

专题报道

自主创新突破松脂深加工技术瓶颈

——2008 年度国家科学技术奖励项目专题报道(二)



宋湛谦院士

由中国林业科学研究院首席科学家、中国工程院院士宋湛谦研究员主持完成的“松香松节油结构稳定化及深加工利用技术”项目荣获 2008 年度国家科技进步二等奖。该项目经过国家自然科学基金项目研究及“九五”和“十五”科技攻关,突破了松香松节油结构稳定化及深加工利用技术瓶颈,发明了松香无色化高稳定化方法和松节油系列香料的一体化合成及乙炔化新技术,创制了无色松香低成本酯化复合催化剂及松节油稳定化结构空气氧化催化剂,独创了无溶剂无水固体碱制备户外耐候环氧树脂新技术。本刊记者就该项目的关键技术和应用等问题对项目负责人宋湛谦院士进行了专访。

记者:我国是松脂产量大国,但松脂深加工技术一直制约着我国松脂资源开发利用的整体水平,松脂深加工技术的主要瓶颈是什么?

宋湛谦院士:松脂资源是一种可再生利用的生物质资源。我国拥有松林面积 1 600 万公顷,年可采脂 200 多万 t。2007 年我国松脂产量约 95 万 t,生产松香 70 多万 t、松节油 10 多万 t,出口松香 35 万 t,产量均居世界首位。松香松节油有 400 多种用途,既可低附加值直接利用,也可高附加值深加工利用。松香松节油广泛应用于胶黏剂、能源、合成橡胶、医药、印刷、造纸、电子、食品等行业。松香深加工产品之一曾在神州 5 号飞船中得到应用。

松香、松节油的化学结构中含有高活性中心,容易氧化、聚合、变色和变质,难以满足市场对高品质松香、松节油深加工产品的需求。如何从根本上消除松香结构中的变色因子,使松香无色化、稳定化,这项技术难题一直困扰着我国松脂加工产业。我们课题组从松香、松节油原料出发,通过分子结构的异构、转化、加氢等技术,使高活性结构改性成稳定结构,再深加工利用,获得高稳定深加工系列产品。

记者:针对传统松香加工技术,该项技术都在哪些方面有所创新和提高?

宋湛谦院士:针对传统加工工艺存在的弊端,我们在松脂生产加工中做了如下提高和创新:

(1)发明了松香的无色化方法,创制了合成无色松香酯用复合功能催化剂

该项目将加成、异构等化学改性方法及精制、提纯等物理

手段,综合应用于松香的改性处理中,消除了松香分子中主要的变色因子——不稳定的共轭双键,实现了松香产品的无色化、稳定化,获得了透明、稳定的无色松香。

松香酯是目前产量最大、最重要的松香深加工产品,但是,使用常规催化剂所得产品颜色深、热稳定性和耐候性效果差,严重影响其使用性能。通过复合功能催化剂具有的抗氧化、漂白、异构及酯化等功能作用,将原料松香直接转变为具有稳定结构的松香树脂,再利用助剂吸收氧、分解氧化过程中产生的过氧化氢、屏蔽紫外线等一系列作用,达到浅色、稳定的目的。这种方法无需高压设备,工艺简便,成本低。

(2)开发了在无溶剂、无水环境下制备特种耐候环氧树脂的新技术

传统常规方法采用化石原料,以甲苯为溶剂,在碱水环境下合成环氧树脂,工艺复杂,副反应多,产率低(80%~85%)。本项目以生物质资源替代石油资源,合成特种耐候环氧树脂,突破了无溶剂、无水环境下合成环氧树脂的关键技术,避免了水解等副反应,工艺简便,产率高(达 95%以上)。该耐候性环氧树脂已在我国电工行业得到广泛应用,实现替代进口 30%~40%。利用该环氧树脂制造的户外电气绝缘件、互感器已在我国电网中正常运行了 5 年多时间。

(3)创制了松节油稳定化结构的氧化催化剂,发明了合成松节油类高级香料的一体化和乙炔化新技术。

现有的松节油稳定化结构的氧化方法中,必须使用纯氧在大反应釜中进行间歇氧化,能耗高、效率低、危险性大。该项目以空气代替纯氧,通常采用创制的催化剂,增加了氧分子的活性,提高了反应速度,实现了连续化生产,能耗低、效率高、安全性好。

现有制备松节油类香料方法,采用绝对无水或液氨及金属钠等极端条件,生产过程危险性高,能耗大,易造成环境污染。本项目发明的一体化技术可使松节油香料的合成反应与产物的分离提纯在同一体系中完成,而乙炔化新技术以固体碱和乙炔为原料,在 -10~0℃ 温度下反应,比用液氨(反应温度为 -33.35℃)节能 40% 以上,工艺简单,环保安全。

记者:松香松节油结构稳定化及深加工利用作为自主创新的一项新技术,目前取得了哪些阶段性成果?目前已成功应用于哪些产品的生产中及经济、社会效益如何?

宋湛谦院士:目前该研究成果申请国家专利 11 项,获得授权 4 项。取得省级鉴定成果 3 项。制订新产品技术标准 10 项,提高了产品品质及市场竞争能力。

通过本项目的创新和集成,开发了 5 套产业化技术:无色松香产品生产技术和无色松香酯系列产品生产技术、特种耐候环氧树脂生产技术、松节油类香料加氢和氧化技术、松节油类高级香料一体化及乙炔化合成技术。

以上创新技术已在湖南株洲松本林化等单位推广应用,建立中试示范生产线 8 条,形成每年 7 000 t 的产能。形成 3 个产业化示范基地。

(下转第 95 页)

展示的氮掺杂新作用非常重要,可用于各种无金属、高效、氧还原催化剂的设计和开发,甚至非燃料电池领域的新型催化材料的开发和设计”。目前该研究小组正在将纳米管催化剂用于燃料电池领域。

C&EN, 2009, 87(6): 7

采用二氧化碳调节溶解度 回收催化剂的新创意

苏格兰的2个化学家想出了一个通过简单添加或去除二氧化碳就可实现均相催化剂在有机和水相两相溶剂之间可逆穿梭的新方法。

催化剂 Switchphos 通过将 CO₂ 和 N₂ 先后鼓入反应管中,对铑催化剂的三苯基膦配体进行修饰,从而实现了催化剂从有机反应相到水相的转换,当水相中的有机产物移去时,重新回到新鲜的有机相开始下一个反应循环。

苏格兰圣安德鲁斯大学(University of St. Andrews)的 Simon L. Desset 和 David J. Cole-Hamilton 设计了“相开关”催化剂,使反应能在有机相或在水相中进行切换。这种化学技巧的使用为均相反应中常需要产品分离和催化剂回收的复杂技术增加了更大的灵活性。多功能的新体系使这项工业化学过程更为简单和环保。

该催化剂能够在有机相和水相之间进行切换的关键是研究人员引入到三苯基膦配体芳环上的一个弱碱性脒基团, $-N=C(CH_3)N(CH_3)_2$ 。由这种改性三苯基膦配体制备的铑催化剂在有机溶剂中可溶,研究小组将这种催化剂命名为 Switchphos。

将 CO₂ 鼓入含有 Switchphos 催化剂

的水-有机相两相反应体系中,CO₂ 与水反应形成碳酸(H₂CO₃)。碳酸将弱碱性的脒基团质子化,使催化剂具有水溶性。随后将 N₂ 鼓入两相体系中驱散 CO₂,并改变催化剂-碳酸复合物之间的平衡,使催化剂脱质子再次成为水不溶性催化剂。

当反应在有机相或水相中完成之后,研究人员将产品和催化剂分为不同的相,移去产物后让催化剂重新回到初始相中进行下一个反应循环。

Desset 和 Cole-Hamilton 通过在甲苯进行辛烯的加甲酰基化反应制备壬醛和 2-甲基辛醛,以及单独在水相中进行丙烯醇的加甲酰化反应制备 2-羟基咪唑,验证了铑催化剂 Wwitchphos 的催化能力。

C&EN, 2009, 87(4): 11

采用碳基电子材料生产 智能设备的新方法

2种制备高质量石墨烯(Graphene)薄膜的方法使大规模生产低成本、大尺寸柔性(可弯曲、可折叠)石墨烯电子产品成为可能。石墨烯的应用范围很广,从普通刚性易脆的电子设备到显示器和柔性光电产品,包括智能服装和可折叠储存设备。

石墨烯是碳原子构成的单原子层薄片,由于其在开发低成本的柔性碳基电子产品方面具有潜在的应用价值而备受关注。例如,石墨烯良好的光学透过性和高导电性能使其在透明电极的制备中极具吸引力。

制备石墨烯薄片的办法一般是从石墨上剥离石墨烯层,所得样品性能优异,但是该方法比较烦琐,不适合大规模生产。也可以通过自组装和化学方法得到

石墨烯薄片,但是这些方法得不到厘米尺度的高质量样品。目前,有2种新方法可以用来制备高质量石墨烯薄膜,所得薄膜面积可以达到数百平方厘米。

美国西北大学(Northwestern University)的材料科学家 Huang Jiaying、Cote Laura J. 和 Kim Franklin 通过研究表明,将单个的水基石墨氧化物薄膜(是一个常见的石墨烯的前体)围起来就会使一片片氧化石墨烯薄片粘结起来,形成一层密排且连续的“氧化石墨烯”纸。在这项研究中,Huang 的研究小组展示了氧化石墨烯产物膜可以非常容易地转移到衬底,之后再还原为高质量石墨烯薄膜的实验现象。

在其他研究中,韩国成均馆大学(Sungkyunkwan University)的 Hee Hong Byung 采用化学气相沉积反应使甲烷和氢气在预图形化的镍载体上进行沉积反应,制备出厘米尺度的石墨烯薄膜。随后,研究小组把镍用氯化铁溶液腐蚀掉以使石墨烯膜漂浮在溶液表面,进而把石墨烯转移到其他衬底上,从而得到图形化的石墨烯薄膜。实验结果表明,即使是在弯曲或延展过程中,这些薄膜仍保留了它们优异的性能。与其他制备大尺寸石墨烯薄膜的方法相比,采用化学气相沉积得到的一些薄膜样品的导电性能是它们的30倍。

美国加州大学洛杉矶分校(University of California, Los Angeles)的化学教授 Kaner Richard B. 指出,如果可以开发出成本低、数量大且具有优异电性能的石墨烯薄膜的制备方法,那么石墨烯作为新一代碳基电子材料就会具有潜在应用前景。

C&EN, 2009, 87(4): 10

(上接第91页)

通过示范作用,相关技术已辐射到长沙、吉林等地,并与广西梧州松脂、广东松林香料、海南五指山集团、浙江省松阳县科技局等签订技术合作协议,建立行业区域性技术中心,实现该项目技术的进一步推广应用。

记者:该技术成功攻克了松香松节油深加工的技术瓶颈,将对我国行业发展及产品出口起到什么样的推动作用?

宋湛谦院士:解决了松香松节油结构稳定化及其深加工利用的关键技术问题,提高了松香松节油深加工利用的品质,经过推广应用,可以使松香松节油深加工利用率整体提高10个百分点,为我国生物质产业发展起到了积极的示范作用。

经过合作建立行业区域性中心等形式实现技术辐射推广,有利于实现行业技术跨越,推动松脂产业的结构调整和优

化升级,改变长期出口初加工产品的局面,发挥松脂作为生物质可再生资源的优势,符合可持续发展战略。

对发展西部地区支柱型松脂产业,使贫困山区脱贫致富,增加政府财政收入,改善生态环境等具有积极影响。今后,随着本项目技术的推广应用,可有效开辟每年10万t松香市场,相当于提供5万多个就业岗位,收入约5亿元,折合岗位人均年收入1万元。

该项目的实施,拓展了松香松节油利用新途径,大幅提高深加工产品附加值,明显提升了我国松脂资源开发利用的整体水平,对利用可再生资源、发展精细化学品起到积极示范作用,有效促进了我国松脂林化支柱产业及相关行业的发展与技术进步,为实现林业资源的环境友好综合利用、可持续发展及山区农民脱贫致富创造了良好条件。(本刊记者:董志勇)