

国外动态

帝人集团及其先进技术

帝人集团作为一个拥有 150 多家公司的集团企业,在十余个国家推动七个专业领域的不断发展。1918 年作为日本首家人造绢丝的厂家起步,逐步转型为以化学技术为基础的合成纤维制造商。之后,运用其在纤维业务中培育积累而成的化学技术与经验,将业务范围拓展至薄膜、树脂、医药医疗、产品流通·零售、IT 等。现在以化学材料为中心,为世界各地的人们带来优秀的产品和服务,以及全新的生活方式。2008 年 3 月 37 日,在 2008 中国国际纺织新技术展览会期间,帝人发布了该集团 2 项先进技术。

(1) 聚酯的化学循环再生技术

世界首例聚酯等产品的化学循环再生技术。该技术的特点是用化学解聚方法将聚酯产品还原成聚酯原料,再生产出新的聚酯产品,从而减少新的石油资源的使用。用此方法生产聚酯时消耗的能源以及排出的二氧化碳比传统的聚酯生产减少 80% 左右。

(2) 聚酯聚合的钛催化剂技术

帝人的不含铋等重金属的钛系聚酯聚合催化剂。在传统的聚酯生产过程中,一般使用重金属铋作为聚酯聚合催化剂。重金属都带有很强的毒性,对地球环境产生很大的不良影响。帝人不含重金属的催化剂采用钛金属,钛在世界上含量最多的元素中排名第七,被广泛运用于口腔科医疗及化妆品之中,对人体健康及生态环境均无影响。并且用此催化剂可以提高聚酯产品的透明性,使聚酯薄膜的表面更加平滑,而且产品的质量丝毫不逊于通常的含有重金属或稀有金属催化剂的产品。(童志勇)

预期可用于高性能硬盘磁头等中的纳米半金属的开发

日本物质与材料研究机构的室町英治组长、山浦一成主要研究员等与计算科学中心的新井正男主要研究员、美国オークリッジ国立研究所のデービット・マンデラス组长等合作成功开发了具有纳米刻度链结构的“纳米半金属”。和

现有的半金属(涉及电传导的电子的自旋全部为同方向的物质)不同,“up/down”自旋的分级电流 100% 在结晶中的纳米尺寸的链中流动。因此具有下述新特征:电流偏向结晶一方的方向流动,“up/down”自旋电流在结晶中流动。预期该纳米半金属可用在高性能硬盘用磁头等自旋电子学领域中。

工業材料(日),2007,55(12):14

可大量生产代替煤焦炭的、来自于植物的生物燃料的装置的开发

日本近畿大学、三菱重工业公司、日本新能源与技术开发机构(NEDO)开始了一种新型装置的开发及其实用化实验的研究课题,该装置是以在现在的饮料工厂被大量废弃处理的咖啡以及茶叶的渣滓为原料,用于大量生产可在制铁和铸造工艺中使用的来自于植物的固体燃料的装置。

在大量消耗作为固体化石燃料的煤焦炭的铁钢及铸造业领域,存在温室化效应气体的排放以及输入价格高昂所导致的成本增加等问题。另一方面,饮料生产厂家为了废弃大量产生的咖啡渣滓以及茶叶渣滓、果物等压榨渣滓,不得不付出高昂的成本。生物焦炭满足这两者的需求,还能对防止温室效应以及资源再利用做出贡献。近畿大学和承担生产装置开发的三菱重工业公司一道,以在 2009 年度的实用化为目标,对其开展研究开发。该大学已经经由产学联合机关“大阪 TLO”申请了生物焦炭的专利。在根据生物焦炭制造的小型铸造炉中的实证实验中,也能确认作为燃料可代替 20% 的煤焦炭。

工業材料(日),2007,55(12):14-15

面向磁性随机存取存储器大容量化的电流控制技术的开发

日本高能加速器研究机构(高エネルギー加速器研究機構,KEK)的久保田正人助教授和东京大学的尾嶋正治教授通过将磁阻效果比目前的主流金属材料还高的锰氧化物用于电极的磁性材料,联合开发了一种面向下一代不挥发磁性随机存取存储器(MRAM)的大容量化电流控制技术。在基板上对电极进行控制

的同时沉积,由此能够控制磁化的方向。该新技术促进了更小型更大容量的 MRAM 的实现。

该研究小组在普通氧化物钛酸锶基板上,加工了微小尺寸的微细锰氧化物(镧锶锰)的薄膜。然后,采用大型辐射光设施“Spring-8”中的光电子显微镜对该薄膜上携带磁性的状况进行观察。结果确认:当沿基板的段差方向加磁场时,2 个不同的作用协同,磁化为同样排列的单磁畴状态,而如果垂至于段差方向外加磁场,则该作用相斥,得不到单磁畴结构。即,将作为 MRAM 的电极起作用的该薄膜控制成容易流过电流的单磁畴结构。如果将 MRAM 的电极制成微细结构,由于尺寸效果将出现新的现象。此外他们还制作了 $1\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ 的小型电极,也同样证实了上述现象。如果将电极小型化到 $1\ \mu\text{m}$ 左右,则能够对应千兆位级别的 MRAM。

工業材料(日),2007,55(12):15

面向柔性印刷基板的 $15\ \mu\text{m}$ 极薄绝缘膜聚酰亚胺溶液的开发

日本ピーアイ技术研究所开发了覆盖层用“感光性丝网印刷聚酰亚胺油墨”,它是一种用于手机等中的柔性印刷基板(FPC)的绝缘膜感光性聚酰亚胺(PI)溶液,成膜厚度约为以往的一半(即 $15\ \mu\text{m}$)。在 FPC 中能够对应最小 $30\ \mu\text{m}$ 宽的电路线,价格为 3 万日元/kg。

该新产品灵活运用该公司特有的可溶性嵌段共聚聚酰亚胺,其采用特殊的催化作用和材料组合,成功赋予液态聚酰亚胺以感光性和粘性,而且不需要采用以往的聚酰亚胺薄膜形成绝缘膜时所必需的粘合剂等,极大降低了 FPC 的厚度。在表面上丝网印刷后,使曝光部分溶解、水洗以露出电极,成膜。在外加 50 V 电压的状态下,具有耐金属中离子所导致的绝缘不良的性能。耐热温度约为 $300\ ^\circ\text{C}$,不含致癌性的卤化物,而且刷新了 UL 标准的阻燃性记录。

工業材料(日),2007,55(12):15

纳米金属微粒复合型导电性纤维

日本クラレ公司应用纳米金属微粒复合技术,使聚乙烯醇(PVA)分子的羟

基和各种金属离子相互作用,在纤维内部形成硫化铜纳米微粒的聚乙烯醇(PVA纤维),成功开发了新型导电纤维“クラロンEC”。

常用的导电纤维,包括在混有微小尺寸碳黑颗粒的物质或者纤维表面施以无电解电镀得到的“金属镀层纤维”,常常由于弯曲和磨损、盐水导致的腐蚀等,使镀层破坏,从而导致导电性下降;而此次开发的纤维通过使用纳米金属微粒,使离子表面积增加的同时缩小粒子间距离,表现出高导电性。クラロンEC 由于是在纤维内部具有导电通路,所以耐久性也优良。由于形状的自由度高,并且导电性可控制,所以只要在制备条件方面下功夫,即可在现有纤维所不能实现的导电性领域中获得突破。该新型产品可用于静电、抗静电、电磁波屏蔽材料,电波吸收材料、敏感元件、开关、面状发热体等中。工業材料(日),2007,55(12):15

具有高速吸附性能的 磷吸收剂的开发

日本旭化成化学公司开发了一种磷吸附剂和磷吸附回收系统,该磷吸附剂能够高速去除水中的磷,该磷吸附回收系统能够将吸附所得的磷作为资源回收。目前,该公司正和日本下水道事业团联合,以废水二次处理水中磷的去除和回收为目的展开研究,并预计于 2008 年末进行实验设备的运转。

在世界各地的湖沼、港湾等的封闭水域,由于磷所导致的富营养化,使植物浮游生物增殖,加速了污浊、恶臭、生态系统破坏等水环境的恶化,从而废水中磷的去除成为一项迫在眉睫的课题。磷去除方法包括生物学脱磷法、凝聚沉淀法、吸附法等,但是生物学脱磷法和凝聚沉淀法很难实现 $0.1 \mu\text{g/g}$ 标准的低浓度去除,存在因产生大量污泥而导致处理费用增加的问题。吸附法虽然能够将除磷浓度降至很低,但是由于氧化锆、氧化铝、铁等的现有吸附剂吸附速度慢,因而在大量的吸附处理中存在需要大量的吸附剂、设备也大的问题。另一方面,据预测作为磷产品原料的磷矿石将在数十年以内枯竭,而采用现有方法从废水中回收的磷中多含有杂质,难以直接作为资

源再利用。

旭化成化学公司开发的磷吸附剂是陶瓷类的直径为 0.5 mm 左右的球状,呈现出在其表面和内部具有数微米和亚微米细粒孔的多孔结构。与水中其他的离子相比,对磷的选择性高,能够高速吸附磷酸离子等的磷成分。吸附容量大(饱和时为 15 g/L),能够得到磷含量 $0.01 \mu\text{g/g}$ 以下的处理水。所吸附的磷可采用碱液来简单脱吸附。由于吸附和脱吸附可以数次反复进行,所以能够降低吸附剂的使用量。

使用该吸附剂的磷吸附回收系统由以下 3 个工序构成:向填充有磷吸附剂的柱子通过废水吸附磷的工序;将吸附的磷进行脱附的工序;采用固液分离将脱附的磷作为固体磷酸盐回收的工序。吸附剂的磷选择性高,所以即使在处理含有各种杂质的废水的情况下,所回收的磷酸盐纯度也很高,可以用作肥料或者磷资源。

该公司并不是以此作为独立产品,还计划结合中空纤维过滤膜(microza)的膜分离技术,作为复合产品展开研究,加速在水环境恶化和水资源不足的美国和中国以及亚洲区域的市场开发。

化学工業時報(日),2008(2644):4

无电解电镀工序缩短的新技术

日本アキレス公司开发了一种采用纳米分散聚 PPy 溶液的无电解电镀新技术。纳米分散 PPy 溶液是根据作为导电高分子的聚吡啶以纳米尺寸稳定分散(PPy 的直径为数十 nm)于有机溶液中的技术于 2007 年开发的,用作有机 EL 的空穴注入层,但是还发现:该溶液作为无电解电镀的基底材料是极为有用的。与现有的无电解电镀法相比,工序大幅缩短,即使在密合性不好的塑料中,也能以高密合度电镀。

以往,对塑料表面施加无电解电镀时,为了提高基材和镀层的密合性,必须在电镀之前进行在塑料表面形成微孔的蚀刻处理。因此,无电解电镀仅限于 ABS 树脂、聚碳酸酯(PC)树脂、尼龙树脂、改性聚苯醚树脂等可进行蚀刻处理的塑料,根据材料不同,铬酸/硫酸混合液、有机溶剂/水混合液等 7 种液体以上

的工序是必需的。

此次开发的技术仅在涂敷该纳米分散 PPy 液之后使用催化剂赋予电镀液等 2 种液体,就可以获得坚固密合在各种各样塑料基材上的镀层,即便是目前为止很难镀层的 PET、聚氯乙烯、聚烯烃等的材料也能镀以脱皮实验 2.0 N/mm 以上(PET 的情况)的高密合度镀层。利用镀层在纳米分散 PPy 液的涂敷部分析出的特性,也可以镀以各种图案的镀层,使用凹版印刷机进行细线的印刷,得到 $50 \mu\text{m}$ 宽的镀层,今后将开展印刷方法的讨论,从而实现 $10 \mu\text{m}$ 以下的微细化。此外,通过将使用的前处理液由 6 种以上减少到 1~2 种,实现了连续无电解电镀,电镀的前处理时间也缩短到 1/10 左右,可提高生产性。该公司今后将活用该技术,在运用了电磁波屏蔽膜(屏蔽屏、带)图案化技术的显示器用电磁波屏蔽膜、透明膜天线、RF-ICD 等中展开研究,部分产品计划将于 2008 年春开始实用化。化学工業時報(日),2008(2644):4

具有荧光特性的抗水抗油性 涂层剂

日本旭硝子公司最近开发出一种具有荧光特性的氟类抗水、抗油涂层剂。由于通过照射光线发出荧光,所以能够自动检测涂层状态。

在以往的抗水抗油涂敷作业中,由于施工膜厚非常薄,所以呈无色,不能通过目视确认,很难实现自动化。此次开发的产品通过照射 $360 \sim 430 \text{ nm}$ 波长的光线,涂敷部分发出蓝绿色,从而能够容易发现施工缺陷,检测效率和精度得到大幅提高。荧光特性在机械和热两方面发挥出高的耐久性,在显示抗水抗油性能的接触角是:纯水 115° 、润滑油 75° 。该抗水抗油性涂层剂可以涂敷到硅晶片、不锈钢铜、黄铜、液晶聚合物等广泛种类的基材上,可采用旋涂法、浸渍法等方法施工。此外,不含作为环境有害物质的全氟辛酸(PFOA)、全氟辛烷磺酸(PFOS),全球升温潜能值(GWP)非常低,为 130 左右。

化学工業時報(日),2008(2644):5

生物质塑料的高水平加工 速度的实现

日本ユニチカ公司开发了一种大幅

提高“テラマック®”树脂成型速度的技术,该树脂的主要成分为聚乳酸(PLA),所述聚乳酸(PLA)是一种由该公司生产的来源于生物质的塑料。PLA的实用化中,由加工速度极慢所引起的低生产性成为需要解决的课题之一。此次,该公司进一步完善了促进结晶的配方,开发了一种在PLA结晶之际以分子指令来控制聚合物链排列的技术,从而将树脂产品的单位时间的成型生产速度提高至该公司以往的1.7倍,实现了生产工艺的效率化;此外,还能够降低注塑成型的加工温度,从而能源成本也随之降低,能够追求整个生产工艺的利润优化,还将对生产工艺的效率化和环境负荷的降低做出贡献。作为生物质塑料的PLA,其具备耐热、耐久性以及耐冲击性,通过高水平加工速度和成型循环的实现,预期其可在PA机器、IT机器、电气部件、汽车内装部件等在成本上难于实用的领域广泛应用。 Polyfile,2007(9):14

高灵敏度高速响应的 NO_x传感器的开发

日本产业技术综合研究所先进制造工艺研究部门功能模块化研究小组(モジュール化研究グループ)声明其开发出一种高灵敏速度且高速响应的NO_x传感器。以往的NO_x传感器在内燃机排气等苛刻的环境中时,存在耐久性及其耐热性方面的问题。作为其解决对策,研究人员开发了使用陶瓷固体电解质(氧离子导体)的传感器,但是由于传感器的结构极为复杂,是通过组合多步电化学反应检测NO_x浓度的,所以极难实现高速响应,汽车的尾气净化和耗油量的提高成为课题。根据该声明,此次开发的NO_x传感器通过精密控制用于检测NO_x的电极表面的纳米结构,表现出极高的NO_x分子选择性。通过对电化学单元结构的改善,直接检测型的NO_x分子传感的响应速度比以往提高了大约5倍,并且,对NO_x分子的检测灵敏度能够提高大约2倍。通过对使用高灵敏度传感器的内燃机燃烧进行控制,能够降低特别是柴油车等的NO_x排放量,可期待对大气环境保护和二氧化碳减排做出贡献。 Polyfile,2007(9):14

可使环境负荷降低的 “环境对应型滚动轴承”的商品化

日本NTN公司声明:其以环境负荷的降低为目的,开发出一种“环境对应型滚动轴承”,其轴承保持架、密封垫以及润滑油均使用可生物降解材料制成,并已经开始样品供应。本开发品的轴承保持架、密封垫以及润滑油均使用可生物降解材料,即使填埋,也能被土中的微生物降解。可用于保持架和密封垫的可生物降解材料,其作为结构材料所要求的强度、耐热性得到改良,同时,不仅是在土中由微生物降解,即使是在堆肥中,其生物降解率也能达到60%以上。此外,即使燃烧也不产生对大气有害的污染物NO_x或SO_x。另一方面,润滑油是以酯类合成油作为基础油的,生物降解率达到60%以上。在废弃时以及在室外使用时,即使润滑油泄漏也不会污染土壤。该公司今后将以该轴承作为地球环境保护型建议商品向客户PR,同时进行样品供应。 Polyfile,2007(9):14-15

窗玻璃用透明隔热膜

日本住友スリーエム公司声明其已经开始销售通过贴在窗玻璃上来抑制太阳发出的热量进入室内的透明隔热膜3M Scotchtint 玻璃贴膜多层“nano70S”。使用该公司独有的薄膜层合技术,阻断90%红外线的同时,保持可见光以高透过率透过,因而感觉不到黑暗,是一种附带防飞散功能的新产品。该产品是一种聚酯薄膜,由超过200层的薄膜层合而成,厚度大约为0.05mm,不使用金属膜即可选择性反射红外线。这是因为4倍于每一层厚度的波长被选择性反射,基于这一原理,将各层均设计成选择性反射红外线,从而使红外线被选择性反射,特别是能阻断以近红外线为中心的90%以上的红外线,并且薄膜的颜色几乎是无色的,因而无论从玻璃的内侧还是外侧粘附,均不会感到黑暗。而且,在红外线的反射中不使用金属膜,所以不会对室内使用的电子设备类的电磁波环境产生不利的影 响,此外,被附加的防飞散功能还满足JIS标准的最高标准,所以能抑制由于冲撞或者地震等所致的玻

璃破碎之际的玻璃碎片的飞散。

Polyfile,2007(9):15-16

正在研究中的成品小分子

用化学嵌段共聚物制备小分子的一种快速、低成本自动化技术将替代现有的合成技术,从而潜在地给小分子药物开发工作带来革命。这项技术是由美国伊利诺伊大学香槟分校(University of Illinois at Urbana-Champaign)的化学家们与一家大型化学公司共同开发的,他们称最短在6个月内成熟的化学结构单元组装小分子技术就会进入世界市场。

小分子药物的开发曾经受到大型医药公司的排斥,但现在日益被生物技术产业所接受,这可能是因为与可注射型蛋白质药物相比,患者更容易接受口服小分子药物的治疗方式。

由Martin Burke领导的伊利诺斯研究组从缩氨酸合成中得到启示,只用一步反应就可以把氨基酸联结在一起形成短链。Burke的研究小组目前还没有研制出可以大量生产复合小分子的设备,但他们已经完成了其中重要的一步。他们用可制备特殊小分子的不同化学结构单元合成了硼酸。通过锥形保护基团引发反应,因此仅形成期望的连接。保护基团可以很容易地被除去,从而使该过程重复进行。该技术已经合成出复杂的自然界产物,如视网膜和杀菌两性霉素B的一半。

这项技术的最大优点是其灵活性(大量产物可以用该方法制备)及操作简单,避免了复杂且缓慢的合成步骤。Burke说:“从这一点上来说,芳基和乙烯基结构单元是最容易得到的,但是我们正在寻找将烷基加入到混合物中的方法。” Chemistry and Industry,2008(1):7

一类新型分子杀虫剂

一类新型分子杀虫剂可以在不损害人类健康的前提下消灭蚊子。这项杀虫剂技术是由美国农业研究服务部(ARS)的科学家们开发的,该技术用核酸DNA或RNA来防止害虫产生优质蛋白质。与传统化学杀虫剂不同的是,这项新技术只会针对害虫的基因而不会影响人类共享的生理学系统。疟疾主要是由蚊子

传播的,它是南部非洲的主要死亡原因之一,平均每年造成的死亡人数达 40 万。世界卫生组织最近指出,由于今年异常的潮湿气候,将会是疟疾在非洲的高发年份。

2003 年建立的德国主要的化学公司拜耳工业服务公司(Bayer's Industry Services Operation)已经被更名为 Currenta,还将继续运行,拜耳公司和分出来的专业化学品公司朗盛(Lanxess)公司的投资比例为 60:40。Currenta 主席 Klaus Schafer 说:“新名字表示了我们的目标是成为欧洲地区化学品经营和生产的领导者。目前公司拥有 5 000 人,2007 年估计销售量为 17 亿欧元。拜耳化学园区与其分别位于勒沃库森、多尔马根和 Krefeld-Uerdingen 的 3 家工厂都已经换上了“Chempark”标志。售后技术服务也已经全部归于其全资子公司 Tectrion 公司。

Chemistry and Industry,2008(1):7

纳米抗辐射药物

一种利用纳米技术的新型药物有助于抵抗癌症治疗产生的副作用,也能保护宇航员免受致命宇宙射线的危害。

由美国莱斯大学(Rice University)开发的这种药物是一种表面涂有丁基羟基苯甲醚(BHA)和丁基羟基甲苯(BHT)的单壁纳米管。这些物质也存在于面包、口香糖和化妆品中。最终得到的纳米药物用在先前暴露在致命剂量辐射中的老鼠上,结果证明效果比目前最好的治疗方法——氨磷汀好 5 000 倍。

研究组领导人 James Tour 说:“肿瘤学家们对这一结果比我还要感到惊讶,因为我并未意识到问题的严重性。”

离子辐射,比如 X 射线,最初会造成 DNA 损伤。但是接下来的生物阶段会产生有害自由基,它正是这类药物所要对付的。

因为这类药物最初是为了保护宇航员免受有害辐射的危害而设计的,所以动物是在暴露于辐射前进行测试的。但是,最初的结果让人印象非常深刻,以至于美国国防高级研究计划机构授权给 Tour,让他考察暴露后药物是否能减轻辐射的影响。研究组目前正在进行一项为期 9 个月的动物实验,来确定辐射后

药效是否比辐射前好。

与 Tour 合作的德克萨斯大学(University of Texas)实验放射线治疗师 Luka Milas 指出,如果药物可以减轻损害,那么患者就可以接受更大剂量的辐射,从而提高治疗效果。然而,他也提到目前仍然需要进行许多工作,药物在暴露于辐射之后是否能继续有效还是个未知数。

Chemistry and Industry,2008(2):9

铁催化剂破坏雌激素

有报道首次指出四氨基多环配合物(TAML)催化剂会破坏内分泌干扰物。内分泌干扰物是一些可以干扰内分泌系统的化学物质,在人体和动物体内起到发育和生殖作用。

由美国卡内基梅隆大学(Carnegie Mellon University)的 Terence Collins 领导的研究小组证实了 TAMLs 会在数分钟内与氢过氧化物结合,从而破坏内分泌干扰物。TAMLs 的中心有 1 个铁原子,周围被氮原子环绕,附在基团上的一系列碳原子被用来处理特殊污染物。当与过氧化物一起使用时,它们会形成能氧化污染物质的中间体。

Collins 说:“连在铁原子上的基团将合适的电子结构传递给铁,形成起作用的反应性中间体。”铁变为阳离子,使其可以从溶液中的氧化分子或污染物上吸引电子。在实验室中,TAML 催化剂在 15 min 或更短的时间内会降解 17 α -和 β -雌二醇、雌酮和雌三醇。此外,该类催化剂能处理从家猪饲养场得到的未氯化处理过的含雌激素排出物,Collins 还指出它减少了雌激素的 99%。

初步测试结果表明未形成有毒化合物。但 Collins 也指出 TAMLs 在污水处理中的任何应用都必须首先进行谨慎的毒性测试。研究人员目前还未对副产物进行过测试。

Chemistry and Industry,2008(2):10

一步法制备含分散金属纳米粒子的活性炭

含均匀分散金属纳米粒子的纳米多微孔炭可以改善燃料电池或催化剂的性能。然而,传统方法是在多孔炭中加入金属颗粒(后合成处理既可以通过渗透、

吸附,也可以通过离子交换),因此无法控制金属颗粒的大小、形状和聚集,从而造成孔洞堵塞。

2007 年,澳大利亚莫那什大学(Monash University)化学工程系的研究人员成功地合成出过渡金属掺杂多微孔炭,他们用糠醛乙醇和丙烯作为碳前驱体通过两步化学蒸汽沉积(CVD)从浸渍 Y 沸石模板制得该活性炭。研究组领导者和大学的工程院副院长 Paul Webley 称开发出一种简单的一步制备法,该方法以乙炔作为前驱体直接使用 CVD。新方法可以生产出完全有序的高微孔率多微孔碳分子筛,同时含有均匀分散的过渡金属纳米颗粒。

例如,一步法生产的 Ir-C 中负载的铱具有良好的分散性,同时有非常好的粒子大小分散性,大小为 2~5 nm。铱金属的负载率为 20%(质量分数),炭的表面积约为 1 880 m²/g,高于工业化活性炭,因此适合用于燃料电池领域。

Chemical Engineering,2008,116(2):12

可带来膜革命的超疏油材料

美国麻省理工学院(MIT)化学与机械工程系的一组研究人员与美国空军研究实验室(U.S. Air Force Research Laboratory)合作开发出具有适当分离性及能安全用于化工行业的抗油表面材料。由于水具有高表面张力($\gamma_{lv} = 72.1$ mN/m),超疏水表面在自然界和工业中相对较普遍;然而抗其他液体的表面则很少,如癸烷($\gamma_{lv} = 23.8$ mN/m)或辛烷($\gamma_{lv} = 21.6$ mN/m)。为了在传统上认为的表面能和强度基础上制造出超疏油材料,固体(γ_{sv})的表面能必须低于任何已知材料。

研究人员混合了几种氟化疏水的多面体低聚倍半硅氧烷分子(POSS)和适度亲水的聚合物聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)。随后用这些低能混合物进行电纺丝以提高其强度。研究组还测定了一项影响排斥液体性能的新参数:凹表面曲率。为了证明其适用性,用反应性离子刻蚀 SiO₂ 的 300 nm 上层,随后用蒸汽相 XeF₂ 各相同性刻蚀 Si 底层平面,最后制得凹曲率模型材料。这些结构被称作“hoodoo 结构”,然后用 1H,1H,2H,2H-全氟乙酸氯硅烷处理得到低 γ_{sv} 结构。

无论曲率是凸的(研究组合成的电纺丝聚合物微纤维)还是凹的(用光刻技术生产的 SiO₂ “微木偶岩”结构(micro-hoods)),得到的结果都是表面的非润湿性增加。

虽然这些材料可以用作吸收碳氢化合物表面的涂料,但研究人员制备的一些低 POSS 微纤维无纺电纺丝则是分离辛烷和水的理想材料。MIT 的 Anish Tuteja 说:“我们希望继续沿着这个方向开发更具挑战性的烷烃混合物分离方法。”如果这些方法可以开发成功,那么进一步的研究会预示在某些液-液分离方面低能膜会替代高耗能技术(如蒸馏)。

海藻生物柴油

美国 Valencent Products 公司和加拿大全球绿色解决方案公司共同开发的 Vertigo 专利技术目前处于工业化的最后阶段,该技术包括了海藻的生长及从海藻中提取用于生物柴油生产的油类。这项技术的关键是使用了一个由美国 Grayling Industries 公司建造的连续闭环式生物反应器。

生物反应器中,水里的海藻通过高

3 m 的 UV 稳定塑料管循环,并且让海藻暴露在阳光下。Valcent Products 公司的主席及 CEO Glen Kertz 称,这种生物反应器与敞开式容器相比,主要优点在于暴露在阳光下的表面积大,同时水又不会蒸发损失。生长 25 ~ 30 天后的海藻约含质量分数为 50% 的油类。Vertigral 技术得到的生物柴油产品体积可达传统方法的 20 倍,并且只需要 5% 的水。

Chemical Engineering, 2008, 116(2): 14

一种生产生物柴油的新型固体酸催化剂首次投入生产

2008 年 1 月,位于美国伊利诺斯州的 Benefuel 公司与印度 Süd-Chemie India Pvt 公司(SCIL)签署了一项协议,SCIL 将为 Benefuel 公司的全球生物柴油产品生产企业制造专属的固体酸催化剂。这类还未获得专利的催化剂是一种铁-锌双金属氰化物(DMC)复合物,是由 Benefuel 公司和印度国家化学实验室联合开发的,它可以将大部分植物油、动物脂肪或废弃食用油直接转化成脂肪酸甲酯(FAME)。Benefuel 公司首席科学家 William Summers 说,与其他固体酸催化剂不同的是,DMC 可以同时高效催化甘

油三酸酯酯交换反应和游离脂肪酸(FFAs)酯化反应,FFAs 存在于未提炼的废弃食用油和非食用油中。这种新型催化剂对水也不敏感(甚至是 20% 的水),但其他固体催化剂在含水质量分数超过 0.2% 或更少时就无法生效了。

催化剂是 Benefuel 公司技术的关键特性,FAME 和副产物丙三醇在固定床反应器中被连续生产出。与使用液体催化剂(一般为 NaOH 水溶液)的分批生产方式或半连续技术相比,该技术不需要很多的后处理纯化步骤即可从 FAME 中除去催化剂,并且可以直接生产出纯净的丙三醇(纯度 ≥ 98%)。Summers 说,这就表示该技术可以在无水条件下进行;而传统方法每生产 4.5 L 生物柴油产品则需要 14 ~ 23 L 水,这会给缺水地区造成很多问题。就原料而言,该新技术在成本方面也比传统方法有优势,传统方法的生物柴油成本为 8.8 ~ 20 ¢/L。

位于美国伊利诺斯州的一家生物柴油工厂将首次把这项技术运用到实际生产中,该工厂将在 2008 年秋季后期开始运行,每年能从未精炼的大豆油和鸡肉脂肪中生产出 4 546 万 L 生物柴油。

Chemical Engineering, 2008, 116(2): 12

(上接第 87 页)

- [15] Parekh M, Formanek J, et al. Pilot-scale production of butanol by *Clostridium beijerinckii* BA101 using a low-cost fermentation medium based on corn steep water[J]. Appl Microbiol Biotechnol, 1999, 51(2): 152 - 157.
- [16] Qureshi N, Blaschek H P. Butanol production using *Clostridium beijerinckii* BA101 hyper-butanol producing mutant strain and recovery by pervaporation[J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2000, 84/85/86(1/2/3/4/5/6/7/8/9): 225 - 235.
- [17] Ezeji T C, Qureshi N, Karcher P, et al. Butanol production from corn [M]//Minteer S D. Alcoholic Fuels: Fuels for Today and Tomorrow. New York: Taylor & Francis, 2006: 99 - 122.
- [18] Huang W C, Ramey D E, Yang S T. Continuous production of butanol by *Clostridium acetobutylicum* immobilized in a fibrous bed reactor[J]. Appl Biochem Biotechnol, 2004, 115(1/2/3): 887 - 898.
- [19] Tashiro Y, Takeda K, et al. High butanol production by *Clostridium saccharoperbutylacetonicum* N1-4 in fed-batch culture with pH-stat continuous butyric acid and glucose feeding method[J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2004, 98(4): 263 - 268.
- [20] Ezeji T C, Qureshi N, et al. Acetone-butanol-ethanol (ABE) production from concentrated substrate: Reduction in substrate inhibition by fed-batch technique and product inhibition by gas stripping[J]. Appl Microbiol Biotechnol, 2004, 63(6): 653 - 658.
- [21] Ezeji T C, Qureshi N, et al. Production of acetone, butanol and ethanol by *Clostridium beijerinckii* BA101 and in situ recovery by gas stripping [J]. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 2003, 19: 595 - 603.
- [22] Ezeji T C, Karcher P M, et al. Improving performance of a gas stripping-based recovery system to remove butanol from *Clostridium Beijerinckii* fermentation[J]. Bioprocess Biosyst Eng, 2005, 27: 207 - 214.
- [23] Yang X, Tsao G T. Enhanced acetone-butanol fermentation using repeated fed-batch operation coupled with cell recycle by membrane and simultaneous removal of inhibitory products by adsorption[J]. Biotechnol Bioeng, 2004, 47: 444 - 450.
- [24] Qureshi N, Blaschek H P. Production of acetone-butanol-ethanol (ABE) by a hyper-producing mutant strain of *Clostridium beijerinckii* BA101 and recovery by pervaporation [J]. Biotechnol Prog, 1999, 15(4): 594 - 602.
- [25] Ezeji T C, Qureshi N, Blaschek H P. Process for continuous solvent production: US, 60/504280A1 [P]. 2005 - 04 - 28.
- [26] Qureshi N, Hughes S, et al. Energy-efficient recovery of butanol from model solutions and fermentation broth by adsorption [J]. Bioprocess and Biosystems Engineering, 2005, 27(40): 215 - 222. ■