

国外动态

一步法生产过氧化氢

日本九州大学 (Kyushu University) 工程研究所的 Tatsumi Ishihara 教授开发出一种能选择性地将氢气氧化为过氧化氢的新型催化剂, 这种一步合成 H_2O_2 的方法与常用的方法相比更经济、更能节省能源。常用的 H_2O_2 生产方法有蒽醌法和硫酸氢铵溶液电解法等, 这 2 种方法都包含多个反应和分离步骤。

新催化剂是钯 (摩尔分数 85%) 和金的胶状颗粒 (10 ~ 20 nm), 是通过液相还原 Pd 和 Au 溶液制得的。Ishihara 说, 当 H_2 和空气的混合物 (H_2/O_2 浓度低于爆炸极限) 在 10℃ 和标准大气压下吹入催化剂的水悬浮液时, H_2 以 100% 的选择性和 29% 的产率转变为 H_2O_2 , 预期产率可提高至约 90%, 使这一新型催化剂技术可以应用到过氧化氢的工业化生产中。

Chemical Engineering, 2007, 114(5): 18

对苯二酸纯化新方法

美国 GTC 技术有限公司开发出一项获得纯化对苯二酸 (PTA) 的简单高效技术。在传统的 PTA 生产中, 对二甲苯被氧化成对苯二酸粗产物 (CTA), 然后在水溶液中通过氢化作用进行纯化。氢化作用可以将主要的杂质 4-羧基苯甲醛 (4-CBA) 转变为较易从对苯二酸中分离出的对甲苯酸。

由于传统提纯方法的局限性, CTA 最多含有质量分数为 0.3% 的 4-CBA, 所以氧化反应必须在剧烈的条件下进行; 另一个问题是 4-CBA 和 CTA 在水中的溶解度都是有限的, 因此氢化作用必须在 270 ~ 290℃ 和 7 ~ 8 MPa 下进行才可能获得工业上可用的质量分数为 25% ~ 30% 的 CTA 水溶液。

GTC 公司通过使用一种专有的有机溶剂解决了这一问题, 与 CTA 相比该有机溶剂更容易溶解杂质, 从而省去了氢化步骤。在常压下, CTA 在约 180℃ 时可以溶解于该溶剂中, 然后通过将溶液冷却至 30℃ 使 PTA 结晶。同时, 溶剂也可以容纳质量分数达 5% 的 4-CBA, 因此可以使氧化作用在更温和的条件下发生。GTC 公司对该技术进行了小规模测试并做出评价; 与传统的氢化作用装置相比, 该工业化车间将会降低 16% 的

产成本和 39% 的使用成本。

Chemical Engineering, 2007, 114(5): 20, 22

一种作用类似阀的膜有望降低浓缩乙醇的成本

传统技术采用 2 步蒸馏法从发酵液中得到接近 100% 纯度的乙醇, 该方法消耗的能量约占总能耗的 55%。因此, 降低生物乙醇生产成本的关键就在于改进浓缩技术。目前这方面有希望的方法是一种新型开关膜, 该膜是由日本东京大学 (University of Tokyo) 化学工程系的 Nakao Shin-ichi 教授和国家农业与食品研究组织 (National Agriculture & Food Research Organization) 的国家食品研究所共同开发的。

这种开关膜是通过等离子体填充聚合技术将一个聚合物膜接枝到多孔聚乙烯薄膜上制得的, 这种聚合物膜是聚 *n*-异丙基丙烯酰胺-co-*n*-异丙基甲基丙烯酰胺 (poly-NIPAM-co-NIPMAM, NIPMAM 链段占聚合物的比例为 60%, 摩尔分数)。通过这种接枝膜的乙醇流量与浓度有密切关系, 使该膜的作用方式类似一种机械阀。当原料中乙醇的质量分数超过 8% 时, 通过膜的乙醇流量较高; 当原料中乙醇的质量分数低于 8% 时, 通过膜的乙醇流量将会降为零, 聚合物的膨胀与收缩可以控制膜孔的开和关。当发酵液中的乙醇质量分数超过 8% ~ 10% 时, 发酵作用会被延缓, 而此开关膜可以在浓度过高之前迅速将产物乙醇移走。

研究人员希望可以把此开关膜和沸石型渗透蒸发膜结合起来, 开关膜以一定的速度移走产物, 从而保持最佳发酵效果, 同时渗透蒸发膜可以将产物蒸汽浓缩至 80%。然后下游脱水膜可以将乙醇质量分数浓缩至 99.5% 以上。Nakao 称, 这种组合膜技术预期可将能耗降低至蒸馏法的 1/3。

Chemical Engineering, 2007, 114(5): 23

大容量锂离子电池

一类新型阴极材料可以使可充电锂离子电池获得额外的生命力, 与目前工业上常用的锂离子电池材料相比能够赋予电池更大的电荷存储容量。

这种新材料可以使电源拥有更长久的动力电源, 从而满足某些应用的要求, 比如无线动力工具, 未来还会用于可拆卸式混合动力汽车, 它的电池会通过

电子栅的连接来充电。

为了改进锂离子电池的性能, 几个实验室的电子化学家们致力于寻找锂钴氧化物 ($LiCoO_2$) 的高能量密度替代物, 这种材料通常用作便携式电子设备 (如手机和电脑等) 电池的阴极材料。

Johnson Battery 的开发人员注意到一个锂电池的阴极是由 70% Li_2MnO_3 和 30% $LiMn_{0.33}Ni_{0.33}Co_{0.33}O_2$ 组成的, 它产生的初始电荷容量超过 300 mAh/g, 这一数值会随着不断充电和放电逐渐下降至约 261 mAh/g。由电池中含有的氧化物质量计算出的阴极理论电荷容量只有 242 mAh/g, 与此相比, $LiCoO_2$ 的理论电荷容量为 274 mAh/g。然而 $LiCoO_2$ 的结构不稳定, 因此材料的可使用电荷容量少于 150 mAh/g。

Johnson 对新型阴极材料的“额外”电荷容量进行了解释: 在初始电荷循环期间, 随着锂和氧从电池内部提取出来, 氧在阴极表面的吸附很弱。在放电期间, 被吸收的氧通过电化学反应被还原, 从而提供了“额外”电流。这种解释是部分基于可监测充电期间氧变化的质量光谱测定法提出的。

Argonne 的研究小组也研究了一种由 30% Li_2MnO_3 和 70% $LiMn_{0.5}Ni_{0.5}O_2$ 组成的无钴材料, 该材料产生的电荷容量为 236 mAh/g (初次充电-放电循环后), 经过 40 次循环实验后仍能保持很好的稳定性。

研究小组计划运用同步加速器 X 射线吸收技术和中子衍射方法对新材料的结构和机械性能细节进行考察。

C&EN, 2007, 85(20): 13

在汽车发动机中将淀粉转化为氢气的技术

美国维吉利亚理工 (Virginia Tech) 大学的 Percival Zhang 及其合作者使用一种从未一起在自然界发现过的 13 种酶的结合物, 开发出一种在汽车发动机中将淀粉转化为 H_2 的简单技术。这种酶可以固定在汽车发动机的催化反应转化器装置中, 并且可在较低温度和大气压下工作。随后 H_2 可用来产生电流并为驱动汽车的燃料电池提供动力。这种淀粉有望直接在当地超级市场买到, 这也克服了 H_2 投入工业化的一个最大障碍——基础设施问题。

对现有的能源设备进行改造, 使其将 H_2 而不是石油泵入汽车内。这项改

造需要数百万亿美元的投资,这也使在短期内实现 H₂ 工业化的期望变得很不现实。汽车中 H₂ 的储存问题也是一个主要障碍,这是因为目前的材料没有足够的强度来承受储存大量氢气时产生的压力,但是储存淀粉就不会有这样的压力,但是储存淀粉就不会有这样的压力。

该技术的 H₂ 产量比自然厌氧型过程高很多,自然厌氧过程主要产生的是醋酸,H₂ 只是一种副产物。而新技术的主要产物是 H₂,产量提高了 3 倍。然而,这项技术还有一个主要缺陷:反应时间还需要加快 1 万~5 万倍才能适用于 H₂ 动力汽车。但是 Zhang 称,可以通过改善酶的性质,使用最佳重组蛋白质产品来解决这一问题。这项技术也可以降低其价格:氢气的价格可以低至 2 美元/kg,远低于天然气中 H₂ 产品的价格(2.7 美元/kg)。Chemistry and Industry,2007(10):9

用回收塑料制造铁路枕木

用回收的缓冲器废料和旧电脑外壳制造的枕木很快就会出现在铁路轨道上。英国 Micron 公司运用专利技术将废弃塑料转变成一种坚固耐用的材料,这种材料可以用来制造铁路枕木。该公司已经与英国铁路轨道制造商 Network Rail 公司进行了接触,希望可以与其合作为英国生产合成枕木。Network Rail 公司计划到 2012 年使用 23% 的循环材料。Micron 公司主席 Deepak Aggarwal 说:“塑料不会替代所有的枕木,但是我们仍然相信这是一个 10 亿美元的市场。”Micron 期望在 5 年内使年收入达到 4 000 万~6 000 万欧元。

Micron 公司的枕木技术是由美国鲁特格斯大学(Rutgers University)的一名材料工程师 Tom Nosker 首先想到的,废弃的聚苯乙烯和聚乙烯混合生产出一种结合了聚苯乙烯刚性和聚乙烯柔韧性的材料。

目前的枕木主要是由木头或混凝土制造的,两者都有一些缺点。混凝土枕木质量达 400 kg,需要用特殊设备安装。而且它们也容易产生裂缝,当一个枕木出现裂缝时,压力会沿直线释放从而导致更多裂缝的出现。木质枕木达到 6 年寿命后会断裂,需要经过许多化学处理过程。

时间-压力测试结果表明,塑料枕木的强度至少与混凝土枕木相当,它们还具有质量轻的优点。同时因为它们可以

多次循环使用来制造新枕木,可以看作能够持续使用上百年,所以从长远看来塑料枕木的成本要比木头或混凝土的低很多。

该塑料枕木已经在印度通过测试并获得认可,Micron 公司在印度的工厂每小时可生产 10 个枕木。该公司还与 2 家美国工厂达成协议,每月生产超过 20 000 个枕木。

Chemistry and Industry,2007(9):10

有助于清洁工业泄漏物的 膨胀凝胶

日本科学家最近开发了一种可以膨胀到自身原始体积 500 倍的凝胶,这种可作为聚电解质凝胶替代物的新型凝胶,在不久的将来会被证明其在处理有害工业泄漏物方面的前景。

超吸水性聚电解质凝胶可以吸收自身干质量几百倍的水或其他极性溶剂,因此有许多擦洗用途。但是它们并不适用于工业上广泛使用的非极性有机溶剂中,这是因为在这类溶剂中凝胶更易崩塌而不是膨胀。

日本研究人员采用聚电解质分子,同时加入由带有亲脂性基团(如烷基和苯环)的离子组成的大体积侧链基团。九州大学(Kyushu University)的研究者 Kazuki Sada 解释到,带有这些亲脂性离子的离子对会在低极性溶剂中分离。渗透压和聚合物链上游离基团间的离子排斥作用会引起凝胶的膨胀,结果是凝胶在氯仿溶液中会膨胀 296 倍(与其干质量相比),在普通工业用溶剂二氯甲烷和四氢呋喃中分别膨胀 481 倍和 384 倍。

这种凝胶最终很有可能被用来处理泄漏的工业溶剂,比如会造成持久环境污染的挥发性有机化合物二氯甲烷、1,2-二氯乙烷和 1,1,1-三氯乙烷等。例如,尽管已经对 1989 年的泄漏汽油和废弃石油储存罐进行了更新,但是 2004 年仍然在布鲁克海文国家实验室停车场附近的地下水中检测出 1,2-二氯乙烷和 1,1,1-三氯乙烷。

目前,这种凝胶在完全非极性溶剂(如正己烷和甲苯)中还不能很好地膨胀,因此 Sada 研究小组的下一步计划是设计出适用于这些溶剂的超吸水性聚合物,也包括石油和汽油。

研究人员称,改变聚合物或其侧基可以对凝胶进行设计合成。例如,通过结合更多的弱配位阴离子和亲脂性聚合

物链,比如聚苯乙烯和聚丁二烯,凝胶可以对油有超强吸收性。同时,带有烷基氟基团的聚合物链可以很好地吸收氯氟碳化合物和氟碳化合物。Sada 建议可以将含有凝胶的小纸袋(如茶袋)当作泄漏场所,同时一旦凝胶吸附了泄漏溶剂就可以将其收集起来。

Chemistry and Industry,2007(9):10

用于从蒸汽转化炉中回收高纯度 氢气的新型变压吸附技术

日本神户钢铁(Kobe Steel)公司开发出一项从甲烷蒸汽转化炉回收氢气的新技术,回收氢气的纯度非常高,可达到燃料电池用氢的要求。该项技术的关键是使用了一种专利的用于 H₂ 变压吸附(PSA)的一氧化碳吸附剂,由神户钢铁公司与 Kansai Coke and Chemicals 公司联合开发。

常用于纯化 H₂ 的 PSA 装置使用了 3 种物理吸附剂:除水的氧化铝、除 CO₂ 和甲烷的活性炭以及除 CO 的沸石。然而,像这样的三塔组合式吸附剂的工作压力约为 0.9 MPa,高纯度 H₂ 的回收效率约为 70%。

神户钢铁公司拥有专利的这种吸附剂是将一价铜化合物负载到多孔氧化铝上形成的;该吸附剂已经在钢铁制造中得到应用,它作为沸石的替代物用来去除回转炉中的 CO。新型三塔式 PSA 技术可在室温和 0.9 MPa 条件下发生吸附作用,在室温和 20 kPa 条件下再生;其产物为 99.99% 的 H₂ 和浓度低于 0.2 μL/L 的 CO,产率可达进料气(78.5% H₂, 20.0% CO₂, 1.0% CH₄ 和 0.5% CO)的 80%。

这项新技术的吸附剂用量比沸石技术的少,该吸附剂在钢铁熔炉中的应用也证明了其具有长期耐久性。该公司目前通过减少再生步骤的净化循环中 H₂ 损失的方法,希望将产量提至 85% 甚至更高。Chemical Engineering,2007,113(6):15

有望提高乙醇产品经济效益的 醋酸纤维素

从农业废弃物生产乙醇的标准方法是先将半纤维素用酸水解转换为葡萄糖,然后发酵得到乙醇。然而废弃物中的纤维素是不会被转换的,因此通常用纤维素酶将纤维素水解为可发酵糖,但这是一个缓慢且成本较高的过程。美国农业部(USDA)国家农业应用研究中心

的研究人员认为找到了解决这一问题的方法,即将纤维素转变为一种比乙醇更具生产价值的产品——醋酸纤维素。

到目前为止,研究人员主要集中在研究玉米纤维、稻谷外壳和小麦秸秆。材料被碾磨后在稀硫酸中形成浆状物,然后在 121℃ 的高压灭菌器中进行预处理。接下来在 80℃ 下用醋酸、醋酸酐、二氯甲烷和微量 H₂SO₄ 通过乙酰化作用将其转化为三醋酸纤维素。三醋酸纤维素可以溶解在二氯甲烷中,因此很容易从未反应残留物中分离出来。

研究人员称,纤维素转化为醋酸纤维素的产率为 35% ~ 40%,醋酸纤维素大规模生产成本约为 4.4 美元/kg,因此这一技术具有很好的经济效益。研究人员已经在实验室对该技术进行了检验,目前他们将继续对其进行优化以提高产率。 Chemical Engineering, 2007, 113(6):16

可改善塑料生物降解性的 乳清蛋白成分

聚乳酸(PLA)是一类工业上常用的生物降解聚合物,它作为石油衍生物的替代品在许多非食品类产品领域得到广泛应用。然而,PLA 的物理性质限制了它在许多方面的应用。USDA 东部地方研究中心(ERRC)的科学家们发现用乳清蛋白质(干酪生产中的副产物)替代配方中的部分 PLA 可以扩展 PLA 的应用领域,制造出的材料可以与塑料混合从而形成生物友好的模制品。ERRC 的食品技术专家 Charles Onwulata 和日本食品综合研究所(Japanese National Food Research Institute)的 Seiichiro Isobe 结合分离乳清蛋白、玉米淀粉、甘油、纤维素纤维、醋酸和酪蛋白,制成被浓缩乳清蛋白和酪蛋白混合物取代的 PLA 复合物。然后,该混合物和常用塑料一起在 200℃ 和 82.68 MPa 条件下用反应挤出技术进行处理。

这一概念已经通过聚乙烯(PE)和生物塑料混合物制造杯子的实例得到证实。Onwulata 称,生物塑料混合物可以取代产品中 20% 的 PE,却不会使它们变得过于柔韧。

Chemical Engineering, 2007, 113(6):18

由纤维素制备 5-羟甲基糠醛技术 取得初步成功

美国太平洋西北国家实验室(Pacific

Northwestern National Laboratory)的研究人员开发一种能将糖类转化为 5-羟甲基糠醛(HMF),且成本低、效率高的技术。HMF 具有成为许多石油衍生物分子替代物的潜力,这一技术将使由农产品衍生出的化学嵌段聚合物能够替代相应的石油基产品。这种新方法在用纤维素(自然界中最丰富的大分子)制备 HMF 方面已经取得了一些进展。

HMF 是聚合物、医药品和其他化工产品生产中的一类重要中间体,也可以作为石油基中间体(如聚酯的制造)的替代物,但是因为其成本较高,所以很少用于工业生产。

以前试图将果糖转化为 HMF 的方法是用无机酸作催化剂在水相中进行的,但无机酸也可能催化 HMF 在水中的降解反应,从而形成必须被除去的乙酰丙酸和甲酸。该研究小组将糖类转化为 HMF 的基本策略是:避免使用常见的无机酸,并且完全不在水相反应介质中进行。

Zhang 的研究小组开发出一种以金属氯化物为催化剂在离子液体中进行的方法。在这个反应中,果糖脱水生成 HMF 是唯一可能产生水的反应,这就意味着不存在产生乙酰丙酸和蚁酸的条件。金属氯化物催化剂的使用可以降低反应温度:以果糖为原料的反应温度为 80℃,HMF 的产率约为 90%;以葡萄糖为原料的反应温度为 100℃,HMF 的产率约为 70%。反应温度均比以前所用方法低且不需要加压,以前用水相催化剂从果糖中获得 HMF 的最高产率也只有约 70%。

Chemistry and Industry, 2007(12):10

低成本催化法

位于元素周期表同一个区域的铂、钌和其他一些金属具有独特的表面性质,这一特性使该类材料可以作为多种化学反应的催化剂。例如,它们在汽车喷涂清洁和燃料电池技术领域有着广泛的应用。然而,这类金属昂贵的价格促使科学家们一直致力于寻找更便宜的替代物。

丹麦技术大学(Technical University of Denmark)的科学家们用合成的方法控制单层平面二硫化钼纳米粒子的尺寸和形态,证实了这些粒子可以催化溶液中的析氢反应。他们也从理论和实际价值方

面详细地证明了该反应是沿着粒子的周长(边缘)发生的。

析氢反应是太阳光解水产氢反应的核心,同时也是燃料电池的逆反应。早期的理论工作表明 MoS₂ 纳米颗粒的边缘可以催化反应,但是到目前为止,这一假设还未得到完全证实。

为了制备纳米颗粒,研究人员用蒸汽沉积法和热处理法在金表面实现了钼和硫化氢的反应。通过对合成条件的精确选择,研究小组可以控制粒子烧结程度,从而可以系统地改变粒子尺寸和位于晶格(开放晶面)内及沿着薄边的原子相对数目。研究小组用扫描隧道显微镜对 MoS₂ 样品进行了分析,测量了电化学反应单元内粒子的催化活性,并且确定了析氢反应和边缘位置上的纳米粒子数目呈线性关系。 C&EN, 2007, 85(28):7

可将聚合物转变成单体的 离子液体

循环利用塑料最彻底的方法就是将它们降解成单体嵌段共聚物,然后再用其制备新的聚合物。目前大部分降解方法都需要高温,且需选择适当溶剂或专用的高压装置。现在,日本山口大学(Yamaguchi University)的 Akio Kamimura 和 Shigehiro Yamamoto 在常压下以离子液体为溶剂,用实验室的标准大气压装置验证了一种将塑料转变成最初制备时所用原材料的特殊方法。

研究者的研究集中在循环利用尼龙和其他聚酰胺塑料上,他们对许多溶剂和不同的反应条件进行了试验。经过一系列试验,他们找到了一种“非常简单的方法”:将尼龙-6、离子液体和催化剂放在容器中,同时在 300℃ 氮气和常压条件下搅拌约 1 h;降解反应后,研究人员通过蒸馏得到己内酰胺单体。用 *N*-甲基-*N*-丙基哌啶 ■ -二(三氟-甲基磺酰基)酰亚胺作溶剂、*N,N*-二甲基-氨基吡啶作催化剂时,己内酰胺的最佳产率约为 86%。

除了可以回收利用单体,研究人员还发现反应所用溶剂也可以循环利用 5 次,并且不会影响单体的产量,这一点使其可以应用于绿色化学领域。研究人员还将继续检验溶剂循环利用的极限值以及这种降解作用在其他类型塑料上的应用。 C&EN, 2007, 85(27):8