

国外动态

制备和运输纳米颗粒产品较低风险的方法

制造商不断开发纳米颗粒的新用途,但与这些微粒相关的健康、安全和环境(HSE)危害问题仍然不确定,并引起争议。为了减少处理这些纳米粒子过程中HSE危害的风险,丹麦喷雾干燥专家Niro GEA开发了一项在无粉尘、微米尺寸颗粒下结合纳米粒子的工艺。GEA的研发专家Lindeløv Jesper Saederup指出,由于该工艺不用建设安全操作和无尘设施,而且可以解决由于低密度、流动性差和静电特性带来的操作上的困难,节省大量开支,因此期望能降低生产成本。与传统悬浮状产品相比,颗粒状产品运输成本更低。

新工艺由欧盟资助的Saphir项目中的21个合作伙伴共同开发而成,其核心部件是喷雾干燥器。将纳米粒子的浆料通过喷雾器注入干燥室后,热空气可将微米尺寸的液滴干燥成颗粒。传统喷雾干燥器采用外部布袋除尘器回收产品,因此需要增加一个额外的操作间用以危险评估;与此相比,新工艺通过Niros集成式Buck Hicoflex系统(一种防漏型界面)安全转移纳米颗粒,所有纳米颗粒均可限制在喷雾干燥器内部。研究人员还设计了一种新方法,通过对分散剂、pH、离子强度以及溶剂类型进行筛选,将原料中固体含量增加到37%(质量分数)。他说,雾化稠浆中的干固含量上线仅为10%(质量分数)。

目前,喷雾干燥纳米羟基磷灰石生产已经进行了商业化,Niro认为,未来3年内带有集成式过滤装置的操作单元将用于商业化生产。

Chemical Engineering, 2010(4):16

一种处理核废料的 新方法——捕蝇草

美国西北大学(Northwestern University)和阿贡国家实验室(Argonne National Laboratory)开发了一项简化核废料清理过程的工艺。核废料主要包括无毒钠离子,但是当中混有少量高放射性铯同位素,并且已经证明很难从混合物中将这种高放射性同位素分离出来。西北大学和阿贡国家实验室开发了一种离子交

换材料,有望通过选择性提取铯的方式解决这个难题,得到非常容易处理的、同位素含量集中的核废物流。

新材料是镓和铋硫化物的刚性多孔结构。阿贡国家实验室和西北大学的资深科学家Kanatzidis Mercuri称,在实验室测试中,将这种晶体材料放入含有铯和钠、钾和钙离子的水溶液中搅拌,铯会被晶体捕获,但是其他离子不会。

Kanatzidis认为这种捕获机理与捕蝇草的捕获机理类似。铯与晶体结构中的硫原子反应,引起孔变窄,从而捕获铯离子。与铯相比,其他离子与水发生强烈的键合作用,因此不会被晶体结构捕获。下一步,Kanatzidis计划利用真正的核废料进行测试。

Chemical Engineering, 2010(4):13-14

二氧化碳制燃料工艺

美国碳科学公司(Carbon Sciences Inc.)的科学家成功演示了二氧化碳制燃料工艺,其中烟气排放作为二氧化碳来源,海水作为氢的来源,在温和条件下实现二氧化碳制燃料。碳科学公司首席技术官(CTO)Naveed Aslam称,三步工艺是具有高度弹性的,并且这种工艺依赖于碱金属盐类催化剂和可回收利用的化工助剂。这种碳负性二氧化碳制燃料工艺可实现自持电厂,即将自身燃料燃烧排放的二氧化碳转化为更多的燃料。

在第1步中,将二氧化碳于40~85℃、0.05~1.00 MPa条件下、催化剂和化工助剂存在时氢化,形成碳酸氢盐,但是很快分解为氧含量低的化合物。在第2步中回收第1步中产生的化合物并将其转化为甲烷。第3步涉及到较重烃(如汽油中的烃)的合成。

Aslam指出,工艺的第1步可成功将二氧化碳转化为次等燃料产品,转化率为30%~45%。他希望随着目前流程优化的进行,总转化率可攀升至70%~75%。用于改进工艺性能的主要方法中,纳米工程技术可将催化剂分子放入纳米尺寸的结构中。

未来,该公司计划利用实验室规模的示范项目获得其他数据,然后通过在公司内部以及与其他公司合作的方式建立一系列中试工厂。Aslam指出,商业化规模的工厂将于2012年中期开始设计,因为该工艺是模块化的,该公司可以根据时间进程逐步商业化各步操作工艺。

碳科学公司同时还研究了一种单独的二氧化碳制甲烷工艺,利用包裹在纳米聚合物珠中的生物酶回收二氧化碳。

Chemical Engineering, 2010(4):16

PolyOne 和 Segetis 推出生物基 塑料增塑剂

美国普立万(PolyOne)公司与新兴绿色化学公司Segetis达成一致,合作开发生物基增塑剂增塑石油基聚合物和生物基聚合物。有关协议的财务条款没有透露。

2家公司利用Segetis公司专有的乙酰丙酸酯类缩酮技术开发聚合物的增塑剂、溶剂和改性剂。Segetis公司以乙酰丙酸酯和生物基羟基化合物为原料合成了生物基聚合物单体,用于合成不含邻苯二甲酸盐(Non-phthalate)的增塑剂,这种增塑剂在聚合物内部的迁移能力比现有邻苯二甲酸盐的迁移能力低;利用这种方法得到的溶剂去污能力比现有生物基替代物的去污能力强;并且用于聚氨酯体系的多醇能够提高材料的强度,使顾客在保证材料性能的同时取代石油化学品的多醇。

石油基树脂和生物基树脂体系对这种生物基高性能增塑剂都有需求。研究者认识到将PolyOne公司全球领先的生物基化合物技术和Segetis公司专有的乙酰丙酸酯类缩酮技术相结合才能大大拓宽树脂的性能。

之前,PolyOne公司曾宣布与美国Archer Daniels Midland公司合资生产生物基增塑剂,用于乙烯基聚合物市场。Segetis公司则与PolyOne公司合作扩展非乙烯基聚合物产品的市场。

Chemical Week, 2010-04-12

缝纫机制造微流量传感器

澳大利亚莫纳什大学(Monash University)的研究组开发了一种低成本制造微流量诊断设备的方法。该方法采用棉花、纸张或其他复丝线制造微流量传感器,可用于流体的定量至少是半定量分析,如血液和尿液的医用诊断;同时还可检测水或食品中的污染物。

这种低成本、便携式、可现场作业的诊断装置可用于偏远和发展中地区的保健及环境监测,因此,与其相关的几个概念也相继诞生。目前已有多篇报道阐述了利用电子线进行人体健康监测的想

法,但是这些电子线通常是金属线,或涂有聚电解质的碳纳米管,制造成本较高。莫纳什大学研究组采用棉线制造微流量传感器,依据的原理是:纤维之间的缝隙可为液体提供毛细管道,使液体沿棉线渗透,无需额外动力泵。

研究人员利用棉线将其他材料如聚合物膜缝制在一起,制造了具有三维结构的微流量器。高密度线制作的微流量通道能够使几种液体流经装置而不必事先混合。此外,研究人员还制造了含有亚硝酸根和尿酸色度指示剂的线和线-纸张基传感器。一般情况下,专利申请中的传感器可用于比色、电化学、化学发光、电化学发光以及电泳等领域,测量误差为3%或者更低(5%误差视为半定量)。 Chemical Engineering,2010(5):13

用于生产绿色聚合物原料的生物乙醇

德国瓦克(Wacker)化学公司正努力采用完全可持续的路线来生产基于醋酸乙烯单体(VAM)的聚合物。酯酸乙烯单体是制取聚酯酸乙烯和乙烯-醋酸乙烯共聚物的前身物,聚酯酸乙烯和乙烯-醋酸乙烯共聚物可用于生产分散聚合物粉末,而VAM通常由醋酸及蒸汽裂解衍生的乙烯反应制得。Wacker化学公司正在开发采用乙醇生产醋酸和乙烯的替代路径,理想情况是以来自纤维素衍生的生物乙醇作为可再生原料将很快在经济上可行。

目前最适用的是Wacker化学公司的ACEO工艺过程,其中醋酸由乙醇直接氧化制取。反应借助于Wacker公司开发的专用的氧化催化剂,在固定床反应器和温度超过200℃下进行。从放热反应放出的热量可加以回收,用来产出高压蒸汽,高压蒸汽外输和用于蒸馏以净化醋酸。该工艺过程已在500 t/a的装置上进行过验证,该装置在德国Burghausen已运转了超过6个月之久,醋酸产率超过90%,选择性为96%(以摩尔计算)。

传统的氧化过程会产生甲酸副产物,因此需要特种材料防止设备腐蚀,而ACEO工艺的高选择性,使设备可使用不锈钢设备。该ACEO工艺过程已准备商业化,并预计当生物乙醇价格低至约330美元/t时就具有竞争性。Wacker化学公司已将该技术对外进行转让,并预

计在拥有大的生物乙醇生产能力的地区(如美国和巴西)会具有市场潜力。

Wacker化学公司正在兴建一套300~400℃高温下的中型乙醇脱水装置,以开发和改进制取生物乙醇的工艺。据称,目前在世界上仅有很少几套生物乙烯中型装置,如陶氏化学(Dow Chemical)公司和巴西Braskem公司的装置。

Chemical Engineering,2010(5):14

氟代烷烃分解及氟化钙回收工艺

日本关西大学(Kansai University) Yamamoto Hideki教授与白石钙株式会社合作开发了一项分解氟代烷烃(HFCs)的工艺,同时可回收高纯度氟化钙(CaF₂)。

该工艺技术关键是利用工艺过程中产生的副产物氢氧化钙进行反应。首先,Ca(OH)₂和HFCs的混合物在500~550℃条件下反应形成CaF₂、碳基残渣、水和二氧化碳,同时还存在未反应的原料如CaO和CaCO₃;将上述混合物加热到700℃,烧掉碳基残渣;之后溶解在HCl和HF混合酸中,此时,HCl与CaO和CaCO₃反应生成CaCl₂,CaCl₂又可与HF反应生成CaF₂,CaF₂由于不溶于水,通过沉淀法可获得纯度为95%~98%的CaF₂。

目前研究人员已经开始将该专利技术用于实际应用,同时还计划在制备及处理HFCs替代物氟氯烃CFCs的紧凑反应器中验证该工艺过程。

Chemical Engineering,2010(5):14

具有抗污和通透功能的 高透过型反渗透膜

美国加州大学洛杉矶分校(University of California-Los Angeles)的工程师们开发了一种高透过型反渗透膜,这种反渗透膜表面固定了一种亲水性聚合物刷层,这层聚合物刷通过布朗运动可阻碍污染物如细菌、矿物晶体和蛋白质在膜表面附着;同时,还可防止阻垢剂在膜表面成核,具有阻垢功能,可用于海水淡化领域。

膜组件制备的关键是采用了一种新型表面改性技术,即利用大气压力等离子体技术直接溅射聚酰胺薄膜复合膜表面,产生键合聚合物链的功能性位点。加州大学Cohen Yoram教授表示,等离子体表面处理技术不需要真空条件,有

利于其进行商业化大规模生产。

工程师们根据实际应用的要求,调节聚合物刷的密度和链长(从几个至1000个左右),使膜分离的污染物尺寸范围为10~50 nm。

Cohen解释说,加州大学洛杉矶分校的工程师们在表面改性领域非常在行。当对反渗透膜进行表面修饰时,他们知道如何构建具有预期通透性能和抗污性能的膜结构。该研究组开创了一个制备抗污功能膜的新领域,期望在1年内验证制备这种膜的连续工艺,并在2年内将其商业化。

Chemical Engineering,2010(5):13

提高酶催化剂选择性制备 化学品的的方法

日本三井化学(Mitsui Chemical)公司通过基因修饰大肠杆菌,由梭菌属(Clostridium)细菌引入4种酶基因,从而使葡萄糖发酵制备异丙醇(IPA)的反应选择性由40%提高到70%。该公司还开发了由糖蜜和木质生物质生产葡萄糖的生物催化剂。

上述研究结果是三井化学公司计划开发的酶工艺项目的一部分。该公司原定酶催化生产4种化学品:①生产丙烯的前体iPA;②生产酚基树脂和聚碳酸酯树脂的前体对苯二酚;③生产聚乳酸的单体D-乳酸和L-乳酸。该公司正在研究如何在3个300 L的培养液中放大工艺过程,并计划1~2年内用酶反应工艺合成样板产品。

Chemical Engineering,2010(5):13-14

碳水化合物制生物汽油新工艺

2010年3月底,位于美国威斯康星州麦迪逊的、全球首个将植物糖直接转化为汽油的示范工厂Virent Energy Systems Inc.开始运营,该企业由Virent公司与壳牌(Shell)公司合资投建,采用Virent公司持有的BioForming平台技术,每年由甜菜糖或其他蔗糖生产10000 gal(1 gal=4.546 L)生物汽油。

BioForming平台技术根据最终产品(汽油、煤油或柴油)的性质,将Virent的核心技术——水相重整(APR)技术与传统催化技术(如加氢处理、缩合反应、脱氢和烷基化)相结合,由植物糖转化为碳氢化合物。生物汽油的生产包括原料制备、加氢处理、水相重整和酸缩合

工艺。

为了减少体系中碳水化合物原料中的氧含量, APR 步骤是: 于 50 ~ 575 K、0 ~ 9 MPa 操作条件下, 在串联和并联反应器中, 采用专利化的非均相催化剂进行催化反应, 反应包括: 重整制氢、脱氢制醇、羰基加氢、脱氧、加氢裂化、环化。Virent 公司指出, 原位制氢是该工艺的关键部分。

该过程使用的碳水化合物种类较广, 包括非食用性生物质。BioForming 平台技术可节省生产超过 10% 乙醇的混合型汽油时所需的专门的基础架构、发动机改装和混合设备的成本, 有望成为糖发酵生产生物乙醇的替代物。新装置生产的汽油将用于发动机和车辆使用测试。 Chemical Engineering, 2010(5): 16

新公司 Nanotecture 集中力量进行成果转化

英国 Nanotecture 公司是一家新开的私人公司。该公司开发了一项液晶模板制造工艺, 可制备低成本、高性能纳米多孔材料, 用于能量储存装置。

该公司现在正努力商业化第一种产品——氢氧化镍纳米多孔材料, 该材料可制造能源存储设备, 如超级电容器(一种能够快速充放电的电池)。该公司 CEO Campbell Bill 表示, 到 2015 年, 超级电容器的市场份额每年将超过 10 亿美元。Nanotecture 公司已经利用纳米多孔氢氧化镍材料开发了一种超级电容器样机, 并成功测试了其相关性能。目前 Nanotecture 公司共有员工 14 人。

这项已有 8 年之久的超级电容器技术是南安普顿大学(Southampton University)开发的技术的延伸, 其原理是: 利用溶液中表面活性剂固有的特性, 沉积成规则柱状结构(如蜂窝状)。这种高度有序的液晶蜂窝结构可用作负载材料(如金属和金属盐, 包括镍化合物)沉积的临时构架。

Nanotecture 公司专利化工艺步骤如下: 首先设定特定环境参数, 将镍离子和氢氧化钠与表面活性剂混合产生氢氧化镍; 然后用水洗去表面活性剂, 得到孔径分布为 2 ~ 20 nm 的氢氧化镍纳米多孔材料。该工艺的优点是: 材料的表面积是等量无孔材料的数百倍, 当用于特定电子领域时具有优越的性能。

模板工艺的特点是: 可根据特定领域的要求量身定做具有不同性能的材料, 如具有不同孔数目和尺寸的材料。

模板工艺具有许多优点: ①避免了物料处理及纳米粒子相关的成本效益; ②表面活性剂和废水可回收和重复使用; ③主要副产品为氯化钠; ④原料便宜。目前, 该公司已经授权了 13 项与模板工艺相关的专利技术。

与标准碳电极的生产不同, 用 Nanotecture 公司的纳米多孔镍材料制造的电极不需要能源密集型干燥步骤。

目前, 该公司每周可生产约 500 g 纳米多孔镍材料, 已有约 5 kg 存货供潜在客户试用, 对外购者可提供更多。

Nanotecture 公司不仅开发了粉状纳米多孔材料, 而且还开发了一项纳米多孔薄膜电沉积工艺和一项生产纳米多孔整体塑料制品的工艺。

该公司除了开发纳米多孔氢氧化镍超级电容器之外, 还研究了一系列其他材料, 包括氢氧化钴、氧化钴、金属磷酸盐和磷酸铁锂材料。

该公司的纳米多孔材料潜在用途除了超级电容器之外, 还包括光伏电池、排气管中的触媒转化器、甚至是药物输送系统。 Chemical Week, 2010 - 05 - 13

没有发酵步骤的乳酸生产工艺

丹麦哈尔德托普索公司(Haldor Topsøe)和丹麦科技大学(University of Denmark, DTU)的研究人员开发了一项没有发酵步骤, 直接将生物质碳氢化合物转化为乳酸的生产工艺, 所用催化剂为无机非均相催化剂。该发现发表在近期《科学》杂志上, 其创新点为开发了一种成本更低的生产乳酸的工艺路线。

研究人员指出, 该工艺路线反映了生物系统催化产生乳酸的机制。Haldor Topsøe 公司的研究人员 Taarning Esben 说: “你也可以认为催化剂的作用与自然发酵工艺中细菌的作用相似, 通过改变炼油用催化剂的酸度, 可以改变催化活性, 从而使碳氢化合物转化为乳酸产品。直到现在, 这种转化过程还仅限于发生在生物系统”。

Taarning 称, 使用催化剂提高了由生物质大规模生产乳酸的可行性。尽管所用催化剂比炼油工艺中常用的沸石催化剂复杂, 但是可以反复多次利用, 且可

减少不良副产物(如盐)的生成。他说: “这项工艺中不产生传统生物发酵工艺的盐类副产品”。通常, 发酵生产 1 t 乳酸, 就会产生 1 t 硫酸钙或石膏。与之相比, 利用催化反应不会形成盐, 而且产量最大的一类有机副产品可氢化, 形成用于生产生物可降解塑料的前体化合物; 同时新工艺没有发酵工艺必需的净化步骤, 可立即得到乳酸的前体化合物——甲基乳酸。

研究人员下步将努力提高催化剂的选择性, 使其高于现有催化剂的选择性(70%)。Taarning 称, 发酵生成乳酸的选择性大于 90%。

Chemical Week, 2010 - 05 - 11

Novozymes 公司与乙醇开发商合作改善发酵工艺

全球最大的生物燃料酶制剂生产商——诺维信(Novozymes)公司, 与全球领先的酵母开发商及酒精生产商——皇家内达尔科公司(Royal Nedalco), 合作开发一套新的发酵工艺生产 C₅ 糖和 C₆ 糖。

由纤维素生物质酶解发酵得到 C₅ 糖和 C₆ 糖的发酵过程对生物燃料和纤维素生物质化学品的商业化生产非常关键。虽然 C₆ 糖(葡萄糖)易转化为有用的化学品和燃料, 但是还需要将 C₅ 糖(木糖和阿拉伯糖)转化为有用的化学品。

2 家公司的共同开发协议规定, 皇家内达尔科公司将开发多款 C₅ 酵母菌种, 并提供给合作伙伴检验。最终, 皇家内达尔科公司将面向纤维素生物燃料生产商推出最高效的酵母菌种产品。

皇家内达尔科公司的 CEO Bemer Ger 表示: “我们已经成功发酵 C₅ 糖。通过与诺维信公司的合作, 我们将致力于进一步深入和加快 C₅ 糖发酵技术在全球纤维素乙醇生物燃料生产商中的应用。”

“诺维信公司不仅是全球酶制剂领域最早和最领先的生产商, 同时也希望成为能够对生物燃料行业有价值的合作伙伴”。诺维信公司生物能源研发部高级总监 Fuglsang Claus 认为, “通过在合作中分享我们的发酵工艺经验, 我们将能够有效帮助生物燃料生产商提高产能, 这将促进整个行业包括我们自身的长足发展”。 Chemical Week, 2010 - 05 - 10