

国外动态

草酸盐生物破坏工艺降低铝冶炼工艺的能源成本

西澳大利亚州 Alcoa 公司的 Kwinana 氧化铝厂开发了一种草酸钠生物学破坏工艺,而且证明是一种非常有前景的技术。该公司残留物检测技术部经理 David Cooling 表示,该装置目前破坏草酸盐的速率为 40 t/d,公司计划将其提高为 60 t/d。

这项技术是由 Alcoa 全球铝业及西澳大利亚大学的科学家和工程师联合开发而成。

天然草酸盐黏附在铝土矿上,随后进入铝冶炼工艺。由于草酸盐对铝的质量和冶炼生产率非常不利,因此在冶炼之前,必须先去除草酸盐。在一些冶炼厂,通常利用二次加工的蒸汽对铝土矿进行重结晶去除草酸盐。草酸盐的去除方法必须是合理的。例如 Alcoa 公司在窑中燃烧草酸盐的方法会产生二氧化碳、挥发性有机物和臭气,是一种昂贵且能源密集型工艺。

这项新工艺称为“连续生物学草酸盐破坏”工艺,该工艺建立在天然细菌破坏草酸盐的基础上。科学家利用 DNA 指纹技术发现新型 *Proteobacteria* 菌种和新型 *Halomonas* 能够利用草酸盐中的碳进行生长。

为了最大限度破坏草酸盐,生物学破坏工艺采用一些含有温暖液体和长在链珠上的细菌,同时通入氧气和营养成分,草酸盐为细菌消耗的原料。结果发现,二氧化碳排放量仅有窑燃烧法去除草酸盐的一半,而且有机挥发性物质排

放量和臭气都很小。研究人员现在正通过优化实验条件(如 pH、营养水平、温度和氧气)提高草酸盐的去除效率。

Alcoa 公司称,与传统技术相比,Kwinana 精炼厂采用新型生物学草酸盐破坏工艺每年可以节省大约 2 百万美元的能源成本。Cooling 称,该工艺正在 Alcoa 全球范围内其他冶炼厂内迅速展开。 *Chemical Engineering*,2011-01-01

更为清洁、有效的优质钢锻造工艺

钢中的杂质磷通常会导致钢硬度和耐腐蚀性等性能降低。日本住友金属工业株式会社(Sumitomo Metal Industries, Ltd, SMI)对锻造优质钢必不可少的步骤——由生铁中去除杂质磷的简单工艺 SRP 进行了改进。新改进后的 SRP-Z 工艺随 O₂ 一起在熔融生铁表面鼓入脱磷剂(生石灰)。与 SRP 工艺中所用的 CaO 块状物相比,粉末状的 CaO 比表面积高,有利于提高反应速率,使生石灰用量和脱磷时间降低了 15%。此外,在传统工艺中,Al₂O₃ 易起泡沫,并带来一系列相关问题,导致含铝废渣得不到有效利用。改进后的 SRP-Z 工艺,由于顶吹粉末破坏了 Al₂O₃ 产生的泡沫,因此 Al₂O₃ 的存在反而能够提高反应效率,使含铝渣块能够回收利用。

日本住友金属工业株式会社开发了一种氧气注入切缝技术,专门用于粉末的顶吹,使生石灰能够近化学等当量反应,提高操作工艺的反应效率,从而间接减少了二氧化碳排放量,大幅度提升了脱磷反应效率。SRP-Z 工艺提高了优质钢的质量,增强了生产效率,大大降低了环境负荷,是一种绿色环保的工艺。

住友金属工业株式会社旗下鹿岛制铁所(Kashima Steel Works)和 Sumikin Iron & Steel 公司已经将 SRP-Z 工艺用于转化炉。同时该工艺还计划用于住友金属公司(Sumitomo Metals)(日本小仓)新近开车的新的脱磷炉中。住友金属公司计划在所有钢铁生产所都采用这种技术。 *Chemical Engineering*,2011-01-01

室温下直接合成氨

日本东京大学的研究人员开发了一种新型催化剂,能在室温下直接合成氨。传统由氮和氢直接合成氨的“哈伯(Haber-Bosch)”制氨法要求高温(200~600℃)、高压(200~400 atm),所用原料氢气来自于化石能源,是一种能源密集型工艺。而日本研究人员开发的这种室温下直接制氨工艺是对百年哈伯工艺的一种突破。

东京大学的副教授 Yoshiaki Nishibashi 及其研究组已经开发出一种带有三齿 PNP 配体的双氮桥双核钼配合物活性催化剂,其中 PNP 为 2,6-bis(di-tert-butyl-phosphinomethyl)pyridine,这种催化剂是根据氮固定酶的思路进行设计的。Nishibashi 指出,尽管根据氮固定酶进行命名,但是比其他人开发的钼基氮固定催化剂更易制备。在实验室试验中,室温、1 atm 条件下,与氮气反应 20 h 可以制备少量氨气。Nishibashi 表示,与其他钼基配合物相比,概念验证会获得相似或更好的结果,但是这种新方法更为简单,而且采用不同的反应机理,使反应条件更为温和。研究人员目前正致力于分析反应机理,并进一步开发以水为质子来源的新工艺。

Chemical Engineering,2011-01-01

(上接第 92 页)

- [20] 倪昕路,韩丽,王传现,等.傅里叶变换红外光谱法分析食品及油脂中反式脂肪酸[J].中国卫生检验杂志,2008,18(2):248.
- [21] 于修焯,杜双奎,岳田利,等.食用油反式脂肪酸傅里叶红外光谱重组检测技术[J].农业机械学报,2009,1(40):114-119.
- [22] 李江涛,王明霞,邓乾春,等.反式脂肪酸的控制与检测技术[J].中国粮油学报,2008,23(5):204-207.
- [23] 刘东敏,邓泽元,李静,等. Ag⁺-TLC/GC 分析食品中的反式脂

肪酸[J].分析试验室,2008,27(12):6-10.

- [24] Kramer J K G, Blackadar C B, Zhou J. Evaluation of two GC columns (60-m Supelcowax 10 and 100-m CP Sil 88) for analysis of milkfat with emphasis on CLA, 18:1, 18:2, and 18:3 isomers, and short- and long-chain FA[J]. *Lipids*, 2002, 37: 823-835.
- [25] Patricia Mendona De Castro, Marcelo Macedo Barra, Mauro Carlos Costa Ribeiro, et al. Total Trans Fatty Acid Analysis in Spreadable Cheese by Capillary Zone Electrophoresis[J]. *J Agric Food Chem*, 2010, 58(3): 1403-1409. ■

迅速检测水中毒素的生物传感器

分析水体系统中的单细胞原生动物的游过的路径的方法,使探测水体系统中化学或生物污染物的新型检测体系成为可能。将干净水作为参比,改变原生动物的游动机制,可以指示毒素是否存在。游动行为分光光度计(Swimming Behavioral Spectrophotometer, SBS)可以以数字形式显示原动物在水样品中的微观运动,然后利用定制软件分析运动规律,这种软件可以对原动物三维游过路径进行快速评价。

这项检测系统由美国麻萨诸塞州伍兹霍尔海洋科学研究所(Woods Hole Oceanographic Institute)的生物学家 Scott Gallager 发明,可以对样品真实的瞬时信息进行反馈,每次测试只需要 1~2 美元。而现有水测试技术需要 24~72 h 才能出检测结果,每次测试花费为 50~250 美元。Petrel Biosensors 公司已经获得了 SBS 的许可,可以将该技术进行商业应用,如对工业废水配方进行检测,对饮用水质量进行评价,测试油-气工业中水力压裂相关的水资源等。

Chemical Engineering, 2011-01-01

炔烃多功能化

选择性多级异构化反应可将炔烃转化为 α, ω -二酯。英国一个合作性质的、学术界与产业界联合的研究组设计了一种将炔基转化为酯基在两端的二酯的方法。这种反应是一种多级双键的异构化反应,它提供了一种由炔烃制备化学品中间体的新途径,是一种非常受欢迎的化学原料。

苏格兰圣安德鲁斯大学(University of St Andrews)的 A. Alberto Núñez Magro、David J. Cole-Hamilton 以及英国丙烯酸酯聚合物生产商璐彩特国际公司(Lucite International)在开发甲酯化反应的过程中发现了这种由炔基转化为酯基的方法。

Cole-Hamilton 研究组发现,反应所用的钨催化剂对生成线性酯具有高度选择性,这是炔烃羰基化的常规产物。同时 Lucite 也采用了钨基催化剂(其配体

为 Phosphinomethylbenzene),由乙烯制备丙酸甲酯,并将其作为生产甲基丙烯酸酯的商业路线。

Cole-Hamilton 解释说,在新反应中,第一步是将炔基进行甲酯化,生成 α, β -不饱和酯。然后将不饱和酯中的碳碳双键沿着分子链逐级异构化。该工艺是由 Cole-Hamilton 小组在之前的不饱和酯反应中发现的。当双键到达分子链末端时,是一种热力学不稳定结构,于是将进行第二个甲酯化步骤,最后得到 α, ω -二酯。

加拿大麦克吉尔大学(McGill University)的 Chao-Jun Li 是炔基偶联反应方面的专家,他对该工作评论时说,尽管利用烷基酯反应制备酯类化合物已经熟知,但是这种新方法倡导了一种“非常高的线性酯化产物的选择性,同时进行了史无前例的二次甲酯化反应生成 α, ω -二酯的反应。这项工作可作为 Wittig 和 Heck-type 反应非常好的替代方法。而且,二酯是非常有用的化合物,可用于聚合物合成领域”。

Chemical & Engineering News, 2011, 89(2):8

多金属有机配合物

这是一种按照预定序列偶联各种金属的方法。众所周知,制备含多个金属原子且超过一种类型的金属原子的配合物是非常困难的,而这正是日本和美国的研究组开展的工作。

研究人员设计了一种将含金属的分子片段以特定序列和长度串起来的方法,以形成连接有金属有机配合物的表面。这种类型的配合物可进行高选择性催化反应或多级反应。

加州大学洛杉矶分校的 Omar M. Yaghi 指出,以下设计策略是对 Merrifield 固相多肽合成的改进。

日本国立物质材料研究所(National Institute for Materials Science)的 Yaghi Kentaro Tashiro 及其同事为了制备这种配合物,用多齿配体对酪氨酸进行功能化,并将产物与钨、铈或钕进行反应。之后他们将这些片段中的一个与聚合物树脂相连,并将附加的片段连接到材料表面,以保证产品具有预定的、以特性序列

排列的金属原子数目。例如,他们将 Rh、Pt、Ru、Pt、Rh 和 Pt 原子以先后顺序排序的序列进行偶联制备配合物。

美国西北大学的金属化学专家 Mercuri G. Kanatzidis 评论该工作时指出,这种拓宽 Merrifield 固相合成反应形成金属配合物的想法,对于制备预定结构和改变金属原子序列非常有意义。

Kanatzidis 指出,该技术在制备特定领域的、具有广泛活性的、结构预定的配合物方面具有良好应用前景。他笑着说,我非常好奇看到人们如何应用该方法。这个只有上帝才知道,但是最终我们能够将其用于合成 Co-Ca-Co-La 分子。

Chemical & Engineering News, 2011, 89(2):8

高效太阳能电池

研究人员开发了一种新型热化学反应器——铈基氧化物连续合成气发生器,可以利用太阳光将二氧化碳和水高效转化为碳氢燃料的前体化合物。这是利用太阳能有效转化为具有更多需求的液体燃料电池的关键步骤,而且比现有液体燃料电池制造方法(如光催化或微生物发酵生产碳氢燃料)更为有效。新型热化学反应器比之前开发的方法更为有效,且易于连续化操作,具有作为开发太阳能塔工业化的模型工艺的前景。

瑞士苏黎世联邦理工学院(ETH)、瑞士联邦技术学院(Swiss Federal Institute of Technology Zurich)的太阳能技术研究专家 Aldo Steinfeld、加州理工学院(California Institute of Technology)的材料科学家 Sossina M. Haile 及其同事设计了这种新型热反应器。该反应器通过集中采集太阳能,利用铈氧化物的氧化还原作用,热化学法分解二氧化碳和水,产生一氧化碳和氢气,氧气为副产物。一氧化碳和氢气形成合成气,可用于生产甲醇、汽油和其他液体燃料。

实验测定,2-kW 原型反应器利用太阳能制合成气的能源转化效率为 0.7%~0.8%,Steinfeld 指出,这已经比现有的光催化分解二氧化碳方法的转化效率有了显著提高。热力学分析显示利用新反应器可以将效率提高 16% 或更高。

乔治华盛顿大学可再生资源的研究人员 Stuart Licht 指出,该研究中太阳能转化效率低于 1%,但是该数值为使用纯太阳能的热能分解二氧化碳,进一步改善转化效率提供了一个可以参考的基准。

美国能源部 Sandia 国家实验室 (Sandia National Laboratories) 的热化学专家 James E. Miller 指出,该实验的创新性在于实验规模相对较大,循环演示的次数以及演示的时间足够长,并且以一种可重复且可控的方式进行,转化率可以精确测定。该实验向我们展示了我们的技术将有怎样的前景,这种模式是空前的,并值得人们注意。

Chemical & Engineering News, 2011, 89(1): 8

构建沸石高速通道

对沸石催化剂进行常规处理使催化剂具有优异的畅通性和相互连接性。荷兰、比利时和法国的研究人员指出,一系列常规化学处理方法能够改变沸石的多孔结构,使每个多孔晶体具有 3 个尺寸范围,该结果发表在 *Angew. Chem. Int. Ed.* 上。研究结果表明,这是一种在晶体中定制多孔结构的方法,且能够得到新型商业化晶体结构。

沸石是一种多孔晶态铝硅酸盐,广泛用于石油炼制和石油化学品合成领域。对于沸石而言,理想化学构型的转化通常由沸石内部微孔处催化剂的位点进行调控。研究人员多年研究结果表明,多种方法定制的多孔结构能够提高催化剂的性能并拓宽其应用。

沸石中短型内部通道直径仅有 1 nm,从而使大量反应物难以到达晶体结构中的催化热点并使产物难与其分离,解决这一难题将是一项重大挑战。

科学家通过制备介孔、晶体纳米通道的沸石催化剂,提供更高速度的分子通道。沸石具有大量多孔网络,这些多孔网络通向晶体外部,并与晶体内部的催化剂微孔相连,就像通向城市街道上开通或关闭的高速公路。这种设计避免了分子结构的瓶颈并提高了催化剂的活性。

这种多孔工程学只在仅有的几例实

验中获得了成功,其建立在合成模板和后合成改性方法 (Post-synthesis-modification Methods) 的基础上。很少有沸石类型具有二孔尺寸 (Two-pore-size) 合并现象。尽管理论预测说这种分级孔结构作为催化剂非常有效,但是直到现在,仍然没有有关三尺寸或多尺寸范围的多孔结构沸石制备方法的报道。

荷兰乌德勒支大学 (Utrecht University) 的 Krijn de Jong 和 Jovana Zečević 在 *Angewandte Chemie* 中对该研究结果进行了报道,他们开发了一种具有三维多孔结构的 Y 型沸石。这种沸石可在石油裂解领域广泛应用,在高温下将分子质量的烃催化裂解为分子质量较小的烃。

研究小组 (包括比利时 Total Petrochemical 研究中心的 Sander van Donk、法国 Charles Gerhardt Institute 的 François Fajula 及其同事) 通过电镜、断层照相 (Tomography) 和其他分析方法进行表征,发现采用酸蚀技术和蒸汽处理技术可以得到含 1 nm 微孔和直径大于 30 nm 的大型通道的铝酸盐沸石催化剂。

利用强碱溶液对上述样品进行处理,释放出硅,沸石中最大孔洞尺寸稍微增加,然后向 5 nm 中等尺寸的通道中引入交联结构,将其他几种类型的孔结构相互连接,使这些分子通道具有相互连接性。该系列催化剂在裂解实验中的结果表明,三维沸石结构可以控制催化剂的活性并对产品具有选择性。

荷兰 Delft University of Technology 催化工程领域专家 Freek Kapteijn 评论该工作时说,由于沸石晶体结构中化学反应和扩散之间重要的相互作用,该工作将相对简单的沸石分子结构转换和其催化活性结合在一起,其价值非常值得肯定。Kapteijn 补充说,尽管该方法不能够用于所有催化剂或者化学反应,但是它将激发有关沸石催化剂其他方面的改进。

Chemical & Engineering News, 2010-01-03

GEA Niro 开发芦荟提炼工艺

GEA Niro 开发了一项干燥分离工艺,使芦荟 (Aloe Vera) 在许多工业领域更易获得。

GEA Niro 开发了一项利用喷雾干燥技术制备食品及化妆品用芦荟的工艺。到目前为止,具有治疗作用的植物在阳光下自然干燥的模式较为粗犷,而医药用产品的冷冻干燥技术为能源密集型且昂贵的干燥工艺。喷雾干燥技术可提供用于个人卫生、营养及食品方面应用的高质量粉末产品,是干燥技术领域的突破。

GEA Niro 之前开发了能够提供高质量医药用芦荟晶体的冷冻干燥技术。相比之下,喷雾干燥技术将提供一种更为有效和经济的干燥方式,其最终产品可作为酸乳、服装、饮料、面霜和化妆品的功能增强剂。

该工艺在加工芦荟仙人掌的叶子时,将吸湿性果肉微粉碎使其能够有效进行喷雾干燥。具体步骤:首先将叶子过滤除去坚硬的外壳;剩下的内部组织含有 98% 的水分及仅有 2% 的像弹簧一样的果肉组织。这意味着当芦荟进行喷雾干燥时,2% 弹簧样组织可以作为增稠剂,不需要外加热量即可得到最终产品。

将芦荟果肉放入磨碎机和磨床上得到能够进行雾化的原料;将其果肉加热到低于 50°C,向反应槽中加入酶,以破坏纤维素链降低体系黏度;该过程产生纤维分离,小于 200 μm 的纤维将继续留在工艺中。通过该过程可以萃取得到饮料和泻药常用的芦荟素;其中的果肉进行高温消毒后可制备凝胶,然后经蒸发增加凝胶的总固含量,再经喷雾干燥得到自由流动的细粉。

GEA Niro 食品销售部经理 Robert Djernaes 解释说,新工艺使芦荟产品在各个行业更容易获得。“喷雾干燥粉末适合于所有产品,与冷冻干燥技术相比,喷雾干燥的操作成本更低。我们相信该工艺将在食品和个人护理行业广泛应用。这是该工艺首次进行工业化生产,我们非常兴奋该技术将成为 GEA Niro 核心业务的一部分。”

Filtration + Separation, 2011-01-11

错流式过滤系统提高生物发酵工艺的速率

KMS 公司提供的微滤、超滤、纳滤和反渗透产品采用了专业的膜技术,可

以在生物发酵工艺上进行优化产率。

Koch 膜系统的错流式过滤系统流速稳定,易与传统生物发酵产品的生产工艺整合。当向发酵工艺中引入一种连续发酵设计时,错流式过滤系统将得到高质量产品蒸汽,而且可以保证发酵在较高的细胞群浓度条件下进行,提高发酵产物产率。

膜系统使生物质转移存在绝对障碍,从而避免在下游产品回收步骤中出现故障。提高产品浓度,产量提高,有利于降低后续浓度和纯化步骤产生的费用。下游产品回收步骤能够利用带滤水器的错流式膜系统进行过滤,提高产量或产品质量。反渗透是另外一种错流式过滤系统,在最终回收步骤之前可用于对测流进行浓缩。

KMS 公司全球市场部经理 Peter Bouchard 称:“与传统过滤技术(如旋转真空过滤和沉降)相比,我们公司开发的错流式螺旋中空纤维过滤体系是一种能源节约型过滤方法,具有过滤、分级和浓缩原料的功能,这些原料可进行发酵和下游回收步骤。通常,我们首先对正在进行的生物发酵工艺装置进行评估,然后,将其转移至中试装置中以验证其商业可行性。我们开发的工艺和系统能够帮助客户更好设计和利用我们的系统。” Filtration + Separation, 2010 - 12 - 13

西门子水技术有限公司获得了 JetMix 系统

液压混合系统可搅动厌氧消化工艺中的污泥,优化分解和甲烷生产工艺,并提供水处理装置所用的能量。

JetMix 系统使操作员能够设定混合时间,将能源消耗降低 60% ~ 80%,同时不降低气体生产或对挥发性固体减少没有负面影响。JetMix 适合用于城市和工业用水处理新装置、更新装置或升级装置,并适用于西门子现有装置的生产线以及厌氧消化工艺所用的溶液。

厌氧消化器和污泥储存槽用 JetMix 混合解决方案确保通过特殊喷嘴设计和配置实现有效混合。即使在内部管道和顶部支撑柱内,JetMix 体系产生的有效

混合量依然 $\geq 95\%$ 。该混合系统利用强大的喷射技术维持或再次悬浮固体。污泥槽内部安装的喷嘴旋转 360° ,将产生一种真正能够消除固体沉积的流动模式,减少能量消耗,使死点消退。顶部喷头能够有效控制浮渣、油脂、泡沫和其他漂浮物。

JetMix 系统的模块设计使多种泵和喷嘴可以联合使用,可以满足不同应用需求以及载荷的浮动。在设计混合系统时,黏度、颗粒尺寸、密度、沉积速度以及污泥槽的尺寸等因素都需要考虑。混合系统可以与喜温且嗜温性蒸发器匹配,同时还能与热交换器偶联。该体系可用于长形、圆形、方形、长方形的污泥,还适合用于储煤气罐、固定的膜结构以及埋在地上或地下的储藏罐。

Filtration + Separation, 2010 - 12 - 06

Genoil 成功完成了新型油水分离器的试验

一个超大型油轮 (Ery Large Crude Carrier) 运营公司对 Crystal Sea Separator 油水分离效果进行了实验,并在该实验之后定购了一个处理能力为 5 m^3 的分离器。

最初实验结果表明,与其他类似油水分离技术相比,Genoil 公司开发的 Crystal Sea Separator 工作状态良好。超大型油轮产生的水污染降低至 $2.5 \text{ parts/milolin}$,大大超过了 MARPOL MEPC. 107 提出的要求。Crystal Sea Separator 可进行油水分离,还可分离不同类型的回收油如机油、重油、原油等,该技术设计用于从舱底分出油,进行再售。Genoil 公司的 Crystal Sea 油水分离技术是一种环境安全的技术,利用离心力、联合珠以及重力实现油水分离。

Genoil 公司的 CEO David Lifschultz 称:“对于我们公司开发的 Crystal Sea Separator 油水分离技术,我们感到非常兴奋。我们期待能够找到长期且富有成效的合作伙伴,并为共同开发其他大型 VLCC 运营公司寻找机遇。该技术不使用过滤器,对于 $2\,000\,000$ 桶油储藏罐可减少水污染 $2.5 \text{ parts/million}$,这是真正

与众不同之处,可以避免由于过滤器阻塞导致的维护和更换费用,是一种更为有效的解决方案。

Genoil 公司除 Crystal Sea 成功试验外,还计划将这种独特的油水分离系统安装在潜艇上,并参与了一个运河营运公司的投标。潜艇用油水分离系统的标书已经接受,并开始进入测试阶段。

Filtration + Separation, 2010 - 12 - 03

美塑料商 SRG 将在墨西哥新建工厂

美国塑料零部件供应商 SRG Global 近日宣布,为满足全球不断上涨的汽车零部件需求,SRG 将在墨西哥新建一家工厂。

SRG 总裁兼 CEO Kevin Baird 表示,将于 2012 年第一季度在墨西哥 Irapuato 完成该工厂的建设。

SRG 新工厂将为北美通用、丰田和福特等汽车工业塑料零部件。该工厂投资额达 $2\,500$ 万至 $3\,500$ 万美元,预计将雇佣 220 名员工。

SRG 在美国拥有 7 家工厂。近期,SRG 位于美国泰勒的研发中心和波兰的生产工厂也已经启用。(冯紫)

日本将二氧化碳转变为原料

日前,日本研究人员开发出了利用金属催化剂,将碳化合物与二氧化碳结合在一起,从而将二氧化碳转化为药物和塑料原料的技术。这项成果有望使二氧化碳在解决化石燃料枯竭和地球变暖等环境问题方面发挥巨大作用。

东京工业大学教授岩泽伸治率领的研究小组发现,通过铑的催化作用,碳化合物中碳和氢的化学结合就变得容易断开,从而与二氧化碳分子结合在一起。应用这项成果,如果让乙烯与二氧化碳发生反应生产丙烯酸,那么原料的 $1/3$ 可以由二氧化碳来置换,从而大大减少石油的使用量。

目前为了促进反应,需要使用铝化合物。岩泽伸治指出:“将来有望不使用铝,通过光能等能源来实现反应,并在 10 年后实现产业化。”(蓝建中)