

国外动态

用沼气制造碳纳米纤维

日本岛津制作所与三菱化学公司开始共同试验二氧化碳在催化剂作用下与甲烷反应变成碳与水(固定化)的二氧化碳固定化技术,共同建成 5 L/a 级中试装置,预定在一年内进行试验,还将开发碳纳米纤维的抽丝技术。

岛津制作所从 1997 年起与地球环境产业技术研究机构(RITE)共同进行有关二氧化碳固定化技术的基础研究。1999 年与萨波罗酿酒公司共同对沼气(含二氧化碳的甲烷气)催化剂的性能进行实验。岛津制作所与三菱化学公司于 2000 年开始共同研究,迄今一直在进行生产装置开发与生成的碳素的分析与用途开发。此次开发的技术使用食品工厂和垃圾处理场产生的有机废物借助微生物制成沼气(甲烷气和二氧化碳),再在催化反应中以较低能源成本生产出氢。使用这种氢和沼气中的二氧化碳反应生成碳和水。固定化的碳素预期可用作碳纳米纤维等工业资源。

岛津制作所的目标是开发食品工厂的厌氧性甲烷发酵设施后段的二氧化碳削减装置。三菱化学公司的开发目标则是确立碳纳米材料的制造方法。此次开发的技术与传统制造法相比,适合以低成本大量生产,预期可能制造适合导电性材料、树脂增强材料、功能性颜料、电磁波吸收材料和电极材料等的碳纳米纤维。

化学工业时报(日),第 2473 号:3

用花生壳生产氢和活性炭

美国科学碳素公司启动的一套中试装置,正在用花生壳生产氢气和活性炭。美国国家可再生能源实验室(NREL)的资源化学家 Robert Evans 说,此法从可再生资源中获得的氢在价格上可与由天然气转化生产的 H_2 相竞争,Evans 也在美国化学学会大会上对此作了介绍。

所用的反应器由 3 个同心管组成:一个多孔性石墨内管、一个无孔石墨中间管和一个石英外管,外管用以防石

墨氧化。一种惰性气体充填在石英管内的周缘空间。石墨是一有效的辐射热吸收剂,由 10 多面反射镜将太阳光聚焦到反应器。

甲烷通过内管送入,当它开始分解后,它生成活性炭。然后炭黑粒子吸收辐射热,从而加速反应。部分 H_2 在无孔石墨管和多孔性石墨管之间的环形空间循环,通过多孔管移流,以防炭黑沉积。计算机模拟结果表明,在单程反应中,95% 甲烷可转化,但转化率为 70% 时, H_2 的净产量较高。

这套装置直径 2.54 cm、高 30.5 cm,中试反应器能加工 10 L/min 的甲烷,生产出 100 g/h H_2 和 300 g/h 炭黑。据估计,一生产能力为 750 kg/d 的装置(可生产出约 8 400 m^3/d 的 H_2),每天能为 200 辆汽车供给燃料, H_2 的价格约为 6.60 美元/kg。

Chemical Engineering, 2002, 109(10):17

MgO 纳米粒子显现杀生物的效果

据美国堪萨斯(Kansas)州立大学化学教授 Kenneth Klabunde 说,氧化镁(MgO)及其氯化加成物的纳米粒子能有效杀死细菌,包括大肠杆菌和炭疽菌。Klabunde 最近同别人共同建立了大学的附属公司纳米材料公司,该公司计划向美国环保局(EPA)申请将 MgO 用作杀生物剂注册并以 Fastact 商品名在市场上销售。纳米材料公司已经在供应其他用途的纳米氧化物。

MgO 纳米粒子杀生物作用的原因是纳米粒子带有与细菌不同的电荷。因此细菌会吸引纳米粒子,这些纳米粒子有尖锐的边缘,可渗入细菌坚韧的外壳,使细菌在 5 min 内死亡。他将在下一期美国化学学会的《表面与胶体化学》杂志上详细介绍这一研究。

这种固体纳米粒子可以放入空气过滤器,也可作成粉状喷撒。Klabunde 说,“固体纳米粒子不会像其他杀生物剂那样脏,那样有腐蚀性,使用也比较容易,因为他们不需压力泵和水。他们不会渗入防毒面罩,不会影响皮肤。”Nano Scale 公司希望将 Fastact 卖给警察部队、消防

队和其他防化学毒物攻击和生物武器攻击的快速反应部队。

氯化加成物是威力强得多的杀生物剂,但是它们需要慎用。Nano Scale 公司的目标是兴建工业规模装置生产纳米氧化物,最后再生产其他氧化物。目前,该公司供应少量的钙、铈、镁、钛和锌的氧化物。Nano Scale 公司主要靠研究承包合同,包括与美国陆军签订的承包合同的支持,但是也有一些市场销售份额。

Chemical Week, 2002, 164(33):29

激光能精确定出芯片上的污染源位置

美国普杜大学(Prudue University)已证明,激光能迅速地鉴定出并精确定出硅片上的污染性灰尘和其他缺陷的位置。此技术可为计算机芯片制造厂家节约每年因停工而损失的好几百万美元。

集成电路越变越小,随之缺陷也越来越小。迅速探测出缺陷的一种方法是用波长较短(在远紫外区)的激光束。用于探测缺陷的同一激光也可在数秒钟内鉴定出粒子,从而可追溯污染源。

普杜大学已设计出一种能揭示灰尘粒子痕迹的数学模型,其工作的方式恰似灰尘粒子散射激光。激光从硅片近似完整的镜面反射开去,但激光并不从灰尘粒子反射,而是朝不同方向散射。不同种类的粒子有其特定的散射特点,这种散射特点可用数学模型加以模拟,形成粒子的痕迹,这些痕迹有助于鉴定出粒子的种类。

由数学模型获得的数据可用于设计出检测仪表。将来的技术甚至可能利用激光去除污染性物质。

CEP, 2002, 98(6):19

建在硅片上的微型燃料电池

美国明尼苏达(Minnesota)大学利用微电子工业技术加工的硅片制定出新的微型燃料电池。据领导这一研制工作的化学工程学与材料科学系教授 William H. Smyrl 说,有可能利用和在硅芯片上制造集成电路相同的方法批量生产微型燃料电池。

制造微型聚合物电解质电池(m-PEFC)的第一步是将氮化硅(Si₃N₄)用低压化学气相淀积法(LPCVD)淀积到起蚀刻掩膜的硅片表面。第二步是用光刻图案法和等离子蚀刻剂在硅片背面的氮化硅膜中开窗户。然后,用另一光刻过程,在硅片正面刻上电路图形,镀覆金制成电极。在最后一次的光刻中,刻上一系列进线孔并用碘基金蚀刻法穿过金覆层蚀刻这些进线孔。为完成制造作业,上述进线孔然后用各向异性等离子蚀刻法通过氮化硅和硅膜蚀刻。各个m-PEFC芯片通过手动操作分离隔开。

两个m-MEFC芯片用催化剂层和高氧化离子交换树脂(Nafion)膜按标准的偶极电池结构联接。甲醇电极(阳极)和氧电极(阴极)分别催化,然后在最后一道装配工序中与上述Nafion膜接合。此组合件的叠合在3 MPa压力和170℃温度热压10 min,然后在中等压力下冷却至室温。

此微型燃料电池有12 m³的工作体积,可通过简单地调整蚀刻和掩膜遮盖法将尺寸缩小3个数量级。当尺寸放大到大型燃料电池的大小时,微型燃料电池的性能接近最好的现代化大型燃料电池。

此微型燃料电池的制造法的详细说明和研究者的试验已在2002年5月的美国化学工程师学会会志上论述。

CEP,2002,98(5):18

燃料电池用高温膜电极组件

Celanese公司已经启动了其设于德国法兰克福-赫司特工业园内的一套用于燃料电池的高温膜电极组件(MEA)中试装置。

MEA是聚合物电解质膜燃料电池的关键部件,在燃料电池中产生电和热。MEA包括膜、催化剂和气体扩散层。

Celanese公司已开发成功一种高温MEA,高温MEA与低温MEA相比有一系列优点。这种燃料电池在200℃进行工作,比较耐氨中的一氧化碳杂质,水和热的控制也比较简单,成本效益较高。Celanese公司的膜Celtec是用耐高温聚合物聚苯并咪唑制成的。

ECN,2002,77(2020):22

性质类似于柔韧陶瓷的复合材料

美国科内尔(Cornell)大学的研究人员利用纳米技术已开发成功一类新的复合材料,称之为柔韧性陶瓷。该大学的副教授Ulrich Wiesner提出了如下理论:将化学上能自组成不同对称的有机聚合物与无机材料(具体说是硅系陶瓷)结合起来将产生一种复合材料,这类复合材料兼有柔韧性、聚合物结构可控制性和陶瓷的功能性等多种性能。Wiesner解释说:得到的材料不仅是聚合物和陶瓷的性能简单加合,而且具有某些相当新的性能。这种材料透明、可以弯曲,且有相当高的强度,不会炸裂。其中有一种复合材料是离子导体。

这种新材料的分子结构称为立方双连续结构,呈很大的回旋状,当这种材料加热到高温时就形成多孔性结构。控制聚合物和陶瓷的混合比,可以制造出适当的复合材料。 CEP,2002,96(5):19

用过氧化氢制环氧丙烷

德国巴斯夫公司与美国道化学公司将联合开发以过氧化氢(HP)为氧源制环氧丙烷(PO)的方法。

据巴斯夫公司说,与通常的用氯乙醇或苯乙烯单体(SM)制PO的方法不同,HP法产生的副产物很少,此法的基建投资可“大大减少”。然而,过氧化氢价格偏高,并且存在催化剂的选择性和稳定性不高的问题。

1995年以来,巴斯夫公司一直在研究开发HP-PO法。道化学公司已有氯乙醇法和SM法,但2001年又从意大利的Eni-Chem公司买下HP-PO法的技术。

在巴斯夫法中,使用硅酸钛催化剂,在液相中“中等”温度和“低”压下,用甲醇中的HP过氧化,HP可完全转化,丙烯也基本上完全转化。该公司自2000年以来有一套100 t/a的中试装置在运转,并计划在2年后可能兴建一套采用HP-PO法的工业规模装置。道化学公司的HP-PO法与之相似,但采用不同形式的反应器和已获专利的催化剂。

Chemical Engineering,2002,109(10):15

住友开发超临界路线生产脂肪酸甲酯

住友化学公司通过植物油与超临界甲醇反应生产脂肪酸甲酯,该工艺可避免常规技术产生的不必要的副产物。脂肪酸甲酯用作高碳醇的中间体,用于生产表面活性剂和车用生物柴油燃料。

脂肪酸甲酯现采用甲醇与植物油在碱性催化剂如(氢氧化钠)存在下反应生产。采用碱性催化剂致使生成皂化的副产物,必须在生产过程最后经水洗除去,这种后处理步骤也使生产费用增加。在新工艺中,甲醇在高于240℃的超临界温度下反应,产品脂肪酸甲酯产率高,且无需使用催化剂。在高于甲醇的临界压力下反应,也加速了反应,使反应器更为紧凑。该工艺过程也可用于联产甘油,甘油在随后的分离相中被提纯。住友化学已推出接近理想的工艺,采用超临界方法的转化费用比传统方法低约6%。

Chemical Week,2002,164(30):25

用甲醇与二氧化碳制造碳酸二甲酯的新方法

日本筑波的国立先进工业科学技术研究所已开发成功一种用甲醇和二氧化碳直接合成碳酸二甲酯(DMC)的方法(“Green Chemistry”,2002年6月)。

在此法中,超临界二氧化碳在存在二烷基氧化锡催化剂的情况下与甲醇反应转变成碳酸二甲酯。反应混合物连续不断地通过脱水剂循环除去反应产生的水,以提供高甲醇转化率和碳酸二甲酯选择率。此反应中的3个关键因素是水的脱除、催化剂的选择和高CO₂压力。

该研究小组计划研制高活性催化剂以加速反应速度,并改进脱水方法,以使此反应最佳化。 ECN,2002,77(2018):28

日本生产替代软质聚氯乙烯的树脂

日本旭化成公司正在商业化生产适合用作软质聚氯乙烯(IPVC)替代品的SOE-SS系列聚合物材料。

SOE-SS系列树脂的柔软性和其他

机械性能与 IPVC 相近。它可用与 IPVC 相同的加工设备,按相同的条件成型加工。它们有优良的热稳定性、耐侯性、与一系列不同的树脂和弹性体(包括烯烃系和苯乙烯系弹性体)的卓越相容性,并可填充高含量的无机填料,故有可能制备具有改良性能(如硬度)的共混物。

旭化成公司的 SOE-SS 生产技术使产品成本可与 IPVC 竞争。其制法如下:

苯乙烯与丁二烯阴离子共聚,然后,共聚物中的聚丁二烯链段氢化,生成苯乙烯、乙烯和丁烯的共聚物。此生产技术能获得一定程度控制共聚物结构的自由度,使得有可能开发具有其他性能的产品。

最近,道化学公司声明,它已停止生产其开发的 IPVC 的替代品 Index 均共聚物。

ECN,2002,77(2017):39

致密、强度高的泡沫塑料

美国俄亥俄州立大学已发现一种制造将来可能替代实心塑料的泡沫塑料的方法。该大学的化学工程学教授 L. James Lee 等已研制出一种用细小的黏土粒子增强的致密泡沫塑料,据他说这种致密泡沫塑料比用实心粒子制成纳米复合材料轻。

Lee 说,当在材料中的气泡很少而且分布均匀时,制成的泡沫塑料强度较高,密度较高。他在研究中发现,将纳米大小的黏土粒子加入液体塑料中,可增加泡沫塑料的密度。

大多数结构级泡沫塑料都含有好几百微米大小的气泡,但 Lee 研制成的纳米泡沫复合材料所含气泡大小仅 $5\ \mu\text{m}$ 。使用质量分数为 5% 的黏土粒子,他曾制成强度一样高,但厚度仅为标准泡沫塑料 $2/3$ 的塑料板。研制出黏土纳米复合泡沫塑料后,故而他们也开展研制其他添加剂如铝和碳素。

CEP,2002,98(5):18

耐高温的聚合物复合膜

现在市售用于气体分离的聚合物膜只限于 150°C 的操作温度。如今,美国洛杉矶国立实验室与美国 Pall 公司合作研

制成一种可耐 370°C 操作温度的复合膜,实证试验表明这种膜分离 H_2CO_3 的选择率比所谓的高温材料(一般指聚酰亚胺)膜高很多。这一由美国能源部资助的研究项目是碳分离规划(Carbon Sequestration Program)的一部分,目的是使膜法分离气体的技术用于合成气的生产,在经济上是可行的。

此新型膜由一个烧结的多孔性不锈钢架包覆聚苯并咪唑(PBI,一种高玻璃态转化温度达 450°C 的聚合物)薄膜。金属底架由 Pall 公司以 Accusep 的商品名供应,能提供多孔性机械稳定的表面,聚合物流延在其上。Accusep 能减少金属支承的成本达 75%。此膜的金属部分的壁厚仅约 $0.48\ \text{mm}$ 。

Pall 公司正在考虑制造以此技术为基础的组件和系统。

CEP,2002,98(8):16

培育苜蓿获得燃料、塑料

美国农业部农业研究局(ARS)正在进行好几个科研项目,其目的是将苜蓿转变成第一多用途生物柴油作物,其叶部可用作制取化工原料、可生物降解性塑料珠及其他工业产品或制造较好饲料,而其茎部可用于生产乙醇。苜蓿作物可作为氮肥的可再生替代资源加以种植。此外,它还有可能是净化污染土壤的植物治理剂和被污染的地下水净化的植物过滤剂。

在 ARS 作物科学研究处的一个小组正在培育多个苜蓿品种:一种是用作生物能源和饲料的,一种是叶部营养价值较高而用作牛饲料的;另一种是用于种植在贫瘠土壤中的;还有一种用于在土壤固氮的;另一些是用于捕集过量的化肥和农药的;还有一种是在叶部可生产工业产品如医药、工业酶或塑料的。

一位植物育种学家及其同事正在培育一种粗茎苜蓿,并且茎部含有较多糖分和淀粉,使苜蓿植株更为家畜消化,更为微生物转化成乙醇。

为培育出工业作物,已在苜蓿体中植入基因,使苜蓿成为塑料工厂——使其叶部能制造原料、可生物降解性塑料珠,有商业化的可行性。但是在萃取过

程中,这种塑料难于移出叶细胞壁,故需解决细胞壁阻隔层的问题。

CEP,2002,98(9):16-16

用苜蓿生产金纳米粒子

美国得克萨斯-埃尔帕索(Texas-El Paso)大学的一批研究人员已从苜蓿植株中生产出金纳米粒子。这一研究的目的是开发成功比现有使四氯金酸盐与含硫化合物反应的方法更环境友好的一种方法。金纳米粒子用于半导体和光学器件。这些研究人员选用苜蓿,因为苜蓿能自然地进行这一化学过程。据认为,苜蓿根部中的植物螯合素能与土壤中的金属结合,将重金属运送至其嫩枝部分。苜蓿在含四氯金酸盐的琼脂中培养,苜蓿植株能吸收金,产生粒径为 $10\sim 30\ \text{nm}$ 的金纳米粒子。可用下述方法回收:将苜蓿植株磨碎,加水后用离心分离机可分离金纳米粒子。

Chemical Engineering,2002,109(10):15

降低蒸汽生产成本的太阳能热能转换法

由比利时 Solarmundo 公司研究出一种技术,能将太阳能换热装置的基建投资费用降低到通常的太阳能热能转换装置的 30%。该公司估计,一旦此装置批量生产,则在晴朗少雨地区的大型装置的发电成本将减至 $4\sim 7.5$ 美分/kWh。

工业太阳能发电装置使用抛物线槽形反射镜阵列,其中每一反射镜将太阳辐射能反射到一真空吸收管上。管中的热交换液不断循环到一热交换器产生蒸汽推动涡轮发电。

Solarmundo 公司不使用抛物线槽形反射镜,而用扁平形反射镜,因前者的制造成本高。这些扁平反射镜排列在场地上,形态像菲涅尔透镜。此外,吸收管是用涂布钢制造的,不需真空绝缘。锅炉水直接流入吸收管内,因此不需要热交换液和热交换器。Solarmundo 公司最近在比利时 Leige 完成中试。

Chemical Engineering,2002,109(10):21

三级紫外线-臭氧系统消除水中的微生物

日本三井工程与造船公司正在提供

一种紫外线氧化法用于水处理,据称此处理法杀死水中细菌比通常的紫外线氧化处理法更有效。此 ACWAS 水处理法有三级,各级分别使用短波、中波和长波紫外线源。

在第一级,空气流穿过波长为 185 nm 的紫外线产生臭氧。此空气-臭氧混合气流导入待处理的水中,然后水流经过有 254 nm 波长紫外线辐照的反应器。此反应器内还装有固定床光敏性二氧化钛催化剂,此催化剂使水与臭氧反应产生羟基自由基,这些自由基能破坏细菌的细菌壁和细胞膜。在第三反应器中,波长为 360 nm 紫外线使其余的羟基自由基失活并使氧活化,从而使水失活与无毒。

三井公司声称,ACWAS 曾将河水中的细菌含量由 3 000 ~ 10 000 CFU(菌落形成单位)在 3 ~ 4 min 内减至零。此系统可销毁多种污染物,包括杆菌、原生生物和真菌,而通常的紫外线-臭氧处理对于这 3 种生物不一定都有效。

三井公司正在供应处理能力为 1 000 ~ 6 000 L/h 的设备,价格处于 3 万 ~ 8 万美元的范围。处理费用比通常的处理法略低。

Chemical Engineering, 2002, 109(10): 19

减少饮用水中的高氯酸盐的生物膜反应器

当有其他污染物同时存在时,现有方法对高氯酸盐的清除并不总是有效。现在美国西北大学(Northwestern University)已研制成功一种能降低饮水中高氯酸盐的生物膜反应器,能将水中的高氯酸盐的含量由 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 减至 4 $\mu\text{g}/\text{L}$ 以下。预期此法对其他被氧化的污染物如硝酸盐、溴酸盐、硒酸盐、重金属、放射性核素和一系列氯化溶剂也有效。此技术现正在加州的一个场地进行第二阶段试验,用于除掉水中的硝酸盐和高氯酸盐,处理速度为约 1.136 L/min。西北大学正在考虑对外转让该技术。

这一中试系统内装有 7 000 个中空

纤维膜,膜直径为 280 μm (相当于粗缝纱线),这些中空纤维膜集束在 2 个高约为 150 cm 的柱中。氢气送入中空纤维膜的内部,然后渗透过膜壁进入流过中空纤维外表面的受污染的水中。天然生长的细菌其遗传特性相似于脱氯单胞菌属(*Dechloromonas*),在一实验室的混合培养基中培养生长,然后加入水源。这些细菌自动地附着在纤维上,作用像催化剂,将氢气的电子转移到被氧化污染物,使高氯酸盐变成氯化物,使硝酸盐变成氮气,氢气氧化成水。在此装置中,其第一柱可除掉约 70% 的高氯酸盐,而第二柱除掉另外的 25%。

大多数生物膜反应器进行氧化反应,而用于还原的生物反应器(主要用于硝酸盐脱氮)供应可溶性的有机给予体。与此不同,西北大学的除高氯酸盐的生物膜反应器供应的是价格较低的无机生态电子给予体。这一研究成果已被授予一项美国专利(美国专利 6387262 号)。

CEP, 2002, 98(8): 13

能防止腐蚀的聚合物薄膜

据美国佛罗里达州立大学利用带正电荷和负电荷的电解质一层铺在一另层上的方法制成的薄膜封底剂,能有效保护金属免于腐蚀。比单独的油漆或树脂防止离子(如盐离子)加速腐蚀更有效。生成的凝胶状薄膜有 10 ~ 20 层,厚度不到 0.1 μm 。

一家管道公司已表示对采用此技术防止管道接头腐蚀感兴趣。该大学材料研究与技术中心的副主任 Schlenoff 解释说:“我们能通过此管道泵送聚合物水液,首先涂带正电荷的电解质层,然后涂带负电的电解质层,使所有角落和缝隙都被多层聚合物涂覆。我们能用这种方法涂装正在使用的管道。”

CEP, 2002, 98(7): 27

能治疗多种疾病的米酒

甘草提取物在医学上已使用了 3 000 多年,甘草酸也一直用作抗菌剂、

消炎剂、抗病毒剂和抗过敏药物。

以色列 Tel Avivi 公司研究测试发现,其他米酒提取物也有良好的作用,该公司还发现米酒的其他提取成分。这些提取物能治疗心脏病、肾衰竭、高血压和其他疾病。这些提取物有助于降低血压、血糖浓度、血液总胆固醇、低密度脂蛋白胆固醇和血液中的血液三酸位(参看欧洲专利申请书 1790652)。

Chemical & Industry, 2002 - 04 - 02

等待批准的水果贮藏保鲜剂

美国罗姆-哈斯公司农产品保鲜(AgroFresh)部已获得美国环保局(EPA)批准注册生产苹果储藏保鲜用 1-甲基环丙烯(1-MCP),品名为 SmartFresh,能防止水果生成乙烯(乙烯是水果熟化剂),能让水果较长时间地保持鲜度。这种物质的定量分析结果已送交 EPA 生物农药处审查,认为它的使用量小,安全性好。此产品不会在水果上留下可检测出的残留物,因此被 EPA 核定为免检品。该公司还已申请此产品用于其他水果蔬菜的登记注册包括杏、鳄梨、花椰菜、猕猴桃、木瓜、李子、芒果、西瓜、柿、油桃和番茄等。

1-MCP 的作用是占据水果表面,从而暂时停止水果产生乙烯,并阻止水果对外源乙烯发生生理反应。SmartFresh 还可免除使用二苯胺。二苯胺长用于苹果储藏时抑制褐斑病的保护处理剂,褐斑病是由于过度暴露于乙烯所致。该公司说,此产品在美国市场推出,市场前景很好。

这一技术原先是由北科罗拉多州立大学开发的,后将此技术卖给了 Floralive 公司,用于花卉市场。罗姆-哈斯公司 1999 年买下了该技术并买下了此技术应用于水果、蔬菜的专利。这一技术是罗姆-哈斯公司去年将农业化学业务部卖给道化学公司时保留的资产之一。Floralife 公司以 Ethly-Bloe 的商品名、代表 AgroFresh 部处理在美国和加拿大花卉市场的销售。Chemical Week, 2002, 164(33): 29