

国外动态

由谷物制有机酸酯的经济路线

美国密歇根州立大学(Michigan State University, MSU)与国家谷物培育协会(NCCA)的研究人员以反应精馏(RD)技术为基础,开发出从谷物衍生的糖连续生产有机酸酯的工艺,这种可用作溶剂和增塑剂的有机酸酯具有很好的性能。以乳酸乙酯为例,实验和模拟研究表明,新工艺生产乳酸乙酯的成本显著低于现有的生产工艺。

通常,酯类的生产工艺需要好多步,要使用间歇式反应精馏及序贯的反应器-分离器装置,而新工艺将反应与分离过程耦合在一个容器中。在新工艺操作中,乳酸与乙醇在装有催化剂包(填充了强阳离子交换树脂)的反应精馏塔中进行反应,当反应得到乳酸乙酯、乳酸低聚物和低聚酯混合物时,将既作为稀释剂也是反应产物的水除去,乳酸乙酯用精馏法分离,残留的低聚物和低聚酯与乙醇在第 2 个反应精馏塔中进行酯交换反应以生成更多的乳酸乙酯。

于 5 m 高的中试规模反应精馏塔中进行连续操作,乳酸的转化率达到 95% 以上。初步经济分析表明,根据原料成本不同,用此工艺生产的乳酸乙酯的销售价格可比现行的 2.425 ~ 3.307 美元/kg 低 1.102 美元/kg 之多,投资回收期少于 1 年(根据现在的销售价计算)。

Chemical Engineering, 2005, 112(10): 18, 20

由二氧化硅一步电解制太阳能级硅工艺

日本东京大学(Kyoto University)能源科学研究生院的研究人员开发了一种可直接从二氧化硅制取太阳能级(SBC)硅的电解工艺。迄今,太阳能级硅的制造是用半导体工业的高纯度硅的边角料再熔化的方法来制取的,但这受到硅的边角料量的限制。

新工艺是在氯化钙熔盐槽中进行的,温度 850℃,阳极是石墨,阴极是在一块周围缠有金属(如钼)导线的二氧化硅制成的。虽然二氧化硅是绝缘体,但研究人员发现如果二氧化硅与金属导线接

触,则二者界面间会发生电化学反应生成硅层和氧离子。氧离子通过电解质迁移并与阴极作用生成一氧化碳和二氧化碳;硅层成为下一层二氧化硅的导体。此反应以约 200 h⁻¹的速率连续进行,直到块状二氧化硅全部转化成纯硅。电解反应施加的电压低至仅 3 V 左右,但足以防止金属钙从电解质中沉积出来。研究人员相信此一步法工艺将会是低成本制取太阳能级硅的新路线。

Chemical Engineering, 2005, 112(10): 20

无机燃烧法制氢新工艺

美国普陀大学(Purdue University)化学工程学院的研究人员开发成功一种制造燃料电池级氢气的燃烧法工艺。因为原料能制成颗粒状,故此工艺有可能用来制作便携式电子器件用的自动充电电池。

为了能同时达到高的氢气产率和燃烧效率,新工艺中使用的原料是水和硼氢化钠与铝粉的混合物。水既作为硼氢化钠与铝两者的氧化剂,又是氢源。硼氢化钠也是氢源,加入铝粉则是为了提高燃烧温度而不必使用催化剂。实验在一个不锈钢容器中进行的,用近 2 g 含铝质量分数为 50% ~ 70% 的混合物为原料,转化率为 6% ~ 7%,氢气产率足以达到燃料电池的要求。

此工艺中使用的铝是分散良好的、钝化的铝,其颗粒直径只有约 100 nm,以达到高比表面积使之反应完全。用聚丙烯酰胺作胶凝剂,目的是在温度达到引燃铝之前防止水分蒸发。研究人员相信他们能够将反应生成的热安全地消散掉,反应副产物偏硼酸钠和氧化铝是环境友好的,从而使此工艺能实际应用于便携式电器中。

Chemical Engineering, 2005, 112(10): 20

双筒纳米移液管

当不同的物料要沉积在同一个点上时,经常遇到的一个共同问题是不能准确地沉积到同一个点的上面。其结果是出现微微的不重合,即所谓的“配准”不够。

现在,英国剑桥大学(University of Cambridge)和伦敦皇家学院(Imperial Col-

lege London)的研究人员开发出一种用于纳米级工作上的工具——带有扫描离子传导显微镜的双筒纳米移液管,它能使研究人员精确地控制化合物沉积到表面上。

该双筒纳米移液管的每个筒中填充了含有要沉积的一种组分的电解质溶液。当纳米移液管接近表面时,在其尖端形成液滴。在 2 个筒之间施加的电压可以测出哪个组分要沉积以及沉积的量是多少。

该研究小组用荧光标记的红色和绿色 DNA 作为染料,用该纳米移液管在载片上画图,只含一种荧光团的一些点只显示该荧光团的颜色,而含 2 种荧光团的点则显示黄色,每张图像要 30 min 才显示。该研究小组计划将这种技术与活细胞成像方法相结合,在细胞表面加上受体使之成像,并了解应答所需要的时间。

C&EN, 2005, 83(44): 10

X 射线光电子能谱可用于研究室温离子液体

英国诺丁汉大学(University of Nottingham)的化学家用一种超高真空(UHV)技术即 X 射线光电子能谱(XPS)研究纯室温离子液体和离子液体中的催化剂溶液,该研究组组长认为这是第一次用 UHV 谱研究液体样品。在此之前,用这些方法研究时所用的样品不是固态的就是冷冻状态的。这是因为一般的液体在超高真空下就会蒸发,而离子液体由于全是由离子组成的,蒸气压几乎为零,故在超高真空下不会蒸发。

X 射线光电子能谱能提供有关化合物中不同原子的电子状态信息,有足够高的灵敏度来区分同一化合物中处于截然不同的化学环境中的同一元素的原子。研究人员的初步实验表明,得到有关纯离子液体和掺有简单金属盐离子液体的高质量 X 射线光电子能谱是可能的。因此他们能够原位监测离子液体中的催化剂,并得到过去从未得到过的有关溶解的催化剂信息。原则上,可运用这些信息来解释催化剂的催化性能和选择性。

该研究组得到了商品离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑 ■ 硫酸乙酯的高解析

度 X 射线光电子能谱,他们也用此技术监测液态钯催化剂溶液中 Pd^{2+} 的还原反应。

离子液体的 X 射线光电子能谱的潜在用途十分广泛,包括用于离子液体表面动力学、与溶质的相互作用和离子液体在真空中的电化学反应等的研究。

C&EN, 2005, 83(44):10

固氮反应中的中间产物

自然界中,固氮酶将周围的 N_2 转化成一种能用以生成氨基酸和其他生物上有用的氮化物。

美国西北大学(Northwestern University)光谱学家 Hoffman 与生物学家和生物化学家们已经为如何捕集和鉴定固氮酶中间体进行了多年的研究,以便阐明酶的工作机理。现在他们已经成功地捕集到具有与活性点相结合的 N_2 衍生中间体的酶,这可为了解络合金属酶的工作机理开辟了道路。

根据他们以前在非生理性基材上的实验经验,研究人员将巧妙改进的固氮酶或 2 个结构未知的二氮中间体之一进行速冻,光谱结果表明他们确实捕集到了酶连接的中间体。该研究组正在进行更多的光谱学研究,以推导出捕集到的酶连接中间体结构。C&EN, 2005, 83(42):8

纳米黄金氧化催化剂

英国 Cardiff 大学和美国 Lehigh 大学的研究人员通过向纳米金中添加痕量的铋,共同开发成功一种可将烃类进行选择氧化的催化剂。该催化剂能在没有溶剂的情况下进行催化反应,而且只需用氧气作氧化剂,从而使烃类选择性氧化工艺比在工业上用氯作催化剂的工艺更为环境友好,而且比那些用有机过氧化物催化剂的工艺成本低。

研究人员称,这种工艺在有机中间体的工业生产中具有广泛用途,如生产酸、醇、醛、环氧化物和酮类。纳米金催化剂能有效地帮助氧原子进入不饱和烃中,通过加入铋可将其组成进行微调。然而精确的催化机理还不清楚。研究人员演示了使用环己烯、环辛烯和苯乙烯的工艺操作;他们称使用不同的有机溶剂也能改变产物的分布。

Chemical Week, 2005, 11 - 09

强力抗菌剂

美国 Novozymes 公司的科学家已经分离出 plectasin,这是在霉菌中发现的一种抗菌肽(AMP),比任何一种已知的抗生素更为有效,能消灭现有抗生素不起作用的细菌性感染,甚至能杀灭引起肺炎等疾病的细菌。

研究人员与美国 Georgetown 大学医学中心的专家和美国加利福尼亚大学(University of California)的专家们共同研究发现,plectasin 对链球菌性肺炎和链球菌性 pyogenes 细菌、以及对普通抗生素有抗药性的菌株都十分有效。

抗菌肽是应对感染的新手段。该研究小组的初步实验表明,即使是对普通抗生素有抗药性的细菌也能成功地用 plectasin 来处置。该公司将用其现行的酶生产工艺大规模生产该抗菌肽,并将寻求一医药伙伴将产品推向市场。

该公司称,细菌对该抗菌肽产生抗药性是十分困难的,因为这需要致病性细菌进行多次的细胞变异。而根据比较,许多细菌只经过 1 次或 2 次变异就能够对传统的抗生素产生抗药性。另外,plectasin 不会发生要经常表征抗菌肽那样的问题,能高剂量静脉注射,且能有效治疗全身性的感染。

Chemical Week, 2005, 11 - 09

比头发丝还细的太阳能电池

美国伯克利大学(Berkeley University)的研究人员创制出第一个完全用无机纳米晶体制成的太阳能电池,该电池是由镉-硒化物和镉-碲化物 2 种半导体纳米晶体组成的。这 2 种化合物起电子给体和受体的作用,当受太阳能作用发生电子移动时,就会产生电流。该电池的制作方法如下:将棒状半导体纳米晶体溶解,再缓慢地将溶液倒到急速旋转的导电玻璃片上,然后通过离心力将溶液分布在玻璃上,同时生成极薄的纳米晶体层,其层厚只有人头发丝的 1/2 000。

研究人员称,这种胶体状的无机纳米晶体具有有机物的主要优点,即避免了不稳定性 and 只有在一定范围的光谱频段才有吸收性的缺点。

曼彻斯特大学(Manchester University)

ty)的学者说,妨碍太阳能电池在世界上的使用是成本问题,此项技术的优点是低成本和在环境条件下的优良稳定性。但是目前该电池的能效只有 3%,要成为商品需要将能效增加 10%。

Chemistry and Industry, 2005, (21):9

由铋系新材料量子点产生面发光激光的技术

日本独立行政法人情报研究机构(NICT)开发了由铋系新材料量子点产生面发光激光的技术,实现了其光通信波长在 $1.55 \mu\text{m}$ 带处的室温振动,这在世界范围内尚属首次。活性层使用由铋化合物半导体 InGaSb(铟-镓-铋)构成的量子点结构,从而成功证实了铋系量子点可用于产生光通信用面发光激光。此外,该研究机构还确立了在铋-氟素基板上高密度形成铋系量子点的技术,同时使高密度铋系量子点在多层层压反射镜所构成的微共振器内以短工序、高品质形成成为可能。由此表明,迄今为止很少使用的铋系化合物新材料和应用纳米技术的量子点结构制造技术对面发光激光的长波长化是有效的。

由于新开发的面发光激光形成方法是简单的结晶生长法,所以对降低生产成本和生成能量是有效的,在光通信波长 $1.55 \mu\text{m}$ 带处工作的面发光激光造价有降低的可能性。

工业材料(H), 2005, 53(10):12

可在 1 100℃ 下进行加工的超塑性陶瓷

陶瓷是通过将原料粉末烧结进行加工的,但是如果高温烧制则晶粒会长大,所以要致力于低温下烧固。日本东京工业大学(东京工业大学)的若井史博教授、吉田道之研究员等开发了一种超塑性陶瓷,其可在比以往低约 300°C 的“低温”下进行加工。通过将陶瓷结晶颗粒直径控制在以往的几分之一(60 nm),使之成为密实结构,从而使其在约 $1 100^\circ\text{C}$ 下的加工成为可能。因此,使用现有的金属加工设备就可以加工该超塑性陶瓷,其有望在机械部件和半导体制造装置以外的大型部件等领域应用。

在陶瓷中,氧化锆等作为超塑性物

质是众所周知的,其加工需要 1 400 ~ 1 500℃ 的高温,这在实验室条件能实现,但是难以量产化。此次将氧化锆结晶颗粒的尺寸由原来的 300 ~ 400 nm 缩小到 60 nm 左右,从而实现了氧化锆的低温变形。工业材料(日),2005,53(10):12

大大提高质子传导率的燃料电池 用电解质膜

日本东京首都大学的川上浩良副教授开发成功一种具有优良质子传导性的高分子材料燃料电池用电解质膜,它比现有的高氟化树脂膜的质子传导率约高 4 倍。由于该电解质膜是由具有强亲水性磺酸基的亲水性低分子和不具有亲水性基团的疏水性低分子聚合而成的,所以通过单元化所形成的亲水链可迅速地传递质子,且其不含卤素,对环境友好。

高氟化树脂膜具有亲水性区域和疏水性区域彼此分离、亲水性区域互连接的特有结构,因而具有优良的质子传导性和耐久性,但是必须经多步反应合成,且在结构上提高磺酸基的含量是有限的,因此很难进一步提高质子传导性。相对于此,新开发的高分子材料中由磺酸基构成的亲水部位由于单元化和相分离而能够集中,所以可形成质子传输通道。如果磺酸基无序存在,则质子的输送效率会下降。与同样含有磺酸基的其他聚合物相比,新开发的高分子材料质子传导率显著提高。

实际上,在用于燃料电池的情况下,高氟化树脂在高温下的质子传导性也是难题,仅限于在 100℃ 左右使用,但此次开发的电解质膜即使在 250℃ 下依然能维持质子传导性。

工业材料(日),2005,53(10):12-13

用于印刷布线板的脱卤、磷的 抗蚀剂材料

过去从材料的环境对应的重要性出发,几乎不含卤素化合物的脱卤焊锡抗蚀剂被商品化。但是,以往的脱卤焊锡抗蚀剂没有经过新的阻燃化处理,所以存在易燃的缺点。此外,作为替代卤化的阻燃化处理方法,使用磷化合物的方法很普遍,但其自身的安全性不够好,有时还会影响到其他特性。针对此种情

况,日本 NEC 和 タムラ 化学株式会社联合开发出一种环境调和型阻燃性焊锡抗蚀剂,其无需添加任何卤素和磷系化合物就可实现高阻燃性和优良的实用性。

该阻燃性焊锡抗蚀剂是一种通过使用新开发的自消化型感光性树脂和安全性的无机系热分解抑制剂来实现高度的安全性和阻燃性并存的制品,其可实现废弃物的安全处理和再生,满足了焊锡抗蚀剂所要求的特性,即清晰度、镀金性、焊锡耐热性、密封性、耐药品性等,实现了和现有产品同等的实用性。

工业材料(日),2005,53(10):12

植物类塑料和废弃类塑料的 混合技术

日本夏普(Sharp)株式会社开发出将植物类塑料(以玉米等为原料)和废弃类塑料(从家电制品中回收)进行混合的技术,从而使植物类塑料和废塑料的混合塑料在家电制品中的应用成为可能。与以石油等为原料的普通塑料相比,其使用时可大大减轻对环境的污染。

该公司今后的目标是进行实用化试验,到 2006 年中期在该公司的家电制品中进行使用。当植物类塑料的价格和泛用的塑料持平时(估计到 2010 年),制品中的可再生资源材料(植物性塑料及废塑料)的利用率会提高到 30%。

目前,家电制品中所使用的塑料原料几乎全部依赖于化石资源(石油),但是,从抑制温室效应气体排放的观点出发,应尽量使用可再生资源,从而为构筑可持续循环型社会提供一份帮助。

植物类塑料即使焚烧也不会引起大气中碳酸气体浓度的上升,可抑制环境污染,但是其耐冲击性、耐热性甚至成本方面存在问题,从而导致其在以电器商品为首的耐久性耗材领域的应用受到限制。以此为背景,夏普公司从 1999 年开始致力于推进家电制品所使用的废塑料再生技术的开发,在不损坏强度等品质的前提下,再利用从废家电中回收的聚丙烯和聚苯乙烯,实现了该再生技术的实用化。化学工业时报(日),2005,(2573):2

碳化硅系加热元件

日本普利司通(ブリヂストン)株式会社使用高纯度碳化硅系细陶瓷(Pure-

Beta,ピュアベータ)开发出一种超高细密性加热元件(PureBeta-MH)。其中 PureBeta 是使用该公司创始的高分子技术和纳米技术于 1999 年开发的高纯度碳化硅系细陶瓷,具有 1 700℃ 的耐热性和耐氟酸及硝酸等强酸的耐腐蚀性,用于制造半导体部件。

作为加热元件而开发的 PureBeta-MH 增加了 PureBeta 的特征,由于其高温时的电阻变化小,所以比以往的加热元件具有更长的寿命,并且由于加热时由加热元件自身产生的气体排出极少,所以适于在医疗、食品、电子部件等清洁环境中使用。根据该公司的加工技术,可实现棒状、面状、曲面状等的各种 3 维结构加热元件的制造,特别是面状加热元件。由于其可高效率加热,所以耗电少,节约能量。

化学工业时报(日),2005,(2573):3

形状记忆纤维强化 聚乳酸的开发

降低树脂的使用量和延长使用期限,是解决以地球温暖化为首的环境问题的对策之一,日本 NEC 株式会社基础与环境研究所在该对策的研究中开发了形状记忆生物塑料。

所谓形状记忆生物塑料是指:在成型加工树脂之际使之记忆形状,其后即使变形仍能复原的塑料,具有加热产生自由变形、再加热则还原的特性。如果可变形温度低于 60℃,则即使利用头发干燥器的风也能使其改变形状。伴随电子机器的薄型化,计算机等的机箱由于热而可能产生变形,由此开始了形状记忆塑料的开发。通常的树脂一旦变形就不能恢复原状,所以导致产品的寿命非常短。但是,如果使用该形状记忆生物塑料,用户只需用干燥器加热,就可使变形部分简单地恢复原状。

该形状记忆生物材料是一种在以玉米为原料的聚乳酸(PLA)中添加洋麻纤维而制成的纤维强化生物塑料,其耐热性比现有的石油系树脂好。此外,在其阻燃化方面,完全没有使用有害的阻燃物质,仅使用了安全的金属氢氧化物,其阻燃性达到了电子机器领域广泛适用的阻燃实验(UL94)中的最高水平(5 V 和 V 0)。

化学工业时报(日),2005,(2574):3