

## 国外动态

### 能够交换配体并使乙烯氢化的 铱配合物单晶

美国北卡罗莱纳大学(University of North Carolina)研究人员 Hill Chapel 报道,铱配合物单晶  $[\text{Ir}]-\text{N}_2$  中的配体  $\text{N}_2$  可与小分子配体(如  $\text{CO}$  和  $\text{NH}_3$ ) 发生交换,而且该单晶能选择性地催化乙烯转化为乙烷。

英国谢菲尔德大学(University of Sheffield)化学教授 Brammer Lee 说,“目前,涉及共价键断裂和形成的小分子与分子晶体间的化学反应相当罕见”。北卡罗莱纳大学的研究组研究发现,非孔型分子晶体可以使乙烯氢化生成乙烷,这项工作具有开创意义。

Huang Zheng、White Peter S. 和 Brookhart Maurice 在新的研究工作中采用体积较大的缺电子配体  $\{\text{C}_6\text{H}_3[\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{CF}_3)_3)_2]\}_2$  与  $\text{N}_2$  反应生成具有平面结构的铱配合物  $[\text{Ir}]-\text{N}_2$ 。该络合物可在甲苯中得到红色单晶。单晶的结构表明,铱配合物的4个  $\text{CF}_3$  取代的芳环环绕  $\text{N}_2$  形成了1个口袋结构。而多个铱配合物堆叠,使无序的甲苯分子排序并形成1个沿小分子位点流动的通道。

Huang 及其同事发现,当将  $[\text{Ir}]-\text{N}_2$  晶体置入小分子气体氛围中时,  $[\text{Ir}]-\text{N}_2$  中  $\text{N}_2$  可与小分子交换形成不同颜色的晶体:暗红色的  $[\text{Ir}]-\text{NH}_3$ 、橙色  $[\text{Ir}]-\text{CO}$  (末端含  $\text{Ir}-\text{C}$  键)、深红色  $[\text{Ir}]-\text{C}_2\text{H}_4$ 、绿色  $[\text{Ir}]-\text{O}_2$ 、浅红色的  $[\text{Ir}]-(\text{H})_2(\text{H}_2)$  (2个  $\text{Ir}-\text{H}$  键和1个侧面的  $\text{H}_2$ )。晶体进行配体交换的能力取决于交换分子的尺寸大小,如晶体的配体可以与乙烯交换形成  $[\text{Ir}]-\text{C}_2\text{H}_4$ ,但是不能与丙烯交换形成  $[\text{Ir}]-\text{C}_3\text{H}_6$ 。

Huang 及其同事认为气体是通过无序甲苯分子占有的通道与配体进行交换的。真空试验显示小分子配体并不是简单地在失去之后为新配体留下一个可以填充的配位位点,相反,似乎是配体交换机理在起作用。

同时研究组还发现,当  $[\text{Ir}]-\text{N}_2$  晶体暴露于乙烯、丙烯和氢气的混合气体中时,乙烯可以选择性地发生氢化反应形成乙烷,而采用常见非均相钨-碳氢化催化剂进行氢化反应时并未发现这种选择性。

英国巴斯大学(University of Bath)的化学教授 Raithby Paul R. 称,尽管生产单晶对于进行大规模催化反应有点不切实际,但是,从该体系获得的信息可以让我们更好地了解其催化机理,并且有助于设计催化活性更高的催化剂。Raithby 指出,该工作的潜在应用领域为测定固-气反应动力学并开发新型气体传感器。 C&EN,2010,88(23):11

### 有助于更好理解生物膜动力学的 计算机模拟图

目前,人们对于生物膜的动力学过程仍缺乏足够了解。为此,芬兰坦佩雷工业大学(Tampere University of Technology)的 Vattulainen Ilpo 及其同事通过计算机模拟,提供了一幅有助于更好理解生物膜动力学的示意图。他们通过计算机模拟研究了磷脂双分子层中单个蛋白质的扩散动力学,发现细胞膜中的蛋白质与50~100个磷脂分子以复合物的形式进行扩散。模拟发现靠近蛋白质的磷脂比其他双分子层移动速度慢得多,而且磷脂的运动速度强烈依赖于蛋白质的运动。研究人员指出,在实际细胞膜中,磷脂-蛋白质比例约为50:1。基于这一点,他们推测在生物膜中不存在游离的大分子磷脂。此外,在膜蛋白晶体结构中观察到的少数磷脂显然仅是冰山一角,因为蛋白质-磷脂复合物似乎含有更多磷脂。 C&EN,2010,88(22):50

### 实现沸石分子筛中单个 原子成像的显微镜技术

美国加利福尼亚大学(University of California)的研究人员首次利用具有原子水平分辨率的先进电子显微镜,对多孔沸石分子筛晶体内部锚定的单个金属原子和纳米金属簇进行准确定位,这种成像技术为研究工业多孔催化剂提供了一种新途径,还可用于研究催化反应机理。

沸石分子筛是一种纳米多孔铝硅酸盐晶体,常用作石油炼制领域的催化剂。研究人员通常采用X射线和NMR光谱分析沸石的结构,并推测反应物分子与沸石分子筛催化剂之间相互作用的机理。但是这些方法仅提供平均结构参数值,所得信息也仅限于反映分散在沸石多孔内部的、具有催化活性的金属原子的信息。

通常情况下,采用显微镜研究沸石

等易碎分子的结构时,强电子束会破坏其多孔结构。为了避免沸石结构的破坏,并且获得直接放大的原子的信息,美国加州大学 Davis 研究组利用像差校正扫描透射电子显微镜(Aberration-corrected Scanning Transmission Electron Microscopy)研究载铱沸石分子筛(HY沸石)催化剂。Ortalan Volkan、Gates Bruce C.、Uzun Alper 和 Browning Nigel D. 通过降低显微镜的电子束强度,采用处理技术提高相应噪声数据信号,获得了具有原子水平分辨的原子的信息。

研究组采用这种方法可以确定沸石分子筛单元中单个铱原子的精确位置,并确定距分子筛晶体表面深约7nm的原子的信息。此外,通过比较新催化剂和暴露于反应性气体中的催化剂中金属原子的分布情况,研究小组推断其催化机理:沸石中特定位点上锚定的铱原子可与这些位点分离、迁移并与其他铱原子形成金属簇,同时可在其他沸石位点重新固定。 C&EN,2010-05-26

### 减少污泥量同时可回收沼气的 紧凑型水处理系统

我国台湾工业技术研究院(The Industrial Technology Research Institute of Taiwan,ITRI)正在进行一个日处理10m<sup>3</sup>废水的中试项目,以测定A2O生物膜系统处理市政污水的性能。目前,该项目接近完工,已经为A2O生物膜系统投入市场提供了重要数据,包括资本成本、运行成本和污泥产生量。并且ITRI正与台湾最大的环境工程公司进行协商,计划将专利化的A2O生物膜系统投入市场。

ITRI 能源与环境研究实验室(EEL)先进水处理实验组的研究人员 Chang Kuan-Foo 说,与传统水处理膜系统相比,A2O生物膜系统具有如下优点:操作空间更小,成本更低,产污泥量减少70%,还可产生甲烷。该工艺可用于处理工业废水。

在A2O生物膜系统废水处理工艺中,预处理过的废水首先进入多功能生物反应器,然后采用厌氧工艺进行二次处理(传统二次处理采用好氧微生物),经生物反应器处理后的废水进入厌氧反应器进行脱硝处理,然后进入膜生物反应器进行最后处理。

该A2O生物膜系统可脱除硝酸盐和磷酸盐。ITRI称,化学需氧量(COD)

去除率通常可达95%，且经A2O膜处理过的水足够清澈，可以再次使用。此外，由于多功能生物反应器中同时存在产甲烷菌（一种在其代谢过程中产生甲烷的微生物）和聚磷菌（PAOs），因此在去除磷化物的同时可以产生并捕获甲烷。

试验发现，每去除1 kg COD大约可产生0.35 m<sup>3</sup>的甲烷，然后用于发电。ITRI指出，根据台湾现有废水量，每年大约可以生产840万 m<sup>3</sup>的甲烷，发电量约为25万 kWh。

Chemical Engineering, 2010(7):13

### 含持久电极的氢气发生器

日本Vantec公司计划于2010年秋季商业化一种含电极的水电解槽。与传统电极相比，该电极使用寿命为10年，差不多是传统电极寿命的2倍，具有持久特性，预期这种持久电极可将水电解制氢气和氧气的成本降低1/3左右。

目前，电解槽通常采用镍涂层的不锈钢电极，这种电极易在表面晶粒处发生局部腐蚀，因此使用寿命仅有4~5年。为了将电极发生局部腐蚀的几率降至最低，Vantec公司和日本宇都宫大学（Utsunomiya University）联合开发了一种无定形磷-镍合金材料，其耐碱腐蚀能力是不锈钢的10 000倍。将该合金材料均匀电镀到不锈钢表面可获得耐腐蚀电极。

Vantec公司开发的新型氢气发生器样机的商业名称为Hydro<sup>3</sup>（hydro-cube），由120个电解小室和1个氢气净化器组成，可生产纯度为99.999%的氢气，生产能力为10 m<sup>3</sup>/h，该体系有望将制氢成本降低30%。

Chemical Engineering, 2010(7):13-14

### 直接加氢裂化甘油制备1,3-丙二醇(PDO)的新型催化剂

日本东北大学（Tohoku University）的Keiichi Tomishige教授及其同事开发了一种高性能催化剂，可催化甘油制备高功能性聚对苯二甲酸三亚甲基二醇酯（PPT）纤维的原料1,3-丙二醇（PDO）。该项目由日本新能源产业技术综合开发机构（New Energy and Industrial Technology Development Organization, NEDO）资助，预期这种高性能催化剂能为生物柴油生产厂产生的副产物甘油提供商业出路。

新催化剂由直径为2nm的细铱颗

粒和支撑物二氧化硅组成，在铱颗粒表面部分覆盖氧化铱金属簇。实验研究发现，在温度为120℃、压力为8 MPa、催化剂催化条件下，由甘油水溶液和氢气反应生产PDO，选择性为67%，PDO产率为38%，甘油转化率为81%，远远高于传统催化剂催化甘油的转化率（27%）。该催化剂不降解并易回收再利用，催化剂的转换数超过500。

Chemical Engineering, 2010(7):13

### 可提高电厂和气化厂效率的褐煤干燥工艺

2010年6月，德国RWE Power公司与德国林德公司（Linde Group）旗下的子公司Linde-KCA-Dresden公司签订了有关使用RWE Power公司WTA技术的框架协议，WTA技术是采用内部废热干燥流化床技术的德文首字母缩写。这项协议使Linde-KCA-Dresden成为WTA技术的提供者和供应商。

WTA技术是以低膨胀系数的固定流化床为基础的一种干燥技术，其技术核心为：首先将煤由星型进料器加入干燥器中，并由干燥器顶部的一种专门开发的系统将煤分布在流化床表面；然后蒸汽通过干燥器中央集成的内置热交换器进行热量传递，使煤干燥；最后将干燥好的煤由星型进料器底部放出。

传统褐煤干燥工艺采用蒸汽发生器中再循环的、温度为900~1 000℃的热烟道气对褐煤进行干燥，而WTA干燥工艺的操作条件只有110℃，因此，燃煤发电站的发电效率可达47%，比传统工艺提高了10%。在1 000 MW的发电厂内，相同发电量条件下，该工艺每年可减少100万 t二氧化碳排放；而且，WTA干燥技术还可能用于由褐煤制合成气的气化工艺。此外，WTA技术可将原料褐煤的湿度由原来的55%左右降到12%。

自2009年2月以来，RWE Power公司一直运行位于德国Niederaußem的耗资5 000万欧元的示范样机。该样机可处理原料煤210 t/h，产干煤110 t/h。RWE Power公司称，这相当于Niederaußem BoA unit煤炭需求总量的30%，是目前效率最高（>43%）的发电装置。Chemical Engineering, 2010(7):16

### 以铜液为热源的新型气化炉

美国Ze-gen公司开发了一项以铜液为热源、将建筑工地废弃物转化为气

体的工艺。该工艺将在马萨诸塞州Attleboro工业园的一个小型商业化装置中进行中试，并计划于2011年下半年结束中试试验。届时，该中试装置将每天转化150 t木材废料制取合成气。这些合成气将产生7 MW<sub>th</sub>的能源，以供应工业园区日常用电或蒸汽使用。

Ze-gen公司开发的新型气化炉是一个含铜液槽的耐熔容器。将建筑工地废弃物转化为气体的工艺为：首先从容器顶部加入废料；当废料落在温度为2 000~2 500 F（1 F = 5/9℃）的铜液中时，会即刻发生气化过程，同时向气化炉注入空气或氧气，得到合成气。该公司技术副总Robertson David指出，最终生成的H<sub>2</sub>:CO体积比为1:1的合成气中含有少量二氧化碳。合成气中的杂质可通过传统烟道气处理技术去除，废料中的固体残渣作为熔渣进行周期性清理。该工艺是一个放热反应，因此只需在工艺开始时，通过天然气或电力进行外部加热即可，之后无需外部加热过程。

Robertson指出，选择铜液为熔融金属的依据是：铜液可保持温度稳定并维持恒定的O<sub>2</sub>浓度。该工艺的另一个优点是具有灵活性：其原料可以是生物质、建筑废料、铁路枕木或电话线杆等。由于这些原料中含有木材防腐剂成分，因此，目前一般采用掩埋方式进行处理。Ze-Gen公司开发的这项工艺可将这些废弃物回收利用，并采用含90%铁路枕木的原料，在一个日处理5 t建筑工地废弃物的中试装置上对该工艺进行了测试。

目前，Attleboro工业园的中试装置采用空气或高氧空气，而将来的装置可能会采用O<sub>2</sub>以获得燃料用高等级合成气。Robertson称，Attleboro工业园中试结果表明，该工艺现在至少不会亏本，但是将来，采用大型装置时将会盈利。

Chemical Engineering, 2010(7):14

### 可用于低成本水制氢工艺的钼-氧络合物催化剂

美国能源部劳伦斯伯克利国家实验室（U. S. Department of Energy's Lawrence Berkeley National Laboratory）和加州大学伯克利分校（University of California at Berkeley）的科学家共同设计了一种新型催化剂，该催化剂对水电解制取氢气和氧气的反应具有催化作用，并且

是现有水制氢反应的铂催化剂的价格的1/70。

该研究小组最近报道了这种新型催化剂,在不加有机酸或其他添加剂的情况下,可在中性水、地球上最丰富的H<sub>2</sub>源以及海水中进行催化水制氢反应,且能够拓展氢气作为未来可替代性清洁能源的地位。这种新型质子还原催化剂以钼-氧络合物为基础,催化剂的转换数为每秒钟每摩尔催化剂产生2.4 mol 氢气,这是这类催化剂的较低值。即使这样,该值仍远远高于其他报道中有关中性水中电解水制氢用金属催化剂的催化效率。

该催化剂为假八面体结构,五齿配体2,6-bis(1,1-bis(2-pyridyl)ethyl)pyridine(PY5Me2)包围钼原子。

研究者推测利用该金属复合物可使分子在电极表面形成单分子层,由此可计算出每秒钟生成140~300个氢分子,用以覆盖天然氢化酶区域的钼催化剂分子的数目。Chemical Engineering,2010(7):16

### 可提高聚合物纳米纤维产量并控制其形貌的新技术

与传统制备纳米聚合物纤维的方法相比,用类似于制作棉花糖的旋转喷涂技术不仅大大提高了纳米线的产量,而且还提高了对其形貌的控制能力。

这种制备聚合物纳米纤维的旋转式喷涂(RJS)技术由美国哈佛大学(Harvard University)的工程师开发而成,技术要点如下:首先,高速旋转喷头与可控电机轴相连,高速旋转作用使聚合物溶液流经喷嘴的毛细管;外部离心力对挤出的聚合物进行拉伸,同时溶剂挥发,得到直径约为100nm的纳米线;然后将挤出的纤维沉积在圆形收集器中,得到聚合物纳米纤维材料。开发这项技术的研究小组负责人,哈佛大学的生物工程师Parker Kit指出,由RJS制备的纳米线产量是传统技术(如电纺丝)的许多倍。

研究者Badrossamy Mohammad Reza指出,RJS系统可以制备各种聚合物纳米纤维,高分子类别可涉及合成高分子到天然高分子,包括聚乳酸的氯仿溶液、明胶的弱酸溶液以及聚氧乙烯的水溶液等。

研究人员通过改变喷嘴的旋转速度和溶剂的挥发性,实现对纤维粗细和形貌的控制,这类纳米纤维可用于纺织品、空气过滤器、生物支架材料等领域。

Chemical Engineering,2010(7):14

### 主动监控城市河流地下水污染的新方法

在工作人员清理了地面上的化学泄漏很久之后,化学泄漏对地下的污染依然存在,并最终通过土壤或岩石进入地下水体系中,而这些地下水通常是饮用井水及维持水生生态系统的源泉。现在,科学家开发了一种监测城市地下水污染的简便方法,可实现对地下水污染程度的主动监控。

加拿大环境局的水文地质工作者Roy James指出,在城市,由制造厂产生的泄漏物及地下汽油储存罐已成为长期污染地下水的污染源,其对地下水产生的污染可持续数十年甚至几个世纪。目前监控城市地下水污染程度的方法是钻观测井,从中取样并对样品的污染程度进行检测的方法,这种方法是不完善的,因为钻观测井本身成本非常高,耗时长,而且有时由于土地归属问题难以进行。

Roy及其同事希望开发一种避免钻观测井的方法,因此他们决定从经常流经公共土地和接受地下水排放的城市河流中获取监测样品。研究人员选择了加拿大3个城市:安大略湖省的Angus、新斯科舍省(Nova Scotia)的Amherst及Halifax的河流,然后利用一种特殊装置从这些河流中采集地下水样品。这种装置由一个与传动机头相连的不锈钢管构成,研究人员将这种装置钻入河流底部的沉积物中,传动机头中的孔道可将地下水从河床上泵入采样管中,完成样品收集过程。通常,为全面了解该区域地下水污染的程度,研究人员会沿河流几百米采集多个样品。

在这些测试河流中,研究人员检测到了之前确定的由附近干洗店和航空设备排出的含氯污染物。但是他们同时还检测出之前未预料到的一系列污染物,如石油、砷及污水和修整草坪相关的化学品污染物。由于这仅是一种半定量检测技术,因此科学家目前还不能准确测定这些污染物的含量。C&EN,2010-07-19

### 检测剧毒砷化合物的新方法

加拿大阿尔伯塔大学(University of Alberta)的研究人员开发了一种新型催化技术,用于检测之前非常难检测的剧毒砷化合物。科学家用这种方法监测地下水的污染程度,结果发现,地下水中这类污染物的含量比预想的多。

砷化合物的毒性与其含量密切相关,因此简单测定元素类型不足以了解影响

人类健康的污染源。不幸的是,科学家目前在检测一种剧毒性砷化合物甲基亚砷酸(MMA<sup>III</sup>)时遇到了困难。由于甲基亚砷酸非常稳定,在正常条件下不会离子化,因此通常情况下用质谱检测不到该化合物的存在。

阿尔伯塔大学化学家Chris Le X.的主要研究方向是对生物及环境体系中的有毒物质进行检测,他和他的合作者共同发现了解决该问题的方法。Le及其同事为了使甲基亚砷酸分子能够离子化,向样品中添加二巯基琥珀酸增加MMA<sup>III</sup>的负电荷,然后通过串联质谱确定该有毒砷化合物的结构。

研究人员采用这种新技术测定威斯康辛州(Wisconsin)一个在1957—1977年生产含砷除草剂的工厂附近的MMA<sup>III</sup>含量。他们测定了60个地下水样品,结果发现MMA<sup>III</sup>质量浓度为3.9~274.0 mg/L,是环境保护局饮用水标准中规定砷含量的1000倍,而且比之前报道的MMA<sup>III</sup>的浓度高100多万倍。

Le认为,减少杀虫剂生产厂的化学品排放可能使这些化学品渗透到工厂附近的土壤中,而且在当时还没有对环境采取监管政策,从而使地下水含有大量MMA<sup>III</sup>,类似情况可能在其他地方也有。Le说,这可能就是为什么在杀虫剂厂附近MMA<sup>III</sup>含量高的原因。

C&EN,2010-07-12

### 通过颜色变化检测易挥发气体的传感器

2位美国内华达州的化学家通过将金和铜相连,发明了一种新型气致变色(Vapochromic)传感器,当挥发性有机物与有机金属络合物中的配体更换位置时颜色发生较大变化。内华达里诺大学(University of Nevada, Reno)的Strasser Christoph E.和Catalano Vincent J.通过用处理金N-杂环卡宾络合物和2倍当量的铜-乙腈络合物,合成了一种无色金-二铜复合物。当这种固体复合物置于甲醇蒸气中时,每个铜原子中,1个甲醇分子就会替换2个乙腈配体。这种置换促使金-铜键相互作用,使铜原子保持其四面体配位结构。这种相互作用的结果使得复合物分子结构发生去纵向弯曲,从而引起其在紫外光下的发光由蓝变绿。将这种绿色发光材料置于乙腈氛围中可得到相反的过程,通过该过程变化可检测易挥发气体的种类。

C&EN,2010-07-09