

国外动态

加速延迟焦化过程的改进 脱焦工艺

脱焦过程在延迟焦化操作中是一项耗时 18 h 的费时工艺。美国 Cokertech LLC 公司开发了一种能够将脱焦过程由原来 18 h 缩短为 6 h 的新方法。该公司总裁 Kazem Ganji 称,使用同一个尺寸的焦化桶,新方法可以将脱焦容量提升 3 倍。

在常规延迟焦化工艺中,炼油厂的渣油或重油于 900 ~ 940°F (482 ~ 504°C) 温度条件下通过管式炉打入 2 个平行焦化桶其中的一个内。蒸气通过分馏塔将焦炭收集在焦化桶中,焦化桶满后就从脱焦工艺中移去,然后将进料改入第 2 个焦化桶中收集。脱焦过程中,不断向焦化桶中注入蒸汽以除去挥发物质,将焦化桶充满水以冷却焦炭,然后将焦化桶腾空,用液压切割器将固体焦炭除去。

Cokertech 公司的改进延迟焦化 (ID-CU) 装置通过消除冷却和液压切割步骤缩短了脱焦时间并降低了运营成本。相反,在 IDCU 装置中替代冷却和液压切割步骤的方法是在焦化桶顶部注入蒸汽以维持桶的压力为 344.5 kPa,并将焦化桶底部的阀门打开,用蒸汽将焦炭吹出。Ganji 出:“当温度高于 900°F (482°C) 时焦炭基本上以粉末形式存在,因此非常容易除去,但是,当用水将焦炭冷却之后,焦炭就会变为硬质固体物质。”焦化桶出口处的压碎机目的是使焦炭的最大尺寸在 2.54 cm 左右,以防止堵塞下游的换热器通道。在此处冷却焦炭是为了提高蒸汽量。

Ganji 指出,与常规焦化桶每桶每天 5 000 ~ 6 000 美元成本相比,一个新 IDCU 装置成本为每桶每天 2 500 ~ 3 500 美元,而现有焦化设备改进后成本为每桶每天 750 ~ 1 000 美元。通过向现有焦化设备中安装 1 个成本比焦化桶低的较大的管式炉缩减焦化循环过程以满足焦化时间的要求。Cokertech 公司已对该工艺进行了中试,而且 Ganji 称,12 个微型炼油厂已经有意向安装产能 12 500 桶/d 的 IDCU 装置。

Chemical Engineering, 2008(11):14

利用钽改善现有不锈钢零件的 耐腐蚀性能的工艺

丹麦 Tantaline 公司开发了一项在金属基(通常是不锈钢)上形成一层钽合金表面的工艺。由于钽(Ta)是商业上可得的、最耐腐蚀的金属,因此通过在金属基表面上形成钽合金表面可以获得良好的耐腐蚀性能,而且不需要昂贵金属制造复杂的零件。Tantaline 公司的合金粘结表面处理技术与喷涂或浸涂等涂覆方法不同的是:该技术使 Ta 原子向基体中生长,在 Ta-基体界面处形成合金层。Tantaline 公司研发部经理 Søren Eriksen 称,表面合金不会破碎或裂开,能抵抗压力变化且其耐磨性类似或优于不锈钢。

将待处理的零件首先放入真空室中,氯化钽和氢气于真空室中、700 ~ 900°C、1.5 ~ 5.0 kPa 条件下通过化学气相沉积(CVD)法在零件表面形成一层致密的钽金属层。CVD 工艺的优点是该工艺几乎与零件的几何形状无关,甚至能够处理结构复杂的零件,这是由于原料气能够通过对流和扩散得以很好地分散。钽金属与需要处理的核心金属通过专利化的合金粘结技术形成合金层,之后,纯钽金属层在合金表面生长,并赋予最终表面纯钽金属所有的性质。Eriksen 指出,一个厚 50 μm 的钽涂层足以满足许多用途。但是如果需要的话,钽金属厚度可达 200 μm。

在过去的 15 年中,该公司一直致力于研究、开发和生产各种阀门、配件、仪器仪表和其他组件用于处理腐蚀工艺环境(如硫酸和盐酸)。2009 年初,Tantaline 公司将启动一个新的设备,将使其能力提高 10 倍。Eriksen 称,这些经过钽处理的零件期望能够直接替代那些特殊金属(如钛、锆、镍合金)制备的零件,用于腐蚀性工艺环境。

Chemical Engineering, 2008(11):14

新型气化炉首次商业化

德国乌德股份有限公司(Uhde GmbH)将一种新型气化炉进行了商业化,该气化炉是一种带有直冷(PDQ)工艺的加压机气化炉(Prenflo),是 Prenflo PSG 气化工艺的优化设计,主要用于要求富含氢合成气生成(如氨、甲醇、氢气、液体燃

料及带有碳捕获和储存的 IGCC 发电厂)的领域。PDQ 工艺将干法进料系统、多喷嘴及 Prenflo PSG 工艺的膜式壁与专利化的水冷系统相结合用于生产合成气产品,如 H₂、液体燃料或化学品,其中所用专利化的水冷系统是将原料气与水形成饱和溶液用于后续的气体处理。由于利用水(而不是用气)在同一反应器中进行冷却,因此不再需要资本密集型系统如余热锅炉、干灰去除系统和急冷气压缩机,投资费用减少了 30%。

正如在 PSG 工艺中一样,在压力为 4 MPa、温度超过 1 500°C 条件下,PDQ 工艺采用 O₂ 和蒸汽为气化剂,将煤粉转化为合成气(主要是 H₂ 和 CO),灼热气体利用气化炉中的梯级水冷却到 200 ~ 250°C,之后在洗涤塔中净化。对气化炉底部排出的煤浆进行过滤,对大多数滤饼进行回收利用。

Uhde GmbH 在 2008 年 6 月接到了首个 PDQ 工艺的商业订单,即美国煤炭开采与经营公司(U.S. Coal Mining and Operating Company)预定的 2 个 1 000 MW 气化炉,并将于 2012 年开始运营生产合成气用于制备甲醇燃料。之后,又有 5 个不同的客户选择了 15 个 1 000 MW 气化炉装置,用于建造煤制液体或合成天然气设施。Chemical Engineering, 2008(11):14

能够解聚纤维素的 固体催化剂-离子液体组合

德国马普协会煤化所(Max-Planck-Institut für Kohlenforschung)的研究人员示范了一种具有强催化特性的固体酸,这种固体酸能够将溶解在离子液体中的纤维素水解。该研究所非均相催化剂研究组组长 Ferdi Schüth 指出,即使以木质纤维素为主的木材的纤维素部分也能够用这项技术进行水解。他说,纤维素能够选择性解聚成纤维素低聚物,向这些纤维素低聚物中加入水很容易使其沉淀出来。

Schüth 解释说,将纤维素水解为可发酵糖是从生物质中制备生物燃料或化学品的关键步骤;然而,微纤维中纤维素链的紧密堆积可以保护连接糖链的 β-糖苷键。因此,水解常要求在较为苛刻的反应条件下进行,如高温稀硫酸溶液中,这种条件同样会带来副产物并且需

要增加额外的中和及处理废酸步骤。

Schüth 研究小组发现,带有磺酸基团的高度交联的苯乙烯-二乙烯苯共聚物树脂[美国罗门哈斯公司(Rohm and Haas)产品:Amberlyst 15DRY]存在时,溶解在离子液体 1-正-丁基-3-甲基咪唑氯化 ■ (BMIMCl)中的纤维素于 100℃、大约 1 h 后产生还原糖。Schüth 认为该反应是迄今为止最具有选择性的纤维素解聚过程:在反应的第一个阶段主要形成低聚物,这些低聚物随后形成糖。如果在合适的时间终止该解聚过程,非常适用于进一步进行生物炼制加工的纤维素低聚物就可以轻易地分离出来。Schüth 介绍说这项研究已经发表在近期的德国《应用化学》(Angewandte Chemie)上。

Chemical Engineering, 2008(11):15

三氧化钨在可见光辐照下对分解挥发性有机物具有光催化活性

日本国立高等工业科技研究院(National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, AIST)和东京大学(University of Tokyo)的研究人员共同开发了新型光催化剂,与常用的二氧化钛催化剂相比,这种新型光催化剂对于分解挥发性有机物(VOCs)更为有效。在可见光的辐照下,三氧化钨催化剂在钨或铜促进下,可以将 VOCs 如甲醛、乙醛、甲酸、醋酸、甲苯等分解到水和二氧化碳中。三氧化钨催化剂的这种功能可以使其用于防止建筑物综合症,并减少室内、医院和汽车带来的恶臭污染。

研究人员向 WO_3 中加入促进催化剂(如钨和铜的化合物),可成功提高其催化活性。该催化体系由 WO_3 粉末和促进催化剂的超细粉体简单混合制得。与 TiO_2 相比,在可见光的辐照下, $Pd-WO_3$ 催化体系分解甲醛的催化活性是 TiO_2 的 7 倍,成本较低的 $Cu-WO_3$ 催化体系是 TiO_2 的 3 倍。虽然 $Pt-WO_3$ 催化体系也具有催化活性,但是由于 Pt 的成本较高,现在还没有进一步进行开发。

Pd 和 Cu 促进催化的 WO_3 在阳光下、室内照明及车内光的辐照下都具有催化活性,这些场合下阳光的紫外光部分已经被玻璃滤掉了。由于催化剂的组分比 TiO_2 昂贵,研究人员正努力通过提

高催化效率降低其成本,还计划申请将 $Pd-WO_3$ 催化体系用于油漆厂高性能的空气净化器,并将 $Cu-WO_3$ 与抗菌性能结合起来用于医院地板砖、家用墙面材料和窗口遮阳百叶窗。

Chemical Engineering, 2008(11):16

通过常规分析揭示隐藏细节信息的新方法

探测固体催化剂的 2 种新方法将用于揭示通常情况下常规分析方法无法获得的化学和物理细节。当这 2 种方法用于调节化学反应并用于揭示看似相同的催化剂颗粒之间的关键不同点时,它们所给出的信息有助于了解催化剂颗粒表面是如何变化的。这些信息可以用来设计新型催化剂,这些催化剂催化效率和耐用性都有所提高,且对产物选择性更好。

荷兰乌得勒支大学(Utrecht University) Frank M. F. de Groot 和 Bert M. Weckhuysen 领导的研究小组设计了一个基于扫描透射 X 射线显微镜(Scanning transmission X-ray microscopy, STXM)的分析程序。该研究小组采用这个程序确定了费-托合成铁催化剂上许多化学物质并且得到具有精确化学物质定位、分辨率为 15 nm 的化学成像。费-托合成是一种表面聚合反应,商业上用于从天燃气或煤中所得的 CO 和 H_2 混合物中制备燃料。

X 射线系统由一个微反应器构成,该反应器能够在 1 个大气压下、温度高达 350℃ 条件下操作。该装置不仅能够像常规分析一样探测反应前后催化剂表面的变化,而且能够实时监测反应过程中催化剂表面短寿命化学物质的情况。

该研究小组指出,在催化剂中铁暴露在反应气体之前,二氧化硅载体上的金属主要是 $\alpha-Fe_2O_3$ 。反应开始后不久, Fe_2O_3 可以以不同形式存在,如 Fe_3O_4 、 Fe_2SiO_4 、金属铁和碳化铁。此外,表面涂层为油气费-托产品。

与透射电子显微镜和扫描探针显微镜相比, X 射线方法空间分辨率较低。然而,该方法提供了更多的化学细节,并能容纳更高压力的反应气体。相比之下,光学显微镜和红外光谱可以揭示化学细节,但一般空间分辨率较低。

与此同时,美国康奈尔大学(Cornell University)的 Chen Peng 及其同事开发了一项程序,该程序在每次催化 1 个分子反应时,利用荧光显微镜可以监测单个黄金纳米粒子的情况,特别是利用荧光灯爆炸可以探测固相催化刃天青(7-羟基-10-氧化物-3H-吩 ■ 嗪-3-酮, resazurin)还原为 9-羟基-3-异吩 ■ 嗪酮(resazurin)的反应过程。

该研究小组采用单粒子或单分子法对常规分析方法隐藏的信息进行观察,可以得到平均值。例如,他们可以确定,尽管金纳米粒子具有统一尺寸和组成,但是颗粒在反应选择性方面具有关键性的差异,并且催化活性范围很宽,这种差异性和催化范围的波动随着表面的调整具有时间依赖性。

C&EN, 2008, 86(46):9

加快燃煤电厂排放二氧化碳气体的捕捉与封存的燃煤设施试点项目

国际能源机构(IEA)和非盈利智囊团世界资源研究所(WRI)最近提议并呼吁加快燃煤电厂排放二氧化碳气体的捕捉与封存研发项目的进行。燃煤电厂排放的二氧化碳量占全球二氧化碳量的 20% 以上,而且随着对电力需求越来越高,这个比例正在增长,并且如何减少燃煤电厂二氧化碳排放正日益成为减少全球二氧化碳排放努力的目标。

IEA 和 WRI 2 个组织分别发表声明,阐述了目前二氧化碳排放的基本情况,并提出了鼓励发电厂对 CO_2 捕获、转化及其注入地下深处相关技术进行研发的指导方针;声明还就项目融资、法规、环境影响、监测、责任和公众的意见方面进行了讨论。

IEA 指出,目前全球只有 4 个工业规模的碳捕获和封存(CCS)项目,而且 4 个项目中没有一个能够捕获来自燃煤电厂的 CO_2 。为了应对由于二氧化碳的排放带来的气候变化,该机构建议计划到 2012 年在燃煤电厂建设 20 个大型 CCS 项目,并于 2010 年开始运作。

同样,来自 WRI 指导方针的主要制定者 Sarah Forbes 说:“我们目前需要按比例投资 250MW 或更大的示范项目”。WRI 通过来自政府、企业、社会团体和学术界的 88 个代表进行专题讨论制定了指导方针,目前正在草拟主要针对中国

的类似的 CCS 指导方针。

这 2 份报告强调,当允许建设更多燃煤电厂却没有 CCS 技术指导时,拖延将导致 CCS 的成本更高、实施更加困难。

IEA 的执行董事 Forbes 和 Tanaka Nobuo 还强调有必要建立一个全球性的解决办法来解决燃煤电厂的二氧化碳排放问题。 C&EN, 2008, 86(44):10

铂氧络合物的分离

一个以色列研究小组报道了后过渡金属氧络合物的制备,在铂氧络合物中,铂以双键的形式与氧键接,不需要使用拉电子的配体框架来稳定富电子的金属。并建议将这种络合物用作特定酶、催化转化反应和工业氧化反应的中间体,且新化合物阐明了这些体系是如何工作的。

过渡金属氧络合物的特点是在氧和金属之间形成多个键。铂、银和金等后过渡金属氧络合物充满了 d 电子,这使得氧络合物反应活性较大,但是直到 20 世纪 90 年代,这些络合物都没有被分离出来。到目前为止,所有富 d 电子金属的后过渡金属氧络合物(如铂)仍需要使用拉电子配体来稳定整个分子结构。

以色列魏斯曼科学研究所(Weizmann Institute of Science)的 David Milstein 及其同事通过铂螯合物与二氧杂环丙烷反应,能够产生室温下稳定存在的铂氧络合物,即使这种络合物结构中没有拉电子效应的配体,也能够稳定存在。Milstein 研究小组没有得到这种络合物的晶体结构,但是他们通过详尽的研究、计算和反应分析验证了这种络合物的结构。

美国 Emory 大学化学教授 Craig L. Hill 在评论中指出, Milstein 小组的研究结果“对证实以前报道的铂、钨和金氧络合物大有帮助;反之,这使后过渡金属氧络合物不存在的说法很难立足。相反,似乎后过渡金属氧络合物是普遍存在的,它们现在无疑被认为是有关氧的许多重要催化反应中间体的最好选择。”

C&EN, 2008, 86(43):10

可以降低汽车部件质量的 新型树脂

日本东丽(Toray)株式会社开发了一

种新型高度循环铸造用树脂,它改善了以往树脂的流动特性、硬化时间和耐热性。该公司开发的这种新型树脂的流动时间达到 3 min,硬化时间达到 5 min,玻璃化转变温度高于 140℃。结果,用其制作的玻璃纤维增强塑料(CFRP)平板可以在 10 min 内浇铸成型,制成汽车地板。东丽株式会社称,与传统钢铁技术生产的平板相比,CFRP 平板(尺寸为 1.8 m × 1.6 m)质量只有它的一半,但吸收的能量却是它的 1.5 倍。

这一技术是一项耗时 5 年、投资 2 120 万美元的研究项目的成果之一,该项目旨在降低汽车质量,从而减少其耗油量。这一项目始于 2004 年,是由日本新能源与技术开发组织(NEDO)资助的。除了重新设计用于树脂传递模塑工艺(RTM)的环氧树脂外, Toray 公司和 NEDO 同时开发出一种被称作三维 CFRP 自动化成型技术,它可以实现基本形状的模拟,从而预测三维 CFRP 成型过程,同时可以自动操作成型和形状切割过程。他们还合作开发出一种高度循环注塑法,同时建造了 1 台带有自动传送装置的大型浇铸设备。Toray 公司相信这项新型技术是 CFRP 应用的关键所在,同时希望加速 CFRP 在日本汽车与飞行器中心的汽车分部和先进复合中心的应用,这一中心将于 2009 年 4 月启用。

Chemical Engineering, 2008, 116(12):15

大幅降低氧化反应器的成本

日本三菱化学公司开发了一种可用于氧化反应的平板框架结构反应器,如丙烷部分氧化生成丙烯酸等。该公司称,由于该反应器加强了催化剂(夹在板之间)的热交换,所以反应器的尺寸可以减小到同样容量的常用管壳式反应器的一半。此外,通过平行运行多个反应器,这种新型反应器技术可以将生产能力上限提高 1 倍,目前管壳式反应器的生产能力为 8 万 ~ 10 万 t/a。该公司估计这种新型反应器的成本占丙烯酸生产总投资的 15% ~ 20%,占邻苯二甲酸的 50%,因此更小的尺寸可以明显降低投资成本。

三菱化学公司在其位于四日市的工厂完成了工业化的测试性研究,目前正计划在丙烯酸生产厂中应用这项反应器技术。同时,该公司还计划在完成测试

之后为该技术申请许可证,并进一步开发适用于其他氧化反应的技术。

Chemical Engineering, 2008, 116(12):16

可以降低 CO₂ 回收成本的新型膜

美国膜技术与研究公司(Membrane Technology and Research Inc., MTR)设计开发了一种新型膜,这种膜运用了新型工艺设计技术,从而降低了 CO₂ 回收体系的能量消耗。这种两步体系使用了一种由亲水性弹性聚合物制成的膜。工艺流程研究与开发主任 Timothy Merkel 称,这种膜对 CO₂ 的渗透性比普通膜高 10 倍。

第 1 步用常用方法将 CO₂ 从燃料气体中萃取出来,该方法在膜的透过一侧使用了一个微型真空泵。然而,第 2 步的渗透驱动力则是助燃空气的流动,助燃空气把 CO₂ 带回锅炉。由于通过膜移动 CO₂ 不需要压力差,所以可以节省能量。另一个优点是循环过程使燃料气体中 CO₂ 的体积分数从 13% 增加到 19%。

Merkel 估计工业化 CO₂ 回收系统的成本为 20 ~ 30 美元/t,而胺吸收法则为 40 ~ 80 美元/t。这一技术期望可以使用 12% 的电厂能量,或者在压缩成本后可以使用 18% 的电厂能量。同时,将在 2009 年在 Arizona Public Service 的烧煤 Cholla 工厂启动的测试中,CO₂ 可以输送到附近的藻类农场生产生物燃料。

Chemical Engineering, 2008, 116(12):16

新型血糖指数测试技术

澳大利亚联邦科学与研究组织(CSIRO)食品期货王牌悉尼开发了一种能在体外自动准确测定食品血糖指数(GI)和抗性淀粉(RS)的设备。首席研究科学家 David Topping 说:“当生产商开发满足消费者要求的新配方和新技术时,这种设备对他们来说是非常实用的。这种新型设备的初步测试结果显示,它是一项速度更快、操作更简单、同时更划算的技术,因此公司会加快将其用于其他食品市场的步伐。”这种设备比体内测定方法速度更快,同时其灵敏度和精度都优于体内测试法。

这种装置是根据一种定量化验系统设计而成的,它会模拟食物在人体胃肠道中的消化情况。在通常的食物消化状态下对其进行测试,并且只需要极少的

样品。这一反应体系包括一系列生理学 pH 和温度条件下的培育过程,即模拟在口腔、胃部和胰腺中的消化情况。蛋白质、脂肪和淀粉用水解酶混合物继续消化。它可以给出特定消化阶段的葡萄糖总释放量,同时能计算出 GI 和 RS 值。技术员通过编程模拟反应循环过程和消化环境,然后整个操作过程完全由计算机控制。CSIRO 计划将这一设备商业化,同时为潜在的商业伙伴提供成本分析。Chemical Engineering, 2008, 116(12): 17

在高温下净化合成气

美国 RTI International 公司与伊士曼化工公司(Kingsport, Tenn.)、美国能源部(DOE)合作开发了一种可以在高温(400~1 000°F)下除去煤和焦炭衍生物合成气中多种污染物(包括硫、NH₃、HCN、HCl 和重金属等)的模块化集成技术,同时维持合成气温度高于蒸汽冷凝温度。在高温下除去污染物具有普通低温法及溶剂法所没有的优点。Nexant 公司和 DOE 的估算指出,与发生在 600-MWe 整体煤气化联合循环(IGCC)车间里的常用酸性气体去除技术相比,RTI-Eastman 技术将 IGCC 的热效率提高了 3.6 个百分点(高热值),同时成本减少了 15%,整个电力成本降低了 10%。

这种模块化集成技术包括以下组成部分:①运用了新型高压、双循环输送反应器的高温脱硫技术;铝化锌基材上的高分散性氧化锌纳米结构吸附剂在 500~1 000°F 温度下会和 H₂S 及 COS 反应形成硫化锌。吸附剂可以通过氧化反应再生,产生 SO₂, SO₂ 会进一步转化成硫或硫酸。②直接硫磺回收技术(DSRP)运用了一种钼基催化剂固定床将脱硫装置回收器中的 SO₂ 转化成硫。③高温、固定床技术用低成本的一次性吸附剂来除去重金属(Hg、As、Se、Cd)和酸性气体(HCl),同时用可回收吸附剂除去 NH₃ 和 HCN。

Kingsport 的 Eastman 煤气化车间中的一台使用了合成气气流的脱硫试验装置运行了超过 3 000 h。硫体积分数从 0.7%~1.0% 减少到 0.0005%,同时也成功地除去了其他污染物。一间 20~60 MW 的示范车间正在计划建设中。

Chemical Engineering, 2008, 116(12): 17

基于碳酸钠固体吸附剂法 除去烟道气中二氧化碳

除去烟道气中 CO₂ 的常用溶剂是乙醇胺(MEA),同时人们正在开发一些更高效的方法,比如固体吸附剂法。例如由 Research Triangle Institute(RTI)正在开发、同时得到美国能源部(DOE)支持的一项用碳酸钠作为吸附剂的技术。来自湿式清洗器的脱硫烟道气通过负载了 Na₂CO₃ 颗粒的流动床,流动床在 50~80℃ 下吸附 CO₂ 生成重碳酸盐。负载了颗粒后,流动床与蒸气或 CO₂ 一起加热到约 120℃,以除去纯度为 99% 的 CO₂ 蒸气,同时回收 Na₂CO₃。

高级科学家 Raghbir Gupta 说:“该技术使用的能量只有胺技术的一半,同时也不用处理任何腐蚀性液体。”RTI 已经在约 1/3 1/d CO₂ 的比例下对该技术进行了测试,同时正在建设一个 10 1/d 的试验装置。

Chemical Engineering, 2008, 116(12): 17

利用经典有机反应修饰半导体

美国特拉华州(Delaware)的研究人员通过在硅表面实施常规化学反应,扩大了有机分子修饰半导体技术的使用范围。该工作详细介绍了采用标准装置及在温和条件下实施表面脱水缩合反应的步骤。

推动分子电子学方兴未艾的总体战略是将有机化学与半导体相结合,这就是微电子学的基础。近年来,科学家一直试图利用有机化学反应修饰半导体,且设计了经典有机反应的表面化学模拟情况,这些化学反应包括 Diels-Alder 反应、格氏化反应和环化加成反应。Delaware 研究组目前已经对有机化学反应类型进行了延伸。

Timothy R. Leftwich、Mark R. Madachik 和 Andrew V. Teplyakov 研究表明,具有氢化表面的硅片非常容易通过脱水缩合反应进行功能化。

该研究小组通过演示反应过程,说明硅片与硝基苯反应形成了 1 个表面固定的硝基苯加合物。而这个反应是 2 个表面氢原子与硝基中的一个氧原子结合消去一分子水。研究小组利用表面光谱

方法验证了硝基苯是通过一个 O—Si 键和一个 N—Si 与硅片表面黏附在一起的,并且 C—N 键和苯环保持不变。

Teplyakov 指出,与其他有机表面反应相比,新反应能够采用标准实验室设备进行,并且不需要自由基引发剂、光化学步骤或促进剂,而这些可能都是污染源。C&EN, 2008, 86(47): 8

具有流变性的催化剂

化学家通过在钼核上连接一个单芳氧基制备了一类催化烯烃复分解反应的新型手性催化剂。据研究人员说,该新催化剂将扩大常见烯烃反应的应用范围,通常使 2 个碳碳双键反应生成 2 个新碳碳双键。化学家可以将这种转化用于之前证明无法进行烯烃复分解反应的分子中使其能够发生反应得以进行。

美国波士顿大学(Boston University Boston University)化学教授 Amir H. Hoveyda 牵头与麻省理工学院(MIT)的 Nobel Laureate Richard R. Schrock 共同开发了这种新型手性催化剂,他指出,“虽然现有催化剂已经能够催化许多烯烃复分解反应,但是目前现有催化剂不能催化烯烃复分解反应的数量仍远大于能催化的反应的数量。”Hoveyda 解释说,例如含有空间位阻的烯烃和某种官能团(如胺基和羰基)的化合物难以发生烯烃复分解反应。

研究人员通过合成天然产物白雀胺演示了新催化剂的多功能性。当用其他催化剂催化合成白雀胺时,几乎没有产率,然而当新催化剂催化制备白雀胺时,即使发生复分解反应的中间体中含有较高空间位阻或碱性氮的烯烃时,产率仍可达 84%,且有 96% 对映体过量。

在新催化剂中,钼手性中心上连接了一个光学纯单芳氧基配体。尽管催化剂制造商通常倾向于选择刚性分子,但是 Hoveyda 认为催化剂的催化活性与其流变性有关,即配体在金属中心异构化的能力,在每个催化循环中这种异构化都要发生 2 次。同时 Hoveyda 还指出,催化剂都具有活性且寿命较长。他说:“诀窍是使催化剂快速稳定,就像一辆从不发生故障的法拉利跑车一样。”

C&EN, 2008, 86(47): 11