O_3 + 3CO \xlongequal{\text{高温}} 2Fe + 3CO_2$$

制金属钛通常使用活泼金属做还原剂，例如：

$$TiCl_4 + 2Mg \xlongequal{\text{高温}} Ti + 2MgCl_2$$

制高纯金属常用氢气做还原剂，例如：

$$WO_3 + 3H_2 \xlongequal{\text{高温}} W + 3H_2O$$

资料在线

钨的冶炼

钨是一种难熔金属（一般指熔点高于1 650℃的金属）。我国钨矿主要集中在湖南、江西、广东、福建等省，储量居世界第一位。

金属钨的冶炼是由黑钨矿[(Fe、Mn)WO_4]或白钨矿($CaWO_4$)经选矿后，与碱反应得到钨酸钠，再与盐酸作用制得钨酸，钨酸经煅烧成三氧化钨后用氢气还原即得到金属钨。

金属活动性顺序中铝以前的金属一般利用电解原理进行冶炼，因为这些金属的还原性很强，其阳离子的氧化性极弱，无法使用一般的还原剂还原它们，例如：

$$MgCl_2 \xlongequal{\text{直流电 熔融}} Mg + Cl_2\uparrow$$

电解也用于一些金属的精炼。例如，铜的精炼就是以粗铜做阳极，以纯铜做阴极，以硫酸酸化的$CuSO_4$溶液为电解质溶液通过电解完成的。

在冶金工业中，常把铁、锰、铬等称为黑色金属，它们主要是在高温条件下使用焦炭等还原剂来冶炼的。其他金属一般称为有色金属，冶炼时多使用电解方法或用活泼金属、氢气等做还原剂来还原。金、银等贵金属一部分由矿石提取，大部分从冶炼厂的副产品中回收。

冶金方法的选择和应用，有时是单一的，有时是几种方法的联合。总之，要从节省能源、保护环境、综合利用各种资源及机械化、自动化等方面全面考虑，选择最佳方法。

2. 高炉炼铁

联想·质疑

在地壳中，铁的含量仅次于铝。存在于地壳里的铁都以化合物的状态分布在各种矿物中。用于炼铁的主要矿物是磁铁矿、赤铁矿和褐铁矿。

那么，铁是在什么样的设备中怎样冶炼出来的？炼铁过程中主要发生了哪些化学反应？

从铁矿石还原出金属铁的所有反应都是在**高炉**（blast furnace）中进行的。从矿山开采出来的铁矿石不能直接进入高炉，而要根据矿石的具体条件进行预处理。首先要经过选矿，就是把原矿中有用的含铁矿物和无用的脉石（主要是二氧化硅）分开。经选矿后，富集有用成分的部分称为精矿，富集无用成分的部分称为尾矿。选矿后得到的富含铁的精矿还需要加入石灰石做熔剂，再高温烧结成块后才能送入高炉里冶炼。

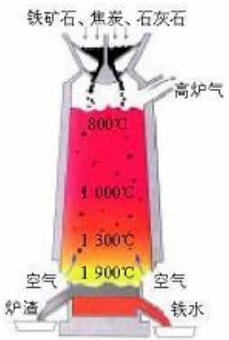


图3-3-2 炼铁高炉剖面图

铁矿石、焦炭、石灰石等炉料通过炉顶装料设备进入高炉炉喉，高炉的送风系统将热空气由炉腹下部送入高炉。炉料在下降过程中与高温煤气流在炉身部分发生作用，焦炭先与热空气中的氧气发生反应生成二氧化碳，二氧化碳再与炽热的焦炭反应生成一氧化碳。

以赤铁矿矿石为原料的炼铁高炉中发生的主要化学反应为：

$$Fe_2O_3 + 3CO \xlongequal{\text{高温}} 2Fe + 3CO_2$$

石灰石在高温下分解成氧化钙和二氧化碳，氧化钙与铁矿石中的脉石结合生成熔点比较低的硅酸钙（$CaSiO_3$），硅酸钙的密度比铁小，在炉腰部形成炉渣而与铁水分开。铁水和炉渣储存在炉缸里，炉渣浮在铁水上面，分别从出铁口和出渣口排出。

焦炭在高炉炼铁中是燃料和还原剂，同时对整个高炉内的料柱起着支撑和疏松的作用。

高炉炼出的铁称为生铁，一般含碳2%～4.5%，是一种铁碳合金，性质硬而脆。大部分的生铁用于炼钢。

经过不断的改进，高炉炼铁技术日臻成熟，已成为现代炼铁的主要方法。但是，高炉炼铁需要焦炭，而世界炼焦用煤炭资源日趋减少，并且焦炉生产对环境污染很严重；此外，高炉的生产流程长，投资大，占地多。因此，世界各国都在不断研究和开发各种非高炉炼铁法，其中以优质褐煤为还原剂、以优质磁铁精矿矿石为原料、采用回转窑生产海绵铁的直接还原炼铁法已经用于生产。

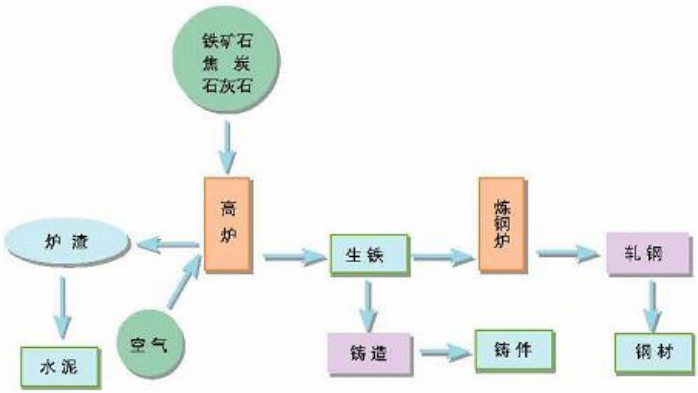


图3-3-3 炼铁生产工艺流程示意图

3. 电解法炼铝

联想·质疑

铝在地壳中的含量仅次于氧和硅，自然界里的含铝矿物约有250种，用于炼铝的矿物主要是铝土矿，它的主要成分是氧化铝的水合物。

首先提取出铝的是德国化学家维勒。1827年，维勒在前人工作的基础上，首先改进了制取无水氯化铝的方法，得到纯净的无水氯化铝，再把它与金属钾混合后密闭加热，待反应停止且完全冷却后得到灰色金属铝。

那么，现代炼铝采用什么方法？冶炼中会发生怎样的化学反应？

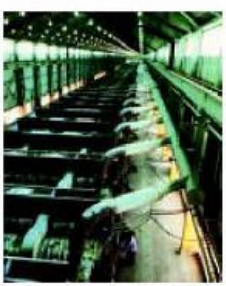


图 3-3-4 炼铝车间

电解法炼铝包括由矿石提取氧化铝和由氧化铝电解制取金属铝两个过程。

（1）氧化铝的生产：从矿石提取氧化铝的方法是使铝土矿与NaOH溶液在高温下反应生成四羟合铝酸钠〔$NaAl(OH)_4$〕溶液，然后降温析出氢氧化铝晶体，再经净化和高温煅烧得到氧化铝。

$$Al_2O_3 \cdot 3H_2O + 2NaOH = 2NaAl(OH)_4$$

$$NaAl(OH)_4 = Al(OH)_3\downarrow + NaOH$$

$$2Al(OH)_3 \xlongequal{\text{煅烧}} Al_2O_3 + 3H_2O$$

（2）电解氧化铝：氧化铝熔点很高，生产中要加入冰晶石使它的熔点降低；通电使氧化铝和冰晶石形成熔融体并电解，生成铝和氧气。

$$2Al_2O_3 \xrightarrow[Na_3AlF_6]{\text{直流电}} 4Al + 3O_2\uparrow$$

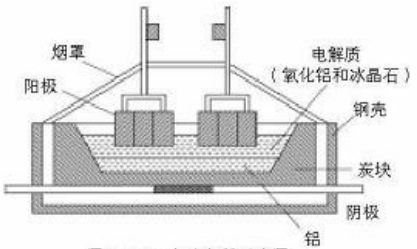


图 3-3-5 铝电解槽示意图

技术博览

铜的精炼

铜的冶炼一般先要将铜精矿矿石在高温下熔炼并经氧化吹炼转化为粗铜，粗铜再经电解精炼得到精铜。

电解精炼中，质地不纯的粗铜片被悬吊在装有硫酸铜和稀硫酸的电解槽中，与直流电源的正极相连做阳极，而阴极是较薄的纯紫铜片。在电解过程中，铜从阳极粗铜片溶解下来并转移到阴极上，所以阳极不断溶解，而阴极逐渐变厚。随着电解精炼的进行，做阳极的粗铜片最终被反应掉，其中的杂质沉积在电解槽底部成为阳极泥。阳极泥可用于回收贵金属金、银等。

二、金属材料的保护

1. 金属材料

由冶炼得到的各种金属如铁、铝等，要经过进一步加工才能制得相应的**金属材料**（metallic material）。

钢铁是世界上产量最大的金属材料，约占金属材料总产量的90%。高炉炼得的生铁，少量用于铸造（称为铸铁），更多的用于炼钢。

炼钢是通过氧化反应，降低生铁中碳的含量，除去一些有害元素（如硫、磷），并把其他元素（硅、钒、锰、铬等）的含量调控到指定范围的过程。如果只降低生铁中的含碳量而不添加其他元素，炼出的就是碳钢；如果在炼钢时加入其他金属如铬、锰等，就可以得到具有特殊性能的其他合金钢。

电解法得到的纯铝导电、导热性能较好，可以代替铜做导线；铝的延展性也比较好，可以拉成铝丝或压延成铝箔。但是，铝更重要的一种用途是制造铝合金。在金属铝中加入镁、锰、锂等制成的铝合金强度高、相对密度小、易成型，大量用于航空工业、汽车工业和建筑业。

金属材料品种繁多。除应用广泛的钢铁、铝合金外，新型金属材料也相继被研制出来。金属材料按其主要性能和用途，可分为金属结构材料和金属功能材料。其中，结构材料的强度高、硬度大、韧性强，功能材料则在磁性、导电性、弹性等方面表现出特殊性能。许多新型金属材料正在航空航天、核工业、电子工业及医疗等领域发挥日益重要的作用。

2. 金属腐蚀的原理

人类社会为金属腐蚀所付出的代价十分巨大。有人曾做过一个估计，每年被腐蚀报废的钢材是其年产量的1/10。

金属腐蚀所造成的损失如此巨大，对腐蚀的控制就显得尤为重要。金属防腐蚀的研究已经成为一门专门的学科。金属腐蚀的控制是一项系统工程，包括设计、选材、制造、储存、运输、安装、运行、维护等许多环节，不仅要考虑技术的可行性，还应注意技术的经济性。

交流·研讨

无论是关系国计民生的重大建设项目，还是人们日常生活中的必需用品，都有金属防腐蚀问题。例如，天然气的西气东输管道，大海中航行的轮船，桥梁、大型建筑等所使用的金属材料，以及我们经常使用的铝制品，都会因腐蚀而损坏。你知道对它们都应采取哪些防腐蚀措施吗？这些措施依据的是什么原理？

金属材料受周围介质的作用而损坏，称为**金属腐蚀**（corrosion of metals）。金属在腐蚀过程中所发生的化学变化，从根本上来说就是金属单质被氧化形成化合物。这种腐蚀过程一般通过两种途径进行：化学腐蚀和电化学腐蚀。

化学腐蚀（chemical corrosion）是金属表面与周围介质直接发生化学反应而引起的。

电化学腐蚀（electrochemical corrosion）是指金属表面因发生电化学反应而引起的腐蚀。现以铁的腐蚀为例加以说明。

在常温、常压下，铁不容易直接与氧气反应而被氧化。但是，如果空气很潮湿使铁的表面保持一层水膜，情况就大不相同了。这层水膜、铁和铁中存在的少量碳可以组成无数微小的原电池。在这些原电池中，铁是负极，碳是正极，溶解有二氧化碳等物质的水膜是电解质溶液。当周围环境是中性或弱酸性时，发生“吸氧腐蚀”（图3-3-6），电极反应如下：

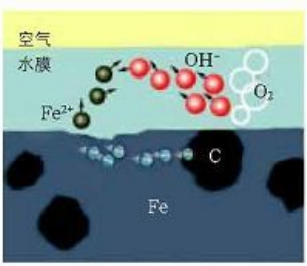


图3-3-6 吸氧腐蚀

负极 $Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$

正极 $2H_2O + O_2 + 4e^- \longrightarrow 4OH^-$

而当周围环境是酸性时，发生“析氢腐蚀”（图3-3-7），电极反应如下：

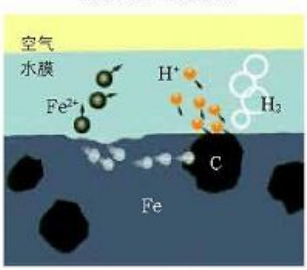


图3-3-7 析氢腐蚀

负极 $Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$

正极 $2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$

无论是吸氧腐蚀还是析氢腐蚀，作为负极的铁都不断地被氧化而腐蚀。

在常温下，只要存在发生电化学腐蚀的条件，金属腐蚀的过程就都是电化学腐蚀，而吸氧腐蚀又占其中的绝大部分。

3. 金属保护的主要方法

金属保护主要有表面保护、电化学保护及改变金属成分等。

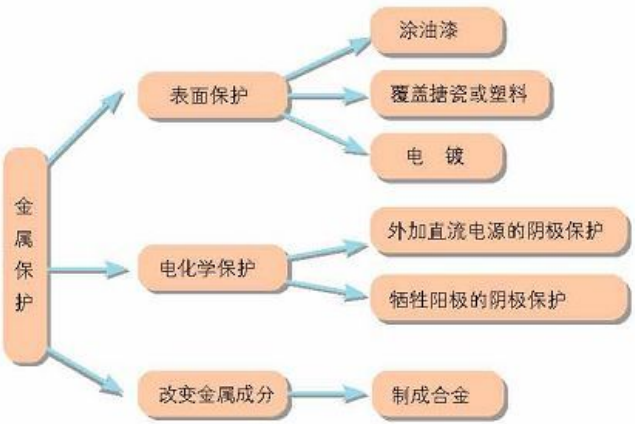


图 3-3-8　金属保护的主要方法

表面保护　表面保护包括涂层保护和镀层保护。

我国天然气的西气东输工程是一项关系国计民生的大型工程。这项工程中使用的天然气管道是用钢材制成的，主线管道全长4 000余千米，使用钢材量之大可想而知。管道长期埋在地下，内部还不断有天然气通过，管道的内部和外部都面临着考验。外部处于土壤环境中，会有电化学腐蚀发生；内部因气体中硫化氢等的存在，可能造成低碳钢管变脆，产生裂纹而损坏。天然气西气东输工程中目前在管道外部所使用的是三层聚乙烯材料与环氧树脂涂料相配合的有机涂层防护方法。为防止管道内部被腐蚀，采用的不是低碳钢管，而是抗腐蚀能力较强的合金钢管。



图 3-3-9　天然气西气东输管道

提高输气管道的防腐蚀能力，延长其使用寿命是全球性的技术难题之一。目前，世界各国普遍应用的金属管道防腐蚀材料大多数是有机高分子材料如煤焦油涂料、沥青、环氧树脂涂料等。由于这些有机材料存在老化变质问题，使用寿命一般都不长。

资料在线

西气东输工程

我国天然气的西气东输工程是2002年7月4日正式开工的，2004年10月1日全线贯通。工程西起新疆塔里木盆地，东至上海，全长约4 000 km，途经10个省、市、自治区。西气东输工程的工程量史无前例，仅主干线所挖填的土石方量，若堆砌成1米见方的墙，可环绕地球一周；工程用钢材174万吨，所用钢管可装满8万节火车皮。

在某些金属的表面镀上一层耐腐蚀的金属或合金可以防止其腐蚀。根据处理方法的不同，可分为电镀、化学镀、热浸镀、热喷涂等。电镀是一种常见的金属保护方法，它是应用电解原理在金属表面镀上一薄层其他金属或合金的。镀层金属常选用在空气或溶液里不易起变化的金属（如铬、锌、镍、银）和合金。电镀时，使待镀金属制品做阴极、镀层金属做阳极，用含有镀层金属的化合物的溶液做电镀液，在直流电的作用下，镀件表面形成一个均匀而致密的镀层，它不仅使镀件的抗腐蚀能力增强，而且使镀件的表面硬度增大，也更加美观。



图3-3-10 电镀与镀件

电化学保护（electrochemical protection） 有些金属是采用电化学保护的方法来防止腐蚀的。因为在电化学腐蚀中，金属（如钢铁）是作为负极失去电子而被腐蚀的，所以如果外加一个直流电源，把电源输出电子的一极即负极接到被保护的金属部件上，金属就会得到保护。这种保护金属的方法叫做外加直流电源的阴极保护法。

还有一种金属的阴极保护方法不用外加直流电源，而是采用牺牲阳极来保护阴极金属的。这种方法叫做牺牲阳极的阴极保护法。例如，在海水中金属锌或锌合金会比钢铁更容易被腐蚀，就可以在轮船的外壳上附加锌或锌合金，它会牺牲自己而保护钢铁不受腐蚀。这就是牺牲阳极的阴极保护法对轮船进行电化学保护的道理。

交流·研讨

三峡工程的五级船闸共使用钢材800多吨。其中最大的一扇门高38 m，宽22 m。船闸通常情况下是暴露在空气中的，有船通过时要与水接触并承受水的压力。闸门与门轴及开启装置间需要焊接。

请你根据这些情况设想一下：三峡大坝这种永久船闸的制造应当选择什么样的钢材？可以使用哪些防护方法防止其腐蚀？


图3-3-11 三峡船闸

技术博览

无机防腐新技术

为解决金属管道有机防腐材料存在的先天不足，我国专家成功地开发了无机防腐新技术——热喷玻璃防腐。这一新技术已先后取得我国、美国及欧共体等的发明专利，并在一些油田投入生产。

这一技术是把玻璃粉料高温热喷涂到钢管的内外壁表面上，形成玻璃与金属的复合防腐涂层。由于玻璃本身不会老化，又具有表面光滑平整、耐磨、不结垢的特点，使这个涂层比起有机涂层使用寿命长很多，并且该涂层的高温热喷涂使玻璃涂层与金属管道壁结合牢固，形成一个整体，更增加了涂层的保护作用。在管道内表面使用这种防护方法，能有效地防止天然气对低碳钢管的腐蚀作用，使得用价格较低的普通低碳钢管代替制造工艺要求高、价格较高的合金钢管成为可能。




图3-3-12 管道无机防腐

学以致用

1. 试总结金属冶炼和金属材料保护中所发生的化学反应。比较它们有什么异同，其反应的实质是什么。

2. 钢铁发生吸氧腐蚀时，正极发生的反应为（　　）。

A. $Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$　　B. $2H_2O + O_2 + 4e^- \longrightarrow 4OH^-$

C. $2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$　　D. $4OH^- \longrightarrow 2H_2O + O_2 + 4e^-$

3. 完成下列反应的化学方程式。

（1）电解熔融氯化镁；

（2）用一氧化碳还原四氧化三铁；

（3）在高温下用焦炭还原锡石（SnO_2）。

4. 要想在铁上镀银，选用的阳极和电镀液正确的是（　　）。

A. 银　Ag_2SO_4溶液　　B. 银　$AgNO_3$溶液

C. 铁　$AgNO_3$溶液　　D. 银　氯化银

5. 查阅资料，了解金属冶炼（如铁、铜、铝或钛的冶炼）技术发展的历史。

6. 对身边的金属材料保护方法做个调查，就这些方法的效果（包括技术方面、经济方面等）发表自己的看法。

课题 1　从石油中获取更多的高品质燃油

交流·研讨

随着交通运输业的蓬勃发展，对汽油、煤油和柴油等轻质燃油的需求量越来越大，对燃油品质的要求也越来越高。汽油、煤油和柴油的主要成分都是分子中碳原子数在5～18之间的烃组成的混合物。

表4-1-1列出的是汽油、煤油和柴油等一些轻质燃油中烃分子含有的碳原子个数、沸点范围和主要用途。



图4-1-1　轻质燃油的主要用途

表4-1-1　汽油、煤油和柴油所含烃的分子中碳原子个数、沸点范围和主要用途

产品	所含烃的分子中碳原子个数	沸点范围	主要用途
汽油	5～11	220℃以下	汽车、飞机等的燃料
煤油	11～16	180℃～310℃	喷气飞机、拖拉机等的燃料，工业洗涤剂
柴油	15～18	200℃～360℃	重型汽车、轮船、坦克、拖拉机等的燃料

通过化学必修课程的学习，你已经知道，石油是由分子中碳原子数从几个到数十个不等的各种烃组成的混合物。那么，如何从石油中获取大量高品质的轻质燃油呢？

一、从石油中提炼燃油

石油（rude oil）是蕴藏在地下深处的棕黑色、可燃的黏稠液体，具有特殊的气味，密度比水小，不溶于水。科学研究认为，石油是古代海洋或湖泊中的生物经过漫长的地质演化



而形成的，其化学成分主要是由碳和氢两种元素组成的各种烷烃、环烷烃和芳香烃，以及少量的含硫、氮、氧等元素的烃类衍生物和金属化合物。



知识支持

烷烃、环烷烃和芳香烃

烷烃（alkane）是分子中碳原子之间均以单键相互连接，碳原子剩余的价键全部与氢原子结合而达到饱和的烃，这样的烃又叫做饱和烃，其组成通式为 C_nH_{2n+2}。

环烷烃（cycloalkane）的化学结构与烷烃有相似之处。环烷烃分子中的碳原子之间也均以单键相连接，碳原子剩余的价键全部与氢原子结合。由于其碳原子相互连接成环状，故称为环烷烃。环烷烃分子中所有碳原子的价键也都已达到饱和，因而它也是饱和烃。环烷烃的组成通式为 C_nH_{2n}。

芳香烃（arene）是分子中有苯环的烃，组成通式有 C_nH_{2n-6}、C_nH_{2n-12}、C_nH_{2n-18} 等。这类化合物最初是从天然树脂、树胶或香精油中提炼出来的，具有芳香气味，所以通常称为芳香烃。

不同产地的石油所含烷烃、环烷烃和芳香烃的比例有很大不同。通常，以烷烃为主要成分的石油称为石蜡基石油；以环烷烃、芳香烃为主要成分的石油称为环烃基石油；介于二者之间的石油称为中间基石油。我国所产的石油主要是含硫量低的石蜡基石油，而中东地区所产的石油多为环烃基石油且含硫量较高。成分不同的石油，加工方法有一定的差别，所得到的产品的性能也有所不同。



图4-1-2 原油



资料在线

欧佩克 世界及我国的石油分布

欧佩克是石油输出国组织的简称，它是英文缩写OPEC(Organization of Petroleum Exporting Countries)的音译。石油输出国组织是由伊朗、科威特、沙特阿拉伯、委内瑞拉、伊拉克等产油国家自愿结成的政府间的联盟，目的是对其成员国的石油政策进行协调、统一。

根据欧佩克的统计显示，截至2003年底，全球已探明的石油储量近1 600亿吨。全球石油可采储量的1/3分布于中东地区，俄罗斯、中亚、北美也是盛产石油的地区。中东地区的沙特阿拉伯、伊朗、科威特、伊拉克和阿拉伯联合酋长国是世界上最大的石油生产和输出地区，世界上最大的油田是沙特阿拉伯的加沃尔油田。目前我国已在25个省、市和自治区找到了400多个油气田，其中已建成的较大的油田有大庆油田、胜利油田、大港油田等。2003年，我国石油年产量已达到1.7亿吨。但是，随着我国社会和经济的发展，对石油的需求也越来越大。2004年，我国已仅次于美国，成为世界第二大石油进口和消费国。

石油从油井中采出后，首先要将与其共生的油田气分离出来，然后再经过脱沙、脱水、脱盐等过程得到原油。原油被输送到炼油厂进行加工。

为了获得燃油，工业上通常采用分馏的方法对原油进行加工。原油主要是由分子中碳原子数不等的烃组成的混合物，分子中碳原子数不同，烃的沸点就不同。通常情况下，分子中碳原子数多的烃具有较高的沸点，碳原子数少的烃具有较低的沸点。根据这一原理，在给原油加热时，低沸点的烃先汽化，经过冷凝可先分离出来；随着温度的升高，较高沸点的烃再汽化，经过冷凝也可分离出来。这样，通过控制一定的温度范围，不断地加热和冷凝，就可以把原油分成不同沸点范围的蒸馏产物，这一过程就是**石油的分馏**（fractional distillation of oil）。

工业上用来分馏石油的主要设备是**分馏塔**（fractional distillation column），分馏塔内设有多层塔板（图4-1-4）。分馏时首先把原油压入加热炉，加热到360℃左右，使原油成为液态烃和气态烃的混合物，然后导入分馏塔。在分馏塔中，液态烃和气态烃混合物在温度从下到上依次降低的塔板上不断蒸发和冷凝，使沸点不同的烃不断分离。低沸点的烃从分馏塔进料口的上部由上至下逐层分离出来，分别得到汽油、煤油、柴油等轻质燃油。沸点高的烃从分馏塔进料口下部分离出来，得到的是重油。在进行分馏时，向分馏塔中不断加入原料的同时就可在分馏塔上下两部分得到产品，因而石油的分馏是一个连续操作过程。



图4-1-3 分馏塔外观



图4-1-4 石油分馏塔内部结构及分馏原理示意图

要使重油在常压下分离，就必须在较高温度下进行。但是，高温时烃会分解，更严重的是烃还会炭化结焦而损坏设备，影响正常生产。为了解决这一矛盾，在石油炼制工业中常采

用减压分馏的方法，进一步对重油进行加工。减压分馏的原理是利用降低分馏塔内压强的办法，使烃的沸点随压强减小而降低，这样重油就能在较低的温度下分馏。

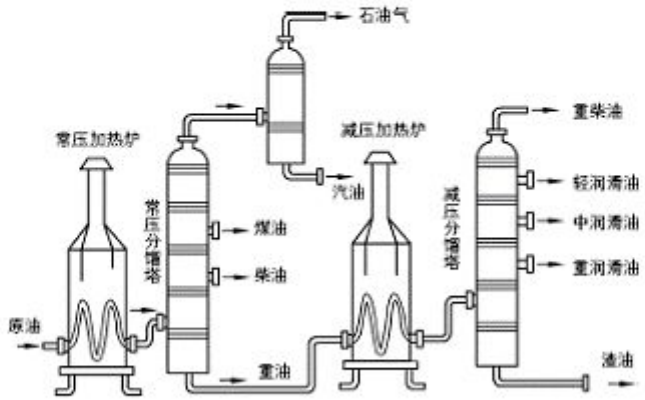


图 4-1-5 石油常压、减压分馏工艺流程示意图

分馏石油除了可以得到汽油、煤油、柴油等轻质燃油外，还可以得到润滑油、凡士林、石蜡、沥青等产品。分馏石油所得到的主要产品及其用途见表4-1-2。

表 4-1-2 石油分馏的主要产品及其用途

分馏产品		含碳原子个数的范围	沸点范围	用途
汽油		5～11	220℃	飞机、汽车以及各种汽油机的燃料
煤油		11～16	180℃～310℃	喷气飞机、拖拉机等的燃料，工业洗涤剂
柴油		15～18	200℃～360℃	重型汽车、军舰、轮船、坦克、拖拉机、各种高速柴油机的燃料
重油	润滑油	16～18	360℃以上	机械上的润滑剂，减少机械磨损，防锈
	凡士林	液态烃和固态烃的混合物		润滑剂，防锈剂，制药膏
	石蜡	20～30		制蜡纸，绝缘材料
	沥青	30～40		铺路，建筑材料，防腐涂剂

二、从石油中获得更多的轻质燃油

联想·质疑

石油是一种极其重要的战略资源，对石油进行分馏，可以得到工农业生产和日常生活不可缺少的各种燃油。但是，通过分馏所获得的汽油、煤油、柴油等轻质燃油产量不高，只约占原油总质量的25%。这种状况显然远远不能满足人们对轻质燃油的需求。那么，怎样才能提高轻质燃油的产量呢？

为了提高原油炼制过程中轻质燃油特别是汽油的产量，通常采用裂化的方法进行深加工。

裂化（cracking）是在一定条件下，使分子中碳原子数多、相对分子质量大、沸点高的烃断裂为分子中碳原子数少、相对分子质量小、沸点低的烃的过程。裂化可分为热裂化、催化裂化和加氢裂化。

1. 热裂化

石油分馏所得到的分子中碳原子数较多的烃的混合物，在500℃左右和一定的压强下可断裂成分子中碳原子数较少的烃的混合物。



图4-1-6 裂化装置

所谓**热裂化**（thermal cracking）就是在一定压强下加强热，使分子中碳原子数较多的烃分子发生断裂，从而生成相对分子质量较小、沸点较低、分子中碳原子数与轻质燃油烃分子中碳原子数相近的各种烃的混合物的方法。热裂化的化学过程可用十六烷和二十烷的裂解反应表示：

$$\underset{\text{十六烷}}{C_{16}H_{34}} \xrightarrow{\triangle} \underset{\text{辛烯}}{C_8H_{16}} + \underset{\text{辛烷}}{C_8H_{18}}$$

$$\underset{\text{二十烷}}{C_{20}H_{42}} \xrightarrow{\triangle} \underset{\text{十二烯}}{C_{12}H_{24}} + \underset{\text{辛烷}}{C_8H_{18}}$$

在炼制原油的过程中，由于热裂化所产生的汽油产量还不够高，而且如果温度过高常会发生结焦现象而损坏设备，影响生产的进行。为了克服这些缺点，常使用催化剂使含碳原子较多的烃分子在较低的温度下断裂成含碳原子较少的烃分子，从而增加轻质燃油的产量。

2. 催化裂化

催化裂化（catalytic cracking）首先使分子中碳原子较多的烃汽化，然后，气态反应物在固体催化剂表面发生催化反应，这样含碳原子较多的烃分子断裂成含碳原子较少的烃分子。

在石油催化裂化中，目前使用较为广泛的催化剂是以硅酸铝为主要成分，含有铜、铈、钕等稀土金属离子并具有一定结晶构型的人工合成分子筛催化剂。它一般是直径在40～80 μm之间的球形颗粒，具有较好的活性、选择性和稳定性。石油催化裂化过程可用十八烷的裂解反应表示：

$$\underset{\text{十八烷}}{C_{18}H_{38}} \xrightarrow{\text{催化剂}} \underset{\text{癸烷}}{C_{10}H_{22}} + \underset{\text{辛烯}}{C_8H_{16}}$$

动手空间

石油的催化裂化

按图4-1-7连接实验装置，向试管Ⅰ中加入4 g石蜡（可以用蜡烛的蜡代替）和3 g铝片状的氧化铝。加热试管，待石蜡熔化后，观察反应进行的情况。持续加热5～10 min，观察烧杯Ⅲ中酸性$KMnO_4$溶液（或溴水）颜色的变化。在试管Ⅱ中可以看到有少量的液体凝结，嗅一下这种液体是否具有汽油的气味，然后把少量的此液体注入分别盛有酸性$KMnO_4$溶液和溴水的两支试管中，振荡，观察溶液颜色的变化。

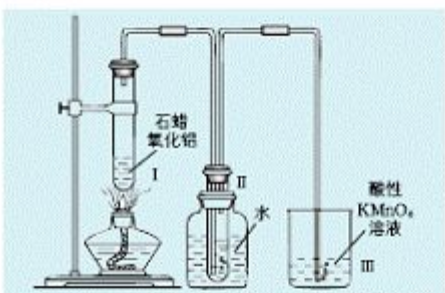


图4-1-7 催化裂化实验装置示意图

3. 加氢裂化

在一定的压强和温度下，含碳原子较多的烃分子在催化剂的作用下也可与氢气反应而断裂成含碳原子较少的烃分子。在这里，氢分子中的氢原子被加到所形成的含碳原子较少的不饱和烃分子上，这一过程叫做**加氢裂化**（hydrocracking）。加氢裂化同样可以增加轻质燃油的产量。加氢裂化可用下列反应表示：

$$\underset{\text{十六烷}}{C_{16}H_{34}} + H_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} \underset{\text{辛烷}}{2C_8H_{18}}$$

$$\underset{\text{二十烷}}{C_{20}H_{42}} + H_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} \underset{\text{十二烷}}{C_{12}H_{26}} + \underset{\text{辛烷}}{C_8H_{18}}$$

三、如何提高汽油的品质

交流·研讨

在汽油发动机中，当汽油和空气的混合气燃烧至$\frac{2}{3}$~$\frac{3}{4}$时，没有燃烧的混合气中形成了高度密集的过氧化物，它的分解使混合气体出现了许多燃烧中心，燃烧速度剧增，产生所谓的爆燃现象。爆燃会产生强大的压力脉冲，使发动机过热并导致活塞、气阀、轴承等变形损坏。混合气体的爆燃程度与汽油中烃的组成有很大关系。汽油的抗爆燃性通常用“辛烷值”来表示，这就是我们通常所说的汽油的标号。例如，90#汽油，表明它的辛烷值是90；93#汽油，表明它的辛烷值是93。

辛烷值是衡量汽油品质的指标。辛烷值越大，抗爆燃性越好，汽油品质也就越好。那么，如何才能提高汽油的辛烷值呢？

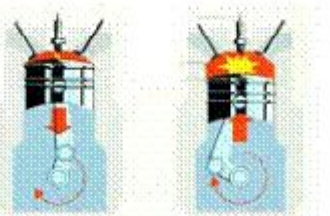


图4-1-8 发动机活塞

技术词典

汽油辛烷值的确定

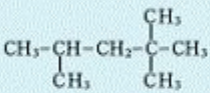
汽油辛烷值的确定是把异辛烷的辛烷值定为100，正庚烷的辛烷值定为零，将这两种标准燃料以不同的体积比混合起来，可得到各种不同抗爆燃性等级的混合液。在发动机工作条件相同的情况下，将其与待测汽油样品进行对比，抗爆燃性与样品相等的混合液所含异辛烷的百分数，就是该汽油样品的辛烷值。

通常，提高汽油辛烷值的方法主要有两种：一种方法是在汽油中加入抗爆剂，提高汽油的质量；另一种方法就是改进汽油的炼制工艺，增加汽油中的支链烷烃、芳香烃和环烷烃的比例，这是因为汽油中支链烷烃分子越多、含芳香烃和环烷烃的比例越高，抗爆性就越好，辛烷值就越高。第一种方法过去常采用四乙基铅作为抗爆剂，但由于燃油含有铅，排放的汽车尾气会对环境造成严重的重金属污染，目前已被很多国家禁用。现在常用的抗爆剂是甲基叔丁基醚（简称MTBE），由于它会增加汽车尾气中氮氧化物的排放量，所以也有缺点。因此，要想从根本上提高汽油质量，应尽量增加汽油中烃分子的支链以及含芳香烃、环烷烃的比例。那么，如何才能增加汽油中支链烷烃、芳香烃和环烷烃的比例呢？

资料在线

异辛烷

异辛烷（2,2,4-三甲基戊烷）是分子含有8个碳原子的烷烃，它的结构简式是：



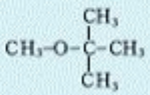
2,2,4-三甲基戊烷

甲基叔丁基醚

醚是两个烃基通过氧原子连接起来的化合物，如甲醚、乙醚。它们的结构简式分别是：

CH_3-O-CH_3　　$C_2H_5-O-C_2H_5$

甲基叔丁基醚的结构简式是：

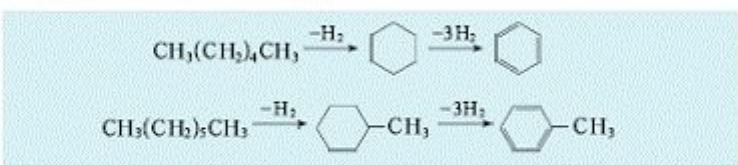


在石油炼制过程中，通常是在催化剂作用下，使汽油中烃分子的结构重新形成新的分子结构，这个过程叫做**催化重整**（catalytic reforming）。由于催化重整所使用的催化剂大都是铂或铂-铼合金，所以催化重整又称为铂重整。对汽油进行铂重整可以使芳香烃和支链烷烃的含量增加，从而能得到高品质的汽油。铂重整中的主要化学过程有下列几种：

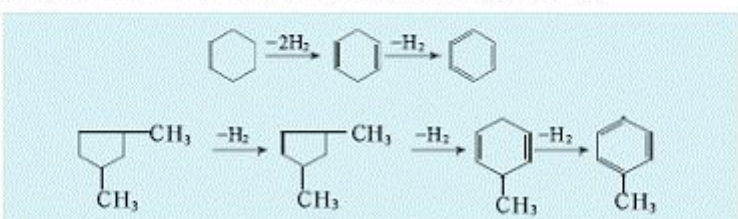


图4-1-9　催化重整设备

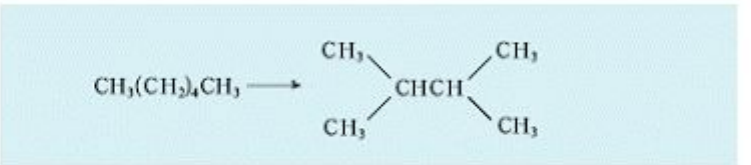
（1）把直链烷烃重整为芳香烃，如：



（2）使分子含六个或五个碳原子的环烷烃脱氢形成芳香烃，如：



（3）把直链烷烃重整为分子含较多支链的烷烃，如：



随着石油化学工业的发展，芳香烃类化合物已成为重要的有机合成原料，所以催化重整也是石油化学工业生产芳香烃的重要方法。

拓展视野

汽车代用燃料

随着全球经济的发展，汽车的数量逐年增加，汽车尾气已成为空气污染的主要来源之一。因此，汽车工业在不断完善发动机的燃烧系统、采用先进的电子控制技术和高性能的尾气净化装置、使用无铅汽油等的同时，还投入巨额资金，研制污染排放少、有利于环境保护的代用燃料。

目前开发的汽车代用燃料主要有以下几种。

乙醇类 其主要成分是乙醇和甲醇。由于它们的分子结构简单，燃烧十分完全，并且燃烧产物为二氧化碳和水，所以污染小。乙醇、甲醇可用农作物为原料生产，也可用煤和石油制得。

天然气燃料 天燃气的主要成分是甲烷，在发动机里它比汽油燃烧更充分，有害气体排放更少。另外，天然气储量丰富、价格低廉。

液化石油气 主要成分是丙烷、丁烷等。与汽油相比，它的燃烧温度低，燃烧速率均匀，有助于降低发动机零件的负荷。

燃料电池 主要是利用氢气与空气中的氧气发生化学反应产生的电能来驱动汽车。用燃料电池驱动汽车效率高、污染小，是汽车工业未来发展的重要方向。

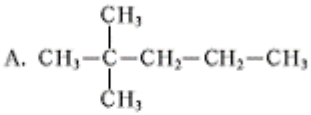
学以致用

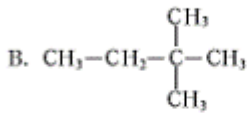
1. 清洁燃料汽车所用的燃料是（　　）。

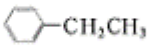
A. 液化石油气　　B. 汽油

C. 压缩天然气　　D. 柴油

2. 汽油不可能含有的烃分子是(　　)。

A. 

B. 

C. 

D. $CH_3(CH_2)_{16}CH_3$

3. 下列化学反应中，属于烃裂化反应的是(　　)。

A. $C_{16}H_{34} \xrightarrow[\triangle]{\text{催化剂}} C_9H_{20} + C_7H_{14}$

B. $CH_3-CH=CH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_3-CHBr-CH_2Br$

C. $C_{20}H_{42} \xrightarrow[\triangle]{\text{催化剂}} C_{10}H_{22} + C_{10}H_{20}$

D. $n CH_2=CH-CH=CH_2 \longrightarrow \{CH_2-CH=CH-CH_2\}_n$

4. 写出下列反应的化学方程式。

(1) 戊烷的完全燃烧和不完全燃烧；

(2) 十八烷的催化裂化；

(3) 己烷的催化重整。

5. 为了从石油中获得大量的汽油、柴油，在石油炼制过程中采取了哪些技术手段？

6. 你知道市场上汽油的品种有哪些吗？汽油的标号说明了什么？写出辛烷值介于异辛烷和正庚烷之间的五种烃的结构简式。

7. 汽油的品质是由哪些因素决定的？如何才能提高汽油的品质？

8. 汽车尾气是目前造成城市空气污染的主要因素之一。你知道为什么汽车尾气会造成空气污染吗？采取哪些措施可减少汽车尾气的污染？

课题 2　源自石油的化学合成

联想·质疑

石油化学工业是以石油和天然气为原料，既生产石油产品又生产化学品的石油加工业。石油加工，一是生产各种燃料油等石油产品；二是经热裂解，分离出基本有机化工原料，再生产各种石油化学制品。

我国石油化学工业经过50多年的建设和发展，已成为国民经济的重要产业。

1. 你知道石油是怎样变成乙烯等基本有机化工原料的吗？

2. 为什么说乙烯产量是石油化学工业发展的重要标志？

3. 从石油裂解能得到哪些基本有机化工原料？利用这些原料可以合成哪些重要产品？



图 4-2-1 石油化工厂裂解炉

一、石油烃裂解制取基本有机化工原料

石油是合成高分子材料的最主要的原料来源。在石油化工生产过程中，以石油分馏产品中的各种烃为原料，在隔绝空气和高温条件下（700℃～800℃，有时高达1 000℃），使具有长链的烃分子发生断链、脱氢反应等，可生成各种短链的烃分子。工业上把这一加工过程叫做石油烃的**裂解**（pyrolysis）。裂解是深度裂化，目的是获得以短链不饱和烃为主要成分的基本化工原料。

石油裂解的化学反应过程是很复杂的，生成的裂解气是一种复杂的混合气体，其中除了含有乙烯、丙烯、丁烯等不饱和烃和苯等芳香烃外，还含有甲烷、乙烷、氢气、硫化氢等成分。

烷烃在裂解过程中发生断链和脱氢，所发生的主要反应可表示为：

$$C_{m+n}H_{2(m+n)+2} \longrightarrow C_nH_{2n} + C_mH_{2m+2}$$

$$C_nH_{2n+2} \longrightarrow C_nH_{2n} + H_2$$

例如，丁烷的催化裂解可以生成下列几种主要产物：

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow[\text{加热}]{\text{催化剂}} \begin{cases} CH_2{=}CH_2 + CH_3{-}CH_3 & \text{乙烯　乙烷} \\ CH_3CH{=}CH_2 + CH_4 & \text{丙烯　甲烷} \\ CH_3CH_2CH{=}CH_2 + H_2 & \text{1-丁烯　氢气} \end{cases}$$

丁烷

环烷烃发生开环裂解，可生成乙烯、丙烯、丁烯、丁二烯和芳香烃等。目前，烯烃的生产主要采用蒸汽裂解法，即将烷烃汽化后与水蒸气混合，再经极短时间（几分之一秒）的高温（800℃）加热。一套蒸汽裂解设备一年可处理100多万吨烷烃，可得30万吨乙烯、5万吨丁二烯、9万吨苯及其他化合物。

烯烃脱氢可生成炔烃和二烯烃。

裂解气中乙烯的含量最高，因此常把乙烯的产量作为衡量一个国家石油化工发展水平的标志。以石油裂解气为原料的石油化工，常称为**乙烯工程**（ethylene enginering）或乙烯工业。



图4-2-2　乙烯工程主要产品示意图

二、以乙烯、丙烯等为原料的合成

交流·研讨

观察图4-2-2，思考并与同学们讨论以乙烯、丙烯为原料都能合成哪些有机基本化工原料和高分子材料，完成以下连线图：



1. 以乙烯为主要原料的合成

乙烯分子含有碳碳双键，因此易发生加成反应、聚合反应和氧化反应。

聚合反应分为两类：加成聚合（简称加聚）反应和缩合聚合（简称缩聚）反应。分子中碳原子间有不饱和键的有机化合物都能发生**加成聚合反应**(addition polymerization)。有机化合物相互作用生成高分子化合物（简称高聚物）的同时还生成小分子（如水分子等）物质的反应叫做**缩合聚合反应**（condensation polymerization）。

乙烯在引发剂作用下加压可发生聚合反应生成聚乙烯。

$$n\mathrm{CH_2{=}CH_2} \xrightarrow{\text{引发剂}} \left[\mathrm{CH_2-CH_2}\right]_n$$

$\left[\mathrm{CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}}\right]_n$一式中，方括号内的结构单元$-\mathrm{CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-}$也叫做链节；$n$表示链节重复的次数；聚合之前的小分子物质（乙烯）称为单体。

在塑料中，聚乙烯塑料产量最大、应用最广。

乙烯与氯气和氧气反应可制得氯乙烯，这是目前生产氯乙烯的主要方法。

$$\underset{\text{乙烯}}{4\mathrm{CH_2{=}CH_2}} + 2\mathrm{Cl_2} + \mathrm{O_2} \longrightarrow \underset{\text{氯乙烯}}{4\mathrm{CH_2{=}CHCl}} + 2\mathrm{H_2O}$$

氯乙烯发生聚合反应能制得聚氯乙烯。

$$n\mathrm{CH_2{=}CH} \longrightarrow \left[\mathrm{CH_2{-}CH}\right]_n$$
$$\quad\quad\quad

知识支持

醛和酮

醛和酮都是分子中含有羰基（$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$）的有机化合物。醛分子中都含有醛基（$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$）。乙醛分子由甲基与醛基（$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$）连接而成。分子中碳原子数最少的酮是丙酮（$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$）。

在有机化合物中，某些原子或原子团对有机化合物的性质起着很重要的作用。这种决定有机化合物的化学特性的原子或原子团叫做官能团，如羟基（-OH）、醛基（-CHO）、羧基（-COOH）、卤素原子（-X）、碳碳双键、碳碳叁键分别是醇、醛、羧酸、卤代烃、烯烃和炔烃的官能团。

以乙烯和苯为原料能制得苯乙烯，苯乙烯发生加成聚合反应能制得聚苯乙烯。



图4-2-3 用合成材料（聚苯乙烯、聚酯）建成的公交车站

乙烯与氯气或溴加成能制得卤代烃，卤代烃可用做溶剂、冷冻剂、杀虫剂和萃取剂等。

2. 以丙烯为主要原料的合成

丙烯氧化能制得丙烯酸，由丙烯酸可以合成丙烯酸酯。丙烯酸及其酯主要应用在塑料、合成纤维、合成橡胶、涂料、乳胶、黏合剂等工业部门。

以丙烯为原料经氨氧化反应能制得丙烯腈，丙烯腈聚合即得聚丙烯腈。

$$\underset{\text{丙烯}}{2CH_3CH=CH_2} + 2NH_3 + 3O_2 \longrightarrow \underset{\text{丙烯腈}}{2CH_2=CH-CN} + 6H_2O$$

$$n CH_2=CH-CN \xrightarrow{\text{引发剂}} \underset{\text{聚丙烯腈}}{+CH_2-\underset{CN}{\underset{|}{CH}}+_n}$$

以丙烯为原料能合成甘油（丙三醇），以甘油和邻苯二甲酸酐为原料能合成大量用做清漆的醇酸树脂。

丙烯聚合得到的聚丙烯树脂既可以大量用于生产聚丙烯塑料，也可以用于生产聚丙烯纤维——丙纶。

以丙烯和苯为原料可以生产苯酚和丙酮。丙酮与氢氰酸加成后水解所得产物与甲醇发生酯化反应能制得甲基丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸甲酯聚合便能制得聚甲基丙烯酸甲酯即有机玻璃。

技术博览

从树脂到塑料

高分子化合物在没有成型之前均称为树脂。

成型加工是制造塑料产品和改进塑料性能的有效方法。加入助剂，经混炼和分子拉伸取向、反应成型等各种加工方法，能使塑料性能得到改进。成型加工设备主要有压制成型机、注塑机、挤压成型机、挤压吹塑薄膜机、真空成型机等。

塑料按用途一般分为通用塑料和工程塑料。有机玻璃、酚醛塑料（电木）、脲醛塑料（电玉）等都属于通用塑料。聚酰胺、聚碳酸酯、ABS、聚四氟乙烯、聚酰亚胺等都是性能良好的工程塑料。

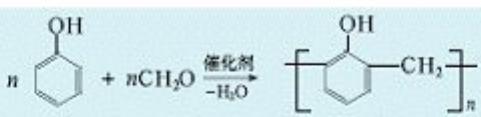


1.料斗；2.缸筒；3.螺杆；
4.喷嘴；5.模具；6.成型的塑料制品

图 4-2-4 注塑机示意图

3. 以苯等为原料的合成

以丁烯、丁烷为原料可以制得丁二烯，以丁二烯为主要原料可以生产多种合成橡胶。以苯为原料可以制得苯酚，苯酚与甲醛发生聚合反应可制得酚醛树脂。



以苯酚为原料可以生产环氧树脂。环氧树脂是性能优良的黏合剂。以苯酚为原料还可以生产锦纶-6和锦纶-66，以苯酚和丙酮为主要原料可以生产工程塑料聚碳酸酯。

以石油裂解气中的甲烷为原料可以生产甲醇、甲醛、甲酸等。石油裂解得到的芳香烃除苯外，还有甲苯和二甲苯。以甲苯为原料可以生产烈性炸药TNT及染料、药物等，以二甲苯为原料可生产聚酯（涤纶）、不饱和聚酯、醇酸树脂等。

知识支持

苯酚

分子中羟基与苯环直接相连的化合物叫做酚。苯分子里只有一个氢原子被羟基取代所得的生成物是最简单的酚，叫做苯酚。纯净的苯酚是无色晶体，有毒，有特殊气味。

苯酚具有弱酸性，俗称石炭酸。

三、利用共聚技术改进高分子材料性能

化学合成是一门绝妙的技术和艺术。

有机化合物的分子结构决定有机化合物的性质。由一种单体聚合得到的高聚物，性能上往往不能满足实际需要。于是，人们采用两种或多种单体发生共聚，使得到的共聚物同时具有几种优良性能。例如，乙烯与丙烯两种单体共聚，就能得到性能优良的乙丙橡胶。

$$n\mathrm{CH_2{=}CH_2} + n\mathrm{CH_3{-}CH{=}CH_2} \longrightarrow \left[\mathrm{CH_2{-}CH_2{-}CH{-}CH_2}\right]_n \quad (\mathrm{CH_3}\text{ 为支链})$$

由丙烯腈一种单体聚合得到的聚丙烯腈纤维柔软性和手感都较差。目前世界各国生产的腈纶都是以丙烯腈（不少于85%）与一种或两种分子中含有乙烯基（$CH_2{=}CH-$）的单体共聚而成的。适宜与丙烯腈共聚的单体有丙烯酸甲酯、乙酸乙烯酯、衣康酸、丙烯磺酸等。目前我国的腈纶纤维是丙烯腈、丙烯酸甲酯和衣康酸[$CH_2{=}C(COOH)CH_2COOH$]三种单体的共聚物。

在聚合终了的体系中再加进单体时仍可聚合的高聚物称为活性高分子。苯乙烯聚合完成后再加丁二烯，可以得到聚苯乙烯-聚丁二烯共聚物。若在丁二烯聚合完成后，再加苯乙烯，则可以得到聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯的共聚物，简称SBS。SBS既具有聚丁二烯的弹性，又具有聚苯乙烯的机械强度，因此在制鞋工业中大量使用。另外，SBS还广泛应用于塑料改性、黏合剂及沥青改性、铺设高质量的机场跑道和公路路面等。

聚苯乙烯质硬、美观但韧性差且脆，当在苯乙烯原料中加入少量丁二烯共聚就能得到质硬、美观又有很高韧性的聚苯乙烯。

丁二烯是生产合成橡胶的最重要的原料。以石油裂解气为原料可以生产各种合成橡胶。从表4-2-1中可以看出，在生产具有不同优良性能的合成橡胶时，广泛采用了共聚技术。

表4-2-1　　部分合成橡胶的组成及用途

名称	单体的结构简式	高聚物的结构简式	用途
丁苯橡胶	$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$ $C_6H_5{-}CH{=}CH_2$	$\left[\mathrm{CH_2CH{=}CHCH_2CH(C_6H_5)CH_2}\right]_n$	耐磨，价格低，产量大，用于制作外胎或制作地板、鞋等
氯丁橡胶	$CH_2{=}CH{-}C(Cl){=}CH_2$	$\left[\mathrm{CH_2{-}CH{=}C(Cl){-}CH_2}\right]_n$	耐油，不燃，耐老化，用于制作耐油制品、运输带、黏合剂

续表

名称	单体的结构简式	高聚物的结构简式	用途
丁腈橡胶	$CH_2=CH-CH=CH_2$ $CH_2=CH-CN$	$\left[CH_2CH=CHCH_2\underset{\displaystyle CN}{\underset{\vert}{C}}HCH_2\right]_n$	耐油，耐酸碱，用于制作油封垫圈、胶管、印刷辊等
丁基橡胶	$CH_2=C(CH_3)_2$ $CH_2=\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\vert}{C}}-CH=CH_2$(少量)	$\left[CH_2\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\vert}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{C}}}}\right]_x CH_2\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\vert}{C}}=CHCH_2\left[CH_2\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\vert}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{C}}}}\right]_y$	气密性好，用于制作汽车内胎、气球、气艇、化工设备衬里等
氟橡胶	$CF_2=CH_2$ $CF_2=CF-CF_3$	$\left[CF_2-CH_2-\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{\vert}{C}}F-CF_2\right]_n$	具有很好的耐油、耐热性，用于制作密封件、垫圈、软管、胶辊等

合成橡胶分为通用橡胶和特种橡胶两种。特种橡胶有硅橡胶、氟橡胶、氟硅橡胶、聚硫橡胶等。氟硅橡胶是特种橡胶中综合性能比较全面的弹性体，经久耐用，广泛用于宇航等部门。

除了共聚技术外，利用其他技术也可以改进高分子材料的性能。例如，聚甲醛受热易分解，作为塑料没有使用价值。由于聚甲醛高分子链的末端是羟基，如将末端进行酯化，就能大大提高它的分解温度，而使聚甲醛成为一种性能很好的工程塑料。由于改进后的聚甲醛坚韧、耐磨且有自润滑性，在机械上可代替青铜做耐磨部件如汽车上的轴承等。

拓展视野

橡胶的硫化

从单体聚合而得到的合成橡胶叫做生胶。生胶不能直接用来制成橡胶产品，要制成橡胶产品还必须经过一系列加工。为使橡胶具有一定的可塑性，就要进行塑炼。绝大部分橡胶还要进行硫化，将线型分子结构变成网状结构（图4-2-5），使其具有良好的机械强度、弹性和抗变形能力。混炼就是将生胶和硫化剂（硫黄）、防老剂、填充剂（如炭黑）等充分混合均匀再成型。硫化是完成橡胶制品制造的最关键环节，因此要确保产品质量，就需要保证硫化的成功完成。常用的硫化设备有平板硫化机、硫化罐和鼓式硫化机。



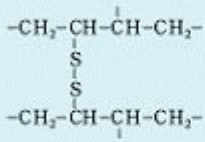


图 4-2-5 橡胶硫化设备及橡胶硫化交联结构

工程塑料合金

所谓工程塑料合金，是一种表观均一的多组分的工程聚合物体系，是两种或多种不同结构单元的均聚物或共聚物的混合物。生产工程塑料合金的目的是赋予原工程塑料某些特殊性能，使工程塑料的成本效益达到最佳化，或使工程塑料的加工性能得到显著改善。

工程塑料合金主要有PC/ABS（聚碳酸酯／丙烯腈、丁二烯、苯乙烯共聚物）、PPO/PS（聚苯醚／聚苯乙烯）、超韧尼龙、增韧聚酯等几十种。

学以致用

1. 下列有关石油烃裂解和裂化的叙述中，正确的是（　　）。

A. 裂解是深度裂化，目的是获得以短链不饱和烃为主的基本有机化工原料

B. 裂化是物理变化，裂解是化学变化

C. 裂解产物中乙烯的含量最高

D. 石油烃的裂解产物在室温下都是气体

2. 在合成橡胶中采用了共聚技术的产品有_____、_____（填合成橡胶名称）；在合成纤维中采用了共聚技术的有_____（填合成纤维名称）；在塑料树脂合成中采用了共聚技术的有_____（填合成树脂名称）。

3. 以乙烯为原料能合成的基本有机化工原料有_____、_____、_____（填醇、醛、羧酸各一种）；以乙烯为原料能合成的高分子材料有_____、_____、_____。

4. 注明下列化学反应的类型，是聚合反应的要注明是加聚反应还是缩聚反应。

（1）$CH_3COOH + CH_3CH_2OH \underset{\triangle}{\overset{\text{浓硫酸}}{\rightleftharpoons}} CH_3COOCH_2CH_3 + H_2O$

（2）$n CH_2=\underset{\underset{COOCH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}} \xrightarrow{\text{引发剂}} \left[CH_2-\underset{\underset{COOCH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}\right]_n$

（3）$n HOOC-C_6H_4-COOH + n HOCH_2CH_2OH \xrightarrow{-H_2O} \left[\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCH_2CH_2O\right]_n$

5. 合成氟橡胶的聚合反应化学方程式如下：

$$CF_2=CH_2 + nCF_2=CF-CF_3 \xrightarrow{\text{引发剂}} \left[CF_2-CH_2-\underset{\underset{CF_3}{|}}{CF}-CF_2\right]_n$$

则发生聚合反应的单体的结构简式为_____、_____；生成的高分子化合物的链节是_____。

6. 动手实践：用简单的实验方法证明食品包装塑料袋是用聚乙烯制成的，某种农用塑料薄膜是用聚氯乙烯制成的，而电器包装用泡沫塑料是用聚苯乙烯制成的。

课题 3　煤的综合利用

联想·质疑

煤是人类开发利用较早的化石能源，早在2 000多年前我们的祖先就开始用煤做燃料。18世纪60年代，欧洲工业革命使煤成为工业社会不可缺少的能源。随着科学技术的迅速发展，煤在现代社会生产、生活中得到了广泛的应用。它不仅是重要的能源，而且从中还能够制取很多化学产品。那么，如何才能更好地利用煤资源呢？



图 4-3-1　煤矿

我国有丰富的煤资源。调查显示，截至2000年底，我国探明的煤资源储量达1万多亿吨，可开采储量达1 143亿吨。与世界探明的可开采储量相比，我国煤可开采储量位于俄罗斯、美国之后，居世界第三位。煤资源在我国的分布相当广泛，主要集中在新疆、内蒙古、山西、陕西等省区。从未来能源需求和安全性等方面考虑，高效率地利用煤资源是保证我国经济可持续发展的基本战略。

资料在线

我国煤资源的分布

在我国北方的大兴安岭、太行山、贺兰山之间的内蒙古、山西、陕西、宁夏、甘肃、河南六省区是我国煤资源集中分布的地区，其资源量约占全国煤资源量的50%。这些地区不仅煤资源丰富、煤质优良，而且距离我国东部、东南部等缺煤地区较近，所以是我国最重要的煤工业基地。



图 4-3-2　闪闪发光的煤块

一、使煤成为更洁净的能源

交流·研讨

在我国，煤主要用做燃料。但是，直接燃烧煤会产生大量烟尘、二氧化硫、氮氧化物等，造成大气污染。那么，如何使煤成为洁净的能源呢？



图4-3-3 燃煤造成的大气污染

在今后相当长的时期内，煤仍将是人类使用的主要能源。为了解决煤的使用给环境带来的污染问题，近年来科学家们研究开发了洁净煤技术。所谓洁净煤技术，其核心是提高煤燃烧的效率和减少污染，使煤成为洁净、高效、可靠的能源。洁净煤技术主要包括煤的洗选与加工技术、煤的转化技术、洁净煤发电技术和烟气净化技术。

1. 煤的洗选与加工技术

煤的洗选与加工技术主要包括煤的洗选技术、型煤技术和水煤浆技术。

煤的洗选技术是通过物理方法和表面化学方法将原煤中的可燃物和非可燃物(灰分)进行分离，使灰分和硫的含量显著降低，从而减少燃烧中烟尘、二氧化硫等污染物的排放。



图4-3-4 洗煤厂

型煤技术是通过煤的成型加工，将粉煤变成块状型煤。型煤与散煤相比，燃烧效率显著提高，烟尘和二氧化硫的排放量大大减少。

水煤浆技术是将煤粉、水和少量化学添加剂，经过特定的工艺流程加工成水煤浆液体。水煤浆可以像重油一样燃烧，并且具有火焰中心温度低、燃烧效率高、二氧化硫及氮氧化物排放量少等特点。



图4-3-5 选煤

2. 煤的转化技术

煤的转化技术包括煤的气化技术和煤的液化技术。

煤的气化技术是在适宜的条件下将煤转化为气体燃料，目的是生产民用、工业用燃料气和合成气（主要成分是一氧化碳和氢气），并使煤中的硫、灰分等在气化过程中或气化之后得到脱除，从而控制污染物的排放。

煤的液化技术分为直接液化技术和间接液化技术。直接液化技术是把煤直接通过高压加氢制成液体燃料；煤的间接液化技术是将煤首先经过气化制得合成气，合成气再经化学催化合成转化为烃类化合物。

3. 洁净煤发电技术

洁净煤发电技术主要有常规煤粉发电机组加烟气污染物控制技术、流化床燃烧技术以及整体煤气化联合循环等技术。

常规煤粉发电机组加烟气污染物控制技术主要是在常规燃煤发电机组中增加烟气净化设备，通过烟气脱硫、去氮氧化物和除尘，达到降低二氧化硫、氮氧化物和烟尘排放的目的。

流化床燃烧技术是应用流化床使煤与空气的接触面积增加，使煤的燃烧效率提高。由于煤在流化床中可以在较低温度下燃烧，所以可控制氮氧化物的生成，从而减轻空气污染。

整体煤气化联合循环发电技术是将煤气化成燃料气，驱动燃气轮机发电，其尾气通过余热锅炉产生水蒸气，驱动汽轮机发电，这样就形成联合循环发电过程。这一技术具有效率高、污染物排放量低的特点。

技术词典

流化床

在一个筒形容器内安装一块多孔水平分布板，并将粉状固体物料堆放在分布板上，形成了一固体物料层，工业上称这一固体物料层为床层，简称“床”。如果将气体连续通入容器的底部，使之均匀地穿过分布板向上流动通过床层流向出口，则随着气体流速不同，床层将出现三种完全不同的状态（图4-3-6）。

当气体以较小的速度流过床层时，流动的气体的上升力不致使固体颗粒的相对位置发生变化，床层的高度也基本上保持不变，此时的床层叫做固定床。在固定床阶段，如果逐渐提高气体的流速，则颗粒间的空隙开始增加，床层体积增大，直至床层中固体颗粒全部浮动起来，呈现不规则的运动，并且随着气体流速的增加，固体颗粒的运动越来越剧烈，形成像液体沸腾一样的现象，这时的床层叫做流化床。当进一步提高气体的流速至超过某一值时，则床层不能再保持流化状态，固体颗粒开始被带出容器外，直至气流速度等于固体颗粒在该气流中沉降速度，此时固体颗粒被气流带出，这种状态的床层称为气流床。

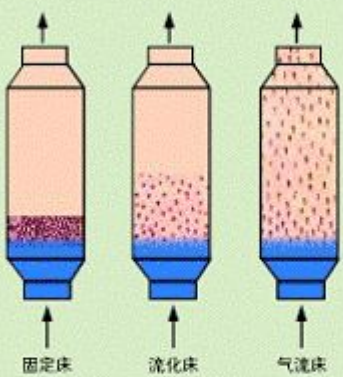


图4-3-6 固体颗粒在气流中的状态



图4-3-7 除尘器示意图

4. 烟气净化技术

烟气净化技术主要是指对煤燃烧后的废气进行除尘和脱硫、去氮处理，从而减少烟尘、二氧化硫、氮氧化物等的排放，减轻空气污染。

发展洁净煤技术是我国现在和将来解决能源与环境问题的必然选择，它将对我国未来产业结构调整产生深刻的影响。

二、把煤加工成燃油

交流·研讨

近年来，随着石油资源日益减少，国际石油市场动荡不定，给各国经济发展带来不利影响。例如，1973年和1979～1980年两次石油危机都造成了全球性经济衰退。另外，由于石油是石油化学工业的基础，石油资源的枯竭必将严重影响石油化学工业的发展。因此，从经济效益和社会效益来看，煤转化成燃油具有重要意义。结合你对煤和石油的认识，讨论下列问题：

1. 煤能否取代石油成为解决石油危机的可能途径？
2. 根据我国石油和煤的蕴藏量，谈谈煤转化成燃油技术对我国能源生产的战略意义。
3. 你认为开发和应用煤转化成燃油技术需要具备哪些条件？

煤和石油都是主要由碳和氢元素组成的物质，其本质区别是氢原子数与碳原子数的比值不同。在煤中氢原子与碳原子数之比小于0.8，而石油中氢原子数与碳原子数之比大于1.8。此外，煤中有机物质的化学结构十分复杂，其基本结构是以缩合芳香烃为主体的、带有侧链和官能团的大分子。

把煤加工成燃油，就是通过化学反应把煤所含的有机物质转化成汽油、柴油等燃油的过程。目前，由煤生产燃油的方法主要有氢化法和气化-液化法。

1. 氢化法

氢化法是把煤粉和煤液化过程中产生的油与氢气混合，在高温下经催化剂催化进行加氢解聚反应，同时脱去硫、氮、氧等成分，形成固-液混合物。经过分离可以得到液体燃料油。氢化法在本质上是增加煤中氢元素含量，提高氢原子数与碳原子数的比值。

资料在线

煤的化学组成及其有机物质的结构

煤是由古代植物遗体埋在地层下并在地壳中经过一系列非常复杂的物理变化和化学变化而形成的。它主要是由碳元素组成的，此外还含有少量的氢、氮、硫、氧、硅、铝、钙、铁等元素，它们组成了煤的有机物质和灰分。

煤的主要组成部分是有机物质，不同种煤、不同地区的同种煤、同一地区不同煤层的煤，其有机物质的结构都有很大差别。关于煤中有机物质分子结构的认识，还有待于完善与发展。但通过各种分析、测定，人们发现煤中有机物质分子结构的基本单位是以缩合芳香环为主体的，周围连接有很多烃的侧链、"-O-"和各种官能团的高分子。缩合芳环的结构类似石墨，碳原子都在一个平面上，形成平面网结构，侧链和"-O-"又将碳的网状结构在空间以不同角度互相联接起来，构成了煤的复杂的、不规则的空间结构。缩合芳香环主要由碳原子构成，氧、硫、氮、氢等原子主要在侧链上。随着变质程度的加深，煤中有机物质的基本结构单位——六碳环平面网变大，排列逐步规则化，侧链逐渐减少、变短。煤中的有机物质在结构上的这些特征说明煤是重要的化学资源。

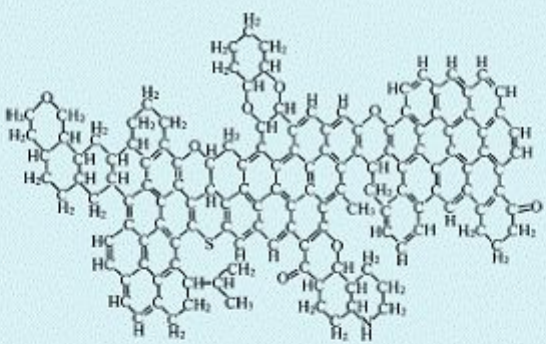


图 4-3-8 煤中有机物质的结构片断示意图

2. 气化－液化法

气化-液化法是首先把煤转化为氢气、一氧化碳等气体，然后在催化剂的作用下，将其中的一氧化碳和氢气转化为燃油。

我国是煤资源丰富而石油资源相对贫乏的国家。自1993年我国再次成为石油净进口国以来，每年石油的进口量都有大幅度增长，2004年已超过1亿吨。从国家能源安全的角度出发，随着石油供应日趋紧张，开发利用煤生产燃油的技术对于我国经济可持续发展具有重要的战略意义。

三、从煤中获得的化学产品

煤是重要的能源，也是生产化工产品的重要原料。如何对煤进行综合利用，才能使煤在国民经济发展中发挥更大的作用呢？

观察·思考

煤的干馏

观察下面的实验：

取内径15～20 mm，长约300 mm的硬质玻璃管一根，并截取1 500 W电炉丝全长的1/4左右，稍拉长一些后，做电热源置于硬质玻璃管中。导线裸露部分套上绝缘材料或裹上胶布，以防触电，如图4-3-9所示。

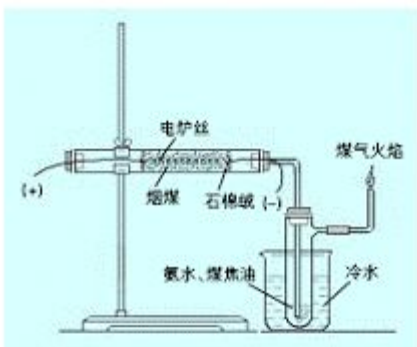


图4-3-9 煤的干馏实验装置示意图

向硬质玻璃管中装入研碎的烟煤并将其压紧，两端松松地塞上石棉绒。橡皮塞上插两根铜棒，焊上导线并与调压变压器的输出端相连接。接上电源后，缓缓旋转变压器的手柄，使电压从零慢慢升高到55 V左右(由于电炉丝长度为原长的1/4，故额定电压相应为原来220 V的1/4)。当看到电炉丝发出红光，此时的温度接近1 000℃。片刻后烟煤分解，出现棕黄色浓烟，并在具支试管内(也可用U形管)冷凝成粗氨水和煤焦油。点燃从具支试管排出的煤气，火焰长度可达10 cm左右。用玻璃棒蘸取粗氨水，滴在红色石蕊试纸上，试纸立即变蓝。

请结合实验所给出的信息并查阅资料讨论从煤中可以得到哪些产品。

目前煤综合利用的一个重要途径是对煤进行干馏。所谓**煤的干馏**(coal carbonization)就是把煤在隔绝空气的条件下加强热，随着温度的升高，煤中的有机物质逐渐开始分解，其中挥发性物质呈气态逸出，冷凝所得液态混合物是粗氨水和煤焦油，残留的固态物质就是焦炭。在煤焦油中有很多宝贵的化学物质，将它们分离出来可用做生产很多重要化工产品的原料。


图4-3-10 煤干馏中焦炭出炉

煤的干馏和煤焦油分馏所得到的化学产品可用图4-3-11表示：



图4-3-11 煤干馏和煤焦油分馏产物示意图

焦炭 煤干馏所得到的最重要产品就是焦炭，因此在工业上煤的干馏又称为炼焦。生产的大多数焦炭都用于高炉炼铁。焦炭也可用于制备水煤气，水煤气是工业合成氨的原料。

焦炉煤气 炼焦时，每吨煤约产生300～400 m^3的焦炉煤气，其主要成分是氢气和甲烷，它们是钢铁联合企业中的重要气体燃料。

粗氨水 它的产量约占装炉煤质量的0.2%～0.4%。工业上常以硫酸铵、磷酸铵或浓氨水等形式作为最终产品。

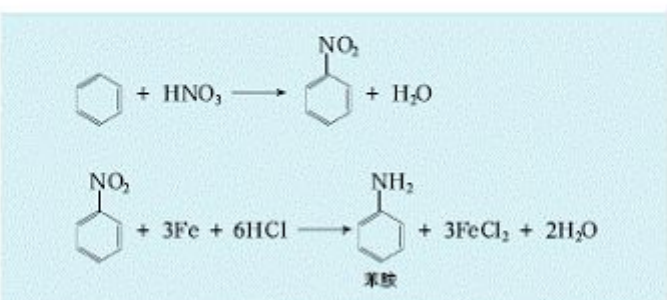


图4-3-12 煤干馏得到的几种产物

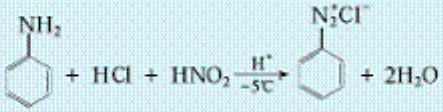
煤焦油 它是炼焦工业所得到的重要副产品。煤焦油是由炼焦时煤中的有机物质发生复杂的反应产生的。它的成分极为复杂，主要是芳香烃类化合物。煤焦油经分离、提纯可得到苯、甲苯、二甲苯等重要的有机化工原料。

19世纪末和20世纪初在现代石油化学工业形成以前，煤焦油是化工生产的重要原料，如很多染料就是以从煤焦油中分离出的苯等为原料合成的，其化学反应过程可表示为：

（1）从苯合成苯胺。

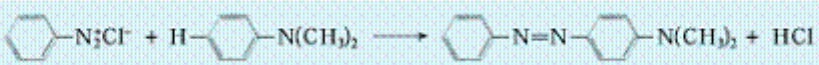


（2）低温条件下，苯胺在过量的醋酸溶液中与亚硝酸反应生成重氮盐。



重氮盐

（3）重氮盐与其他芳香胺在中性或弱酸性溶液中反应生成偶氮化合物。



N,N—二甲基苯胺　　对二甲氨基偶氮苯

偶氮化合物一般都有颜色，在工业上常用做染料或合成其他染料的中间体。

学以致用

1. 填空题：

（1）我国的煤资源主要分布在_____、_____、_____、_____等省区。

（2）直接燃烧煤会产生_____、_____、_____等污染物。

（3）把煤转化成燃油采用的主要方法有_____、_____等。

（4）煤与石油在化学组成上的本质区别是：_____。

2. 目前科学家们研究开发的洁净煤技术在哪些方面采取了“洁净化”措施？

3. 根据本课题所学习的有关知识，讨论为什么煤可以转化成燃油。

4. 什么是煤的干馏？从煤的干馏中可得到哪些重要的化工原料？

主题5

生物资源 农产品的化学加工

课题1 由大豆能制得什么

课题2 玉米的化学加工



课题 1　由大豆能制得什么

联想·质疑

大豆是一种重要的生物资源，用大豆制成的食品在人类的食物中占有重要地位。据统计，近年来全球至少有10亿人每天要摄取用大豆制成的食品。你了解大豆的营养价值吗？你知道怎样用大豆制得豆腐、食用油及其他营养丰富的食品吗？



图 5-1-1　大豆植株和大豆

一、认识大豆

大豆（soybean）在我国已有四五千年的栽培历史，到17世纪才被引进欧洲。20世纪三四十年代以后，世界各国普遍认识到大豆所含有的蛋白质和油脂对人类生活所起的重要作用，从而使大豆生产迅速发展起来。

交流·研讨

根据表5-1-1和表5-1-2所提供的数据，结合自己搜集的其他资料，与同学们交流、讨论：与其他粮食相比，大豆的营养成分有什么特点？

表 5-1-1　　大豆与主要粮食的营养成分（每100 g食物中的含量）

种类	蛋白质/g	油脂/g	碳水化合物/g	钙/mg	磷/mg	铁/mg	维生素 B_1/mg	维生素 B_2/mg
大豆	36.3	18.4	25.3	367	571	11.0	0.79	0.25
面粉	9.9	1.8	74.6	38	268	4.2	0.46	0.06
玉米	8.5	4.3	72.2	22	210	1.6	0.34	0.10
稻米	7.8	1.3	76.6	9	203	2.4	0.19	0.06

表5-1-2 大豆与主要粮食的八种必需氨基酸含量（每100 g食物中的含量）

种类	缬氨酸/g	亮氨酸/g	异亮氨酸/g	苏氨酸/g	苯丙氨酸/g	色氨酸/g	蛋氨酸/g	赖氨酸/g
大豆	1.80	3.63	1.61	1.65	1.80	0.46	0.41	2.29
面粉	0.45	0.76	0.38	0.33	0.49	0.12	0.15	0.26
玉米	0.42	1.27	0.28	0.37	0.42	0.07	0.15	0.31
稻米	0.40	0.66	0.25	0.28	0.34	0.12	0.14	0.28

大豆一般含有蛋白质35%～40%、脂肪16%～20%、碳水化合物约25%、纤维素约5%，另外还含有维生素、磷脂、肌醇、异黄酮和酶等物质。与其他粮食相比，大豆所含营养成分丰富、全面。大豆蛋白质具有明显的优点，它的赖氨酸含量特别丰富，而且大豆蛋白所含八种人体必需氨基酸的比例虽然比鸡蛋和牛奶稍差，但在植物性食物中却是最合理、最接近人体所需比例的。大豆蛋白还具有吸水、起泡、凝胶、黏结、调色、乳化等功能特性，非常适宜制作食品。除蛋白质含量丰富外，大豆还含有较多的油脂。油脂是一类特殊的酯。形成油脂的高级脂肪酸分为饱和高级脂肪酸和不饱和高级脂肪酸。饱和高级脂肪酸分子中碳原子之间以单键相连，不饱和高级脂肪酸分子中有碳碳双键。不饱和高级脂肪酸又分为分子中含一个碳碳双键的单不饱和高级脂肪酸和分子中含多个碳碳双键的多不饱和高级脂肪酸。

表5-1-3 几种常见油脂中各种高级脂肪酸的质量分数

油脂	饱和脂肪酸/%	单不饱和高级脂肪酸/%	多不饱和高级脂肪酸/%
豆油	14	24	62
花生油	21	49	30
玉米油	14	29	57
橄榄油	15	73	12
棕榈油	57	36	7
椰子油	93	6	1
猪油	44	46	10

资料在线

油脂中的亚油酸

在组成油脂的高级脂肪酸中，人体必需的有亚油酸、亚麻酸和花生四烯酸。有了这三种高级脂肪酸中的任何一种，人体就能合成由10多种相关化合物组成的一组非常重要的物质——前列腺素，它对血压的稳定、胃酸的分泌、体温的保持、血小板凝聚等生理活动有着非常强烈的影响。在这三种必需高级脂肪酸中，亚油酸是关键化合物，有了它，人体就能合成亚麻酸和花生四烯酸。植物油中亚油酸含量较高，如豆油含57.5%、花生油含26%。一般认为，不饱和高级脂肪酸含量比较高的食用油质量较高。

二、豆腐是怎样制成的

制豆腐是我国古代的一项重要发明。大约10世纪在我国华北一带豆腐就是人们的日常食品。时至今日，不仅在我国，在世界各地，豆腐已经成为非常受欢迎的食品。

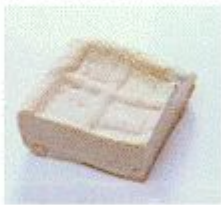


图5-1-2 豆腐

用大豆制豆腐的过程是大豆中的蛋白质在某些化学因素（酸、碱、盐等）影响下发生性质上的改变而引起聚沉的过程。

豆腐生产的基本过程是：把大豆蛋白质等从大豆中提取出来制成豆浆，然后在豆浆中加入凝固剂，在一定温度下使大豆蛋白质形成的胶体聚沉制成豆腐。用做凝固剂的物质主要有酸类（如醋酸、乳酸、葡萄糖酸等）、钙盐（如石膏）和镁盐（如盐卤）等。

资料在线

豆制品凝固剂与豆腐品种

在我国传统豆制品生产中，凝固剂是不可缺少的辅料，许多非发酵豆制品都是在用大豆制成豆浆后，把凝固剂按一定的比例和方法加入到煮熟的豆浆中，使大豆蛋白质胶体聚沉而得到的，这个过程叫做点浆。

盐卤是海水制盐后的副产品，化学成分比较复杂，主要成分是氯化镁。用盐卤做凝固剂，蛋白质聚沉速度快，一般适合于制豆腐干等含水量较低的产品。

石膏是矿产品，主要成分是硫酸钙。制豆腐一般用熟石膏（$CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$）做凝固剂。

根据所用凝固剂和点浆时豆浆浓度的不同，可以得到不同的豆制品。例如，现在市场上出售的盒装豆腐及所谓"日本豆腐"是用葡萄糖酸内酯做凝固剂的，这些豆腐称为内酯豆腐。市场上出售的北豆腐一般是用盐卤做凝固剂，而南豆腐则用石膏做凝固剂。

内酯豆腐制作的工艺流程如图5-1-3所示。



图5-1-3 内酯豆腐制作工艺流程示意图

经过精选的大豆，首先要加水浸泡，大豆蛋白体膜破碎后蛋白质即可分散于水中形成蛋白质胶体，即生豆浆。浸泡时的加水量、水温和浸泡程度会影响产品的产率和豆腐的质量。一般情况下，水温应在15℃～20℃之间，浸泡程度以浸泡后大豆增重1倍左右为宜，因此浸泡时用

水的质量最好为大豆质量的2倍。因为在磨浆过程中还要加水，所以最终1 kg大豆可出豆浆约5 kg。

浸泡好的大豆经磨浆、煮浆后，再经过冷却才能向豆浆中加入凝固剂、灌装。如果豆浆温度过高，凝固剂与豆浆的作用速度过快，一接触便使蛋白质胶体聚沉，会影响产品的质量。

灌装在塑料盒里的物料经90℃水浴加热15～20 min即可凝固成型。

动手空间

自己动手制作豆腐

用葡萄糖酸内酯做凝固剂的内酯豆腐虽然多用机械生产，但在家中也可少量制作，其操作过程与工业生产的过程基本相同。在家长的帮助下，尝试做一次豆腐（你需要有一台家用豆浆机）。

另外，得到豆浆后剩余的残渣如果与面粉、玉米面掺和起来发酵后蒸熟，也是很好的食品。

如果有可能，你还可以用其他凝固剂来制作豆腐。比较一下使用不同的凝固剂对豆腐的制作有什么影响。

三、怎样由大豆制食用油

用大豆制食用油的方法主要有压榨法和浸出法。

压榨法是用机械在原料大豆上加压将油脂挤压出来，这种方法难以把大豆中的油完全榨出。

浸出法是根据油脂不溶于水但能溶于某些有机溶剂的性质，用特定的有机溶剂如己烷等浸泡经过一定预处理的大豆，把油脂溶解提取出来，再将溶有油脂的溶剂经过蒸馏、脱溶、回收溶剂制得粗油。粗油中还含有一些固体杂质、游离脂肪酸、蜡质及色素等，要经过精炼才能制成适合食用的油。粗油的精炼包括过滤、脱胶、脱酸、脱色、脱臭、脱蜡等加工过程。

食用油国家标准规定，企业要在产品标签上注明“压榨”或“浸出”，让消费者可以按照自己的意愿来选购。

资料在线

我国食用油新标准

自2004年10月1日起，我国食用油新标准开始实施。新标准把食用油分为一级、二级、三级、四级四个等级（四级为低等级）。曾经流行使用的“色拉油”“烹调油”等名称被禁止使用。

一级油可以直接食用如用来拌凉菜，其最重要的指标是藏于冷藏箱中不浑浊。因此，对大豆油等含多不饱和高级脂肪酸的油要经过轻度氢化，减少多不饱和高级脂肪酸含量后，再经低温处理除去氢化时产生的固体脂。



图5-1-4 食用油

二级油是炒菜用油，要求是烟点不能过低，以免烹调时冒烟。经过脱酸、脱色、脱臭的“三脱”油就可以用于烹调。大豆油经过轻度氢化后，也可以达到二级油的要求。

三级油、四级油主要用于食品工业，家庭一般很少使用。

交流·研讨

在选购食用油时要注意它的生产日期，而保存时要放在阴凉干燥处，你知道这是为什么吗？

油脂在光照、空气中的氧气以及水分、微生物等作用下，会发生氧化、水解、分解等化学变化，部分转变为醛、酮、羧酸等小分子化合物，使油脂变质而具有腐败的“哈喇味”。这种变质的油脂不宜食用。因此在保存食用油时要注意避光，将其放在阴凉干燥处，同时要尽可能密闭以减少食用油与空气的接触。

拓展视野

多种多样的大豆制品

目前大豆制品已有几千种之多，其中包括具有上千年生产历史的我国传统豆制品，以及物美价廉、营养丰富的新型大豆蛋白食品。

豆腐、豆腐干属于非发酵豆制品，豆瓣酱、豆腐乳等属于发酵豆制品。

传统大豆制品有：

（1）发酵制品：腐乳、豆瓣酱、豆豉等。

（2）非发酵制品：水豆腐、各种豆制品（卤制品、油炸制品、熏制品等）。

新型豆制品有：

（1）蛋白类制品：脱脂大豆粉、浓缩大豆蛋白、分离大豆蛋白等。

（2）全豆类制品：豆乳、豆乳粉等。

（3）油脂类豆制品：精炼大豆油、人造奶油、大豆磷脂。



图5-1-5 豆制品是食品的重要组成部分

一些科学家预言，21世纪的人类食物结构中大豆食品将成为重要组成部分，联合国粮农组织也把解决人类营养问题的希望寄托在大豆生产的发展上。由此可以看出，大豆这种生物资源在人类的生存和发展中将发挥越来越重要的作用。

学以致用

1. 下列说法中，正确的是（　　）。

A. 在人体必需的蛋白质、糖类、油脂、水、矿物质、维生素和膳食纤维七大营养素中，大豆只含有蛋白质和脂肪

B. 大豆及豆制品中的蛋白质所含八种人体必需氨基酸在植物性食物中最接近人体所需比例

C. 大豆中所含油脂比相同质量的面粉、玉米、稻米都低

D. 用大豆、花生、玉米等植物种子制油的方法主要有压榨法和浸出法

2. 下列不饱和高级脂肪酸中，属于分子中含有一个碳碳双键的单不饱和高级脂肪酸的是（　　）。

A. 亚油酸（$C_{17}H_{31}COOH$）　　B. 油酸（$C_{17}H_{33}COOH$）

C. 亚麻酸（$C_{17}H_{29}COOH$）　　D. 花生四烯酸（$C_{19}H_{31}COOH$）

3. 在由豆浆制豆腐的过程中，下列物质中不能用做凝固剂的是（　　）。

A. 石膏　　B. 盐卤（$MgCl_2 \cdot 6H_2O$）

C. 葡萄糖酸内酯　　D. $BaCl_2$ 溶液

4. 查阅有关资料并到市场上了解，看看大豆及其制品给人们生活带来了什么。

课题 2　玉米的化学加工

联想·质疑

用玉米做成的食物你肯定吃过，用玉米做饲料来喂养家畜你或许也知道，除此以外，你了解玉米还有哪些用途吗？化学在人们对玉米的开发利用中起了什么作用？




图 5-2-1　玉米

玉米（maize）是世界上重要的粮食作物和饲料作物之一。人们食用的主要是玉米籽粒，其实玉米的秸秆、穗轴等也是十分宝贵的可再生资源。

表 5-2-1　　玉米各部分营养成分含量（%）

名称	水分	粗蛋白质	粗脂肪	粗纤维	灰分	其他
籽粒	11.3	7.2	4.8	1.2	1.4	74.1
秸秆	11.2	3.5	0.8	33.4	8.4	42.7
穗轴	8.7	2.0	0.7	38.2	2.0	48.4

随着玉米生产的不断发展，从20世纪70年代起，玉米直接食用的消费量日益下降，而用做工业原料的数量急剧增加。现在世界兴起了玉米综合利用和深加工的热潮。

以玉米做原料的加工工业按其加工深度可以分为三个层次：首先是把玉米加工成基本原料，如淀粉、酒精等产品；其次是以淀粉、酒精为原料进一步加工成精细化工产品，如糖类、维生素 C、味精及山梨醇等；再次是使加工产品成为直接消费品，如食品、饮料、医药等。

一、玉米制乙醇

玉米等谷物中的淀粉转化为乙醇是一个生物化学过程，要经过两个阶段。一是将淀粉水解为麦芽糖、葡萄糖等的糖化阶段，发生的主要反应如下：

$$2(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \xrightarrow{\text{淀粉酶}} nC_{12}H_{22}O_{11}$$

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \longrightarrow 2C_6H_{12}O_6$$

二是将麦芽糖、葡萄糖等转化为乙醇的酒化阶段，发生的主要反应为：

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{酵母菌}} 2C_2H_5OH + 2CO_2\uparrow$$

工业上生产乙醇的工艺流程如图5-2-2所示。



图5-2-2 由玉米制乙醇的工艺流程示意图

由玉米淀粉发酵制得的是比较稀的乙醇水溶液，要得到指定浓度的乙醇还需要对其进行蒸馏。按照不同的需要，可以将蒸馏出的乙醇制成工业酒精、医用酒精等。酒精用途很广，除用做溶剂外，还用于制造染料、涂料、医药等众多精细化工产品。

交流·研讨

目前，使用酒精做燃料的汽车有两种：① 仍使用汽油发动机的汽车，在所用汽油中加入5%～22%的乙醇；② 改用专用乙醇发动机的汽车，乙醇加入量占到85%～100%。

你认为使用乙醇代替汽油做汽车燃料有哪些好处？有哪些问题？对解决这些问题你有什么建议？

用玉米做原料生产燃料乙醇是近年来我国重点研究和开发的一项新技术，目前，吉林、河南等省已经具有一定的生产规模。

用乙醇做汽车燃料有三大优越性：一是有助于缓解日益严重的石油资源短缺；二是可明显降低汽车尾气的排放，改善大气环境质量；三是能有效地解决粮食转化问题，促进农业发展。

资料在线

燃料乙醇

吉林省第一条燃料乙醇的生产线在2003年8月31日建成并投入生产，它标志着我国第一个大型燃料乙醇生产基地初步建成。这条生产线可以年产燃料乙醇30万吨，同时可生产酒糟蛋白饲料29.1万吨、玉米油2.25万吨，每年能够转化玉米96万吨。2003年11月18日，吉林率先在全国推广使用含有10%乙醇的新型环保汽油——车用乙醇汽油。

二、玉米淀粉制糖

通常用于制糖的原料主要是甘蔗、甜菜等，其实玉米的出糖率也很高。用玉米淀粉制糖，产糖率约为60%。与甜菜比较，生产1吨蔗糖所需的甜菜占地大约0.534公顷左右，而大约0.267公顷耕地产的玉米即可制得果葡糖1吨。

资料在线

甜玉米

甜玉米又称蔬菜玉米，是近年来发展较快的一种新型蔬菜品种。其实，甜玉米的种植和利用有着悠久的历史，早在1779年北美洲的印第安人就已种植甜玉米。随着经济的发展和人们物质生活的提高，甜玉米的生产在近20年有了较大的发展。

在适宜的采收期内收获，籽粒含糖量高是甜玉米最显著的特点。在乳熟期，普通玉米含糖量约为5%，而甜玉米和超甜玉米的含糖量分别是15%和30%左右。甜玉米的另一特点是营养丰富。甜玉米籽粒含油量是普通玉米的一倍，蛋白质含量也高于普通玉米。优良的甜玉米品种，其经济价值是普通玉米的4～6倍，甚至更高。

以玉米淀粉为原料经酶法或酸法制糖，是玉米淀粉深加工的一个主要途径，其产品是现代医药工业和食品工业重要的基础原料。

淀粉糖的种类很多，按其组成来分主要有全糖（结晶葡萄糖）、果葡糖浆等。

1. 全糖（结晶葡萄糖）的生产

淀粉完全水解的产物是葡萄糖，根据所得产品纯度的不同，一般分为结晶葡萄糖和全糖两类。结晶葡萄糖纯度较高，主要用于医药、试剂、食品等行业。全糖虽然质量稍逊，但其生产工艺简单、成本较低，在食品、发酵、化工、纺织等行业应用十分广泛。

工业生产全糖使用的工艺有酸法和酶法等，以酶法为主。酶法生产中，先把淀粉调浆后加入α－淀粉酶进行催化水解，反应进行到一定程度时停止，再用葡萄糖淀粉酶进行糖化，

使淀粉完全水解即可得到粉状或块状成品（全糖）。

结晶葡萄糖的生产工艺的基本过程与全糖生产类似，只是在得到粉状葡萄糖后，再进行结晶制得结晶葡萄糖。

2. 果葡糖浆的生产

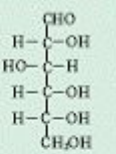
果葡糖浆是20世纪70年代才进入工业化生产的新型淀粉糖。由于一般淀粉糖的甜度都低于蔗糖，使淀粉糖在部分食品特别是饮料中的使用受到一定的限制，而果葡糖浆的甜度和蔗糖相当甚至超过蔗糖，因此它可以部分或完全取代蔗糖。由玉米淀粉加工生产的果葡糖浆甜味纯正，甜度高于蔗糖，其成分中有葡萄糖和果糖，易于被人体吸收，营养价值高。由于在人体内果糖不需胰岛素的辅助就能进行正常的能量代谢，因此用果糖作为甜味剂的食品，糖尿病患者也可以食用。果糖还因在体内转化为肝糖的生成量是葡萄糖的3倍而适于各种肝功能低下者使用。

果葡糖浆的生产是将淀粉经酶法完全水解为葡萄糖浆，再经葡萄糖异构化酶转化得到果糖和葡萄糖的混合糖浆。

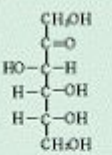
知识支持

葡萄糖和果糖

葡萄糖是一种单糖，它以游离形式存在于水果、蜂蜜和血浆中。果糖也是单糖，是所有糖中甜度最大的一种，比蔗糖甜度约高一倍。葡萄糖和果糖的结构简式分别为：



葡萄糖



果糖

三、玉米的其他应用

1. 玉米胚芽油

玉米中的油脂主要存在于它的胚芽中。玉米胚芽油的营养价值很高，是玉米胚芽油受到重视的重要原因。衡量油脂质量的两个重要指标——油酸和亚油酸，在玉米胚芽油中都有较高的含量，尤其是亚油酸含量超过60%。玉米油的维生素E含量也较高，因而玉米油具有防止衰老的作用。长期食用玉米胚芽油还可以减少体内脂肪的积累，预防心血管病。玉米胚芽油中不含高度不饱和的高级脂肪酸甘油酯等，保存时不易氧化变质。

近年来，由于人们普遍认为过多地食用动物脂肪易引起心血管疾病，导致植物油的消费

量日益增加，从而使玉米胚芽油等植物油的生产得以快速发展。玉米胚芽油的生产具有巨大潜力。一方面因为玉米本身是一种高产作物，可以提供充足的制胚芽油的原料；另一方面，玉米胚芽油是从胚芽中提取的，加工时经过玉米胚乳和胚的分离，可以分别生产出高质量的淀粉和大量的玉米胚芽油。

玉米胚芽油不仅是很好的食用油，在涂料、油漆和橡胶工业中也有广泛的应用。

表 5-2-2 玉米胚芽油中主要脂肪酸含量

脂肪酸	质量分数/%
亚油酸	61.9
油酸	24.1
软脂酸	11.0
硬脂酸	2.0

资料在线

高油玉米

最先开始进行提高玉米籽粒含油量研究的是美国科学家，但直到20世纪70年代高油玉米也没有大面积生产。我国在20世纪80年代从美国引进高油玉米的种植和栽培技术并开始进行研究。经过20年的努力，我国的研究工作达到世界领先水平。现在，美国大面积种植的几种高油玉米平均含油量为5.93%，其中最高的为7.3%，而我国的三种高油玉米平均含油量为9.0%，最高的达到9.7%。

近年来，科学家们又在提高玉米籽粒含油量的基础上开始重视改良玉米油质量的研究。

2. 玉米副产物的开发利用

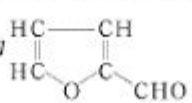
玉米副产物主要有秸秆、根茬、穗轴和花粉。玉米副产物数量很大、资源丰富，是有开发利用价值的可再生资源。从现有技术看，玉米副产物被开发利用的领域比较多，主要有燃料开发、肥料开发等。

（1）燃料开发：过去，玉米秸秆、穗轴等大多直接做农村的烧柴，不仅利用率低，而且燃烧效率也很低，又有大量燃烧不彻底的物质排入大气，造成环境污染。

现在，已经有多种途径可以把秸秆转化成工业或生活燃料。其中，较直接的方法是将松散的秸秆利用机械挤压成被称为“生物煤”的固体燃料。这种“生物煤”可以供应工业生产和居民使用，也可以进一步炭化得到木炭和活性炭，用于化工、冶金工业部门，也用做生活燃料。

玉米秸秆也可以转化成气体燃料。转化途径有两种：一种是化学转化，将秸秆在气化炉中经高温下的氧化还原反应转化成清洁、高品质的可燃气体；另一种是生物转化，即秸秆经微生物发酵形成以甲烷为主要成分的沼气。

玉米秸秆还可以在隔绝空气或通入少量空气的条件下受热分解，制成固体、液体、气体等多种热解产品。

（2）工业开发：对玉米秸秆和穗轴的新兴工业开发利用途径，主要有秸秆制纸质地膜、秸秆制高密度板、穗轴制糠醛等。糠醛即2-呋喃甲醛，结构简式为  。糠

醛是一种化工原料，主要用于制糠醇、糠酸等，也用于制糠醛树脂，生产杀虫剂、抗菌防腐剂和脱色剂等。糠醛树脂是木材、金属、橡胶、陶瓷等的优良黏合剂，也用于制涂料和塑料。

糠醛是由多缩戊糖[$(C_5H_8O_4)_n$]通过水解反应制得的。玉米穗轴含多缩戊糖32%～40%，用玉米穗轴制糠醛收率较高，每12吨玉米穗轴可以生产1吨糠醛。

生产中，玉米穗轴在酸性（如硫酸）条件下经升温、加压，其中的多缩戊糖首先水解生成戊糖（$C_5H_{10}O_5$），而后脱水变成糠醛。

由于玉米秸秆同其他农副产品资源一样，数量很大却很分散，收集、运输都很困难；受季节的限制性强，要及时收集、及时加工，不能长时间存放，这些都对秸秆的工业利用造成较大的困难，因此玉米秸秆目前仍大量用做饲料或用于沤制肥料。

拓展视野

生物质资源再利用

大豆、玉米只是人类利用较早的两种农作物，其实地球上种类繁多的植物为人类提供了丰富且可再生的生物质资源。这些资源所含的化学物质主要是淀粉和纤维。谷类作物如小麦、玉米等主要含淀粉，淀粉容易被人体消化而被长期食用。但这只是生物质资源的较少部分，植物中含量更高的纤维素，由于与木质素共生等原因，难以被人体消化或被微生物降解，因此并没有被很好地利用。

绿色化学开辟的一个新领域——生物质化学，正在研究绿色植物资源的化学转化，希望能找出把纤维素等分离出来再把它们降解为葡萄糖的有效方法，以把绿色植物转化为人类的食物、家畜饲料、能源和有机化工原料。

学以致用

1. 下列有机化合物中，属于不饱和高级脂肪酸的是（　　）。

A. 硬脂酸（$C_{17}H_{35}COOH$）　　B. 软脂酸（$C_{15}H_{31}COOH$）

C. 油酸（$C_{17}H_{33}COOH$）　　D. 乙二酸

2. 写出下列反应的化学方程式：

（1）淀粉水解制葡萄糖；

（2）由葡萄糖制乙醇。

3. 查阅资料，了解玉米的深加工还有哪些途径和产品。

4. 你了解转基因食品吗？就转基因大豆和转基因玉米的利与弊与同学们交流看法。

5. 了解人类对其他生物质资源开发利用的有关信息，写一篇报道。

主题 6

化学·技术·社会

课题1 功能高分子材料的研制

课题2 药物的分子设计与化学合成

课题3 化学·技术·可持续发展







课题 1　功能高分子材料的研制

联想·质疑

科学技术的进步，特别是近几十年来有机合成工业的迅猛发展，使得物质世界更加丰富多彩。高分子合成工业在合成出各种高分子树脂的基础上，还能进一步制造出各种各样的功能高分子材料和复合材料。不仅“隐身”飞机等尖端技术产品需要功能高分子材料，人们的日常生活用品也往往离不开功能高分子材料。从电视机到电子计算机，从血液透析到人工器官的制造，从隐形眼镜到长效药品……到处都有功能高分子材料的踪影。

什么是功能高分子材料？与人们生活密切相关的功能高分子材料有哪些？这些材料是如何研制出来的？

一、认识功能高分子材料

功能高分子材料是一类当前备受关注的、具有特定功能的高分子材料，发展十分迅速。

功能高分子材料主要有光敏高分子、导电高分子、高分子催化剂与试剂、微生物降解高分子、交换型高分子、生物医药高分子、高分子吸收剂、高分子膜等。

从组成和结构上讲，**功能高分子材料**（functional polymer materials）可分为结构型功能高分子材料和复合型功能高分子材料两大类。结构型功能高分子材料是通过“分子设计”制得的一类功能高分子材料，即在合成高分子的主链或支链上接上带有显示某种功能的官能团，使高分子材料具有特殊的功能，满足光、电、磁、化学、生物、医学等方面的功能要求。复合型功能高分子材料是以普通高分子材料为基体或载体，与具有某些特定功能（如导电、导磁等）的材料进行复合而制得的一类功能高分子材料。例如，铁氧体粉末与树脂复合可制成具有吸收屏蔽功能的“隐身”复合材料。

二、几种功能高分子材料及其研制

1. 光敏高分子材料及其研制

电子手表、电子计算机、电视机、手机等电子产品的核心部件是芯片，芯片上有超大规

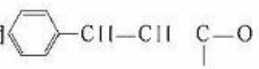
模集成印刷电路。芯片是靠光刻的方法制备的，而光刻中最重要的材料——光刻胶就是一种光敏高分子材料。各种各样光盘的制造以及建筑、制造业中的模型和器件特别是微型机器的制作，都越来越多地应用光敏高分子材料。

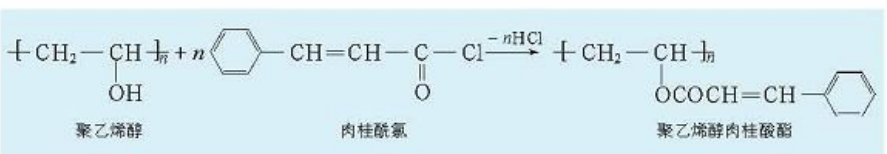


图 6-1-1 光刻效果图

书报和杂志的印制要用到感光高分子材料。家庭中光亮耐用的木地板和美观实用的家具，常常涂有光固化涂料。光固化油墨、光固化涂料、光敏黏合剂及光固化补牙材料等都属于光敏高分子材料。

光敏高分子材料包括感光树脂、光致变色高分子和光导电高分子。

光敏高分子材料（photosensitive polymer materials）是在光照条件下，能迅速发生化学反应的功能高分子材料。光敏高分子在吸收了光能量后，会发生化学反应或结构的改变如聚合、降解、交联、重排等，这些光化学反应是光敏高分子材料实际应用的基础。合成这类高分子材料就是要使高分子化合物分子骨架上带上感光基团。例如，让聚乙烯醇与肉桂酰氯分子反应，用肉桂酰氯分子中的原子团  （该原子团属于感光基团）代替聚乙烯醇分子中的羟基-OH，可制得具有感光性的高聚物——聚乙烯醇肉桂酸酯。聚乙烯醇肉桂酸酯在光照下通过环化能使高分子链间发生交联而固化。



聚乙烯醇肉桂酸酯是早期开发的一种光刻胶。随着微电子技术的迅猛发展，从光刻技术、光源到光刻胶都在不断地发展变化。

光固化涂料等的单体分子中有感光基团，因此在光照条件下就能直接聚合成光敏高分子材料。

技术博览

隐形眼镜的研制

隐形眼镜也叫做接触式镜片。制作隐形眼镜的光学用材料属于光功能高分子材料，因为须与人体直接接触，也属于生物医学高分子材料。

最早人们想用透光性好的玻璃来制造隐形眼镜，但因玻璃没有弹性，难以被采用。后来发现有机玻璃（聚甲基丙烯酸甲酯）具有很好的透光性，于是便用它来制造镜片，但制成的隐形眼镜透氧能力太差，有损眼球的健康。人们经过多种尝试发现，要使隐形眼镜适应人体需要，必须从高聚物分子结构上进行改造。



图 6-1-2 隐形眼镜

现在的隐形眼镜通常是一种软的水凝胶，它是用亲水单体如丙烯酸羟乙酯和乙二醇二甲基丙烯酸酯共聚制成的，为增加强度，往往还加进一些不亲水的单体如甲基丙烯酸异丁酯进行共聚。这样制得的眼镜柔软、富有弹性、透光性好，戴起来很舒适。为提高使用性能，还采用与硅橡胶共聚的方法使其改性。隐形眼镜是在紫外光的照射下发生聚合反应而固化的，因此它属于光敏高分子材料。

2. 高吸水性树脂及其研制

交流·研讨

1. 缺水的荒山和沙漠如何进行绿化？怎样才能使那里的树木成活？

2. 淀粉、纤维素、蛋白质等天然高分子化合物具有一定的吸水能力，但吸水能力不强。那么，能否以它们为原料制造高吸水性树脂？

高吸水性树脂(super water-absorbable resins)也叫做超强吸水剂。高吸水性树脂吸水量为自身质量的几十倍乃至上千倍，且既有吸水功能又有保水功能，在农林园艺、医药卫生、建材、化工、食品、化妆品等领域中均具有广泛的应用。现在，从卫生巾、纸尿片到城市绿化、治理沙化土地、保水抗旱、育种保苗等，都离不开这种功能高分子材料。



图6-1-3 高吸水性树脂

制造高吸水性树脂这种高分子材料，要在高分子化合物的分子链中引入羧基或羟基等亲水基团并形成具有一定交联的立体网状结构。一种方法是使淀粉、纤维素等的分子接上亲水基团，如将淀粉与丙烯腈共聚再水解；另一种方法是利用分子中具有亲水基团的高聚物如聚丙烯酸、聚乙烯醇等进行共聚而制得。例如，亲水性单体如丙烯酸或丙烯酸盐能发生加聚反应生成长链的高分子化合物，如：

$$n\mathrm{CH_2{=}CH} \longrightarrow \left[\mathrm{CH_2{-}CH}\right]_n$$

$$\mathrm{COONa} \qquad\qquad \mathrm{COONa}$$

丙烯酸钠　　聚丙烯酸钠

聚丙烯酸及其盐为长链状高分子化合物，与多元醇等交联剂进行交联反应就能形成具有立体网状结构的高吸水性树脂。图6-1-4是利用丙三醇进行交联后的产物的示意图。这种立体网状结构中有大量具有吸水功能的亲水基团。

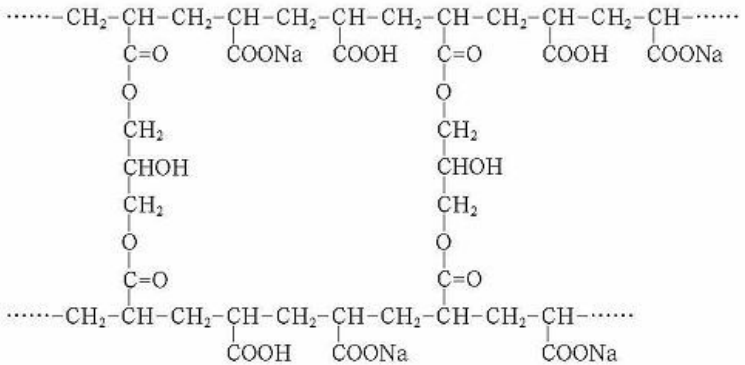


图 6-1-4 聚丙烯酸及其盐与丙三醇进行交联后的产物结构示意图

3. 导电高分子材料及其研制

联想·质疑

一般高分子材料都具有绝缘性，但高分子材料的绝缘性却使它在某些应用中遇到静电积聚、电磁波干扰等问题，给生产、生活造成影响。导电高分子材料就是适应实际需要而发展起来的。那么，该如何使高分子材料具有导电性呢？在学习了复合材料的基础上你能否想出解决的办法？有没有因结构特殊而具有导电性的高分子化合物呢？

导电高分子材料(conductive polymer materials)分为结构型导电高分子材料和复合型导电高分子材料两大类。

复合型导电高分子材料是在高聚物材料中加入各种导电物质(如金属、石墨粉等)经过分散复合而成的，包括半导体材料、防静电除静电材料、导电材料和高导电材料。

导电高分子材料可用在电池、电致变色显示器、传感器等方面。用它制作的电池(如锂、聚苯胺塑料电池)质轻，电流密度大，电压高，使用寿命长。导电塑料还可制作机器人的人工肌肉、智能恒温电缆、恒温地毯、恒温床垫等。由导电高分子材料制成的具有自控发热功能的智能恒温电缆可使机场跑道、石油管道保温，使足球场冬季草地保持绿色，使农业温室保持稳产高产，使家庭及办公室冬季温暖如春。

20世纪70年代科学家们发现聚乙炔具有导电性，这是由它具有的单键、双键相隔的结构体系(…—CH=CH—CH=CH—CH=CH—…)所决定的。在这种结构体系中，成键的电子在整个体系中自由流动，使聚乙炔具有导电性。将碘掺杂到聚乙炔中，会使聚乙炔的导电能力大幅度提高。与聚乙炔结构相似的聚吡咯、聚噻吩、聚苯硫醚等也具有导电性。这类导电高分子材料称为结构型导电高分子材料。

4. 生物医学高分子材料及其研制

合成高分子材料能够修复和再造人体器官和组织，因而挽救了许多人的生命。现在，从头盖骨到脚趾，从皮肤到心脏，除大脑、胃和部分分泌器官之外，化学家们都能够制造。

在医学领域中有机硅材料具有重要应用。有机硅材料指聚硅氧烷类化合物，其分子具有以 -Si-O-Si- 为主链、有机基团为侧链的特殊结构，故这类材料兼有有机材料和无机材料的双重优点：安全可靠、无毒、无污染、耐腐蚀、耐老化、使用寿命长、耐高低温，电绝缘性、生理惰性、生物相容性好等。

用硅橡胶和聚氨酯橡胶可以制造人工心脏。聚氨酯不仅抗血栓性好，而且机械强度高、抗疲劳强度高、弹性好，适合做心脏隔膜材料。用聚四氟乙烯制造的人工血管能像真血管那样，有亲水、憎水双重性以抑制血栓形成。硅橡胶经过改性具有较好的弹性和透明度，已成功地用于生产一系列医用导管如人工心肺机泵管、动脉插管、腹膜透析管和人工鼻管，并且取得了很好的治疗效果。硅橡胶和涤纶织物可以制造人工肌肉。用硅橡胶、聚多肽可以制造人工皮肤。新型复合树脂与牙齿有很好的黏着性，如六氯三聚胺与甲基丙烯酸羟乙酯形成的复合树脂是理想的补牙材料。用合成黏合剂代替手术缝合线可以减轻病人痛苦，而且伤口愈合快。以上所涉及的高分子材料，都属于**生物医学高分子材料**（biomedical polymer materials）。



图 6-1-5 心脏起搏器

研制生物医学高分子材料，需要探索有关材料的分子结构。例如，蓝色贻贝能牢固地黏在海岸岩石上，是因为它能分泌一种独特的液体。科学家们仔细分析了这种分泌液的分子结构，合成出一种能快速固化、不受盐水侵蚀、可用于补牙接骨的超级黏合剂。利用高分子材料与药物分子的结合可以生产出多种缓释药，以此来提高疗效。

拓展视野

功能高分子膜

用于分离的各种功能高分子膜在各个领域发挥着重要作用。例如，气体分离膜中的氧富集膜是由聚二甲基硅氧烷 $\left[\begin{array}{c}CH_3\\|\\+Si-O+_n\\|\\CH_3\end{array}\right]$ 制成的高分子膜，炼钢工业用它制取富氧空气来提高钢的产量和质量，医院里用它获得富氧空气供呼吸系统疾病患者吸氧；透析膜是人工肾脏的材料，先由膜构成空心细丝管，再由几万根管构成人工渗析器，用于患有尿毒症等严重肾病病人的血液透析。

功能高分子膜除以上提到的几种外，还有聚四氟乙烯微孔膜、聚偏氯乙烯膜、聚乙烯膜、聚丙烯腈膜、芳香族聚酰胺膜、聚碳酸酯膜等。

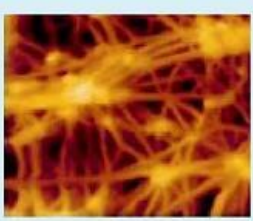


图 6-1-6 聚四氟乙烯微孔膜

功能高分子材料品种繁多，它们的研制和应用愈来愈被人们重视。随着有机合成技术与材料制造技术的不断发展，会有更多的、性能更好的功能高分子材料出现。

三、新材料的发展方向

材料是人类社会文明进步的阶梯，是社会进步的物质基础和先导，进入知识经济时代的人类社会需要更多的性能优异的新材料。

未来材料的发展趋势是复合化、设计化、智能化、仿生化、轻量化、高性能化和高功能化，以及用纳米技术研制新材料。

复合化 单一的金属材料、无机非金属材料和有机高分子材料都存在着各自固有的缺点和局限性，通过复合工艺制造出来的新材料就可以满足人们对材料性能的需要。

设计化 材料设计是指应用有关的信息和知识，指导合成具有预期性能的材料。很多科学家针对航天工业对防热材料的要求联合设计出新的功能梯度材料。过去我们使用的材料，都属于均质材料，而航天事业的发展则需要非均质材料。例如，火箭外壳的不同部位要求的耐热程度不同：内层的隔热性能要好，而外层的散热性能要好，这就构成了制造功能梯度材料的全新思路。目前这种材料的研制还处于起步阶段，所以叫它崭新的功能梯度材料。

智能化 智能材料是模仿生命系统、具有通过自我调节适应环境变化等功能的材料。例如，形状记忆合金就属于这种材料。

仿生化 仿生化指的是通过研究自然界中生物体的结构及特有的功能而产生的制造新材料的思路和方法。例如，蜘蛛丝是最坚韧、高强度的天然纤维，科学家们就研制出仿生蛛丝，将其应用在航空、航天等领域。

轻量化 材料的轻量化，既有利于节约能源，又有利于节约资源。例如，飞机制造过程中就大量采用铝合金、铝锂合金、钛合金等轻金属以及其他先进的复合材料。

高性能化 主要指进一步提高材料的强度、韧性、耐温性、耐磨性、耐折性、耐油性等性能。

高功能化 使功能材料由单一功能转变为多种功能。

功能高分子材料的出现，使人们自然地想到要发展具有综合性能的复合材料。例如，一种结构材料既能做建筑墙板，又具有隔音、隔热、通电能发光照明及发热供暖等多种功能。

利用纳米材料的优异性能来改造化工新材料具有广阔的应用前景。例如，在聚氯乙烯塑料中加入硅氧基纳米微粉，能使其耐老化性显著提高；在塑料中加入抗菌性的纳米粒子，能制出抗菌塑料用于冰箱制造等；在聚酯中加入纳米级陶土，能制出耐高温、耐磨、像金属一样刚硬的纳米聚酯。

技术博览

纳米技术与纳米材料

纳米技术是指在1～100 nm（1 nm=10^{-9} m）尺度范围内对原子、分子进行操纵和加工的技术，包括纳米结构和纳米材料。纳米是介于宏观和微观之间的尺度，因此纳米粒子具有特殊的性质。例如，油和水在通常条件下是不相溶的，而在纳米尺度范围内则能相溶。纳米材料具有抗菌性、抗污性、能吸收红外线和抗紫外线等性能。在我国，纳米涂料的发展刚刚起步，这种涂料主要用在改善建筑物外墙涂料的耐气候性和改善内墙涂料的抗菌性上。

学以致用

1. 下列物质中，属于功能高分子材料的是（　　）。

A. 聚氯乙烯板材　　B. 高吸水性树脂

C. 聚甲醛　　D. 光刻胶

2. 光固化涂料属于（　　）高分子功能材料。

A. 导电　　B. 光敏

C. 生物医学　　D. 光降解

3. 复合型功能高分子材料和结构型功能高分子材料的区别是什么？各举一例加以说明。

4. 动手实践：

（1）称取一定量的面粉，逐渐加水调和成做饼的面，计量加入水的量，计算面粉与吸水量之比。

（2）称取一定量的猪肉皮，通过水煮等步骤自制肉皮冻，做好肉皮冻后称重，计算吸水量和肉皮与水的质量比。

淀粉和蛋白质都是天然吸水性物质，算出吸水量后并与高吸水性树脂做对比。

课题 2　药物的分子设计与化学合成

联想·质疑

在人类战胜疾病的历史过程中，药物一直发挥着重要作用，它在一定程度上保障了人类的生存和繁衍，促进了社会的繁荣和昌盛。为了快捷、高效地医治目前面临的各种疑难病症和未来可能出现的新疾病，现代药物学家正在付出巨大努力不断地研究和开发新的药物。

请将你知道的常见药物的主要作用及使用注意事项填入下表，并与同学们交流。



图 6-2-1　科研人员正在研究新药物

常见药物	作　用	使用注意事项
青霉素	抗细菌感染	防止过敏反应

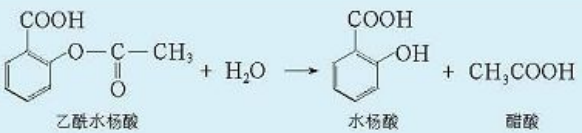
1. 目前还有哪些重大疾病需要人们开发出更好的药物进行治疗？
2. 药物是如何研究开发出来的？

一、药物的分子设计

早期的药物是人们从天然产物中发现的。到了19世纪中期，随着化学科学的发展，人们能够提取出天然药物的有效成分并对其结构和性质进行研究，从而实现了药物的化学合成。随着天然药物和合成药物数量的增加和广泛应用，人们能够了解药物分子中哪些组成或基团是必需的，药物的化学结构与生物活性之间有什么关系，然后根据这种关系对已有药物的分子结构进行修饰和改造以提高其药效，这样就进入对药物进行分子设计的阶段。

联想·质疑

公元前4世纪，人们发现柳树皮具有神奇的止痛功能，后来的化学研究发现其中的有效成分是水杨酸，但是它对胃肠道黏膜有较大的刺激作用。19世纪末德国拜尔公司的化学家霍夫曼（A.Hoffmann）合成出了乙酰水杨酸（阿司匹林），其解热镇痛效果与水杨酸相当，但是副作用明显减轻，至今仍广泛用于临床。阿司匹林的作用实质是它能在人体内水解生成水杨酸：



阿司匹林在口服剂量稍大时，对胃肠道仍有一定的刺激作用。因此，人们进一步对阿司匹林进行结构修饰，如使其与赖氨酸作用形成盐，增强其水溶性，做成针剂，以避免口服时对胃肠道的刺激作用等。

针对阿司匹林口服剂和针剂的缺陷，人们又设计开发出了长效缓释阿司匹林。将乙酰水杨酸分子通过乙二醇分子的桥梁作用连接在高聚物分子上，制成缓释阿司匹林，服用后它在人体内酶的作用下逐步水解从而发挥药效。

从阿司匹林的发展历程（图6-2-2），你能得到关于**药物分子设计**（drug molecular design）的什么启示？你知道人们修饰和改造药物分子结构常用的方法有哪些吗？

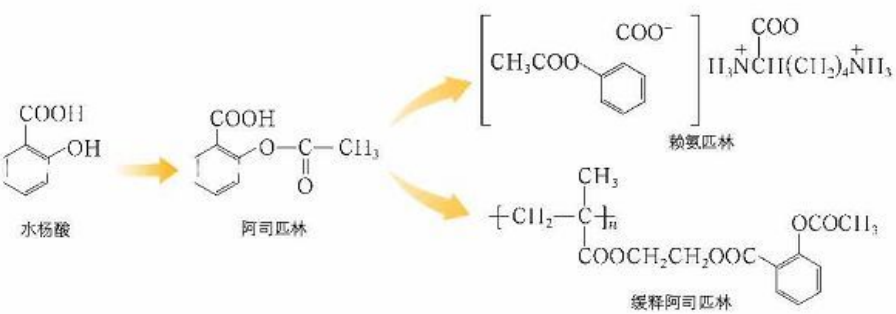


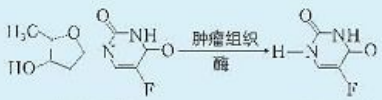
图6-2-2　阿司匹林的发展历程示意图

通过阿司匹林的发展历程可以看出，某些药物虽然具有良好的药效，但是可能在溶解性、化学稳定性、毒副作用、选择性以及人体吸收等方面存在不足。因此，人们希望通过对其进行结构修饰和改造，以获得药效相当而又能克服原有缺陷的新药。

拓展视野

药物的选择性设计

人们希望通过药物设计提高药物的选择性。例如，为了减少抗癌药物对正常组织的毒性作用，最好使药物选择作用于肿瘤组织。为此，人们利用肿瘤和正常组织中酶活性的差异来设计药物。例如，将抗癌药5－氟尿嘧啶制成去氧氟尿苷，它进入肿瘤组织后被其中的尿嘧啶核苷磷酸酶水解出5－氟尿嘧啶呈现抗癌活性，在其他组织中则不会被水解。



去氧氟尿苷　　5－氟尿嘧啶

图6-2-3　抗癌药物在肿瘤组织中的水解

目前对已有药物进行结构改造的主要方法是生物电子等排、剖裂和拼合。

生物电子等排体具有相近的物理化学性质，因而设计新药时在具有生物活性的分子中以一个电子等排体取代另一个电子等排体，常可以得到具有与母体化合物类似或相关甚至相反的生物活性。利用这一规律设计新药称为生物电子等排。例如，口服降血糖药氨磺丁脲的氨基被电子等排体甲基置换可以得到甲磺丁脲，其药效保持时间较氨磺丁脲长，毒性也相应降低。

知识支持

生物电子等排体

生物电子等排体是指具有相同数目的价电子，而且在分子大小、形状（键角）等方面存在相似性的不同分子或原子团，如N_2与CO，－OH与$-NH_2$、$-CH_3$等。常见的生物电子等排体有一价基团（卤素、$-CH_3$、$-NH_2$、－OH、－SH等），二价基团（如－O－、－NH－、$-CH_2-$等），三价基团（如－CH＝、－N＝等）。



氨磺丁脲　　甲磺丁脲

图6-2-4　利用生物电子等排原理设计降血糖药示意图

对于结构比较复杂的药物，可以将其分子结构剖析成两个或数个亚结构，通过对结构与药效间关系的研究，找到结构简化的新药物。这样进行药物设计的方法叫做剖裂。剖裂后得到的药物结构较简单，便于合成。例如，将镇痛类药吗啡的结构进行简化，可得到仍具有镇痛作用的哌替啶。



图 6-2-5 吗啡剖裂成哌替啶

有时也可以将两种药物的结构或者药效基团相拼，融合在一个分子内，形成的新分子因加合作用兼具原来两种药物的药理活性，或者是提高药物的选择性。这样进行药物设计的方法叫做拼合。例如，将具有扩张血管作用的降压药肼屈嗪与β-受体阻断剂拼合可得到兼具β-受体阻断和扩张血管作用的药物普齐地洛。



图 6-2-6 拼合药物普齐地洛

拓展视野

合理药物设计与计算机辅助药物设计

从 20 世纪 90 年代开始，随着各学科的发展，药物设计进入了**合理药物设计**（rational drug design）的崭新阶段。合理药物设计，是基于对疾病过程的分子病理生理学的理解，根据“病灶”的分子结构，设计出对该疾病有治疗作用的药物分子，同时从药物结构出发，设计出药效良好、副作用低、选择性作用于“病灶”的药物，从而引导设计走向合理化。

合理药物设计取得重大突破的一个重要原因是**计算机辅助药物设计**(computer-aided drug design)的发展。计算机辅助药物设计即利用计算机的计算、逻辑判断、图形显示等功能进行药物设计。设计的许多繁重工作如计算、数据的存储和处理、显示、预测等，均由计算机来完成。计算机辅助药物设计大大提高了药物设计的水平，并且趋于定向化和合理化，为发展药物设计开辟了广阔的前景。

二、药物的化学合成

用化学方法合成药物，主要包括两方面的内容，即选择原料路线和设计生产工艺。现以**阿司匹林** (aspirin)为例说明药物的生产过程。

1. 原料路线

联想·质疑

观察阿司匹林的结构简式和球棍模型，你能看出其主要官能团都有哪些吗？据此你能设计出合成阿司匹林的原料路线和合成路线吗？

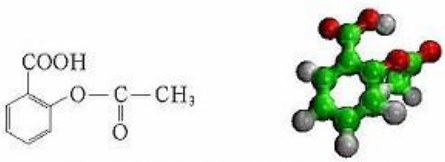
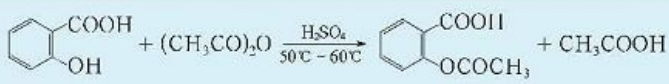


图 6-2-7 阿司匹林的结构简式和球棍模型

阿司匹林的分子中主要有苯环、羧基和酯基。酯基是由酸与醇或酚反应而得到的，因此阿司匹林可以看做**水杨酸**（salicylic acid）与醋酸反应的产物。在工业上，阿司匹林是用水杨酸和醋酸酐反应制得的。



醋酸酐是常见的化工原料，因此制取水杨酸就成为合成阿司匹林亟待解决的问题。

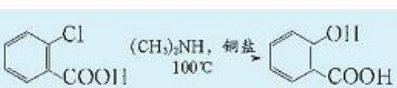
交流·研讨

水杨酸一般可以用以下不同原料和方法制备。

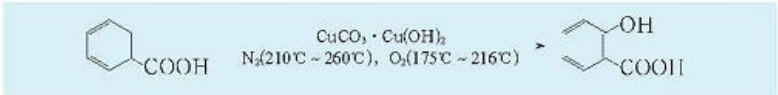
1. 以苯酚钠盐为原料在一定温度及压强下与二氧化碳作用经羧基转位而制得。



2. 以邻氯苯甲酸为原料制得，产率可达 99.5%。



3. 以苯甲酸为原料溶于矿物油中，以铜盐为催化剂在210℃～260℃时通入氮气，然后在175℃～216℃时通入空气并控制通气速度，交替进行氧化而制得。



工业上选择原料路线着重于经济和技术的可行性，所关心的是原料是否廉价易得、生产工艺是否简便、能否进行大规模生产以及产率高低等。请你根据这些原则，比较这三种方法的优缺点，并将你的观点与同学们交流。

在上述的三种方法中，以苯酚为原料合成水杨酸虽然步骤较多，但苯酚是常见的化工原料，而且合成水杨酸的条件相对也比较简单，因此工业上主要采用此原料路线来合成水杨酸。

2. 生产工艺

生产工艺主要指将原料经过有关反应制得粗产品，然后将粗产品经过分离、提纯、制剂等一系列后处理得到所需要的产品的生产过程。对整个工艺过程，需要着重考虑的是反应条件、设备要求、安全生产和环境保护等问题。

工业上合成阿司匹林的流程如图6-2-8所示。

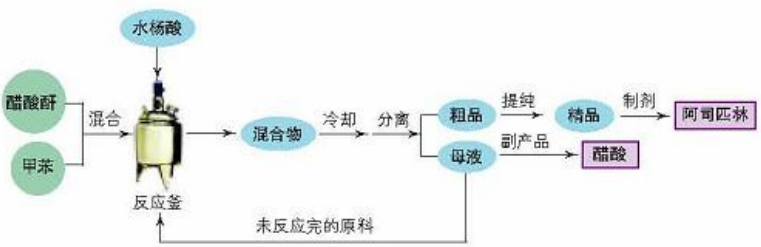


图6-2-8 生产阿司匹林的工艺流程示意图

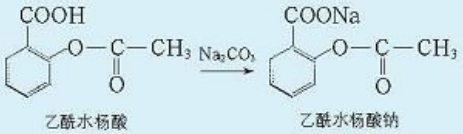
在反应釜中加入比例适当、混合均匀的甲苯（作为溶剂）和醋酸酐，然后再加入适量水杨酸（为了保证水杨酸能较为彻底地反应，加入的醋酸酐是过量的，水杨酸和醋酸酐的物质的量之比约为1∶1.5），将反应混合液加热到50℃～60℃并持续反应24 h。然后将反应混合液转移到冷却罐中冷却至室温，这样乙酰水杨酸就会以规则的大晶体形式沉淀出来；用过滤或离心分离的方法将晶体从未反应的母液中分离出来，就得到乙酰水杨酸，未反应完的原料经处理后可循环利用。



图6-2-9 电加热反应釜

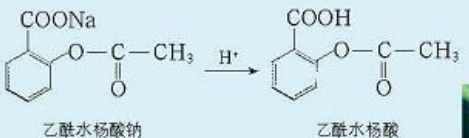
此时得到的乙酰水杨酸仅为粗品，必须将其提纯以后才能作为药

物使用。提纯的方法是分批用少量饱和 Na_2CO_3 水溶液溶解乙酰水杨酸：



乙酰水杨酸　　乙酰水杨酸钠

过滤除去不溶固体物，将滤液缓慢加入浓盐酸中，析出乙酰水杨酸：



乙酰水杨酸钠　　乙酰水杨酸

再过滤、洗涤，将得到的乙酰水杨酸用少量乙酸乙酯加热至全部溶解，冷却至室温，乙酰水杨酸精品以针状晶体析出。最后，将乙酰水杨酸精品加工成适当的剂型，就可以用于临床治疗疾病了。

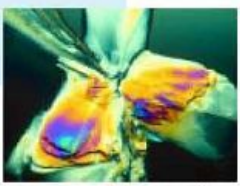


图 6-2-10　阿司匹林晶体

拓展视野

手性药物及不对称合成

手性是自然界中物质的本质属性之一。所谓手性是指人的左手和右手的关系，它们呈现镜像关系，但是不能重合在一起。许多化合物也是手性的。例如，丙氨酸就能以如图 6-2-11 所示的两种形式存在（两种丙氨酸互称对映异构体）。

药物中也存在这种特性。目前世界上使用的药物中手性药物占 50% 以上。在 200 种常见的临床药物中，手性药物多达 114 种。

手性药物往往只有其中一种镜像结构具有治疗作用，而另一镜像结构没有药效甚至有毒副作用。例如，1960 年在欧洲用做镇静剂的“反应停”，其对映异构体对胎儿有致畸作用。因此在合成药物时，人们往往希望采取一些手段只合成出具有药效的对映体，这就是不对称合成。



图 6-2-11　手性化合物

三、新世纪药物的展望

随着生命科学的发展和人民生活水平的提高，人类对药物的要求从以前的有效性、安全性向高效性、专一性、低毒性的方向发展，生物制品、天然药物备受青睐，化学合成药物也

越来越受到人们的重视；在制剂方面则正在向长效制剂、靶向制剂和智能化制剂方向发展。现代药物研究与高新科技密切相关，主要依赖的几大科技支柱为分子生物学、基因组学、蛋白质组学、组合化学、高通量筛选以及与药物研究相关的信息科学与技术。

拓展视野

组合化学技术与药物设计

组合化学合成的原理可简单描述如下：①A + B→AB；② 若A、B各有n个衍生物可组合得到A^nB^n个化合物，如图6-2-12所示。

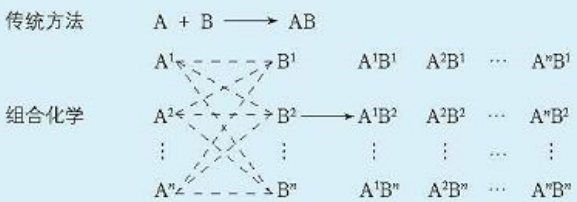


图6-2-12 传统方法与组合化学合成方法的比较

利用组合化学合成技术可以一次性或批量地获得数量巨大的类似化合物——化合物库以供筛选，大大增加了找到具有特殊性能化合物的机会，成为药物设计的一个新途径。

交流·研讨

1. 药物科学的基础研究正沿着两个重要方向发展：一是针对重大疾病的发病机制，充分运用分子生物学、细胞生物学、遗传学和生物化学等生命科学的重要理论、思路和研究手段发现新的药物作用靶点；二是利用与药学科学相关的生物信息学、计算机科学和化学等学科的最新研究成果发展药物研究的新方法、新技术。

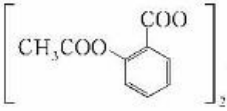
请你查阅资料了解未来药物科学研究的重要领域及药物科学研究的新技术，并与同学们交流。

2. 我国传统医药是中华民族优秀文化的灿烂结晶，数千年来为中华民族的繁衍昌盛做出了不可磨灭的贡献，同时也对世界医药学的发展起了重要作用。在人们逐渐认识到化学药物面临诸多问题以后，崇尚天然药物成为了一种世界性潮流。

你认为传统医药要想发挥更大的作用，应该在哪些方面加以完善和改进？化学科学对传统医药的发展将起到什么样的作用？将你的想法与同学们交流。

学以致用

1. 阿司匹林对胃肠道有刺激作用，是因为分子中含有羧基。根据羧酸的化学性质，你能想出哪些减弱阿司匹林酸性的方法？根据缓释阿司匹林、阿司匹林铝



AlOH和赖氨匹林三个例子，分析自己的想法或推断是否正确。

2. 阿司匹林在胃中会发生酯的水解反应，生成_____ 和 _____（用结构简式表示）。阿司匹林分子水解后，能电离出氢离子（H^+）的官能团数目是原来的____倍，因此增大了对胃肠道的刺激。

3. 可以用聚甲基丙烯酸（$[CH_2\overset{CH_3}{\underset{COOH}{C}}]_n$）和乙二醇（$HOCH_2CH_2OH$）制备缓释阿司匹林，试写出反应的化学方程式。

课题 3　化学·技术·可持续发展

联想·质疑

通过前面的学习，你已知道可以利用空气、海水、矿山、石油、煤及生物质等自然资源制造出各种化学品，以满足社会各方面的需要。那么，你是否想过：化学与技术在20世纪对科学技术进步和社会发展主要起了哪些作用；21世纪，化学与技术面临着哪些需要迫切解决的课题和挑战？

一、20世纪化学与技术的重大成就

化学是一门富有创造性的、实用的科学，以化学为基础的生产技术已广泛用于现代化工、冶金、制药、材料、食品等众多工业生产领域，制出各种产品和材料，满足了社会在生产、生活、科技、文化、国防等各方面日益增长的需要。化学为现代社会经济、科技、文化的发展提供了基本的物质条件。

化学家们在20世纪发明的合成氨生产技术曾两次获诺贝尔奖，被评为20世纪最重大的发明。在此技术基础上，研发生产了一系列氮肥。如果没有这项重大发明，现在生产的粮食至少要减半。抗生素等各种新药物的诞生，使人类能更有效地控制许多传染病、心血管病等疾病，从而将现代人的平均寿命延长了25年。

电子信息技术的高度发达是现代社会的一个突出特征。然而，其核心技术——集成电路芯片，从单晶硅到集成电路的制成都离不开化学加工过程。电脑是令现代人自豪的电子产品，制造它所用的一切材料如结构材料、荧光材料、液晶材料、贵金属材料等，都是经化学合成或冶金化学加工获得的。

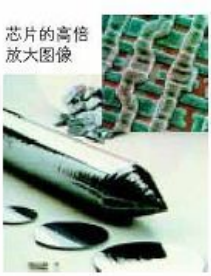


图 6-3-1　单晶硅用于信息技术


图6-3-2　中国未来的空间站

20世纪发明的七大技术——化学合成、信息、生物、核科学与核武器、航空航天与导弹、激光、纳

米技术中，最重要的是信息技术、化学合成技术和生物技术，而化学合成技术起着核心的作用，没有化学合成技术，其余的六大技术根本不可能实现。



资料在线

化学与生物技术

生物技术是涉及分子生物学、生物化学及化学工程学等多种学科的综合性技术，常分为发酵工程、细胞工程、酶工程、基因工程、蛋白质工程等。这些工程都与化学有密切关系。其中基因工程又称DNA（脱氧核糖核酸）重组技术。被称为现代伟大科学工程的人类基因组计划，是运用分析化学技术对基因进行化学测序的工作计划。



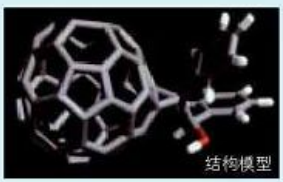


图 6-3-3　一种正在试验中的具有巴基球（C_{60}）结构的艾滋病蛋白酶抑制剂

二、21世纪化学与技术面临的挑战

20世纪，由于科学技术的高度发展，生产力的迅速提高，人类社会达到了历史上空前繁荣的水平。但是，随之而来的资源、环境、健康等方面出现了十分严峻的问题，构成了对社会持续发展的挑战。

人类赖以生存和发展的资源主要是能源、土地、矿产和生物质资源，它们都是有限资源。过去的工业革命主要靠煤支持了60年，后来石油消耗加速增长。在20世纪内人口增长了3倍的情况下，能源消耗增长了30倍。预计今后20～50年，能源将会消耗掉全部储存量的80%。从人类发展来看，20～50年是很短暂的时限。我们的子孙后代将用什么做燃料？社会将如何维系和持续发展？这是亟待解决的问题。

土地和矿产资源都是不可再生资源。因人口激增和可耕地不断减少，人均可耕地面积不断缩减；各种矿产资源越用越少，因过度开发和不合理使用，多种宝贵的矿产资源已濒于枯竭。

生物质资源虽属可再生资源，但是也要注意其消耗速度和再生速度的平衡，否则也存在枯竭的危险。对森林资源的保护和合理利用，是关系到生态环境安全的一个重大课题。

现代社会的环境问题非常突出。人们虽然能够运用各种现代技术将煤、石油、天然气等能源中的化学能转化为热能、电能等形式的能量，并以它们为基本原料生产出各种产品和材料，但是由于人们缺乏对环境的应有关注，在生产和使用各种产品的同时排放了大量废渣、废水、废气，造成了对环境的严重污染。若不立即采取有效措施，最终对人类健康和生活将

造成难以预计的广泛而长远的影响。实际上，人类在为社会经济空前繁荣而庆幸的时候，也正在面临着能否以固有方式继续生存下去的挑战！

资料在线

我国资源与环境状况

我国资源状况 矿产资源——我国矿产资源的总量居世界第5位，人均产量居世界第53位，2/3的矿种短缺。化石能源——我国原油储量占世界的2.43%，开采量世界为33.15亿吨／年，我国为1.6亿吨／年；我国人均煤储量为世界人均煤储量的45%，开采量世界为45.5亿吨／年，我国为12.35亿吨／年。淡水资源——我国淡水资源人均占有量相当于世界人均占有量的1/4，居世界第110位。

我国环境状况 我国在20世纪末的废弃物排放量举例：二氧化碳20多亿吨，占世界总量的14%；氮氧化物1 000余万吨；二氧化硫2 000余万吨；工业固、液废弃物10余亿吨。

人类自从出现在这个无限美好的蓝色星球后，就开始采取种种方法保持健康，跟疾病与衰老进行不屈抗争并取得了很大进步。但是，迄今人们仍面临癌症、艾滋病、痴呆、瘫痪等许多难以治愈的疾病的困扰。人们正迫切期待着化学家们发明出十分有效且无副作用的全新药物。

对人类社会面临的挑战，21世纪化学的责任重大，化学与技术开发任务艰巨，应在许多方面做出贡献。例如：

（1）研发固定氮和合成无害农药技术，以保障人类生存与持续发展对粮食的需要，促进农业生产持续发展。

（2）研发多种新药的合成技术，以控制心脑血管病、癌症等疾病，为保障人类健康和延长人类寿命提供更有效的技术保障。

（3）研发绿色化学技术，从源头治理污染。**绿色化学**(green chemistry)的目标是：以化学为基础的生产过程不产生污染，要把污染消灭在它产生之前，因而不存在工业生产的污染和治理问题。

（4）研制各种新材料如研制高效、低成本的光电转换材料以开发太阳能，从海水大量制取淡水和多种矿物，为保护和节约自然矿产资源以及社会的可持续发展服务。

交流·研讨

21世纪初期，我国社会经济发展所面临的问题可归纳为如下几个方面：人口增长，城市化速度加快，消费需求旺盛；多种产品产量居世界首位，人均产量偏低；高物耗、高能耗的初级产品比重偏大；环境污染严重，生态环境恶化。

请你试从这几个方面选择感兴趣的问题并参考有关资料，说明问题的严重性以及化学应该如何应对这些挑战。

三、社会可持续发展与技术创新

自上世纪中期以来，人类开始面对来自资源、环境、健康等方面日益严重的挑战，世界各国从此开始制定社会经济的可持续发展战略。

联想·质疑

根据目前我国资源、技术、环境等方面的实际状况，你认为我国在进行全面建设小康社会、实施可持续发展战略的过程中，应着重抓紧解决好哪些重大问题？在解决这些问题的过程中，化学科学与技术如何实现超越并做出重要贡献？

传统的社会经济发展要求国民经济生产总值（GDP）不断高速增长，但并不考虑资源和环境能否允许，甚至以牺牲环境为代价，因而导致资源加速枯竭、环境恶化、人体健康受到威胁等严重后果。科学的可持续发展观，追求人与自然的和谐，经济与环境的协调、持续发展。

我国在新世纪实现全面建设小康社会的目标中，不能再走过量消耗自然资源单向发展的老路，必须走新型的工业化发展道路，以循环经济的发展理念实施**可持续发展**（sustainable development）战略，使资源得到有效利用，最大限度地减少废弃物排放；对不可再生的矿产资源要合理开发、综合利用并用好二次资源，积极开发生物质资源，大力推广节能降耗生产新工艺，淘汰浪费资源的落后工艺；在全社会树立节约资源的意识，全面推进资源节约型的社会建设。

资料在线

循环经济

在20世纪中期，国外一位经济学家提出循环经济（circular economy）的理念，认为地球就像在太空飞行的宇宙飞船，在地球上生存的人类类似乘坐飞船的旅客。资源的有限性制约着飞船的寿命，宇宙飞船及其中旅客生存的延续，决定于资源的循环利用。因此，类似在飞船上，对地球上的有限资源用过后必须作为二次资源再利用，即循环利用并形成循环经济，才能使人类社会持续发展。

因此，在21世纪化学科学与技术必须实现新的超越，为社会的持续发展做贡献。在新技术开发中，应遵循下列原则：

（1）**进化代替原则** 开发新生产工艺代替旧工艺。例如，采用生物质资源、无毒害的原料、溶剂和催化剂的新工艺，运用绿色化学、“原子节约”反应的新工艺，利用生物化学合成的新工艺，开发生产无污染的环境友好产品、灵巧产品的新工艺，开发从生产到使用的清洁产品的全程新工艺。

知识支持

原子利用率

符合生态工业技术要求的化学生产新工艺，除了要用无害的原料、溶剂、催化剂外，还要尽量节约原材料，使参加反应的所有原料尽量转化成产品，尽量节约原料，因此要提高原料转化成产品的原子利用率。

原子利用率是指所有反应物中的原子转移到目标产物中的原子的比值（目标产物的量／各反应物的量之和）。例如，要合成目标产物C，采用的反应若是：A + B→C + D，就必然有废物D产生，会不可避免地造成副产物污染和资源的浪费。符合生态工业技术要求的反应设计可以是：E + F→C。这时原料E和F中的所有原子都进入了目标产物C，使原子利用率达到了100%。

（2）**减量化原则** 例如，开发生产灵巧化学品（如能随作物生长需要释放营养成分的缓释肥料等）、物质化学转化中低物耗与低能耗的工艺等，都能实现减少工业生产和产品使用中的物料和能量消耗。

（3）**循环再利用原则** 例如，使工业生产系统中的重要元素循环利用，使生产过程中的副产物循环利用。

（4）**再生资源化原则（废弃物回收再利用）** 例如，用过的纸张，轮胎，钢、铁、铜、铝等金属的再生资源化；一般农、林、牧副产物（如植物秸秆的纤维质、废弃的动植物油脂等）的生物质资源的利用或再生。

交流·研讨

以下举出国内外一些科学家在开发新技术中取得的几项成果，你认为这些成果分别运用了上述哪条或哪几条原则，并指出其对推进循环经济和可持续发展战略的重要意义。

（1）不使用剧毒的HCN为原料生产氨基二乙酸钠（除草剂）。

（2）采用生物酶催化剂生产抗癌李药，避免使用大量溶剂和产生污染物。

（3）在塑料制品中大量加入淀粉、纤维素，使塑料制品变为较易降解的小颗粒。

（4）十二烷基苯的生产新工艺。该工艺实现了从原料——制造过程——产品使用——用后产品回归自然对环境无污染的流程。

（5）将报废的轮胎，纸张，汽车，钢、铁、铜、铝等金属制品回收再利用，制成各种材料。

（6）通过如图6-3-4所示的利用氢氧燃料电池和水的光催化裂解反应实现氢元素的循环利用：



图6-3-4 氢元素的循环利用

拓展视野

生物质资源开发

在以前，大多数有机化学品如酒精、脂肪、香料、肥皂、油漆等，都主要来自植物或动物原料。后来，随着工业技术的发展，到现在有95%的有机化学品都是由石油获得的。为了实施可持续发展战略，要大力开发生物质（biomass）资源的代替技术。例如，用于生产尼龙-66的原料己二酸，世界产量达190万吨，主要是用石油化工产品苯做起始原料生产的，而苯可导致白血病和癌症。新的研究表明，可以采用重组DNA法对大肠杆菌进行修饰，用改变大肠杆菌中葡萄糖代谢途径的生物合成法制己二酸。这样，就可用来自生物资源的淀粉所转化的葡萄糖做起始原料制造己二酸，取代以苯做原料的旧工艺。

生物质资源所含生物质主要有两类：淀粉和木质纤维素。木质纤维素大量存在于农作物废料、各种秸秆以及森林废料和草类之中，是地球上最为丰富的生物质资源，而且以每年1 640亿吨的速度不断再生，但至今人类只利用了它们的1.5%。因此，开发利用生物质资源的新技术是一项很有意义的实现技术超越的的任务。

新型能源技术

核能（nuclear power）是重要的新型能源。全世界已建成420多座核电站，提供了占全世界总电力17%的电能。核电站利用化工技术生产的铀、钚等做核裂变燃料进行核裂变反应，连续释放能量，输出电能和热能。

燃料电池（fuel cell）是以富氢气燃料做还原剂，氧气做氧化剂。它像普通电池一样，由正极、负极和电解质构成，在两极上同时发生电极反应而将化学能转化为电能，转化率可高达85%～90%。由于燃料电池体积小，所以可做公用电源或电动交通工具的动力源以及便携式电源。



图6-3-5 中国大亚湾核电站全景



图6-3-6 一种完全靠氢燃料电池驱动的汽车

学以致用

1. 运用新学的知识，设计一个循环利用碳、氢、氮元素和太阳能生产化学品或燃料（如氨、乙醇等）的方案。

2. 我国钢铁产量居世界前列，但铁矿资源蕴藏量并不丰富。你认为如何运用循环经济理念才能使我国钢铁工业持续发展？

3. 对前面学过的某种产品的生产技术，运用循环经济理念和可持续发展战略进行评价，并提出改进建议。

4. 对橡胶、塑料制品再生资源的回收利用，提出可行的生产技术方案。为节约资源、保护环境，你可以做哪些力所能及的工作？