

国外动态

大幅降低铝生产成本的新工艺

澳大利亚 Calsmelt Pty Ltd. 正将一项生产金属铝的碳热还原工艺推向市场,该工艺商品名称为 Thermal,比传统美铝 Alcoa 公司的碳热还原工艺有许多显著的优点。经过过去几年的开发,碳热还原技术将最终替代标准的 Hall-Héroult 电解槽工艺生产金属铝,以降低投资和操作成本,减少工艺过程中的能源消耗,并降低熔化过程中二氧化碳的排放量。

Calsmelt 公司称,Thermal 工艺(也称碳热还原工艺)与之前的碳热还原工艺有本质区别:该工艺可在低于 500℃ 的温度条件下操作。据 Calsmelt 公司透露,该工艺可将投资成本降低 80%,操作费用降低约 40%,电力消耗降低约 40%,并彻底消除氟化物排放,使气体产生量大大降低。

美铝 Alcoa 公司开发的 ARP 工艺中,在低温段将氧化铝(Al_2O_3)和碳在熔渣池中反应生成碳化铝(Al_4C_3),然后将生成的 $Al_2O_3-Al_4C_3$ 熔渣送入高温段,使 Al_4C_3 和 Al_2O_3 在高温作用下发生反应,生成金属铝。而在 Thermal 工艺的第一阶段, Al_2O_3 与熔融态的铝在碳源条件下形成碳化铝;第二阶段,碳和铝的紧密结合物反应生成金属铝和二氧化碳气体。该工艺采用了 3 项重要专利技术。

Calsmelt 公司刚刚完成该技术的概念验证,下一目标是将该技术用于整个工艺并准备投建一个中试工厂演示该工艺。该公司还期望在几年内投建一个小型商业化工厂。

Chemical Engineering,2010(8):13

可降低合成气净化成本的高温工艺

美国北卡三角洲国际研究院(RTI international)开发了一项脱硫新工艺,可大大降低从煤炭基合成气中脱除硫的成本,该工艺将在美国坦帕(Tampa)电气公司功率为 250 MW 的煤气化联合循环(IGCC)发电装置上进行中试,演示操作将在 1 个功率为 50 MW 的操作单元中进行。目前,RTI International 已经与绍

尔集团公司(Shaw Group Inc.)签订了前期工程(Front-End engineering)建造和设计协议。前期工程建造计划于 2011 年实施,项目主要由美国能源部(DOE)资助。

RTI International 的高级研发经理 Gupta Raghbir 指出,常规捕获硫的方法是采用胺液净化装置,但是该工艺需要将合成气的温度从 2 000°F ($1^\circ F = 5/9^\circ C$)左右降到至少室温。而实际使用时,需要将合成气重新升至 500°F 才能输入燃气涡轮进行发电,从而造成能源浪费。

与此相比,RTI 开发的新工艺能够接收温度为 900°F 的气体,即传统工艺中第 1 次冷却后的温度。然后将气体送入含有氧化锌吸附剂的流化床中,在此,氧化锌可吸附 H_2S 和羰基碳(COS)并与其反应形成硫化锌。接下来,吸附剂氧化锌可通过空气再生,实现回收利用,而二氧化硫则用于生产单质硫或酸。

Gupta 称,该工艺已经在美国田纳西州金斯堡(Kingsport)的 Eastman 化学装置进行了中试,可将合成气中硫含量由 10 000 $\mu g/g$ 降至 5 $\mu g/g$ 以下。他还说,采用胺净化工艺的 IGCC 装置的总体能效为 37%,而采用 RTI 净化工艺的 IGCC 装置的总体能效为 41%,且发电成本降低了 10%,此外,RTI 工艺还可去除工艺中多种污染物(如汞、砷和氨)以及一氧化碳。

Chemical Engineering,2010(8):14

尺寸减小的水泥材料

Flyanic LLC 公司开发了一种工业级规模且经济可靠的生产工艺,用于生产混凝土和灰浆用水泥、煤灰及其他水泥粉体材料,这些粉体材料中间颗粒尺寸大小为 1 μm 。例如,尺寸小于 10 μm 的煤灰或矿渣粉为高活性火山灰,可用作高性能混凝土结构的建筑材料。但是该公司指出,直到现在,还没有以较为经济可靠的工艺生产出尺寸为 1 μm 的煤灰。而新工艺生产细粉体材料的生产成本可根据所用原料不同,降至 30~77 美元/t,并可扩大至工业生产水平。

该技术由新泽西理工学院(New Jersey Institute of Technology)与能源和水泥公司通过多年合作开发而成的,目前 Flyanic 公司已授权使用该专利技术。

Flyanic 公司最近与开发该技术的合作伙伴 RSG Inc. 一起,将生产新型尺寸减小水泥的生产技术用在设计垂直搅拌型碾磨机中,以示范中试生产工艺。该公司负责安排该技术的连续示范,生产速率为 1 t/h。

Chemical Engineering,2010(8):13-14

生产高纯磁铁矿的新工艺

2010 年 7 月,Pittsburgh Iron Oxides 公司生产高纯磁铁矿(Fe_3O_4)工艺(Pirox 工艺)获准美国专利授权(专利号为 7744848)。该公司生产的磁铁矿商品名为 SuperMagnetite,纯度大于 99%,并具有独特磁学性质如磁共振、磁饱和、磁矫顽力等,这些性质与其纯度、颗粒尺寸(2~3 μm)以及形貌特征密切相关。该产品可用于制备纯磷酸铁盐,此外还可用在电极、减少二氧化硫和汞的排放以及富锌涂层用填料等领域。

在 Pirox 工艺中,商业用赤铁矿(Fe_2O_3)被连续送入一个间接加热的回转窑中,利用逆流的天然气将 Fe_2O_3 还原为 Fe_3O_4 ,气体副产物如 H_2 、CO、 CO_2 和 H_2O 可以用作燃料。该公司的副总裁及工厂经理 Nickels Dale L. 解释说,工艺中需要严格控制温度分布以防止 Fe_2O_3 过度还原为黑铁矿(FeO)或铁素体($\alpha-Fe$),之后产物磁铁矿在惰性氛围中送入温度低于 50℃ 的螺旋冷却机中,然后包装即为成品。

Pirox 工艺生产磁铁矿的成本仅为其竞争对手磁铁矿生产成本的一小部分,因为用传统路线(如 Laux 工艺)生产磁铁矿涉及到湿法化学沉淀,需要额外增加过滤、干燥及解附聚步骤,从而使生产成本显著增加。

目前,Pirox 工艺利用 New Brighton 的设施月生产 250t SuperMagnetite,而且稍加努力就会使产量增至 500 t/月。该公司已经购买了第 2 个回转窑,将使工厂的生产能力增加至 950 t/月。

Chemical Engineering,2010(8):16

基于地下煤气化技术(UCG)的燃料电池

澳大利亚 Linc 能源公司(Linc Energy Ltd.)已经成功示范了 Chinchilla 地下煤气化(underground coal gasification, UCG)装置产生的氢气直接用于氢燃料

电池的操作工艺。Linc 能源公司与英国 AFC Energy Plc 公司已达成独家使用 UCG 装置以及将 Alpha 装置氢燃料电池送至 Chinchilla 工厂的协议。继 Chinchilla 装置测试之后,在气体成分与 Chinchilla 装置相近的英国 AFC 工厂内也实现了成功示范。基于 Alpha 装置的成功案例,上述 2 家公司将在 Chinchilla 装置安装多模块电池,以形成较大(功率在 50 kW 左右)的 AFC 燃料电池。双方都期望 AFC 50 kW 的多模块燃料电池系统实现全面商业化。

Linc 能源公司将 UCG 装置产生的富含氢气的气体进行简单膜分离工艺后,即可进行现场使用。Linc 能源公司称,该燃料电池可由氢气含量较低的原料产生可靠的、清洁型电能,这是其他燃料电池做不到的。

Chemical Engineering, 2010(8):16

用塑料玩具制造微流体芯片

美国西北大学(Northwestern University)的研究人员利用 20 世纪 70 年代儿童玩具 Shrinky-Dinks 印照片的灵感制造并大规模生产微流体纳米芯片,这些柔软的塑料纸可用于制备太阳能电池、高清显示器以及化学传感器所需的大面积图案。

在硅晶上大面积书写纳米图案制作现代微流体芯片是一件耗时的事情,但是新近发现的方法却使这种书写模式实现了大规模生产纳米芯片且成本低廉。

西北大学化学副教授 Teri Odum 说,只有新开发的这种方法能用小分离模式进行任意方式书写,并可在 14.4 cm 硅晶上进行复制,而价格却低于 100 美元。

通过溶剂协助纳米压纹技术(SANE)加热和冷却 Shrinky-Dink 材料时,所书写的图案间隔能够相应放大 100% 及缩小 50%。该工艺可用于太阳能电池、数据储存以及表面等离子体光子学等领域。

Chemical Week, 2010-08-16

将使啤酒清澈且减少啤酒生产过程中温室气体排放的解决方案——Clarex 酶

DSM 公司称,用于饮料行业的 Clarex 族酶不仅能防止啤酒及其他饮料浑

浊,而且还能减少啤酒生产过程中温室气体(GHG)的排放。

通常情况下,与采用化学品或冷冻法预防啤酒浑浊相比,用 Clarex 酶可减少 8% 温室气体排放,而且还可节约啤酒生产商的成本。如果 2010 年足球世界杯期间英国消费的 10 亿品脱啤酒全是由 Clarex 酶生产,那么温室气体排放量大约可降低 8%,即约 4.2 万 t 二氧化碳,这个数字相当于世界杯期间开 220 万等离子电视产生的二氧化碳的总量。

目前,Clarex 族酶已经在中国广泛使用,中国是全球最大的啤酒消费国,其消费量约占全球消费总量的 1/5。中国的两大啤酒生产商燕京啤酒集团和华润啤酒公司均使用 Clarex 生产啤酒。

Chemical Week, 2010-08-02

利用细菌合成蛛丝蛋白

科学家们已经成功得到第 1 个完整的蜘蛛丝基因序列,将完整蜘蛛丝基因加入到大肠杆菌(*E. coli*)中,测试结果表明,通过大肠杆菌表达蛛丝蛋白制造出的人工丝与天然蜘蛛丝相同。位于大田的韩国科学技术学院(Korea Advanced Institute of Science and Technology, KAIST)的 Lee Sang Yup、首尔大学(Seoul National University)的 Park Young Hwan 教授以及美国塔夫斯大学(Tufts University)的 Kaplan David 教授发现,将化学合成的寡核苷酸组合在一起得到完整的蜘蛛丝蛋白基因,然后将其加入到 *E. coli* 中表达宿主,形成蜘蛛丝所需的氨基酸。

Lee 称,他开发出一种易于重组蜘蛛丝蛋白大规模纯化的工艺,可大规模生产与天然蜘蛛丝相同的蜘蛛丝蛋白。Lee 说:“该技术使我们扩大了蜘蛛丝在工业以及生物医用领域的应用。此外,许多其他蜘蛛丝生物材料如弹性蛋白、胶原蛋白、胶黏剂、节肢弹性蛋白及其他重复蛋白,与蜘蛛丝蛋白的特征非常相似,因此,该技术还可用于这类蛋白的微生物生产及应用。

Lee 及其合作伙伴开发的这项技术不同于 Nexia Biotechnologies 公司之前开发的蜘蛛丝蛋白生产技术之处在于:该技术在哺乳动物细胞内表达蜘蛛丝蛋白。

我们不可能像饲养蚕那样饲养蜘蛛

以获得天然蜘蛛丝,因为蜘蛛具有攻击性并且会守护自身活动的领域,然而,蜘蛛丝作为一种高强度纤维具有许多特殊商业用途,如降落伞、防弹衣、航空复合材料等,因此,利用细菌成功合成蜘蛛丝蛋白对开发蜘蛛丝的用途具有重要意义。

Chemical Week, 2010-07-30

英国科学家从地沟油中制氢气

英国利兹大学(Leeds University)的研究人员发现,利用碳中和(carbon neutral)法可从餐厅和酒吧回收的废弃植物油(地沟油)中制取氢气。

通常,氢气由化石燃料(如天然气)燃烧得到,但该过程同时排放二氧化碳和其他废弃污染物。该项目的负责人 Dupon Valerie 说:“氢气不是自然界中存在的,必须人为制造,目前的氢气制造工艺都存在各种不足。而我们的新技术将地沟油等废料重新利用生产氢气,是一种可持续发展的工艺。”

使用地沟油等成分更为复杂的燃料制氢的早期测试结果发现,当温度高于 800℃(合成气和水蒸气在该温度下可催化为氢气和二氧化碳)时,氢的产出率很小,难度较大,效果不好。因此,需要进一步提高温度,从而使电能消耗增大,同时,地沟油反应后的残渣会让催化剂失去催化活性。

利兹大学的 Dupont 及其同事发明了“两步反应法”,很好地解决了上述难题,即使用镍作催化剂,在空气中燃烧生成氧化镍。这是 1 个放热过程,使反应温度提高,从而实现自动加热,无需额外能源。

此外,研究人员还在反应器中加入了特殊的“吸附材料”,用来吸收反应中产生的所有二氧化碳,这样剩下的就是纯氢气。该技术不仅能减少二氧化碳的产生,使反应速率增加,而且还能提高氢气的纯度,保证氢气的产量。

Dupont 说:“如果能马上制出氢气,你就没必要要求所有催化剂均为纯镍催化剂,此外,工艺过程中产生的热量是该工艺更为有效的另一特点”。

Chemical Week, 2010-07-29

利用纳米颗粒由生物废弃物发电

美国俄勒冈州立大学(Oregon State University, OSU)的科学家们发明了一种

由生物垃圾发电的系统,他们发现在阳极上涂覆一层铁或金纳米颗粒涂层,可使电力生产量增加 20 倍。

将来自生物废弃物的细菌微生物放入阳极室内,使其复制并形成生物膜。通过此举,微生物可释放出电子,从而产生电力。OSU 生物学与生态工程学教授 Chaplen Frank 说:“我们仍需要改进阴极室的设计,并更好解释不同微生物间的相互作用,但是很显然,新方法能够产生更多电力。”

该技术在发电、回收和清洁污水方面有潜在应用价值。俄克拉何马州立大学(Oklahoma State University)工程学院及农业科学学院预测该技术还有其他用途。生物学与生态工程学助理教授 Liu Hong 说:“农村地区或发展中国家由于缺乏足够电力供应从而使污水处理不切实际,而该技术有助于这些地区建立完全自给自足供电的污水治理工厂。”

Chemical Week, 2010 - 07 - 26

纳米晶种诱发柱形胶束形成

英国布里斯托大学(University of Bristol)的 Ian Manners 及其同事集合有机化学、无机化学和分子化学的知识,发明了一种“结晶驱动活性自组装(crystalline-driven living self-assembly)”工艺,得到尺寸更加精确可控的柱形胶束。

结晶驱动活性自组装工艺得到的纤维状材料是一种嵌段共聚物,该嵌段共聚物的结晶性聚合物链段形成胶束的核,而嵌段共聚物的另一聚合物链段则通过围绕核部而形成胶束的壳层,这种纤维状材料在环氧树脂增强性添加剂、纳米材料的模板、药物递送以及纳米刻蚀领域具有潜在应用前景。

Manners 及其同事之前开发的制备具有可控性质胶束的方法以聚二茂基硅烷(polyferrocenylsilane, PFS)和聚二甲氧基硅烷(PDMS)为原料,而该研究组现在发现了另外一种能够得到长度均一、分子量窄分布的柱形胶束的方法,其起始原料为尺寸非常小的纳米晶种。Manners 说,这些晶种可诱发柱形胶束的形成,该方法通过活性阴离子聚合反

应,由小分子引发剂制备长度可控的聚合物,聚合物链的长度可由反应体系中单体的量控制。

研究人员通过如下方法制备尺寸可控的柱形胶束:首先超声 5 μm 长的 PFS/PDMS 胶束柱形物,使其变为 20 nm 的纳米晶体;然后,利用这些纳米晶体制备胶束,通过改变 PFS/PDMS 单体与晶体的比率,柱形胶束的长度在 200 nm ~ 2 μm 范围变化,平均单分散指数为 1.03,长度可达到完美的统一。

C&EN, 2010 - 08 - 23

碳纳米管在阳光下产生活性氧(ROS)物质

预计未来,工业界会生产大量单壁碳纳米管(SWNTs),这类碳纳米管具有独特的物理化学性质,从而使其在电子以及生物医用领域(如微型电路、诊断成像以及药物输送)具有广泛的应用前景。

然而,科学家对于这些材料对环境的影响知之甚少。目前,研究人员发现,当一类单壁碳纳米管分散于水中并暴露在阳光下时,会产生对细胞有损伤的活性氧(ROS)物质,从而影响纳米管的生态稳定性和毒性。

美国普渡大学(Purdue University)环境工程师 Jafver Chadt 说:“如果我们要生产并处理大量单壁碳纳米管,那么我们需要知道它们在环境中如何转变,并且与其母体材料相比,这些产品对环境的危害性大小。”

科学家们在实验室试验中发现,用激光辐照碳纳米材料时会产生 ROS。这些含未成对电子的含氧化合物会氧化有机体的 DNA、蛋白质及脂质体,并对其造成损伤。但是,科学家还不知道这些纳米材料在自然条件下是否也产生高反应活性的含氧物质 ROS。

Jafvert 及其同事为了研究自然条件对碳纳米管的影响,进行了如下实验:将羧基化 SWNTs 分散在水中,然后装入一玻璃管中,对该玻璃管进行阳光照射,从而模拟自然环境条件;然后研究人员采用特殊化学清除剂捕获 3 种 ROS(单线态氧、超氧阴离子自由基、羟基自由

基),监测 ROS 产生的情况。他们发现,辐照玻璃管高达 80 h 后,羧基化的 SWNTs 产生 3 种 ROS 类型。科学家将纳米管在酸性水中制成悬浮液并对其辐照,结果发现,SWNTs 聚集在一起并从悬浮液中分离出来,这说明 ROS 能够通过削弱电荷排斥作用,引起聚集,从而改变材料的正常化学性质,而这些化学性质发生改变的 SWNTs 或 ROS 对水生有机体有毒。 C&EN, 2010 - 08 - 12

自由基法制备有机磷化合物

美国麻省理工学院(MIT)的化学家们以元素磷为原料,开发了一种自由基合成路线,制备多功能有机磷化合物,这种方法可以避免使用有毒且难处理的氯气。如果这种方法能够升级为一种催化过程并且成功实现大规模生产,它将成为主要的生产有机磷化合物的工业化路线。

有机磷化合物是许多化学品如医药、化肥及杀虫剂的核心部分,三烷基或三芳基磷可作为试剂或催化剂配体制备各种化学品。目前,有机磷常通过白磷(P_4)和氯气反应生成氯化磷,然后用格氏试剂或有机卤化物处理得到。由于氯气具有毒性,而且后处理困难,因此,化学家们一直在寻找一种由白磷直接合成有机磷化合物而不使用氯气的方法。

麻省理工学院的 Cossairt Brandi M. 和 Cummins Christopher C. 采用酰胺钛($\text{Ti}(\text{NRR})_3$ (titanium amide)还原剂制备 PR_3 化合物,其中 R 为叔丁基, R 为二甲基苯基。钛复合物从有机卤化物(如 PhBr 或 CyBr, 其中 Ph 是苯基, Cy 是环己基)中选择性提取卤素原子产生碳自由基,而 P_4 非常容易捕获碳自由基,生成有机磷化合物,从而避免了使用氯气。

Cossairt 和 Cummins 在一项实验中将 PhBr 添加到 P_4 、酰胺钛和溶剂苯的混合溶液中,室温下,60 s 内可得到按化学式计算的三苯基磷化合物,收率为 72%。目前工业方法制备三苯基磷的工艺通常为 PhCl 与 PCl_3 在以熔融钠为还原剂、高温条件下反应,相比之下,自由基法合成有机磷化合物简便且环保。

C&EN, 2010, 88(32): 8