

## 国外动态

### 疏油材料的制备方法

研究人员首次描述了一种设计并生产疏油材料的简单方法,他们希望这种材料能用在航天器保护材料和有毒废水净化等领域。

研究人员对超疏水表面材料的制备已经进行了多年研究,并且从 Namib 沙漠甲虫的翅膀表面结构得到了启发。但是,抗油或疏油型表面因在自然界中较少存在,所以很难制备。

研究者一般用 2 种不同方法制备疏油型材料:第一种是把蘑菇形刚毛刻蚀到硅上形成的刷状结构;第二种则是低表面能的氟化多面低聚倍半硅氧烷(氟化 POSS)和另一种常用的可电纺丝成无纺布的聚合物——聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的混合物。所有这些材料都是通过低表面能和纳米凹型结构的结合来防止有机液滴润湿表面。研究人员通过改变聚合物膜的性质(比如纤维间距等)制备出一种可以分离辛烷和水的过滤膜。

英国贝尔法斯特女王大学(Queen's University Belfast)的无机化学家 Graham Saunders 说:“用理论和实验证据结合起来设计的这些表面材料很令人吃惊。”他补充道,在实际应用中,电纺丝纤维是比较适合用来生产价格昂贵且疏油性能优良的硅材料的一种。

Chemistry and Industry, 2007(24):8

### 新型氧化钛基添加剂

德国康诺斯国际(Kronos International)公司开发了一种新型氧化钛基添加剂,将这种添加剂加入到水泥中可以净化城市空气,同时也有助于保护步行者免受汽车尾气的危害。这种基于改性二氧化钛结构的化合物可能会降低由汽车污染产生的氮氧化物对与烟雾相关的肺部环境恶化的事件发生几率。研究人员称,2008 年将会把这种化合物加入到一些水泥中,它会在光催化条件下分解氮氧化物,同时将它们转化成硝酸盐,随后被雨水冲走或者作为肥料被植物吸收。

康诺斯国际公司光催化剂生产经理 Stephan Bloess 说:“这将会给我们提供一条减轻温室效应、净化空气、改善空气质量的新途径。其用于隔音墙壁、人行道

和马路的水泥测试结果非常好”。他还补充道,对添加剂的第一个测量试验显示  $\text{NO}_x$  排放量减少了 50%,最佳条件下  $\text{NO}_x$  减少了近 90%。随着氮氧化物排放量的减少,可以预见臭氧和因此造成的烟雾也会相应减少。这一点对步行者的健康影响很大。然而,他也承认对健康影响的评价还需要一定的时间。

康诺斯国际公司称,这种新型添加剂与通常用来研究光催化和空气净化性能的二氧化钛结构相比,其效率更高。常用的二氧化钛化合物只能在紫外(UV)光谱高能区域起到净化空气的作用。然而,这种基于碳掺杂  $\text{TiO}_2$  结构的新型添加剂可以将其应用范围扩展到可见光区域,波长接近 550 nm。Bloess 解释道:“这一特性可以使其应用于 UV 光较少的区域,同时也能在多云和黎明时达到与室内相同的效果”。

Bloess 补充到,一项与此技术相关的专利目前正在审理中;该添加剂除了用在水泥中,现在已经用在涂料(比如油漆和清漆)和其他多孔结构材料中。因为这种化合物也会破坏空气中其他有害、有味化合物,所以它也能作为传统室内空气清洁剂的替代品。和  $\text{NO}_x$  一样,改性  $\text{TiO}_2$  也能分解硫氧化物、胺类、硫醇和乙醛,特别是甲醛。

Chemistry and Industry, 2007(24):9

### 可以为燃料电池提供动力的低温氧化物

法国与日本大学的研究人员使用冷却器和一种强还原剂,共同开发了一类以前从未合成出的铁氧化物,这种新型复合铁氧化物有助于高级燃料电池的生产,可以改善电池性能,甚至可以使其用于电脑硬盘。制备这种铁氧化物的原料是  $\text{SrFeO}_{3-x}$ ,它具有八面体结构,一个  $\text{Fe}^{4+}$  离子被氧离子包围在中间。在相对较低的温度(280℃)和还原剂氢化钙的作用下,最终发生的氧化还原反应制得以  $\text{Fe}^{2+}$  为中心的  $\text{SrFeO}_2$  分子。这种化合物与其他铁氧化物相比具有特殊的结构,是一种与镉离子交错形成的平面结构。

研究者之一的日本京都大学(Kyoto University)副教授 Hiroshi Kageyama 对这一结构感到很振奋:“没有人在理论上预见  $\text{SrFeO}_2$  或周围配位有铁原子的正方形平面结构的存在。”

之前这种铁氧化物从未被观察到的

原因在于所使用的反应条件很关键:当在高温( $>1000^\circ\text{C}$ )下制备铁氧化物时,所提供的能量足够合成热力学最稳定的氧化物。当温度较低时,溶液中形成的氧化物更倾向于所需能量最少的结构而不是最稳定的结构。强还原剂通过氧的可控消除推动了这一新反应方式的发生,同时较低的反应温度意味着只需重排相应的可移动氧化离子就可以形成新的化合物。

英国牛津大学(University of Oxford)的无机化学家 Mike Hayward 是合成这种还原氧化物新方法的发现者之一,他说:“这种氧化离子重排过程以前从未见过,这就意味着这些材料中的氧化离子可能比以前所认为的更易移动,这项观察结果在技术领域(比如氧化物燃料电池)有所体现”。

Kageyama 相信这种方法可以用来制备更多具有实际用途的氧化物。这类具有高离子活动性的氧化物可以加入到固体氧化物燃料电池中,同时具有磁性的氧化物也可以用来储存电子信息。

Chemistry and Industry, 2007(24):9

### 促进从粗甘油合成氢气的二氧化碳吸附剂

欧洲正在努力扩大生物柴油生产量以满足巨大的生物燃料需求,从而产生了大量低价值的甘油副产物。英国利兹大学(University of Leeds)的科学家们认为他们找到了一种将这些废弃物转化成氢气的方法,这一技术是用蒸汽重整在 600℃ 时把甘油裂解成合成气,即一氧化碳和氢气。当一氧化碳和蒸汽发生水煤气变换反应产生二氧化碳和氢气时,会生成更多的氢气。二氧化碳吸附剂(如水滑石)的使用会进一步提高反应器的效率。用吸附剂吸收二氧化碳意味着氢气会在纯净蒸汽条件下排出反应器。

这种反应器的一位发明者 Valerie Dupont 说:“吸附增强作用的概念已经被应用到其他一些燃料中,比如甲烷、生物质和生物油;但是在我们提出这一点之前还没有用在甘油上的报道;我们将会继续对生物柴油制造工艺中产生的粗甘油而不是纯甘油进行考察”,虽然甘油中的杂质将会给研究带来很多困难。

Keith Simons 是研究可回收原料的顾问,他说:“关于甘油的一些误传称它的价格将会跌落,会变得更不值钱”。因为附加的甘油精炼生产量可以满足欧洲

过量的粗甘油处理需求,所以价格会再次上涨。Simons解释说,如果粗甘油的价格达到谷底,那么这一技术只可能会变得更经济实用。

Chemistry and Industry, 2007(23):10

### 将热转换成电的硅纳米线

热电材料可以把温度梯度转变成电压,反之亦然。如果这种材料一端热另一端冷,那么就会产生电压,从而用来产生电能。然而,这种具有良好热电性能的材料必须既是很好的电导体又是很差的热导体。因为块状硅既是很好的电导体也是很好的热导体,所以科学家将它排除在可能的热电材料之外。目前,由美国加利福尼亚大学伯克利分校(University of California, Berkeley)的 Peidong Yang 和加利福尼亚理工学院(Caltech)的 James R. Heat 领导的 2 个独立的研究小组发现纳米结构硅的热传导性能会下降,从而使其有可能作为热电材料使用。研究组通过将硅形成不连续纳米结构,从而将其从一种热电性很差的材料转变成一种热电性能优异的材料。这一研究结果可以指导生产出低成本的能量转换装置,将大量损耗热能转变成电能。这 2 个研究小组同时发现了这种用硅作成的纳米线具有与目前应用最多的热电材料相当的热电效率。据 Heath 所说,纳米结构也可以改变材料的热传递曲线或热振动性质,从而增强它的热电效率。

Yang 说:“硅是自然界储量最丰富的元素之一,目前已有数十亿美元投资低、产率高的基础设施用来处理硅。”与目前最好的工业化热电制造材料(如  $\text{Bi}_2\text{Te}$ )相比,硅更易处理,价格更低,并且具有环境友好性。”

Heath 也提到了硅热电材料可以很容易地结合到其他硅体系中。他说:“当在同一个芯片上有一个可以恢复热能的微处理器时,这类微处理器是非常实用的。例如,电脑电池变热后,这种热能又可以被循环使用”。 C&EN, 2008, 86(2):12

### 可以降低高压存储及运输危险的 低压介质配合物

美国空气产品(Air Product)公司的研究人员进行的一项研究结果表明,离子液体有助于降低存储和运输有毒活性高压气体的危险。这项研究显示离子液体可以与大量有毒物质(比如磷化氢和三氟化硼)形成可逆配合物,同时保持离

子液体的低蒸气压特性。

与具有可忽略的较小蒸气压的有毒固体及液体物质相比,在高压下存储和处理剧毒化合物大大增加了泄漏和意外释放的危险。但是一些气体又必须在高压条件下储存,例如一些不能用普通工业处理技术液化的气体和一些即使在常温下也有很高蒸气压的液化气体。煤气行业通常通过选择使用合适的气体容器、阀门和相关设备来控制这种高压气体的安全系数。

处理高压安全问题的一种方法是将有毒气体储存在某种介质中,这种介质可以储存足够实际工业生产使用的大量物质并且能方便地释放需要的化合物。这种方法是由空气产品公司化学家 Daniel J. Tempel 和他的合作者共同提出的。研究人员通过实验和电脑计算找到与有毒气体路易斯酸或碱匹配的离子液体,从而形成可逆的配合物。例如,有毒气体磷化氢(路易斯碱)以 2:1 的摩尔比结合到咪唑类离子液体(路易斯酸)中。类似地,研究组发现毒性路易斯酸气体三氟化硼可以与碱性的甲基咪唑四氟硼酸盐等摩尔比结合。在离子液体达到最大气体容量时,2 个实例的压力都保持在 100 kPa 左右,比通常的  $\text{PH}_3$  和  $\text{BF}_3$  运输储存压力小很多。

只需要简单地把储存配合物的材料与真空设备连接在一起,就可以将气体从离子液体中提取出来。这样就可以使配合物形成过程可逆进行,同时在适度的流速下释放活性气体。

空气产品公司的商业经理 Daniel F. O'Connell 指出,该公司最近已经完成了与工业离子注入装置一起使用的复合气体的测试,这些复合气体是用来为半导体片掺杂硼和磷元素的。该公司目前正在寻求将这项气体储存技术工业化的经营权,同时期望它可用于电子工业及其他更多领域。 C&EN, 2008, 86(1):7

### 显示出前所未有的多孔性和高表面积的 新型金属-有机骨架结构

美国密歇根大学(University of Michigan)的 Adam J. Matzger 和合作者通过协同作用将锌和 2 种普通有机连接基团(代替了常用的一种基团)结合在一起,形成了一种具有特殊结构特性的新型金属-有机骨架结构(MOF)。除可以用于气体储存、催化剂和化学分离等领域的多孔材料以外,这种合成思路还为用组

合方法制备新型 MOFs 提供了新的方向。

MOFs 是具有孔状网络结构的晶体状配位聚合物,这种网络结构是由金属原子或金属簇与有机基团相互连接形成的。其中一种研究最多的结构 MOF-5 是由锌和对苯二亚甲基酸(一种二羧酸酯)组成的。另一种结构 MOF-177 则是由锌和三(4-羧基苯基)苯(一种三羧酸酯)组成的。因为连接物的结构不同,所以最终形成的 MOFs 具有不同的孔状结构。

在制备新材料的过程中,Matzger 研究小组进行了一些不同的尝试:将 2 种官能团相似的连接物结合到同一个 MOF 上,目前已经可以得到由官能团不同的连接物形成的配位共聚物。虽然期望得到的结果是形成单个的 MOF-5 和 MOF-177 晶体,或者形成一种无规共聚物,但是最终得到的却是一种新型的具有均一结构的 MOF,这种 MOF 的多孔性和表面积均超过了 MOF-5 和 MOF-177。事实上根据研究者的计算,被称为密歇根大学晶体材料-1(简称 UMCM-1)的孔表面积为  $4\ 730\ \text{m}^2/\text{g}$ ,其表面积是报道的所有金属多孔材料中最高的。

UMCM-1 结构是由 6 个孔径约为 1.4 nm 的微孔笼围绕一个宽度约为 3.2 nm 的金属孔六边形通道组成的。Matzger 说:“这个通道就像是连接微孔笼结构的高速公路。例如,这一特性可以加快氢气或甲烷充满孔的速度”。

C&EN, 2007, 85(51):9

### 可制备特殊结构产品的 低温合成法

应用动力学可控合成法可以制备一种具有特殊结构的锆铁氧化物。这项研究可能会得到一类具有实用性质的新型材料,比如满足固体氧化物燃料电池和其他应用要求的高离子活性性等。

这种新化合物( $\text{SrFeO}_2$ )具有被称作无限层的结构,这种结构由  $\text{FeO}_4$  正方形层状结构与锆离子交错组成。这类结构存在于铜氧化物超导体中,但是到目前为止在铁氧化物中尚未发现。

混合(或复合)金属氧化物通常通过固相反应在  $1\ 000\ ^\circ\text{C}$  以上制备得到。在这样的条件下,反应物有足够的能量跨过高反应势垒;同样地,这类过程通常得到的是热动力学最稳定的产物。相反地,液相反应往往不适合用来制备复合

金属氧化物,它的反应温度通常较低。因为这类反应用来推动化学转变的能量较少,所以通常会产生从动力学角度讲有利于生成的产物,也就是最快形成的产物。这2类反应的主要区别在于动力学控制过程,产物往往都与初始材料具有结构上的关系。

为了合成新型化合物,分别来自日本京都大学(Kyoto University)和雷恩大学(University of Rennes)的化学教授 Hiroshi Kageyama 和 Werner Paulus 与合作者利用了一种新型低温合成方法,这种方法用  $\text{CaH}_2$  作为还原剂,避免了常见固相反应的热动力学限制。

研究小组在  $280^\circ\text{C}$  下用  $\text{CaH}_2$  对缺氧结构的  $\text{SrFeO}_3$  进行处理后,移走一些氧离子 ( $\text{O}^{2-}$ ),从而形成中间产物  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ;然后他们以同样的方式对中间产物进行处理,移走更多的氧离子,最终得到以前未知的化合物  $\text{SrFeO}_2$ 。分析结果显示,在低温条件下铈和铁离子在整个转换过程中的位置保持不变,只有氧离子进行了重新排列。

英国牛津大学(Oxford University)的 Michael A. Hayward 和利物浦大学(University of Liverpool)的 Matthew J. Rosseinsky 指出,氧离子的活动性是表明合成可能性的关键因素。这项发现开辟了合成具有实用性质的复合金属氧化物的新途径。 C&EN, 2007, 85(50):13

### 可以回收利用二氧化碳的 太阳能反应器

研究人员将于2008年春天在美国 Sandia 国家实验室(Albuquerque)建立一个太阳能反应器样机,该反应器可以将二氧化碳分解成一氧化碳和氧气,也可以把水裂解成氢气和氧气。被称为“阳光变汽油”项目的最终目标是回收利用封存的  $\text{CO}_2$ ,并把  $\text{CO}$  产物和  $\text{H}_2$  结合成合成液体燃料。

这种圆筒形反应器包括14个直径为30.48 cm、厚为1.27 cm的氧化铝环,这些环的周长支撑着2.5 cm高的钴铁酸盐( $\text{CO}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ )单片电路。这些圆盘沿同一个轴排列,但是2个用发动机驱动的轴交替绕圆盘顺时针旋转,其余的以约  $1\text{ r/min}$  的速度反时针旋转。

铁酸盐部分在反应器上部通过石英窗集中太阳能被加热至  $1400\sim 1500^\circ\text{C}$ ,从而引发  $\text{O}_2$  的反应。然而,当圆盘被加热的部分旋转到底层(反应器“暗”部分)

时,温度降至约  $1100^\circ\text{C}$ 。技术组主要成员 Jim Miller 说,这个温度足够分解  $\text{CO}_2$  或裂解水,它们会被送入反应器底部。反应中释放的氧气则会重新氧化热还原铁酸盐。

Miller 说:“ $\text{CO}_2$  或水的热裂解温度通常在  $2000^\circ\text{C}$  以上,但将反应分成2步进行就可以在相对较低的温度下完成热裂解过程。钴通过改变还原过程的热动力学对反应起作用。”他补充道,更重要的是,圆盘的反向旋转使还原和氧化反应可以在不同温度下同时进行,从而使热量损失达到最小。Miller 说:“我们的反相热交换器将最大潜在热动力学效率从约35%提高到超过70%。”

Chemical Engineering, 2008, 115(1):13

### 充分利用微反应器优点的一种新型海面天然气基合成油生产系统

日本 Toyo Engineering(TEC)公司、日本 Modec 公司和美国 Velocys 公司达成协议联合开发工业化天然气基合成油(GTL)工厂,该车间策划建在中小型天然气油田的活动平台或轮船上。该项目具有将超过  $84.9$  万亿  $\text{m}^3$  天然气制成合成油的潜力,因为将这些天然气运输到全球市场的费用非常昂贵,所以目前尚未被开发利用。通过利用目前原油生产地的天然气,开发小组估计这项新技术可以将现在的原油产量提高2%~5%。

联合项目包括一项使用了微通道反应器体系的新型 GTL 技术,微通道体系既可用于在天然气蒸汽重整中,也可用于费-托(FT)合成法中。反应器中的通道尺寸为  $0.1\sim 0.3\text{ mm}$ ,而传统反应则在直径为  $50\sim 150\text{ mm}$  的管道中进行。TEC 公司称,更小的尺寸可以在增强热交换效率的同时提高反应速度,从而在降低成本的同时提高生产能力。另外,新的反应器体系使用了具有可控性能的高活性催化剂。

TEC 公司将利用 Velocys 公司开发的微通道反应器体系设计制造 GTL 车间,而 Modec 公司则会建造海上容器(平台或轮船)。在不久的将来,一间产量为  $50$  桶/d 的小型反应器体系测试车间计划在美国建立。通过测试后,开发小组计划于2013年在平台或轮船上建造一套  $1000$  桶/d 的工业化设备。

一间产量为  $1000$  桶/d 的车间投资估计约为  $7300$  万美元。包括一间  $5000\sim 15000$  桶/d GTL 生产车间在内的

整个 FPSO(飘浮、处理、储存和卸载)平台总投资估计为  $4.55$  亿~ $9.10$  亿美元。该小组希望新系统在石油价格持续超过  $30\sim 40$  美元/桶时可以赢利。

Chemical Engineering, 2008, 115(1):11

### 用活的植物制备金属纳米颗粒

金属纳米颗粒通常用湿法化学方法或者物理方法合成,化学方法一般都会使用有毒、易燃物质,物理方法则为蒸发法和激光消融法。来自澳大利亚悉尼大学(University of Sydney)化学与生物分子工程学院可持续技术实验室的一个研究小组通过实验在植物细胞中制备了 Cu、Co、Zn、Ni、Ag 和 Au 的纳米颗粒,他们将称作植物合成作用。他们将印度芥菜、向日葵和苜蓿浸泡在金属盐水溶液中,从而得到纳米颗粒。

该小组成员 Andrew Harris 说,他们首次发现可以通过改变植物的生长条件来粗略地控制纳米颗粒的大小和形状。研究组把植物种子在5%(质量分数)  $\text{H}_2\text{O}_2$  中浸泡  $15\text{ min}$ (为了避免真菌污染),然后用去离子水洗3次。植物在人造灯光照射下生长  $3\sim 4$  周。随后,植物被移到含有  $\text{CoCO}_3$ 、 $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{AgNO}_3$  和  $\text{KAuCl}_4$  溶液的 Petri 培养皿中。

*B. juncea* 对所有检测金属的聚集能力都较高。对所有种类来说,植物和金属浓度越大,聚集的金属就越多。同时,根部聚集的金属要比芽部聚集的多。Ag 最容易堆积,在印度芥菜中干质量分数最大达到约  $9.2\%$ ,其次是 Au( $5\%$ ),Co 最难萃取(最大质量分数约为  $1.5\%$ )。

Chemical Engineering, 2008, 115(1):13

### 可以节省空间、成本和水的 新型澄清器技术

在2007 Pollutec 展览(法国巴黎)上,巴黎威立雅水务工程(Veolia Water Solutions & Technologies)公司介绍了下一代 Actiflo 饮用水和工业水澄清技术 Actiflo 涡轮机。与其前身类似,已获得专利的 Actiflo 涡轮机技术使用微砂粒增强絮凝和沉淀作用,这样可以使该技术与其他技术相比具有启动速度快、操作稳定、所需空间小等优点。该公司称,该技术的絮凝时间缩短至  $3\text{ min}$ ,澄清上升速度增加到  $80\text{ m/h}$ ;而传统澄清技术的澄清时间约为  $40\text{ min}$ ,上升速度为  $10\text{ m/h}$ 。

Actiflo 涡轮机有一个叶轮式混合反

器,它可以消除死角并使絮凝罐中的混合更均匀,从而提高絮凝质量。Actiflo 涡轮机的另一个特性是,它使淤泥卸载厚度提高到 2%,从而将流入液体的水分损失减少到近 0.3%。

目前爱尔兰 Clareville 公司正在建设第一个工业化 Actiflo 涡轮机,2008 年中期饮用水生产量将达到 9 000 万 L/d。该技术可以承受的单车生产能力为 20~5 000 m<sup>3</sup>/h。该公司称,与传统 Actiflo 技术相比,一套 Actiflo 涡轮机设备(与建在 Clareville 地点的大小相当)的投资成本在设备方面将会减少 10%,在基础设施方面将会减少 20%;同时由于能量消耗的减少使生产成本降低了约 20%。

Chemical Engineering, 2008, 115(1):11

### 用泡沫浮选法净化单壁纳米管

泰国朱拉隆宫大学 Chulalongkorn University)石油化工学院的一个研究小组提出了一种净化单壁碳纳米管(SWNTs)的方法,该方法由 4 步组成:氧化预处理、酸处理、硅分散和泡沫浮选。

该小组领导人 Sumaeth Chavadej 说,研究小组使用的 SWNTs 是 CO 在 Co-Mo/SiO<sub>2</sub> 催化剂上发生歧化作用后得到的。SWNTs 首先在 250℃ 下被氧化,将金属催化剂转变成金属氧化物,从而增加其暴露表面积。随后,氧化的样品用 HCl 处理,催化剂的去除率可达 90%。在硅分散步骤中,用 NaOH 将碳的纯度从最初的 2.6% 增加到 35.0%。接下来的泡沫浮选过程用 2 种表面活性剂将 SWNTs 从硅中分离,这 2 种表面活性剂分别是十二烷基苯磺酸钠(SDBS)和乙醇乙氧基化合物 surfonic L24-7。

在临界胶束浓度(CMC)为 0.5、pH=5 的条件下,SDBS 处理后的碳纯度为 69.3%;而 Surfonic L24-7 在 0.75 CMC、pH=7 的条件下得到的碳纯度为 64.8%。该研究小组称,在最佳条件下用 SDBS 作发泡剂,4 步净化过程结束后碳纯度最高可达 70%,并且不会损坏 SWNTs 的物理结构。

Chemical Engineering, 2008, 115(1):13

### 提高采收率的二氧化碳回收技术

日本三菱重工业公司(MHI)将一项可以增加石油采收率(EOR)的从烟道气体(FG)捕获二氧化碳的新技术(KM-

CDR 技术)投放市场。MHI 公司称,KM-CDR 技术是将一种专利的胺基溶剂(KS-1)填充到柱子中以吸收并净化 CO<sub>2</sub>,所消耗的能量比传统的 CO<sub>2</sub> 回收技术少,溶剂损失量也远远小于传统技术,因此降低了生产成本,同时提高了 CO<sub>2</sub> 捕捉效率。

KM-CDR 技术是与日本关西电力(Kansai Electric Power)公司合作开发的,MHI 公司曾经在世界各大化学公司建立了几个工业化工厂。2005 年,MHI 公司与荷兰壳牌 EP International 公司建立了战略合作关系,在中东油田共同推动开发从工业原料回收 CO<sub>2</sub> 的 EOR 项目。

把加压 CO<sub>2</sub> 注入储存容器,从而形成极易与石油混合的超临界相,这样可以降低黏度,从而增加石油的流动性。MHI 公司估计超过 10% 的原油地质储量(OOIP)可以用含有 CO<sub>2</sub> (三级 EOP) 的 EOR 回收。而传统石油回收方法仅能回收 30%~40% 的 OOIP,传统方法利用油井的自然压力(初级回收)或者用油、水或气体对油井加压(二级 EOR)。该公司希望每注入 1 t CO<sub>2</sub> 可以回收 4 桶石油,那么建立在天然气动力工厂附近产量为 1 万 t/d 的 KM-CDR 车间每天可以回收 4 万桶石油。

目前,EOR 生产的石油数量约占石油总产量的 0.3%,大部分使用的 CO<sub>2</sub> 来自于天然气田,成本为 20~30 美元/t。然而,CO<sub>2</sub> 由于受到供应限制,成本可能会增加。MHI 公司称,如果 CO<sub>2</sub> 价格能与增加的石油采收率相关,那么用 KM-CDR 技术捕获 CO<sub>2</sub> 的 EOR 项目将会变得更切实可行。以 CO<sub>2</sub> 成本为 10~15 美元/t 计算,每天可以回收 1 桶石油,特别是当石油价格维持在 40 美元/桶以上时。 Chemical Engineering, 2008, 115(1):12

### 费-托合成过程的工业化

美国 Rentech 公司将在密西西比州纳齐兹附近建立第一座工业化合成燃料工厂,该工厂运用了该公司专有的费-托合成(F-T)技术。工厂把在当地购买的石油焦炭或船运煤与至少 5% 的生物质一起气化。所得到的 H<sub>2</sub> 和 CO 合成气将会转化成直链烷烃,这些烷烃经氢化处理后得到脱硫柴油和喷气燃料的混合物。

Rentech 公司的 F-T 技术在泥浆反应器中使用了一种离子基催化剂来转化合成气。该公司指出,这种技术的一个优势在于由它产生的合成气中 H<sub>2</sub> 与 CO 的比例范围为(0.7~3.0):1。如果过量的 H<sub>2</sub> 太多,多余的部分可在原位被回收。该计划的第一阶段将在 2011 年或更早的时候启动,工厂的燃料生产能力约为 1 600 桶/d;第二阶段的生产能力计划为 2.8 万桶/d。

最初,Rentech 公司计划在美国伊利诺斯州 East Dubuque 地区建立第一座工业化反应器,2006 年该公司在此处买下了一套氮肥肥料设备。该计划用气化技术把煤转变成天然气,同时将多余的气化产物引入 F-T 反应器。Rentech 公司称,这项计划由于提高了经济效益,将会有利于纳齐兹的项目。

Chemical Engineering, 2008, 115(1):14

### 餐具洗涤废物转化成燃料

褐色液体油脂(LBGT)是从餐馆餐具洗涤过程中回收的一种含油污泥,它将成为美国 Bio Solutions Manufacturing (BSLM)公司第一座生物柴油生产工厂的原料。该公司销售部副总裁 George McMahon 称,该工厂计划于 2008 年中期投产,设计产量为生产 682 万~2 273 万 L/a 的 B100 生物柴油燃料。此前它已经可以用粗植物油作原料生产生物柴油燃料。BSLM 公司将拥有这家工厂。

LBGT(一种动物和植物油脂及约 80% 水的混合物)目前会被拖入废水处理厂,经过脱水处理后烧掉。McMahon 称,BSLM 技术的关键是开发了一种专利的清除体系以得到洁净的常用生物柴油燃料生产原料(甲醇和氢氧化钠)。LBGT 被送入一个储藏罐,食物颗粒会落入底部而油脂则会漂浮在顶部。他没有透露接下来的详细过程,只是称油脂中的表面活性剂会被中和,同时用离心机分离动物和植物脂肪。

到目前为止,该公司每批操作能生产出不到 909 L 燃料。McMahon 指出这项技术的优点在于尽管烹调用油价格约为 0.42 美元/L,但原料基本上可以看作是无成本的。他估计,一间年生产能力为 682 万~1 137 万 L 的工厂 B100 燃料的生产成本为 0.30~0.33 美元/L。

Chemical Engineering, 2008, 115(1):15