

国外动态

生物催化法生产直链淀粉

淀粉是由直链淀粉和支链淀粉 2 种聚合物组成的混合物,这 2 种聚合物都具有工业应用价值,但只有支链淀粉能用特殊品种的植物以比较经济的方法大规模生产。由于从天然淀粉中提取直链淀粉的生产成本高,迄今,工业上生产直链淀粉的量很少。现在日本 Ezaki Glico 公司与 Sanwa 淀粉公司联合开发成功以蔗糖为原料生产直链淀粉的生物催化方法,该法有望降低直链淀粉的生产成本。

Ezaki Glico 公司开发出 2 种专门用于转化反应的酶,即能将蔗糖转化成葡萄糖-1-磷酸化合物(G1P)的蔗糖磷酸化酶和能将 G1P 中葡萄糖部分聚合成直链淀粉的葡聚糖磷酸化酶。将这 2 种酶一起加到同一个反应釜中进行反应,反应釜温度略高于室温,压力为常压。反应完成后,直链淀粉用 Sanwa 淀粉公司开发的装置进行回收和精制。Ezaki Glico 公司能够从 1 kg 蔗糖生产约 450 g 直链淀粉,当用葡萄糖作原料时,收率为 90%。精制过的直链淀粉主要是线形聚合物,其分子质量能够通过控制反应条件加以控制。

该公司对一座使用此工艺的 5 t/a 纯直链淀粉装置进行了估算:生产 1 kg 直链淀粉的成本为 500 ~ 1 000 美元,如果需求的增长能保证产能的提高,则成本可降至 100 美元/kg。用此方法合成的直链淀粉是可生物降解的,能制作凝胶、隔气膜、光学偏振膜和纤维。Ezaki Glico 公司正进一步与其他研究机构合作开展直链淀粉的新用途。

Chemical Engineering, 2005, 112(4): 17

超声法中空二硫化钼纳米圆球催化剂

美国伊利诺伊大学(University of Illinois)研究人员用超声法制备出中空二硫化钼(MoS₂)纳米圆球,这种圆球比通常的商品加氢脱硫催化剂(HDS)具有更高的加氢脱硫催化活性。在单程微反应器中、于 325 ~ 375℃ 下的噻吩加氢脱硫催化反应中,该新催化剂具有很高的活性,其部分原因是由于噻吩接触到中空 MoS₂ 纳米圆球的内部,另一部分原因是

由于存在大量的边缘缺陷。

研究人员制备 MoS₂ 纳米圆球利用了超声的 2 个效应:①金属前驱体于局部过热点(约 5 000 K)热分解生成纳米微粒;②表面杂质的气蚀作用有助于形成无机簇而加以分离。将 Mo(CO)₆ 与硫溶解于含胶体二氧化硅的偏四甲苯淤浆中,用具有 80 W/cm² 能量的、钛制的尖角以 20 kHz 的超声照射,生成 MoS₂ 纳米颗粒,而后与二氧化硅相结合。将这些簇分离出来后进行加热,使其在 MoS₂ 外面形成均一的壳。最后,用氢氟酸溶液浸提颗粒,溶解掉二氧化硅,生成平均直径为 70 nm 的 MoS₂ 圆球。在实验室装置中每小时能够生产 1 g MoS₂ 纳米球。该研究组也用氢氟酸处理 MoO₃ 外面的二氧化硅,制备了中空 MoO₃ 球,将 MoO₃ 球于 750℃ 进行热处理,进而首次制备出了 MoO₃ 中空纳米结晶。

Chemical Engineering, 2005, 112(4): 15

甲醇制丙烯工艺即将工业化

德国鲁奇(Lurgi)公司、伊朗石化科技公司(Petrochemical Research and Technology Co.)与伊朗 Fanavaran 石化公司签署了用于甲醇制丙烯(MTP)装置的专用设备的合同,就基础工程、专利许可和供货等方面达成协议,下一步将对具体工程和安装工作进行招标。丙烯产能为 10 万 t/a 的装置将于 2009 年上半年投产,此装置位于伊朗西南部的 Bandar Imam 石化经济特区。

鲁奇公司称,该装置将是应用该公司专有的甲醇制丙烯工艺的第一座工业装置,也是第一座用甲醇作原料生产丙烯的装置。在此工艺中,首先将甲醇用催化剂脱水,生成二甲醚、未反应的甲醇和蒸汽的平衡混合物。然后此混合物在装有德国 Süd Chemie 化学公司专利的沸石基催化剂的固定床反应器中,于 420 ~ 490℃、130 ~ 160 kPa 条件下生成丙烯,收率约 70%,未反应的原料回收利用。

鲁奇公司称,所用的催化剂不仅对丙烯有很高的选择性,而且只要简单地通入含少量(体积分数为 3% ~ 21%)氧气的氮气流,于接近反应温度和压力下就能够就地再生。而原来的流化床工艺却需要一个高于反应温度 150 ~ 200 K 运行的、单独的再生器,这样会使催化剂损耗增大。该公司称,一座大型装置的

投资回收期为 2.5 ~ 3 年。

Chemical Engineering, 2005, 112(4): 15

碳纳米管填充的微型气相色谱仪

迄今,用于气体分析的微型气相色谱仪(GC)只限于分析有机化合物。德国 SLS 公司与汉堡-哈堡技术大学(Technical University of Hamburg-Harburg)的研究人员共同开发出一种以催化、化学气相沉积(CVD)和微型系统工艺为基础的制作技术,制作成在硅晶片中填充单壁碳纳米管的、内装导热性探测器的、有 44 条气路(每条气路长 77 mm,宽 70 μm,深 40 μm)的气相色谱柱(GCM5000),从而使 GC 分析无机气体(如 CO₂、NO_x 和 O₂)成为可能。

GCM5000 是将气路蚀刻到硅晶片上,所有气路用金属催化剂(如 Fe、Ni、Co)覆盖,用乙炔热法 CVD 在催化剂上生长出单壁碳纳米管。当 CVD 过程进行时,在气路上长出单壁碳纳米管“树林”,一直长到约 40 μm 长,然后用阳极结合工艺在沟槽上覆盖玻璃膜。

GCM5000 能在约 1 min 内分析气体混合物,使得此仪器能适用于过程控制、环境监测及烃类混合物的热值测定。该仪器只需流量为 100 μL/min 的载气,压力为 20 MPa、储量为 200 mL 的载气能连续使用 6 个月以上。该仪器尺寸小,能够分析少于 0.5 μL 的样品,这对于分析有毒和昂贵的物料是很重要的。

Chemical Engineering, 2005, 112(4): 18

淀粉制生物乙醇新方法

用淀粉制生物乙醇的普通方法一般先将淀粉液转化为葡萄糖,用的是 2 步生物催化工艺:先用 α-淀粉酶将其水解成半缩醛,然后用葡糖淀粉酶将剩余的糖苷键断开生成葡萄糖,所得的葡萄糖用酵母发酵转化为乙醇。现在日本生物能源公司(Bio-energy Co.)与神户大学(Kobe University)、京都大学(Kyoto University)合作开发出的生物工程酵母可直接将淀粉发酵成为乙醇。

该酵母细胞既“装接”有 α-淀粉酶,也“装接”有葡糖淀粉酶,从而使其具有来自链球菌属 *bovis* 的 α-淀粉酶和来自 *Rhizopus eryzae* 的葡糖淀粉酶。这些酶在酵母中引入质粒与细胞表面接触,酵母通过不同的官能团与细胞表面化学结合。该公司称,直接将淀粉于 30 ~ 38℃

下发酵 70 h,乙醇的理论收率达到 92% (以淀粉的质量计收率为 47%)。

由于生产操作步骤只有一步,因此新酵母具有大幅降低生物乙醇生产成本的潜力。生物能源公司正计划进行新工艺的验证试验,并希望将来在日本和国外公司的支持下将此工艺工业化。

Chemical Engineering, 2005, 112(4): 19-20

乙烷直接制苯乙烯工艺

美国陶氏化学(Dow Chemical)公司与 Snamprogetti 公司正在共同将埃尼化学(ENI)公司的子公司——Snamprogetti 公司开发的用苯与乙烷(而不是用乙烯)制苯乙烯工艺进行商业化。此工艺的开发性装置从 2002 年就开始运行,将使苯乙烯的生产成本大幅降低。

陶氏化学公司目前使用的苯乙烯生产工艺是用乙烯与苯反应生成乙苯(EB),乙苯于铁催化剂存在下脱氢制得苯乙烯。该公司对此工艺进行过改进,但改进所获得的收益越来越少。

5年前 Snamprogetti 公司就申请了用苯与乙烷制苯乙烯的专利。来自烷基化装置的乙苯与乙烷一起加到装有催化剂的脱氢反应釜中,催化剂是将镓、铂和钾负载于二氧化硅改性的氧化铝上。将反应中与苯乙烯同时产生的乙烯回收用作烷基化反应的原料。此工艺的优点在于:乙烷是一种价格比乙烯低得多的原料,将乙苯生产耦合在一起的理论性的世界级工艺在美国并不比现有的工艺有优越性,因为来自脱氢装置的乙烷与乙烯的分离和循环所需要的投资和操作费用抵消了乙烷与乙烯间的价格差。

陶氏化学公司未透露具体工艺细节,只称在改进催化剂和反应器方面取得许多关键性的突破。他们说,此工艺还不能很快用于工业生产,当前仍处于开发阶段,正在进行工艺装置的优化设计,预计在 2010 年底前用于工业生产。

Chemical Week, 2005, 167(13): 17

催化裂解制丙烯工艺

日本 Asahi Kasei 化学公司开发成功将石化厂和炼油厂的 C₄ 和 C₅ 抽余液进行转化的催化裂解工艺,生产出质量比为 4:1 的丙烯和乙烯混合物,达到了前所未有的高选择性。该公司准备在日本 Mizushima 建一工业装置来验证此工艺。该公司称,将此工艺与其他工艺相结合,

可以使用煤油、柴油和其他重馏分作原料,这将大大提高装置的操作适应性。

该公司开发出一种“突破性”的催化剂,能使操作温度比通常的热裂解工艺低得多,而且只需要一座简单的绝热固定床反应器。在通常的石脑油热裂解工艺中,丙烯与乙烯最高质量比是 0.65;如果与奥米伽(Omega)工艺结合,此比例能提高到 0.8。

此工艺能使用石化厂的许多原料,如丁二烯馏分后的 C₄ 抽余液、异丁烯馏分后的 C₄ 抽余液和异戊二烯馏分后的 C₅ 抽余液;也可使用炼油厂流化床催化裂化工艺中的异丁二烯馏分后的 C₄ 和 C₅ 抽余液。此工艺还有降低操作费用和减少废物排放的优点,当将其与奥米伽工艺相结合时,生产乙烯和丙烯的能耗可减少 3%,而且 CO₂ 排放量显著降低。Mizushima 实证装置在 2005 年底竣工,预计 2006 年初投产。

Chemical Week, 2005, 167(10): 17

聚合物基高灵敏探测器

美国麻省理工学院(MIT)的研究人员开发出一种探测炸药的发光探测器,其灵敏度比现有产品的灵敏度高 30 倍,可很容易探测到体积分数低于 10⁻⁹ 的三硝基甲苯(TNT)蒸气。

麻省理工学院的化学教授们以前曾演示过该灵敏探测器,这种探测器的机理是被分析物熄灭了半导性有机聚合物的发光。现在他们与麻省理工学院电机工程教授合作,使有机聚合物受激发射产生激光,从而使灵敏度至少提高 30 倍。被分析物与聚合物之间相互作用减少了产生的激光,这表明有被分析物的存在,所以此原理可以广泛应用于能够产生激光的装置中。

麻省理工学院研究组用一种可在低能量阈值下发射激光的聚合物试证此装置,在略高于阈值能量时激发其产生激光,从而提高灵敏度。

该研究组用聚合物薄膜制作 3 种类型的器件:波导管、衍射光栅和包覆的光纤。所有这些器件都能探测 TNT,这表明此现象并不取决于器件的特殊几何形状。

该化学教授称,含有一种特殊结构的聚合物能提高探测器的性能,即连接的烷基链平行于共轭主链,从而屏蔽和

保护了主链,使主链不会被降解。

G&EN, 2005, 83(16): 11

四环素合成新路线

用美国哈佛大学(Harvard University)研究人员开发的有实用意义的合成路线制备出一系列新型的具有各种不同结构的抗生素四环素,其中包括能杀灭对多种抗生素有抗药性的细菌。哈佛大学的化学教授说,因为对复杂的抗生素还没有实用性的合成路线,要获得更好的同系物只限于半合成法,即天然产物先分离出来再进行化学改性。

四环素由标示为 A、B、C 和 D 的 4 个线形环所组成,以前的合成工作中试图逐步组装成 ABCD-环四环素。该研究组先制成 AB-环前驱体 enone 和 D-环前驱体负碳离子,然后通过 Michael-Dieckmann 反应将这 2 种环结合成 ABCD-环四环素。原则上,此反应生成四环素的 4 种立体异构体混合物,而实际上生成的同系物主要是一种和天然产物一样的立体化学的非对映体。

四环素的杀菌作用是由于它能与细菌核糖体小的子单元(30 S)相结合。细菌能够以各种方法战胜抗生素,其中包括产生一种能够清除四环素核糖体或是清除那些能将抗体从细胞中驱赶出来的物质的蛋白质。X 射线结晶学表明,四环素的一定区域能强烈地与核糖体结合,这意味着在区域之外改性过的四环素同系物可能会克服细菌的抗药性。研究人员说,他们研究的同系物是一种第 5 个环与 D-环相结合的同系物,对一系列格兰氏阳性细菌(其中包括抗四环素、甲氧西林、核万古霉素菌株)是有效的。

研究人员指出,尽管目前能与工业性半合成法制备四环素同系物的路线相竞争的方法的收率太低(5%~8%),但可以快速制备许多目前用半合成法得不到的四环素同系物,以便供抗菌药评价之用。

G&EN, 2005, 83(16): 9

硫化氢会使老鼠假死

美国西雅图 Fred Hutchinson 肿瘤研究中心的研究人员将老鼠接触体积分数为 8 × 10⁻⁵ 的 H₂S,发现老鼠的耗氧量和呼出的 CO₂ 在 5 min 内明显下降。如果在此环境中 6 h,则老鼠的代谢率降到 90%,而使体温下降。研究人员说,一旦除去 H₂S,老鼠恢复正常,没有任何有病

的迹象。他们说,老鼠处于像冬眠的状态,使细胞活性接近停止。在这样情况下,动物的需氧量大大降低。

如果此发现能适用于人类,研究人员相信最终能找出治疗肿瘤的好方法,能防止器官与组织因供血不足而引起的伤害和死亡,并能快速降低发高烧病人的体温,能使等待器官移植或其他外科手术的危险患者赢得时间(例如,抑制代谢作用能够延长移植前器官保存在体外的时间)。

H_2S 抑制代谢的作用机理还不清楚,但知道 H_2S 能终止在氧化磷酸化中的关键一步,此过程可使细胞产生代谢能量。目前仍不知道 H_2S 是否对人也有降低代谢率的作用,研究 H_2S 的加拿大 Lakehead 大学的生物学家认为要推断此发现可用来引发人的冬眠还为时尚早。此项研究工作尚处于初级阶段,该研究组下一步要积累老鼠处于低代谢态时的医学效应。 C&EN, 2005, 83(17): 8

一步法制备均匀的双乳液

美国哈佛大学(Harvard University)物理学教授 David A. Weitz 和 Unilever 公司的研究人员研制成功一种新的微射流器件,能够在一步反应中精确制备双乳液。

乳液是一种液体扩散到另一种互不相溶的液体中的液滴。双乳液就是在液滴中有许多液滴,能用以封装药物、化妆品或食品添加剂等。一般,制备双乳液需要分 2 步进行,这样会导致最终液滴的大小和形状很难控制。

制备双乳液的器件由 3 根玻璃毛细管组成,即外面的方形管和 2 个同轴的圆形内管。3 种液体通过 3 根毛细管形成双乳液流,里面的液体用泵送入一锥形注射毛细管内,中间液体用泵送入通过毛细管的外部(单向的),在毛细管出口与里面的液体形成同轴流动,外层液体以相反方向用泵送入外面区域。3 股液体被强制通过由另一毛细管形成的小孔,从而破坏扩散到外层液体中的中间液体的液滴中的内层液滴。内部液滴的大小和数目可以通过几何形状和相对流速来调节。

新装置的优点在于液体呈三维同轴流动,当液滴分散时,中间液体和内部液体都不接触毛细管壁;不必考虑固体表面的润湿性能,虽然在二维微射流技术

中其对液体的生成有显著的影响。整个过程中,内部液体与外部液体是完全分离的,所以对封装物料十分有效,这对诸如药品或其他高附加值的物料很重要。

C&EN, 2005, 83(17): 7

电场产生的晶体触发氘-氦聚变

美国加利福尼亚大学(University of California)的科学家说,一个可以装入衣袋的简单装置能在实验桌上实现在伴生中子流的同时引起氘-氦聚变。此装置不能用以发电,但可在实验室内用作手掌大小的中子发生器。

与磁性和惰性封闭式聚变不同,新装置只是能产生核聚变的实验室方法,即与近年来受到怀疑的“冷聚变”和“泡聚变”不同。

新装置由一个装有钽酸锂($LiTaO_3$)晶体的容器和一个在低压氦中的氘化钪(ErD_2)靶所组成。当缓慢加热晶体时,在与晶体接触的钨针尖端上产生集中的电场。 D_2 分子在钨针尖端上电离, D^+ 离子加速趋向 ErD_2 靶,在靶上发生聚变,产生氦-3 和一个 2.45 MeV 的中子,这是氘-氦聚变的特征,每秒产生约 900 个中子,为一般水平的 400 倍。

研究人员通过强化此装置,用一个氘化的靶希望能将中子流提高到每秒 100 万个以上。 C&EN, 2005, 83(18): 1

功能性合成橡胶新产品

日本三井化学(三井化学)株式会社重新销售使用金属茂催化剂制得的丙烯系功能性合成橡胶,其商品名为タフマー XM。

タフマー XM 与传统的采用齐格勒催化剂制得的丙烯系タフマー相比,是均匀性极高的聚合物,预期可用作高性能树脂的改性材料。例如,和聚丙烯混合用于聚丙烯膜的热封时,与使用传统的タフマー相比,前者在 20℃ 的低温下能够热封,可提高食品等包装工序的效率。另外,由于新产品耐粘连性优良,所以可防止膜的储藏和输送过程中的粘连。该公司对市原工厂的金属茂化物专用的タフマー车间设备进行了扩能改造,使生产能力达 3 万 t/a。该公司已于 2005 年 4 月开始销售此新产品,2006 年的销售目标是 10 亿日元以上。在功能性聚合物领域之一的合成橡胶事业中,

该新产品推动了纳米结构控制技术的发展和新型合成橡胶、特殊液状聚合物等的新产品开发。

化学工业时报, 2005, (2556): 3

白色发光二极管用荧光体和氮化镓基板

日本三菱化学(三菱化学)株式会社开发成功比传统产品更接近自然光的高辉度白色发光二极管(LED)用荧光体,并实现了其量产化。另外,该公司还开发了在用于蓝色激光二极管(蓝色 LD)和蓝色 LED 的均质中没有结晶缺陷的氮化镓(GaN)基板。所开发的高品质均质结晶的 GaN 基板改善了元件的功能,并可提高元件收率。该公司从 2005 年 4 月开始在茨城县牛久市的筑波事业所(筑波事业所)开始进行白色 LED 用荧光体和 GaN 基板的正式生产。

白色 LED 把从蓝色 LED 发出的蓝色光的一部分经荧光体转换成黄色光。类白色光是现在的主流,可用于手机的背光灯和电光显示板等,但是希望有更接近自然光的白色 LED 的出现。三菱化学公司开发了把从蓝色 LED 发出的蓝色光转换成红光和绿光的荧光体,使用这些荧光体可实现并非类白色而是更接近自然光的白色光。另一方面, GaN 基板作为下一代光盘拾取器用蓝色 LED 的关键原料而备受瞩目。该公司从 1971 年开始制造用于红色 LED 等选定装置中的镓砷(GaAs)基板,在其全过程中活用累积的技术,致力于 GaAs 基板的开发。在传统的方法中使 GaAs 结晶均质化是困难的,但是该公司根据独创的气相生长(H-VPE)技术和基板加工技术,开发了均质且没有结晶缺陷的 GaN 基板,从而改善了蓝色 LD 的功能,降低了成本。

白色 LED 可用于改善照明领域、大型液晶监视器的背光灯用光源、车载用灯等的亮度。随着需求的急剧增加,该公司准备进一步改善高辉度白色 LED 用荧光体的变换效率,推进更高辉度荧光体的研究开发。另外,关于 GaN 基板,不仅是蓝色 LD 用基板,即使是蓝色 LED 用基板也在展开研究之中,目标是提高质量并降低成本。

化学工业时报, 2005, (2557): 4