

国外动态

回收金属氧化物和矿物残渣的 新工艺

位于奥地利林茨的德国西门子工业系统技术与服务集团(Siemens Industrial Solutions and Services)VAI 分部(德国埃朗恩)正在对一种能够实现金属氧化物废物回收利用的熔化还原工艺进行商业化。在欧盟第五次框架计划的一个研究项目中,公司之间协议开发了零废物工艺(ZEWA)以省去对废物(如由钢铁工业产生的炉渣、粉尘、污水或污垢,粉体装置产生的飞尘,汽车废料,市政火葬场焚尸炉中的底灰)的处理工序。

该零废物工艺在电加热的长柄勺形熔炉中进行,里面装有浇铸炼钢的炉渣以及含焦炭、煤炭和 FeSi 还原剂在内的粗糙固体材料,同时用矛状器具将粉体材料通过深入风动喷射的方式进入热金属底部。此外该工艺还具有底部搅拌(加强混合和反应动力学)以及在炉渣槽上部后燃烧的特点(目的是通过还原反应使一氧化碳部分燃烧以回收热量)。厚厚的充满泡沫(由释放一氧化碳和二氧化碳尾气引起)的炉渣炉具有粉尘清除效应(因此降低了粉尘排放量)和防止热-辐射损失的功能,因此减少了能耗。

该零废物工艺已经在捷克共和国位于俄斯特拉发(Ostrava)的 Vítovice 钢铁公司中试装置中进行了示范,结果表明,该工艺具有 2 t/h 有用金属和矿产品副产品的生产能力。回收的金属或合金可直接用于炼钢;矿产品可用作水硬性粘合剂替代水泥渣或混凝土用于公路建设。结果还显示,该零废物工艺与无污染钢铁副产物相结合可以在 2 年内实现成本回收。

Chemical Engineering, 2006, 113(5): 14

新型天然气液体萃取工艺商业化

日本东洋工程公司(Toyo Engineering Corp., TEC)开发了一种从液化天然气(LNG)中萃取天然气液体(NGLs, 乙烷、丙烷、丁烷和其他碳氢化合物)的新型低温工艺——Coreflux 工艺。与其他工艺的回收率(90%~93%)相比,该工艺具有大约 98% 的乙烷回收率。在印度石

油和天然气公司(Oil and Natural Gas Corp.)在 Gujarat 省 Dahej 地区建造的 500 万 t/a 的装置上,该工艺进行了首次商业化应用。TEC 公司及其子公司——东洋工程印度有限公司签订了一份一次性付款的订单,合同要求提供 NGL 萃取工艺设备的设计及建造,并计划在 2008 年完成。

TEC 公司认为,可供选择的萃取工艺涉及部分 LNG 原料在脱甲烷塔中的回流过程,但是原料中的乙烷和更重组分的存在限制了萃取效率。而 Coreflux 工艺采用的是来自冷凝器顶部被 LNG 原料冷却的富含甲烷量大于 99% 的气流进行回流。冷凝管顶部剩余的蒸汽在第二个冷凝器中被压缩液化,产生符合美国和欧洲气体管道输送规格的 LNG,乙烷和液化丙烷气(LPG)从脱甲烷塔底部回收。TEC 公司称,这种设计允许塔在较低的工作压力下操作,因此可使再沸器负荷降低。该公司称,这项萃取工艺特别适合于石化给料终端液化气的萃取。Chemical Engineering, 2006, 113(5): 16

用糖衣解毒的碳纳米管(巴基管) 可用于药物输送系统

用糖衣分子可对碳纳米管(CNTs)解毒,这为其最终用在药物输送系统铺平了道路。

碳纳米管是熟知的足球状结构富勒烯的延伸,有时候也称之为巴基管(Buckytube)。碳纳米管由卷曲的碳层组成,研究人员认为 CNTs 有一天可用作药物载体使药物和纳米装置与人体细胞直接接触,但存在的主要问题是当未修饰的碳纳米管直接与细胞接触时会杀死细胞。

美国加利福尼亚大学(University of California)的研究人员 Berkeley 模仿标记碳氢蛋白覆盖细胞表面的方法,用多糖对碳纳米管进行包衣。用包衣过的碳纳米管培养的细胞存活了下来,而没有经修饰的碳纳米管培养的细胞被杀死了。

该大学 Carolyn Bertozzi 称,在包衣过的碳纳米管存在下,细胞可以正常地生长和分裂,但是还没有对细微的生理反应进行研究。Bertozzi 相信可以利用多糖包衣对特定的细胞类型进行靶向,以这种方式制作碳纳米管可以使其成为输送抗癌药物的理想试剂甚至作为基因治

疗技术的载体。但是伦敦帝国学院(Imperial College)的 Tony Cass 认为,尽管结果给人们带来希望,但是即使物质在细胞壁上无毒,对于动物整体而言,它们仍具有毒性。

Chemistry and Industry, 2006(11): 9

金原子可以形成笼状结构

研究人员发现金原子可以形成与足球状碳富勒烯结构类似的“笼”状结构,对于金属而言还是第一种。

美国华盛顿州立大学(Washington State University)材料科学教授 Lai-sheng Wang 称,这是首次通过实验证明由金属形成的中空笼状结构。该笼状结构仅由 16 个原子就可以形成,它们由三角形而不是形成富勒烯的六边形和七边形组成,并且三角形大小只有 0.6 nm 宽。形成笼状结构所需微型金簇是通过激光使金气化得到的,真空、室温条件下,这种笼状结构稳定存在,与其表面接触则会导致结构塌陷。

对于一个原子而言,它们孔内有足够的空间,研究者希望向笼内加入一个原子可以生成掺杂的笼,使稳定性增强。他们相信随着掺杂剂的不同,笼的性能将发生变化,因此加入一个金属原子会使笼具有磁性或催化活性。

Chemistry and Industry, 2006(11): 9

世界上第一个塑料金属

韩国釜山国立大学(Pusan National University)的 Kwanghee Lee 教授领导的研究小组已经研制出了第一个真正的“塑料金属”,它是对导电高分子聚苯胺进行修饰而成的,但是其可以像金属一样在低温下具有更强的导电性。将这种聚合物稳固地放在金属系列时,能够适应所有传统的模型,同时这种具有金属性质的聚合物与金属非常相似。

该研究小组采用一种自稳定分散聚合的新方法(SSDP)发明了一种结构较规整的聚苯胺导电高分子,这种方法可使长链聚合物以油滴形式悬浮在水中,从而能够产生一种具有更规整结构的材料。

该塑料金属是一种传输机制及电子结构与典型金属完全相同的聚合物,与一些金属基材的导电材料如氧化铟锡(ITO)相比,该聚合物在空气中更稳定,

而且导电性也更强。它可以用在不适合ITO使用的领域,具有比ITO更广的使用范围。同时与传统聚合方法相比,SSDP工艺更为简单,能够进行规模扩大。

Chemistry and Industry, 2006(11):9

二氧化碳干洗连锁店在德国投入市场

德国工业气体巨头Linde公司向市场投放了一新型干洗连锁店,称之为“Fred Butler”,该干洗连锁店采用了以二氧化碳为清洗剂的清洗技术。

Linde公司宣布最终将占有欧洲干洗市场20%份额的目标,即德国国内市场每年13亿美元以及整个欧洲100亿美元的价值。现有的Hanger干洗店正处于将名字转变为Fred Butler的过程中,并计划在2006年底开10家连锁店。

大多干洗店采用四氯化碳为清洗剂,二氧化碳的使用向顾客和环境提供一种名副其实的干洗的替代方法。该公司刚成为获得北欧白天鹅环保生态标签的第一家纺织品干洗店。

在Linde系统中,二氧化碳从其他工艺中回收并压缩成液体,然后将其与特种化学品制造商美国Uniqema公司开发的清洗剂助剂结合,并在旋转清洗室将衣服加入。灰尘通过蒸馏法分离,二氧化碳可重复利用。 C&EN, 2006, 84(22):7

依赖于含金属单体光激发效应的新型活性聚合技术

通常,由单体加成得到聚合物包括3个过程:引发过程、聚合物链增长过程以及链终止过程。如果没有链终止步骤,则是熟知的活性聚合工艺,因为聚合物链可以继续增长,生成具有设定分子质量和结构可控的大分子材料。

英格兰和加拿大的化学家开发出一种依赖于含金属单体光激发效应的新型活性聚合技术:在阳光或来自汞灯的射线存在的情况下,含硅原子的二茂铁衍生物与2个茂基桥接形成配合物,该配合物可以利用茂基阴离子作为亲核引发剂引发聚合。光激发选择性地降低单体的铁离子-茂基键强度,在引发和链增长步骤中允许茂基阴离子进攻单体,因此可以通过简单关闭和开启光源实现聚合的暂停和之后的重新开始。

该技术是一个光控制阴离子聚合的

很好例证,可用在成型和具有精确纳米结构形态的含铁材料的制备中,为含金属原子的功能化及复合聚合物构架提供了空前的机遇。 C&EN, 2006, 84(22):9

重复2种催化剂之间的链转移反应产生预计的嵌段共聚物

美国陶氏化学(Dow Chemical)公司的研究小组通过发现一种具有不同单体选择性的复配催化剂发现了商机,可以让聚合物链在一个连续的工艺中向前或向后而形成不同的嵌段共聚物。预期这种采用普通聚合物链转移剂二乙基锌的“链穿梭聚合”能够首次以可行的规模生产烯烷嵌段共聚物。

该研究小组工作的关键就是寻找对乙烯和长链 α -烯烷选择性差异很大的复配催化剂体系,这样使得聚合物能够在单独的反应器中利用二乙基锌实现聚合物链的穿梭。他们决定利用双苯氧基亚胺作为引发乙烯聚合的催化剂、吡啶酰胺钪化合物作为引发1-辛烯聚合的催化剂。上述2种催化剂含有可限制进入到金属中心的大配位体系,与通常用于烯烷均聚物和无规共聚物商业化生产的金属茂(合物)催化剂相似。

将二乙基锌用在烯烷聚合反应过程中目的是通过将聚合物链从催化剂金属向锌转移交换出1个乙基,进而终止链增长过程。通常这个过程是不可逆的,但有时也有例外。该研究小组利用这种可逆性发现,当聚合物链在催化剂分子间穿梭时,可以将锌作为一个储存器容纳聚合物链,生成2种聚合物的交替共聚。该研究小组通过合成一系列乙烯-辛烯共聚物来检测双组分引发体系,这些弹性体是低辛烯含量的“硬段”晶体聚合物与高辛烯含量的“软段”无定形态聚合物的结合。链转移速率和产物的嵌段程度可以通过调节单体和二乙基锌的浓度进行控制。

研究人员称,这种连续的工艺具有许多优点。例如,它能得到更好质量的聚合物而不是随机共聚物或者2种聚合物简单的机械混合物。与现有的商业化共聚物的间歇生产工艺相比,该工艺更为有效、经济以及更加环保。

C&EN, 2006, 84(19):9

纳米粒子在材料表面的固定化方法

日本NBC公司开发了一种在筛网和过滤布、过滤器等的树脂材料以及树脂成型体的表面固定无机纳米粒子的技术。

一直以来,无机纳米粒子的固定通常采用将粒子填充到树脂粘合剂和树脂基材上的方法,但是大多数无机纳米粒子都被粘合剂和树脂基材所覆盖,所以不能充分发挥粒子本来的特性。此次开发的技术解决了此类问题,不会发生由粘合剂成分所带来的无机纳米粒子特性的降低,该技术是使粒子表面导入粘合材料使之和树脂表面进行化学结合,并且纳米粒子彼此之间也进行化学结合的独特技术。此外,由于此次开发的无机纳米粒子所构成的薄膜可使粒子形成岛状、单粒子薄膜状及多层粒子薄膜状,所以可实现符合目的的固定化。作为新技术,其最特殊的特性是很难使土和砂子等所构成的垃圾、尘埃或者小麦粉、花粉等天然物质的微粒子附着,即使附着了也可通过轻微的冲击而简单除去,即“离尘性”优异。

用该方法得到的薄膜耐溶剂性、附着强度优异,经确认比用干法形成的薄膜在基材表面的附着强度大4倍。此外,也可将各种无机纳米粒子进行复合,从而可实现各种复合化功能材料的固定。该技术保留了无机纳米粒子本来的功能,可开发拥有杀菌、抗菌、负离子发生、超亲水性、近红外阻断等特性且除尘性优异的材料,预期其可在扫除机、空气净化机、空气调节器、汽车等的过滤器、防虫剂、过滤布、帐篷以及光学膜等的产业领域进行应用。

化学工業時報(日), 2006(2599):2-3

偏光膜用光学薄膜的扩产

日本合成化学工业(日本合成化学工业)公司为了增强作为液晶显示器的主要部件偏光膜的原材料而使用的光学用聚乙烯醇(PVOH)薄膜(商品名:OPL膜)的生产能力,在熊本工厂引进了新设备。包括附属设备在内的投资为40亿日元,预计于2007年12月完成年产能1500万 m^2 的设备扩建,同时开始OPL膜用PVOH树脂的生产,实现从原

料树脂到薄膜的一条龙生产。

偏光膜是将偏光子 OPL 膜用保护膜夹持,施以贴到液晶板上的粘着加工。该公司目前在大垣工厂生产 OPL 膜(2005 年 8 月增设产能为 1 300 万 m²/a 的设备,现有生产能力为 2 500 万 m²/a),但是该公司也决定在熊本工厂生产 OPL 膜用 PVOH 树脂(以往仅在水岛工厂生产)。如果扩建完成,则 OPL 膜的生产能力将为目前的 1.6 倍,即 4 000 万 m²/a。设备的扩建可实现高分子质量产品的供给,该产品膜面、膜厚的均一性及光学的均一性有所提高,并实现了液晶显示器大型化、广幅化、轻量化和薄型化所要求的薄膜化,具有高耐久性、高对比度等的高品质。

化学工業時報(日),2006(2599):3

瓷砖用弹性粘合剂

日本横滨橡胶(横浜ゴム)公司最近开发了一种弹性粘合剂“ハマタイト LEX”,用于户建和集体住宅等的内、外装饰瓷砖粘贴。

该弹性粘合剂是一种特殊的聚氨酯树脂(聚氨酯-环氧乙烷系)型粘合剂,除具有高弹性和优异的粘合性外,还具有不需要混合搅拌、作业性良好等特征。

一直以来,和瓷砖衬底的粘结一般使用混合有树脂的贴附灰浆和变性硅胶-环氧类弹性粘合剂,但是与现有产品相比,新产品粘合性和耐久性都大幅提高,且具有高弹性,从而使衬底外装材料和瓷砖之间所产生的作用被减弱。此外,其耐热、耐碱性优良,所以温度变化和雨水所导致的劣化减少,不使用挥发性有机化合物,以铝膜密封作为容器,实现了产业废弃物的削减。

化学工業時報(日),2006(2599):4

在金属表面附近分散碳纳米管 制得高强度复合材料的技术

日本大阪大学(大阪大学)接合科学研究所、大阪技术工业研究所(大阪技術工業研究所)的研究人员联合开发了一种将高凝聚性的碳纳米管(CNT)分散到镁和铝的金属表面附近的技术,通过摩擦搅拌可使 CNT 在金属的固相状态中分散,可使金属的维氏硬度变为原来的 2 倍,得到具有高温稳定性的复合材料,预计该复合材料可用于机械的滑动部件

和耐焊接温度的部分材料。

在实验中使用代表性镁合金 AZ31 的板材。在镁合金上制作 2 mm 深、1 mm 宽、30 cm 长的沟,在沟中加入 CNT。之后,用直径 15 mm 的圆柱状工具沿着所述的沟以 1 500 r/min 的转速旋转的同时进行接触,产生摩擦热,使之移动,用这样的摩擦搅拌工序(FSP)使 CNT 分散。凝集的 CNT 根据搅拌作用被分段,均一地分散于材料中。由此所得的镁合金维氏硬度为 78,是通常的 2 倍。镁结晶颗粒直径根据 FSP 被微细化成数十纳米至数百纳米。CNT 的分散使微细化的镁结晶颗粒的成长受到限制,所以即使在 400℃ 高温下,复合化的部分仍然是稳定的。工業材料(日),2006,54(6):14

不使用树脂形成钕磁铁的新方法

日本 Neomax 公司和日本科学冶金(日本科学冶金)公司开发了一种新的方法,可不使用树脂形成钕磁铁。因不含有树脂,所以其磁特性得到提高,可实现粘结磁铁那样的优异的成型性,磁铁的小型化也成为可能。该技术是组合 Neomax 公司的产品“スプラックス”(钕系等方形纳米复合磁铁粉)和日本科学冶金公司的超高压、高密度模压成型技术而开发的,2 家公司共同申请了专利。

该方法以日本科学冶金公司开发的、使用了非晶粉末的成型技术为基础,将磁铁粉末模压成型后,在约 500℃ 下烧固。

以往粘结磁铁的方法是由环氧树脂等成分构成的粘合剂按 20% 左右压缩成型,30% 左右注塑成型。磁特性和磁铁的体积成比例,所以可制造即使是同一体积也不含树脂、高性能的磁铁。

工業材料(日),2006,54(6):14

脱模性优异的、用于半导体 密封模具材料的陶瓷新材料

日本 Towa 公司开发了一种具有脱模性的陶瓷新材料,与以往的半导体密封模具的主要部件所使用的特殊工具钢相比,它可将脱模抵抗值控制到后者的 1/10。环氧树脂是被广泛使用的粘合剂主要材料,其作为能将树脂和芯片以及树脂和基板密接、密闭的半导体密封材料被广泛采用。但是,当环氧树脂在模具内熔融固化密封半导体芯片时,与模

具的成型面之间的极强附着力使成型品难以从模具上脱模,给模具的清洗作业带来很大的障碍。

该公司为了解决上述问题,重新审视现有模具的材料组成,研究脱模机制,深化与树脂材料具有同等程度的化学性状的陶瓷材料的开发,由该公司研究所新材料开发中心和精细陶瓷中心共同研制了具有高脱模性的陶瓷新材料。由于新材料具有高脱模性,所以不需要模具所必备的产品突出结构,除模具构成部件的数目大幅减少、轻量化、无需清洗工序外,预期成型品品质还可提高。

工業材料(日),2006,54(6):14-15

使固化性能提高、薄膜生成变得 容易的光固化性树脂添加剂

日本昭和电工(昭和電工)公司实用化一种多官能硫醇型光固化性树脂添加剂“カレンズMT”,并从 2006 年 4 月开始销售。“カレンズMT”具有下述特征:①提高了光固化性树脂的固化性;②提高了光固化性树脂对玻璃、金属、聚酯(PET)树脂等的密接性;③因为和空气中的氧难发生反应,所以光固化性树脂的薄膜生成变得容易了。以往,多官能硫醇反应过快,可作业时间(适用期)短,不易操作,存在实用化上的困难。该公司通过将分子结构和制造工序进行优化,克服了上述问题,商品化取得成功,这在世界上尚属首次。

通过液晶显示器和半导体的制造中所使用的“カレンズ”系列的新产品化,使光固化性树脂的设计自由度、光固化膜的品质以及生产性得到飞跃提高,生产成本降低。该公司正在销售和树脂混合以赋予光固化性的异氰酸酯单体“カレンズMOI”、“カレンズAOI”及“カレンズBEI”。由于“カレンズMT”的成功开发,该公司预计 2008 年“カレンズ”系列产品的总销售额为现在的 2 倍,即 15 亿日元。工業材料(日),2006,54(6):15

氮化硅系高温氢分离膜的开发

一直以来所使用的气体分离膜有硅膜、沸石膜、有机膜,其中硅膜便宜,制造比较容易,耐热温度为 600℃ 左右,但是其存在耐冲击性差的缺点;沸石膜耐热温度为 500℃ 左右,但是存在制造比其他分离膜难、具有特异的吸附特性、容易

受共存气体的影响等缺点;有机膜制造比较容易,有柔软性,操作容易,但是存在耐热性差(仅为 100℃)的缺点。

日本中部电力(中部電力)公司和チッソ公司以聚硅氮烷作为前体,联合开发了一种氮化硅系高温氢分离膜,其兼具优异的耐热性、化学稳定性、耐热冲击性、分离性。

聚硅氮烷是一种以 H_2SiNH 作为基本单元、在有机溶剂中可溶的无机聚合物,可用于半导体作业中的高纯度硅涂层和住宅用防污剂等中。前述 2 家公司通过将聚硅氮烷在氮气中热分解,使有机成分气化,开发了一种在膜中产生空隙的多孔氮化硅(Si_3N_4)膜。所开发的氮化硅膜由基材(细孔径 1 μm)、中间层(细孔径 0.1 μm)、分离层(细孔径 0.5 nm)构成,具有耐应力、耐腐蚀、高强度、耐冲击性、高分离性等特性,可分离氢和氧等气体分子。

化学工業時報(日),2006(2598):2-3

含有液状功能剂的颗粒

日本クラレリビング公司开发了一项纳米科技技术,该技术是使用其生产的热可塑性弹性体,在热塑性聚合物(聚烯烃/聚苯乙烯)中添加质量分数高达 5%的、活性中心为各种天然精油等的液状功能剂。纤维、成型加工用的含有各种液状功能剂的母体混合物颗粒采用商品名为“スローブ”的物质。

以往,当热塑性聚合物中含有液状功能剂时,质量分数在 1%左右,并且在短时间内释放,功能剂的效果无法持续。此次开发的技术中,热塑性聚合物中含有质量分数 5%的液状功能剂。另外,由于具有特殊的乳浊液结构,所以液状功能剂成分的释放可持续数年,适用于长、短纤维的熔融纺丝全体、薄膜、注塑、旋转与挤出等的熔融成型加工中。

此外,作为混合了“スローブ”的聚合物,除聚烯烃、聚苯乙烯之外,还可使用聚酯和尼龙等的熔融聚合物全体。至今为止所开发的母体混合物颗粒中含有大量桉树油、薄荷油、西洋杉、辣椒素、熏衣草油、蒎二烯等的天然精油,耐热性润滑剂,琥珀酸亚铁等的液状功能剂,并已确立预期的、含有液状功能剂的颗粒的生产体制。

化学工業時報(日),2006(2598):3

有望用于燃料电池汽车的组合储氢技术

日本汽车研究所(JARI)FCEV 中心已开发出能够承受 37 MPa 和 70 MPa 压力的高压储氢罐,但是在压力由 37 MPa 增至 70 MPa 时,这种储氢罐能够容纳的氢仅增加了 60%,这意味着储氢罐在储存极限以及制造更为紧凑的储氢罐方面存在问题。

美国通用汽车(General Motors)公司所使用的液体氢非常有效,但是液体氢存在气化的难题,而且难以保证地下停车厂的安全性,因此不得不建立一种检测气化液体氢的方法。对于储氢合金而言,合金自身结构与吸收和释放氢无关,但需要减少合金的质量。

因此将储氢合金与 35 MPa 的储氢罐相结合的组合储氢技术引起了广泛关注,而且日本丰田(Toyota)汽车公司以及本田(Honda)汽车公司正在开发这种组合储氢设备,目标是能够使氢燃料电池汽车行驶 500 km 的路程,而且有可能将氢的转化效率提高到 70%左右,这说明了储氢技术进一步发展的重要性。

JCW,2006,47(2371):5

合成氧化物溶胶的新方法

日本日产化学工业(Nissan Chemical Industry)公司建立了一种合成氧化物溶胶的新方法,并且基于这项技术开发出了第一个产品:氧化锆溶胶。该公司已将碱性和酸性溶胶进行了商业化,而且即将全面展开商业销售。

全球只有为数不多的几家公司生产氧化锆溶胶,并且仅可得到酸性氧化锆溶胶。碱性溶胶与二氧化硅溶胶具有良好的相容性,而且还有可能将氧化锆溶胶的使用范围大大扩展。

该公司以燃料电池和光学材料为前驱体,大范围地开发产品,5年内目标年销售额超过 1 775 万美元。该公司在国内外都申请了新生产方法的相关专利。与现有的包括原材料在内的生产方法相比,这种新的生产工艺具有革命性的意义,产生的废物将会减少。

新溶胶是一种水溶性氧化锆溶胶,该溶胶主要由颗粒尺寸为 7 nm 左右的胶体氧化锆组成。与传统氧化锆胶体不同的是,新产品不含氯离子,并且具有高

干强度和烧结强度。

JCW,2006,47(2370):1

用于微芯片上微通道的光敏性聚合物胶

日本先进工业科学与技术国家研究所(National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, AIST)已经开发了一种光敏性聚合物胶,在光辐照下可以将其用作微芯片上的微通道。研究人员认为这项成就将有助于开发一种有效的生物芯片和一种新型微流体控制体系。他们计划制造一种可与可发光装置结合使用,以便同时控制排列在微芯片上的大量电子管的微通道。

研究小组使用一种含螺环吡喃颜料的单体,这种单体分子的结构随着光辐照而发生变化。在交联剂存在的条件下,单体与 *N*-异丙基丙烯酰胺共聚成目标聚合物。当用紫外线照射时,聚合物变为凝胶并且体积随光波长的改变发生改变,形成微通道。通过光蚀刻以及复制模型工艺得到微流动路线,同时聚合物凝胶可以流入该线路。当紫外线辐射到某个特定的部位时,这个部位的聚合物就变为凝胶,充当微通道的功能。

当用波长为 420 ~ 440 nm 的光照射聚合物 15 ~ 30 min 时,凝胶收缩,可允许水溶液通过。实验证实了紫外线辐照的每一个凝胶部位都各自充当一个单独的、独立的微瓣膜。 JCW,2006,47(2372):2

一种改变化学品生产路线的新反应器

瑞典 Alfa Laval 公司已经开发了一种“Alfa Laval 板反应器”,商标为“ART”。该反应器将高效混合的板式热交换器和控制反应的微反应器结合为一体,具有高热交换容量的优点。与传统搅拌槽相比,由于 Alfa Laval 板反应器可以得到高热-质交换效果,因此具有潜在危险的反应物总量降低了 95%以上。这种特点使 Alfa Laval 板反应器特别适合于剧烈放热或具有爆炸性可能的反应,且反应体系规模容易扩大。

ART 反应体系由 2 块热交换板夹着的反应器组成。该反应器是一个在板表面上削有毫米深通道的平板,这种板一般用于实验室规模的反应;反应器还可以是结构化的平板,反应物可以流经弯

曲的路径进行有效混合。

以 Alfa Laval 平板反应器的性能容量为例,与商业化微反应体系的产率(88%)相比,当在 2 步反应中采用丁基锂、金属卤化物发生交换反应时,使用平板反应器仅几小时后产率就超过 95% (这个结果不是经过优化后的),生产速度为 0.5 kg/h。

Chemical Engineering, 2006, 113(6): 13

制备盐喷雾剂的声结晶工艺

氯化钠气溶胶常用于支气管激发试验对患有哮喘病的人以及希望参军和作警察的人员进行检测。为使其检测效果最佳化,氯化钠气溶胶晶体尺寸应该尽可能小(直径小于 5 μm)。但是现有的生产方法如研磨、喷雾干燥以及反溶剂结晶等制得的氯化钠颗粒要么粒径太大,要么形状不好。

新加坡南洋理工大学(NTU)、澳大利亚悉尼大学(University of Sydney)、美国路易斯安那州立大学(Louisiana State University, LST)的研究人员联合开发了一种制备适合吸入的氯化钠颗粒的简单而又快捷的方法。该制备工艺在重结晶过程中使用高强度的超声设备,这样可以得到颗粒尺寸分布窄的微米级氯化钠晶体。例如,在 5 $^{\circ}\text{C}$ 下使用功率为 35W 的超声波进行声结晶,可以得到大量平均直径为(1.05 \pm 0.04) μm 的氯化钠晶体。当将声结晶与喷雾干燥技术相结合时,可以得到一个中心直径为 2.95 μm 的较宽分布,得到可以满足吸入条件的粉末。LST 化学工程学院教授 Joe Romagnoli 说,下部将要开发一种将超声波变量纳入到控制体系中的技术,那时可将这项技术用于其他医药品的制备,并可以在聚合应用领域进行超声控制反应。

Chemical Engineering, 2006, 113(6): 13

一种制备环氧丙烷的新方法 首次商业化

在 2006 年 5 月的法兰克福(Frankfurt)ACHEMA 展会上,德国伍德(Uhde)公司的 Norbert Ullrich 宣布了关于一种由德国德固赛(Degussa)公司开发的新型过氧化氢基环氧丙烷(HPPO)工艺的第一个客户以及该工艺的具体细节。该工艺预期比可选择的合成路线更经济并且不产生副产物或含氯废物。目前,大约

50% 的环氧丙烷(PO)通过典型的氯乙醇工艺得到,其他 50% 采用 2 种有机过氧化氢工艺,这些工艺在制得目标产物 PO 的同时都产生大量的副产物。

在 HPPO 工艺中,丙烯与过氧化氢发生催化氧化反应生成 PO 和水。该放热反应是在甲醇溶剂中在钛硅催化剂的催化作用下发生的。针对产品硬度和高选择性,Degussa 公司已经对工艺进行了优化,使 PO 反应器在压力高到足够将试剂保持在液相条件下以及温度低于 100 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下进行操作。该工艺的关键是管状环氧化反应器,该反应器的设计(未公开)结合了高效热传递和活塞流的特性。当生成 PO 产品时,PO 从水相进入液体丙烯相中,这说明了反应的高选择性,并阻止了副产物的生成。

丙烯通过减压和蒸馏的方法从产物 PO 中分离出来,得到的产物纯度超过 99.97% (干基)。在 Degussa 公司的微型装置中,操作几千个小时后可以观察到 PO 产率大于 95%。Ullrich 指出产率非常重要,因为即使降低 1% 的产率可能意味着每年损失 300 万欧元。

2006 年 5 月,Uhde 公司收到了来自韩国首尔 SKC 公司一份关于 PO 生产装置的设备,这是第一个使用 HPPO 工艺的商业化规模的设备。年产 10 000 t/a 的 PO 生产装置将在大约距首尔东南 300 km 的蔚山(Ulsan)建成,并计划在 2008 年初投产。

Chemical Engineering, 2006, 113(6): 14

一种制备己内酰胺的绿色工艺

日本大阪关西大学(Kansai University)应用化学系的 Yasutaka Ishii 教授及其同事一起开发了由环己烷制备 ϵ -己内酰胺(CPL)的三步法生产工艺。与其他可供选择的方法相比,该工艺具有更高的己内酰胺产率和较少的废物,并且可以避免使用腐蚀性试剂。

传统制备己内酰胺的路线涉及环己酮肟的贝克曼重排反应,该反应产生大量的硫酸铵废物。 ϵ -己内酰胺的前体环己酮肟通过环己酮与羟胺反应或者通过环己烷与亚硝酸酰(NOCI)光致亚硝化(PNC)制得。前一种方法由环己烷转化为环己酮的单程转化率低(3%~6%),而且后者 PNC 工艺需要的亚硝酸酰既有毒又有强烈的腐蚀性。Issii 说,尽管

最近由日本住友化学工业(Sumitomo Chemical)公司进行商业化的另一种工艺不产生硫酸铵副产物,但是环己烷-环己酮的转化率低。

在新工艺中,在专利的催化剂 *N*-羟基邻苯二甲酰亚胺(NHPI)的催化下,环己烷与亚硝酸叔丁酯反应生成亚硝基环己烷。该反应在醋酸溶剂中进行,产率大约为 90%。在第二步中,亚硝基环己烷与叔胺反应生成环己酮肟,产率接近 100%。最后利用氰尿酸作催化剂、六氟异丙醇作为溶剂将环己酮肟异构化为 ϵ -己内酰胺,产率为 90%。这 3 步在温度为 50~100 $^{\circ}\text{C}$ 条件下进行,总产率超过 75%。第三步反应由日本名古屋大学(Nagoya University)的 Kazuaki Ishihara 教授首先开发,之后又由 Ishii 教授改进。Chemical Engineering, 2006, 113(6): 14

影印石版术制造有机发光二极管 显示器

美国 Merck 公司和科隆大学(University of Cologne)的研究人员利用直接影印石版术制成了第一款高分辨率、全彩色有机发光二极管(OLED)显示器。

研究人员说,在制造大型高分辨率显示器方面,影印石版术存在一些与喷墨印刷工序相同的难题,但与喷墨印刷技术相比,影印石版术能够不费力地得到高分辨率且不受膜厚度变化困扰。直接影印石版术最主要的优点是能够生产分辨率非常高的显示器,比喷墨印刷生产的显示器分辨率高 5~10 倍,而且不存在膜厚变化问题。该技术已经用来制造用于液晶显示器的计算机芯片,这意味着可以用现有的大规模生产装置制造基于该项技术的 OLED 显示器。喷墨印刷技术需要预处理步骤在基板上形成油墨限定结构,而影印石版术允许发光聚合物直接应用于基材。

通过加入氧杂环丁烷侧基使 OLED 材料首次在化学结构上做了改变,获得了光阻材料。在制作过程中,采用旋转涂布把聚合物沉积在透明基板上,然后由穿过遮光罩板的紫外线照射聚合物薄膜,使聚合物薄膜交联并形成一层不能溶解的材料。未受到紫外线照射的薄膜材料要用溶剂清洗掉。用同样的制作过程重复沉积另 2 种聚合物以制成三色显示器。Chemical Week, 2006-6-21