

国外动态

用作耐用催化剂载体的 新型沸石分子筛

以沸石分子筛作为载体的催化剂是将催化剂分子固定在沸石-金属-有机(ZMOF)结构的化合物中制备而成,最新研究表明,当在溶液中使用或者与其他固体配合使用时其催化效果能够超过催化剂分子本身。

该研究主要集中于金属卟啉的催化剂,它向人们展示了提高催化剂活性的一种常用策略。同时,这项工作拓宽了金属-有机化合物的使用范围,这些金属-有机化合物为由有机部分连接起来的金属离子组成的晶体及多孔化合物。

金属卟啉已经广泛用于催化环氧化、羟基化以及其他类型的反应。但是作为液相催化剂,这些杂环化合物经常由于发生破坏性反应而导致使用寿命受限,例如:卟啉的自加成二聚合反应导致桥结构的生成,而这些桥结构就成为阻塞反应物到达催化剂活性位点通道的主要因素。

先前,研究人员试图通过将卟啉固定多孔硅酸盐或其他类型的无机固体上避开这些难题,但是会导致低浓度以微弱配位键与无机固体相连的催化剂聚集,且这些催化剂经常从无机固体中释放出来。

现在美国南佛罗里达大学(University of South Florida)化学教授 Mohamed Ed-daoudi、研究生 Mohamed H. Alkordi 以及他们的合作者提供了一种新的方法:将金属卟啉固定在 ZMOF 上。特别是,他们已经表明咪唑二羧酸盐 ZMOF 中的阴离子可以与阳离子金属卟啉紧密整合,并通过由 ZMOF 前体和卟啉的混合物制得的 ZMOF 晶体,实际上,笼子围绕着晶体生长。在合成后组装步骤中卟啉进行金属化反应。整体 ZMOF 的结构由通过许多窗口相互连接的笼组成,这些窗口大小以致于卟啉不能从笼内逃离,然而却有足够的空间允许多种反应试剂和产物通过扩散的方式进出笼内。

该研究小组催化剂测试结果表明,含有锰-卟啉的 ZMOF 催化环己烷氧化生成环己酮和环己醇混合物的产率超过 90%。即使是多次反复利用,催化剂仍保持原有的活性、结晶度以及其他性质。目前,该研究小组正在研究将催化剂用于催化烯烃的环氧化反应和其他反应。

C&EN, 2008, 86(37):9

新型联合催化剂

普林斯顿大学(Princeton University)的化学家们通过将 2 种具有催化活性的分子如光氧化还原反应催化剂和有机分子催化剂有机结合起来获得了首个醛的不对称烷基化反应。

研究人员 David W. C. MacMillan 化学教授及博士后 David A. Nicewicz 认为,多亏了这个新型联合催化剂的概念才使一度难懂的不对称合成反应的操作变得普通起来。此外,他们还说,联合催化剂的策略能够为许多其他的对映体选择性转变提供思路。

MacMillan 和 Nicewicz 选择了一种联吡啶钌(II)有机金属络合物 $Ru(bpy)_2^{2+}$ 作为光氧化还原反应催化剂。尽管这个单电子转移剂已经在能量储存等很多领域广泛应用,但是它在有机合成中并不常用。普林斯顿大学的化学家们推理说他们可以利用这个络合物从通风橱中悬挂的照明灯等环境照明中收集能量,因此在催化循环中进入单电子。MacMillan 指出,单电子机理在自然界中非常普遍,但是“作为合成化学家,通常并不考虑单电子途径”。

MacMillan 和 Nicewicz 提出的机理中,钌络合物使烷基溴产生缺电子烷基自由基。这个自由基与烯胺相结合(烯胺通过醛和手性胺缩合得到),然后通过水解反应得到 α -烷基化的醛。MacMillan 认为,由于它只需要微弱的光线而不是高能量的紫外光引发催化循环,所以该工艺可以用于工业规模的不对称合成。

C&EN, 2008, 86(36):10

C—F 键断裂反应

美国布兰达斯大学(Brandeis University)的研究人员报道催化活性非常强的三配位硅碳硼烷催化剂可以在温和条件下将众人皆知的稳定且化学反应惰性的碳-氟键转化为碳-氢键。

上述提到的三配位硅碳硼烷催化剂可以在低于室温的条件下将氟碳化合物中脂肪族 C—F 键断裂。不粘锅的金属内壁涂了一层聚四氟乙烯,该涂层由于含有这些稳定的且具化学惰性的 C—F 键才使煎鸡蛋在锅里能够滑动而不粘锅,但是这些键同样是氟碳化合物材料引起温室气体并且在环境中持久存在的原因。

该研究小组的研究结果能够为处理或回收氟碳化合物提供一条途径。大多有关 C—F 键激活的前期工作都使用了

过渡金属催化剂或强还原剂,但是收效甚微。

布兰达斯大学的副教授 Oleg V. Ozerov 指出:“我们提供的方法的关键不同之处在于我们怎样使 C—F 键断裂”。他们没有采用通过简单电子转移剂或氧化加成到金属中心的方式向 C—F 键提供电子使 C—F 键断裂,而是采用极强三配位硅路易斯酸吸引氟原子。

研究人员先前表示三配位硅催化剂能够使 C—F 键断裂,但是催化剂活性持续的时间不长。Ozerov 称,新研究使用的催化剂使用时间比之前所用催化剂持续时间高出 2 个数量级。Ozerov 和他的博士后采用催化活性较长的三配位硅阳离子催化剂与碳阴离子以微弱的配位键进行偶合。这种催化剂是由 Douvris 以前的导师、加利福尼亚大学(University of California)的化学教授 Christopher Reed 首先发明的。

C&EN, 2008, 86(35):13

三井集团将用温室气体二氧化碳 制备甲醇

日本三井化学(Mitsui Chemicals)公司将用一项新技术建立一示范工厂,这项技术是用二氧化碳和氢气作为原料合成甲醇。该公司计划将甲醇作为烯烃和芳香化合物的原料使用。

一般来说,甲醇是用一氧化碳和氢气的混合物制备的,这些气体是通过重整甲烷依次产生的。三井化学公司称其发明了一种可以完成 CO_2 -甲醇转化过程的催化剂。三井公司称,他们用太阳光光解水产生氢气,期望这样可以将 CO_2 的排放量减少到其消耗量的一半。位于新加坡的亚洲甲醇市场服务公司市场总监 Marc Berggren 称已有几个公司希望开发类似技术,但大部分公司设法利用核能、风能或太阳能来产生氢。

三井化学公司称其从 1990 年开始,就在一个与日本新能源和产业技术开发组织(NEDO)合作的研究项目中进行了该技术的开发研究工作。三井化学公司将耗资 1 400 万美元在其大阪工厂内建立一个年产量为 100 t 的试验工厂,该工厂的建设将在 2008 年 10 月启动,同时预计在 2010 年 3 月投产。

C&EN, 2008, 86(35):13

可在无添加剂情况下将 苯乙烯氧化的微小的金团簇

一项新的研究结果表明,金纳米粒子的直径可以减小到 1.4 nm,它们能在无支撑材料或不加添加剂的条件下催化

选择氧化反应。

众所周知,金的粒子大小可以决定其催化活性。大块金属是惰性的,然而直径为3~5 nm的金纳米粒子则可以催化一系列反应。但是这些较大的纳米粒子需要加入H₂或过氧化物来驱动反应,或者用支撑材料(比如二氧化钛)产生电子作用。

英国剑桥大学(Cambridge University)化学教授Richard M. Lambert领导的研究小组日前报道了一种负载在惰性材料上的55个原子的金团簇,它可以催化氧气与苯乙烯之间的反应,在无添加剂的条件下产生氧化苯乙烯。

这种体系不使用添加剂,因此具有更好的环境友好性。粒子可能会吸收并分离氧气,从而在团簇表面形成单个氧原子。氧原子随后会引发与苯乙烯的反应。氧化碳氢化合物,特别是环氧化物(比如氧化苯乙烯),被广泛应用于各种化工行业。

德克萨斯A&M大学化学教授D. Wayne Goodman在一项报告的注解中指出,用团簇化学法制备催化剂将会成为一种生产小尺寸粒子的简单方法,这些小尺寸粒子通常因为尺寸太小而不易用常见方法制备。他还补充说,与传统催化剂生产方法相比,团簇颗粒还具有尺寸分布窄并且可再生等特点。

团簇体系也可以被延伸到其他金属或其他反应中,其中包括工业上重要的丙烯环氧化反应。Lambert说:“如此小尺寸的粒子也可能引发其他一些意想不到的化学反应。”他指出,单晶体研究表明,此类反应对晶体表面的几何构型很敏感。 C&EN, 2008, 86(34):9

纤维素分解酶的批量生产

日本一个研究小组开发了一项用固体培养物(生长在固体培养基上的真菌)批量生产纤维素分解酶的新技术,这项技术不需要对原材料预处理,为直接从植物高效生产乙醇开辟了一条新途径。

日本米酒生产商Gekkeikan Sake实验室、神户大学(Kobe University)工程学院的Akihiko Kondo教授和大阪大学(Osaka University)工学研究生院合作发现了一种促进剂,它可以引发纤维素分解酶的大量生长,从而成功地将促进剂加入曲霉菌。根据研究人员所说,最终得到的真菌被命名为“超级曲霉菌”,可以和Gekkeikan公司开发的“超级酵母”一起使用,从而直接高效地生产乙醇。

用植物生产乙醇的传统方法是通过

分解纤维素得到葡萄糖,然后在酵母的作用下发酵得到乙醇。纤维素的分解需要一个预处理过程,即用化学药品(如硫酸)处理植物原料,或者在高温高压环境下对原料进行处理。预处理过程需要大量水以达到发酵和蒸馏所要求的液化状态,从而在环境问题上引起了争论,同时对压缩系统也造成了困难。

研究组研究了日本米酒传统精制方式中的曲霉菌生产方法,从中发现了在固体培养物中大量生产酶的方法,它可以避免用非食用性生物物质(如稻壳和稻草麦杆)生产乙醇时分解、发酵和蒸馏过程所需的预处理步骤。 JCW, 2008, 49(2479):2

保持长期热稳定的氢气储罐模型

美国劳伦斯利沃莫尔国家实验室(LLNL)研发了一种新型低温压力液态氢储存罐,并且安装在混合动力车上进行了测试,结果表明这种储氢罐可以维持6天不泄漏氢气。

目前使用的液态氢(LH₂)储存罐仅能保持2~4天不泄漏氢,与之相比,LLNL开发的新型储氢罐在长期停车时可以明显延长氢气使用时间。

LH₂储存罐在-233℃左右储存超低温液态氢。就像水壶中沸腾的水一样,来自周围环境加热内部氢气时的热量会产生压力。目前汽车LH₂储存罐必须在停放3~4天后排出氢蒸气,即使使用了最好的绝热装置(传导率为1/100~2/100的泡沫聚苯乙烯)也要经过这一过程。

在近期对LH₂混合动力车的测试中,LLNL模型储氢罐的热稳定性达到6天,并且有可能达到15天之久,这就有助于解决LH₂汽车所面临的这一关键挑战。

目前汽车的LH₂储存罐一般在低压(0.2~1.0 MPa)下运行。相比之下,LLNL低温压力罐更结实,同时可以将氢气运行压力提高到35 MPa(和水中呼吸器储存罐的压力相当),甚至当环境热传导引起的压力增加时也能稳定地储存氢气。储存罐空了时,通过高压得到改善,同时储存罐只装满1/3时也能储存氢燃料。

2007年,LLNL对带单个氢储存罐的混合动力汽车进行了试验,结果表明最长驾驶距离为650 km。最近进行的热稳定试验验证了低温压力容器的这一显著优点,可以在不损失气体的情况下运送高密度液态氢。在致力寻找汽油动力汽

车替代品的今天,LH₂汽车的这2个优点会使其具有更广阔的应用前景。

CEP, 2008, 104(7):16

输出功率提高了50%的 燃料电池材料

美国麻省理工学院(Massachusetts Institute of Technology)的工程师们将一种燃料电池的输出功率提高了50%,他们使用了一种有广阔市场前景同时又可以增强环境友好性的能量储存装置,特别适用于便携式电子产品。

研究人员的目标是用这些价廉物美、高度可控及性能优异的直接甲醇燃料电池(DMFCs)代替传统燃料电池薄膜,这是因为与氢气相比,乙醇更易储存和运输,同时更安全,能量密度也更高。

然而,目前市场上的DMFCs还很有局限。例如,常被用作电解液材料的Nafion膜(磺酸四氟乙烯共聚物)价格昂贵,更重要的是它会被甲醇渗透,从而使一些燃料从燃料电池中心漏出。因此燃料不能有效用于产生电流的反应,从而降低了电池效率。研究小组把一种对热和机械稳定的芳香族聚醚磺酸化,同时将它与一种功能聚合物结合,这样可以使离子电导率值提高到35.3 mS/cm。

研究人员用一种层层组装的相关新技术制备出Nafion膜的替代品。Hammond解释道:“我们可以一次性地将薄膜结构调整到几纳米,从而也解决了其他相关研究的一些问题。”最终得到一种很薄的膜,其对甲醇的渗透性降低了2个数量级,但质子电导率与Nafion膜相当。

为了对这种新型材料进行测试,工程师们在Nafion膜表面涂上这种新型薄膜,同时将其直接放入甲醇燃料电池中。结果显示,输出功率增加了50%多。

CEP, 2008, 104(7):17

可用于鉴别爆炸颗粒的荧光聚合物

美国加利福尼亚大学圣地亚哥分校的William Trogler和他的研究小组制备了一种硅芬-芬共聚物,并用其鉴别含氮爆炸物,它是第一个可以作为皮克级探测范围开关传感器的该类化合物。

Trogler制备的聚合物可以监测如此少量物质的原因是:与现有体系不同,它不是检测爆炸物蒸气而是直接对颗粒进行检测。Trogler将聚合物溶液喷射到测试区域上方,溶液蒸发后再用UV光照射,爆炸物斑点会淬灭荧光聚合物从而变成蓝色。

聚合物可以对硝酸酯(如三硝基甘油)和芳香族硝基(如 TNT)爆炸物显示出不同的特性。最初,聚合物处理过的化合物斑点在 UV 光下呈现蓝色,但进一步爆炸后,三硝基甘油斑点会显示黄绿色荧光而 TNT 斑点则保持蓝色不变。这种颜色上的变化是由于聚合物中氟基团的光致氧化反应造成的。

目前,美国的一家安全公司 RedXDefense 公司已经将这项技术投入工业生产,在一个电视系列节目(CSI: Miami)中也曾经出现过这种探测器。

该研究小组目前正在研究另一个类似体系,用于监测过氧化物类爆炸物,同时他们还将对高氯酸盐和有机硝化物等进行研究。

Chemical Communications, 2008(26): T51

具有更高效率的混合动力 燃料电池

英国科学家找到了 2 种不同燃料电池技术的结合可以增强电池性能的原因。

直接碳燃料电池通常为固态碳燃料,一般用固体氧化物或熔融的碳酸盐电解质在 2 个电极间传递离子。英国圣安德鲁斯大学(University of St Andrews)的 John Irvine 和同事制造出一种混合动力直接碳燃料电池,它包括 2 种加强了碳氧化性的电解质体系,因为碳不仅会在电解质表面被氧化,而且也会在碳-电解质泥浆中被氧化。

直接碳燃料电池领域的专家,中国哈尔滨工程大学的 Dianxue Cao 对这一发现印象深刻。“这一发现将会明显改进不同来源(如煤炭或植物)的固体碳,能将更多能量聚集到更小的体积中,使其成为更具吸引力的燃料。”Irvine 认为,未来煤炭将成为主要的能源来源之一,然而,除非它转化电流的效率能得到进一步提高,否则会导致二氧化碳排放量的增加。因此燃料电池将成为解决方法之一。如果用适当的方式运行,碳燃料电池的转化效率会达到很高的水平,同样数量的碳以这种方式产生的能量会比传统的加热方式多出 2/3。

Chemical Communications, 2008(26): T50

催化剂设计新方法

丹麦科技大学(Technical University of Denmark)物理系原子尺寸材料设计中心(CAMD)的研究人员及其合作者正在发表一项鉴别低成本催化剂(与商业化稀有金属催化剂相比)的方法。计算机辅

助设计方法最终得到了金属成本与被催化分子吸收热量之间的曲线关系。这张图可以帮助研究者在进行实验室试验之前,就可以找到具有高活性、良好选择性的新型催化剂。

该方法首先进行密度函数的计算,以确定金属表面上的反应物与中间产物之间不同吸附能的比例关系。CAMD 主任 Nørskov Jens 教授解释道,这些比例关系(简单分子呈线性关系,比如甲烷、氨和 C₂ 碳氢化合物)可以确定催化剂活性和选择性的描述符(从生物工艺学借用来的术语)。其中的一个试验例子是,研究人员观察了乙炔和乙烯混合物中乙炔的选择性加氢反应,这是聚乙烯(PE)生产中的一个相关问题。

如果不除去裂解型乙烯中的少量乙炔,就会阻碍乙烯的聚合反应。通常用钌催化剂(加氢反应)来催化乙炔转化为乙烯的选择性加氢反应,同时用银来防止乙烯进一步加氢成为乙烷。计算机辅助设计催化剂的结果不仅能证明 Neurock 早期关于 Ag 是很好的促进剂的研究工作,而且可以鉴别一些可供选择的催化剂,如 NiZn₃,它后来被证明具有很好的活性和较高的选择性,并且价格比工业 PdAg 低 3 个数量级。这些可供选择的催化剂中的一些已经申请了专利,同时建立了一家新公司,即计算材料设计(ApS)公司,通过计算机搜索为生产者提供新材料。

Nørskov 最近把这项研究成果发表在《科学》杂志上,同时 2008 年 9 月在德国化工技术与生物工程协会的一个报告会上也发布了这项研究。这次报告会是德国 Fritz-Haber Institute(柏林)的荣誉教授和 2007 年诺贝尔化学奖得主 Gerhard Ertl 的庆祝演讲的一部分。

Chemical Engineering, 2008, 116(10): 14

可加速纤维素糖化反应且不产生 硫酸废料的石墨烯催化剂

为了用纤维素制备乙醇,首先必须将多糖分解成可以发酵的糖(糖化)。通常这类水解反应必须用硫酸或酶作催化剂。然而, H₂SO₄ 水解反应会产生失效的酸,必须在循环使用前将其分离或再生。与此同时,酶催化方法反应时间长,而且需要预处理过程来除去木质素。日本东京工业大学(Tokyo Institute of Technology)材料结构实验室的 Michikazu Hara 教授与神奈川科技学院(Kanagawa Academy of Science & Technology)和日本国家产业技术综合研究所(AIST)合作开

发出一种新型催化剂,它的催化速度比 H₂SO₄ 快,同时不会产生失效酸。

这种新型催化剂是一种无定形碳薄层——石墨烯。生产这种催化剂时,首先在氮气气氛中、400℃左右时热分解纤维素从而形成碳基。随后,约 80℃时碳基在发烟硫酸中沸腾,冷却并水洗。最终得到的催化剂由 1 nm 厚的石墨烯薄片组成,每一个都带有高密度的磺酸基(-SO₃H; 1.9 mmol/g)、羧基(-COOH, 0.4 mmol/g)和酚基(-OH; 2.0 mmol/g)。

100℃时,水中的纤维素被催化剂糖化成单糖和水溶性寡糖。产率约为 68%,反应速度是 H₂SO₄ 水解的 2 倍。石墨烯催化剂很容易从溶液中分离,并且能循环使用。纤维素原料中含有的木质素可以在反应结束后通过相分离被除去。Hara 教授相信石墨烯上的一OH 基能固定纤维素,从而确保其能被-SO₃H 基更有效地分解。

虽然目前这种催化剂的成本比硫酸高 10 倍左右,但 Hara 希望在使用更简单的处理过程和更小的球团结构后,会使整个糖化过程的成本降低超过 20%。

Chemical Engineering, 2008, 116(10): 15

以糖类作为原料的细菌会产生氢气

固氮菌是一类固定氮的细菌,它们可在土壤中将 N₂ 转化成氨。固氮过程的副反应会产生氢,大多数氮被氧化以满足自身的能量消耗。美国农业部的大豆和固氮作用研究机构(Soybean and Nitrogen Fixation Unit, USDA)和美国北卡罗来纳州大学(Raleigh, N.C.)的科学家们共同开展了一项研究,可促使细菌产生更多的 H₂, 并且将其释放而不是被消耗掉。

固氮菌通常用以下 3 种酶中的任意一种来得到 NH₃ 和 H₂: 钼固氮酶、钒固氮酶和铁固氮酶。USDA 的微生物学家 Bishop Paul 解释道,钼固氮酶的 N₂ 转化率最高,有 75% 的电子用来制备氨,只有约 25% 的电子减少质子形成 H₂。相反,铁固氮酶中有 50% 的电子用来产生 H₂。

研究人员对含有钼和铁的酶进行了处理,钨被用来降低产生氢必需的钼固氮酶和基因的活性,这样就只有铁固氮酶起作用,同时所有的 H₂ 都被释放掉。在含有钨酸钠的混合盐水溶液中培养细菌就可以达到这一效果。细菌中的碳来自简单糖类。到目前为止,这一过程已经在 1 L 的发酵桶中进行了试验, Bishop 预计其在工业上应用是没有问题的。

Chemical Engineering, 2008, 116(10): 14