

## 国外动态

### 新一代防盐结块剂： 内消旋酒石酸盐

在北京举行的世界盐业大会(9月4日至6日)上,阿克苏诺贝尔公司展示了其先进的防盐结块剂产品内消旋酒石酸盐(mTA)。mTA适用于生产氯的膜电解流程(membrane chlorine electrolysis)中,取代目前常用的亚铁氰化盐。使用mTA将不会生成有爆炸危险的三氯化氮,能源消耗会降低,同时膜和电极的使用寿命也会被延长。阿克苏诺贝尔在化学反应用盐市场上是首屈一指的领导者,并已经在其欧洲的氯工厂中成功地运用了这种突破性的产品。mTA适用于公路除冰用盐中,不含氰化物,为当前防结块添加剂产品增添了一种非常环保的产品。

目前,亚铁氰化盐是世界标准的防盐结块剂,但是在膜电解流程中,亚铁氰化盐有很明显的不良作用,因为在膜表面或内部的沉淀物增加了能量消耗,一部分氰化物也会转化成有爆炸危险的三氯化氮。阿克苏诺贝尔耗用十年时间开发出了一种可以避免上述亚铁氰化盐缺点的强效防结块剂,这就是mTA。

阿克苏诺贝尔工业化学品部执行副总裁兼掌管批量盐业务的 Peter Kuipers 表示:“mTA就是下一代的防结块剂,它是一种铁和内消旋酒石酸盐的复合物。氯产品工业和整个社会都将受益于这项革命性的新产品。mTA适用于膜电解流程,协助厂商提高安全性并节省开支。在生产公路除冰用盐领域,mTA为目前防结块剂市场增添了一种可生物降解的环保产品。”

阿克苏诺贝尔开发的防结块剂不仅可以用于化学反应用盐,也可以用于公路除冰用盐。在过去四年的研究和开发过程中,不但在大型膜电解工厂中实际使用mTA,并且在运输、卸载和储存mTA等方面进行测试并积累了实际经验。(童志勇)

### 煤直接液化工艺商业化装置

神华集团(Shenhua Group)正在内蒙古自治区鄂尔多斯市的马家塔(Majata)建立了世界上首套煤直接液化生产液态燃料的商业化示范装置。该装置2009年初试运行300h,计划每天用4300t煤生产25000桶合成原油,运转满300h后关闭装置,进行技术改进。如果现有装置进展顺利,就将该示范装置逐步进入商业化生产,同时神华集团将继续提

高其生产能力,总产能为75000桶/天。

神华集团从美国HTI公司获得了煤直接液化工艺的使用权。自从对该工艺进行改进后,神华集团获得了世界各大公司的帮助。煤直接液化工艺第1步是将粉煤于17.23 MPa、800°F(1°F=5/9 K)条件下溶解在回收的加工液中,第2步是于相对较高温度下完成煤的液化过程。其中在第1步时需要加入氢气,而上述2步均需在煤浆中分散铁基催化剂。煤的液化过程完成后,将所得合成原油精制为燃料。神华集团称,示范装置生产约70%低硫柴油,外加石脑油和液化天然气。

该工艺所用氢气经煤气化及合成气蒸汽重整得到,这2个过程产生大量二氧化碳。美国能源部(DOE)和我国国家发展改革委员会(NDRC)协议,计划在示范装置附近的深盐水库中对CO<sub>2</sub>的封存进行可行性研究。

DOE多年来一直对煤直接液化工艺的研究进行资助,并通过美国西弗吉尼亚大学(West Virginia University)的中美能源中心与NDRC合作进行煤直接液化工艺的研究。中美能源中心副主任及神华集团前顾问Sun Qingyun在2005年曾估价神华集团煤直接液化工艺示范装置所产液体燃料22美元/桶,但是,他说现在的价格是当时所估价格的2倍。

Chemical Engineering, 2009, 116(6): 11

### 一步法从海藻中制取油品

海藻是一种非常普遍的可再生资源,可以作为原料从中制取油品用作燃料及各种化学品。然而采用溶剂萃取法从海藻细胞中制取油品是一种能源密集型工艺,涉及生物质的脱水和干燥过程。目前,OriginOil公司开发了一项一步法工艺,该工艺不需要脱水和溶剂,通过破坏海藻细胞、释放海藻细胞内所含油的方法就可制取生物油。据OriginOil公司首席执行官Riggs Eckelberry指出,该一步法工艺将能源成本降低了90%,此外,显著节约了溶剂萃取的操作成本。

新方法中,将待收集的海藻由静态混合器抽到萃取桶中,在水中引起空化作用。同时,向海藻原水流施加一个低功耗脉冲电磁场,并向海藻溶液中注入二氧化碳以降低溶液的pH。这些措施相结合击穿海藻细胞壁并释放出海藻细胞中所含的油,从而使萃取桶中的液面升高、生物质减少。最后,在澄清池中实现生物质和水的最终分离。

OriginOil公司发明的分离方法是由海藻制取生物燃料的一部分,目前尚在

开发中。然而,该公司与Desmet Ballestra合作并协议将进一步法分离工艺进行商业化,使其用于海藻生产厂家以及其他油或脂肪生产商。

Chemical Engineering, 2009, 116(6): 12

### 添加碳化钙改善炼钢炉的炼钢效率

美国NuFlux公司是一家炼钢商,Carbide Industries公司是采用乙炔制备碳化钙(CaC<sub>2</sub>,俗称电石)的制造商。2家公司联合对炼钢工艺进行了创新,向炼钢工艺中添加碳化钙以提高电弧炉(EAF)的炼钢效率。这项技术已在商业炼钢炉中进行了试验,2家公司协议对其进行商业化。

电弧炉采用废钢作为原料进行炼钢,钢产量占全美钢产量的60%左右。在熔化期初始阶段,助熔剂随废钢进入电弧炉中。炼钢过程中,助熔剂吸附二氧化硅、氧化铝和其他杂质,在熔体顶部形成熔渣。同时,将天然气、粒状焦炭和氧气通过侧壁燃烧器注入电弧炉中,以提供附加能量,增加废钢熔化速率并产生泡状熔渣。Carbide Industries公司技术经理Stewart Robinson指出,后者通过浸没电极提高废钢的熔化率,并且有助于保护电极和熔炉侧壁。

他说,理想情况下,整个熔化期内熔渣的化学性质和黏度都适合发泡,但是,实际生产时,由于整个过程中熔渣性质发生变化,因此会出现石灰在熔化初期太多而在熔化终期太少的情况。NuFlux和Carbide Industries 2家公司联合对炼钢工艺进行创新,通过间隔向电弧炉内注入碳化钙和其他助熔剂材料,将这种问题发生的概率降到最低。加入的CaC<sub>2</sub>与熔渣中的FeO发生放热反应,相当于向整个工艺中补充了能量,从而促进熔渣发泡过程的顺利进行。

Chemical Engineering, 2009, 116(6): 11 - 12

### 具有较高吸附容量的新型 过滤介质

美国Purafil公司是空气过滤系统的制造商,空气过滤系统是为消除臭味和气态分子污染物而设计的。该公司开发了以IAQ GridBLOK™技术为基础的空气过滤介质。

Purafil公司称IAQ GridBLOK空气过滤介质能使除甲醛能力加倍,比任何经过化学品浸渍的粒状过滤介质的甲醛去除能力都好。同时,新型GridBLOK介质对臭氧、挥发性有机化合物(VOCs)、硫化氢和常见气体臭味的去除能力较强。

GridBLOK由含大量小型平行微孔或通道的挤压单片组件组成并安装在

PuraGRID™过滤器中。Purafil 补充说,每个 GridBLOK 都是自支撑的网格结构,基本上 100% 是吸附填料,可以把整个复合材料作为一个气体过滤装置使用。

据 Purafil 公司透露,GridBLOK 技术使气相空气分离效果与性能达到最大化。与粒状过滤介质相比,该技术具有如下优点:压降较低;湍流作用使气体去除率较高;由于无尘设计,去除了旁路系统及终端过滤器,从而实现了过滤介质的充分利用。

Purafil 公司补充说,GridBLOK 有 5 种过滤介质类型:IAQ GridBLOK、Purakol® GridBLOK、Puracarb® GridBLOK、Puracarb® AM GridBLOK 和 Chlorosorb® GridBLOK。每种过滤介质材料能够吸附几种气体污染物,当它们结合起来使用时,在许多领域内都具有良好的空气净化性能。PuraGRID 尺寸为 5 cm 和 10 cm 的过滤器可在 5 种标准尺寸中获得。

Filtration + Separation, 2009 - 06 - 16

### 空气过滤用高性能膜复合材料

Lydall 公司功能材料业务部开发了一项基于 Solupor 微孔膜的高性能空气过滤产品生产线 Arioso。这些 Solupor® 膜是 DSM Solutech B.V 公司专利化的新技术。

据 Lydall 公司功能材料业务部透露,Arioso™空气过滤介质用复合材料采用超高分子量聚乙烯微孔膜加工而成。这类膜具有微原纤组成的层状膜网络结构,在特别低的空气阻力下具有非常高的过滤效率。

Lydall 公司功能材料市场拓展部副经理 Patrick Apfeld 指出,“这种产品过滤性能的优势是基于单独的机械作用而不依赖于静电作用从空气气流中捕集粒子。与目前人们所采用的传统的机械过滤介质相比,Arioso™空气过滤介质独特的结构将显著减少空气流过滤介质所需要的力。该公司已经从客户那获得了一些非常积极的反馈意见,这些反馈信息反映了他们对于该类产品在降低整个系统能耗以及增加过滤性能方面的评价。”Arioso 复合过滤介质的过滤效率在传统 ASHRAE 到 ULPA 之间进行变动。

Lydall 公司功能材料业务部经理 Kevin Longe 称,Arioso 的推出使得 Lydall 公司从现有过滤市场服务区域拓展到了更为广阔的应用市场,例如集尘和气体涡流空气过滤应用,由于具有这种集更优异的集尘效果和释尘性能于一体的高耐久性薄膜的生产,该公司将在新的市场获得更多的利润。

Filtration + Separation, 2009 - 06 - 08

### 威立雅水务工程获得脱盐新技术

威立雅水务技术 (Veolia Water Solutions and Technologies) 公司获得了一项新型脱盐专利技术,名为零排放脱盐 (ZDD) 技术。

这项零排放脱盐新技术由 Veolia 公司在美国南卡罗来纳州大学 (University of South Carolina) 发明。为了比传统脱盐技术得到更多的水,该工艺组合了分离过程,包括一个离子替换模块内的电渗析装置,能够从水中去除二价盐,防止在纯净水生产过程中沉淀作用的发生。

Veolia 公司有权在全球范围内将 ZDD 技术进行商业化。最近的实验表明,这项技术能够获得含盐水中 97% 的水。大型实验将于 2009 年底完成。

由于 ZDD 技术能够提高水的回收率,因此期望将其替代常规反渗透工艺用于新的及原有的脱盐厂。ZDD 技术还期望用于提高废水利用容量以及海水脱盐厂水的回收率。

Filtration + Separation, 2009 - 06 - 08

### 新型反渗透膜元件

日本东丽公司在美国的子公司 (Toray Membrane USA) 开发了 2 种新型适用于低压条件下对咸水进行脱盐淡化的反渗透膜元件 TMG20-400C 和 TMG20-430C。新产品采用新型渗透管设计,当替换其他元件时,新设计的产品不需要特殊适配器就能使渗透管尺寸标准化。

Toray 公司还为 TM720N-400 高带阻咸水反渗透膜元件模型和 TMG20N-400 低压咸水反渗透膜元件模型提供 0.86 mm 新型盐水隔离液。该公司称,对于较高浓度悬浮固体和复杂工艺水处理领域,盐水隔离液越多,反渗透元件的抗污染能力越强,在水中越易清洗。

Toray Membrane USA 公司提供了集成膜技术解决方案,包括反渗透、超滤和微滤膜技术以及膜生物反应器模块。

Filtration + Separation, 2009 - 06 - 05

### 能改善过滤介质性能的新型电纺丝工艺

美国 Zeus 公司开发了一项能用于过滤工业的新型静电纺丝技术。Zeus 公司称,新型静电纺丝工艺能够生产聚合物纤维,其尺寸可覆盖从纳米到微尺度级别。Zeus 公司补充说,该工艺能利用溶液、胶体及生物吸收材料开发具有复杂外形的织物制品,所得纤维和织物性能范围较宽,可满足市场需求。

静电纺丝聚合物生产的纤维或织物,其表面积-质量比和表面积-体积比

较高,是制备过滤介质的最佳选择材料。

Filtration + Separation, 2009 - 05 - 26

### 能改善非织造材料性能的新型树脂

美国埃克森美孚化工 (ExxonMobil Chemical) 公司将推出一种新型树脂 ExxonMobil™ PP 3885E1,并将其添加到 Vistamaxx™ 特种弹性体产品和聚丙烯中,用于非织造领域的应用,包括过滤介质领域。

ExxonMobil Chemical 公司称,ExxonMobil PP 3885E1 树脂在保持织物性能的同时,为提高生产率、减少因疵点造成的织物浪费、增强生产线能力以及更改生产线设计提供了机会。

据 ExxonMobil Chemical 公司透露,ExxonMobil PP 3885E1 树脂的新颖分子设计为最新一代纺粘设备提供了高效的加工性能,纺粘生产力可提高 15% 以上,且不会使织物硬疤增多。与传统聚丙烯相比,ExxonMobil PP 3885E1 树脂能生产出更精细的纤维,使织物更具均匀性和柔软的触感。

该公司补充说,Vistamaxx 特种弹性体具有许多优点和产品特质,包括良好的黏弹性和柔韧性;易与其他材料粘结提高加工性以及良好的设计灵活性。

Filtration + Separation, 2009 - 05 - 22

### 绿色环保型熔喷过滤材料

美国德星科技公司 (Delstar Technologies, Inc.) 开发了一种由聚乳酸 (PLA) 制备而成的、专门为空气过滤工业设计的熔喷过滤材料 DelPore®,其具有生物可降解性且具有可堆肥能力,且其静电带电能力可提高空气过滤效率。

DelStar 科技公司补充说,DelPore 过滤介质用于短期、一次性空气过滤产品,包括医用口罩、呼吸器、真空袋和熔炉过滤器。尽管 DelPore 比常规聚丙烯材料贵很多,但是带电 PLA 材料具有绿色环保、无毒和低能源消耗等优点,让生产商看到了商业价值。目前,DelStar 公司可提供具有不同质量的新过滤介质,分可充电和不可充电 2 种类型。

Filtration + Separation, 2009 - 05 - 22

### 可见光催化剂

日本国家先进工业科学与技术研究院 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology) 可持续发展材料研究所的 Hiroshi Taoda 开发了一种用于空气除臭和消毒的可见光催化剂。该催化剂由非贵金属组分制成,如二氧化钛、磷灰石矿物和铁金属,而没有使用昂贵

的稀有金属,从而使其适合应用于消费品领域,如汽车内部、浴室和吸烟室等。

由二氧化钛、磷灰石和铁优化组成的这种催化剂,分解甲醛的效率约是现有光催化剂的 6 倍,而且现有的催化剂也不能对可见光起反应。经 3 h 可见光照射,该催化剂能将乙醛完全分解成二氧化碳和水。此外,该光催化剂在紫外光的照射下,其分解乙醛的性能增强了。对于消毒来讲,该催化剂经 8 h 白色荧光照射后,能够大量降低金黄色葡萄球菌,其量达到  $10^5$  数量级,其效率达到 99%。该催化剂也能通过紫外光照射消除气流中含量为  $1 \mu\text{L/L}$  氮氧化合物中 90% 的氮氧化合物。研究者评估,生产这种催化剂浆的成本约 10 美元/kg。

Chemical Engineering, 2009 年 7 月 1 日

### 用于催化氧化反应的金纳米簇

日本东京大学 (University of Tokyo) 化学系教授 Kobayashi Shu 领导的研究组最近发现,聚合物负载的金纳米簇能够在室温、空气的环境下将醇氧化成酮。该研究项目受到了日本科学与技术处的支持。现在,研究者已经探索了一种方法,将这种金催化剂沉积在玻璃毛细管内壁,从而用作连续催化氧化反应的管式反应器。该催化剂牢固地键接在一种商业化气相色谱毛细管  $0.25 \mu\text{m}$  厚的聚硅氧烷涂层上。作为该体系的性能检测,1-苯基乙醇能够被高产率地氧化成对应的酮。在 4 天的连续操作中,观察到催化剂的量或者催化活性都没有损失。在钯金负载的毛细管氧化体系中,也已经观察到其产率和选择性均提高。

Chemical Engineering, 2009, 116(7): 12

### 利用电子能量损失能谱法检测 固体中单原子杂质

日本的研究者已经将称为电子能量损失能谱 (EELS) 化学波谱方法的灵敏度限制降低到了单原子水平。此次 EELS 分析分辨率的提高,给科学家们提供了从化学上检测固体中单原子(如杂质)并识别它们的能力。

在 EELS 实验中,研究者利用电子束照射固体样品,并且测量具体元素束流能量的减少量,这种能量损失是由电子束和试样原子之间相互作用引起的。通常需要联用透射电子显微镜 (TEM), EELS 才能经常在 TEM 束流探测的纳米尺度区域内揭示原子的化学身份。

提高这 2 种测试方法空间分辨率的一种标准手段,是去增加束流的能量(约达 400 keV),从而将电子束降低到原子尺度。但是这其中存在一个权衡:提高

加速电压聚焦了电子束,但同时将会破坏试样的结构。降低电子束能量就不会破坏试样,但将破坏电子束的聚焦。对于单原子分析来讲,这 2 个问题相互矛盾。

为此,日本国家先进工业科学与技术研究院 (National Institute of Advanced Industrial Science & Technology, Japan) 的 Suenaga Kazu、Sato Yuta 及其合作者改进了他们的显微镜,采用了被称为偏差校正器的专门电子聚焦装置,并调节 TEM 束流能量恰好到一个罕见的低能级: 60 keV。

利用该装置,该研究组探测了负载一些富勒烯分子的碳纳米管,该碳纳米管掺杂了一个外来元素的原子,如钙或者铈 (Ce)。该团队报道,这种方法揭示碳纳米管内单个外来原子的身份和位置,并且能够区分  $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Ce}^{4+}$ 。

“对于成像富勒烯或者其他碳材料如石墨等重掺杂原子的化学状态,这是一个重要的进步”,美国科内尔大学 (Cornell University) 教授及 TEM-EELS 专家 Muller David A. 说。由于改进了束流校正器,甚至采用了较低的束流电压,有可能将这种方法应用在更弱结合的分子晶领域。

Chemical & Engineering News, 2009, 87(27): 10

### 温和条件下制备的自组装 单层石墨片

一种吡咯化合物和四乙氧基甲硅烷通过自组装形成了一种单层结构。经历聚合和加热过程,将硅石片间的有序材料转变成三明治形状的单碳层,利用稀酸就可将单层碳移出而得到单层石墨片。

通过使用表面活性剂作为机构指示剂和碳源,中国的研究者已经开发了一种制备石墨片-碳原子单层的合成方法。通过这种方法能够得到较纯的产物,是可重现的,和其他制备这种超薄碳层的方法相比,该方法具有更多的优点。

石墨片由于具有突出的电、力学及结构性能,有望用作各种设备的关键部件,包括纳米电子设备、超级电容器。研究者们已经开发一系列的“自顶向下”的制备方法,这些方法是基于从大石墨块和经过高温处理的硅碳化合物上剥离出石墨片。

清华大学 (Tsinghua University) 的 Zhang Weixia、Li Guangtao 以及他们的合作者展示了一种“自下而上”的合成方法,该方法可以在温和的条件下制备克量级范围的纯单层石墨片。

通过将带有吡咯端基的赖氨酸表面

活性剂与四乙氧基甲硅烷反应,该团队开发了一种自组装过程,将吡咯单元压缩进一个有限的硅石片间。他们先将吡咯进行聚合并加热,得到中间产物,之后将该有机组分转化成碳单层,最后用稀酸溶去硅石片就得到了单层石墨片。

Chemical & Engineering News, 2009 - 07 - 08

### 超快的电子能量损失能谱

一种分析工具的分辨率如果提高 10 倍,就将引起科学家的注意,可以想象如果提高 100 亿倍将引起科学家多大的关注。美国加利福尼亚理工学院 (California Institute of Technology) 的研究者报道电子能量损失能谱 (EELS) 的时间分辨率提高了 100 亿倍。

在 EELS 实验中,研究者利用电子束,通过一评价试样中原子和电子束之间的作用来测定具体元素的能量损失。该技术经常和透射电子显微镜 (TEM) 联合使用,利用 TEM 电子束来探测并揭示在纳米尺度区域内原子的属性和氧化状态。通常的 EELS 探测器只能在毫秒时间范围内反应,从而只能提供试样化学键变化前后的静态照片。

现在,Carbone Fabrizio、Kwon Oh-Hoon 以及化学诺贝尔奖获得者 Zewai Ahmed H. 已经开发了一种以 TEM 为基础的激光驱动程序,该程序可用来测量 EELS 能谱,其时间尺度比通常的检测器快 10 个数量级。该团队展示,该方法可以在极端的时间和空间分辨率下描绘出化学键的变化情况,因此可以去探测化学键伸展的动力学过程。

为了演示这种新方法的分辨率,Zewai 和他的合作者利用一次强烈的飞秒红外 (IR) 激光脉冲压紧一块薄的石墨晶体。接着,他们记载时间分辨的 EELS、电子散射数据和成像,结果显示激光脉冲引起晶体原子层间距在皮秒范围内被压缩和膨胀。间距的变化意味着晶体结构在石墨(膨胀)和金刚石(压缩)结构之间瞬间的转变。这些数据也显示了原子间电密度分布随着晶格间距的变化而演变的轨迹。特别地,该方法记载了电子结构从石墨  $\text{sp}^2$  杂化特征到金刚石  $\text{sp}^3$  杂化特征的转变。

剑桥大学 (Cambridge University) 教授 Thomas John M., 一名 TEM 和 EELS 方面的专家称,这项进步开辟了一个全新的世界,在此科学家将能够以一种前所未有的方法去研究化学键的动力学。这项耦合的分析工具,能够在极端的时间和空间分辨率下探测物质世界,能够应用于各种体系,包括细胞、蛋白质和固相材料。

Chemical & Engineering News, 2009, 87(28): 9