

国外动态

南非沙索北京办公室正式成立

2006年9月19日,南非沙索(Sasol)公司宣布在北京正式成立办公室。

沙索公司计划在中国建立2个平均日产8万桶石油当量燃料的煤制油工厂。目前,这2项计划正处于可行性研究阶段,预计研究将于2008年初完成。成立初始,沙索北京办公室由大约30人组成。他们将与中国政府密切合作,并携手中方合作伙伴进行2项可行性研究:其一是由中国神华集团主持的,在北京以西650 km的陕西省建立煤制油工厂的可行性研究;其二是由神华宁夏煤业集团公司主持的,在北京以西1 000 km的宁夏回族自治区同等规模煤制油工厂的可行性研究。

沙索已完成的预可行性研究表明,中国已具备了运用沙索独有的低温费托技术开展煤液化工业的所有驱动元素。如果项目进展顺利,煤制油工厂有望在2012年开始投产。

第二阶段可行性研究将深入探讨投资成本、原料成本、水资源以及市场状况,并确定大部分的关于商业运作和融资方面的事项。

此外,针对厂址的考察表明,选定的2处厂址各项指数均达到了经济学上的规模化生产标准,并符合中国在社会经济、工业化以及发展方面的各项政策。这些政策在以能源独立为目标之外,还旨在达到以经济发展和人以及环境之间的平衡为基础的生产力增长。基于此,沙索将致力设计具有碳捕获能力的设施设备,运用到新的煤制油工厂中,从而显著减少温室气体排放,保护环境。

沙索在南非已累计生产了15亿桶石油当量的燃料,是全球公认的煤制油领域领头人,拥有逾50年无可匹敌的成功商业经验。(Sasol公司供稿)

无需蒸馏的高碳 α -烯烃合成技术

英国伦敦帝国理工学院(Imperial College London)以及拉夫堡大学(Loughborough University)的科学家已经开发了一种铬基催化剂,这种催化剂负载于三配位双苯并咪唑胺配体上,可以实现选择性地生产高碳 α -烯烃,能够将乙烯转化为前所未有的 α -烯烃分布,即所有 C_8 和高碳烯烃。

生产高碳 α -烯烃的主要生产路线——壳牌烯烃工艺(SHOP)通过采用均相镍基催化剂使乙烯低聚而成。然而

该工艺会产生宽分布的 α -烯烃,必须通过蒸馏进行分离。使用铬基催化剂,可以形成2种明显的低聚物,即所有的 C_8 和高碳烯烃。研究人员验证了该反应潜在的机理,这表明通过配体修饰和工艺条件的改变可以进一步控制产物分布。

Chemical Week, 2006, 168(21):22

通过一种形式收集光并以另一种形式传输离子的合成组立法

一种新型人工“光收集体系”——自组装超分子体系使科学家们更进一步去捕获光子并将它们以和自然界光合成同样有效的方式转化为化学能,同样能够通过加入插层分子的方式重排成一个离子通道。

螺旋的光体系构架具有荧光羰二酰亚胺 π 电子重叠的特征,这些新型缺电子声团通过由4个刚性的对辛基苯酯单元形成的骨架结合在一起。来自瑞士日内瓦大学(University of Geneva)以及德国伍兹堡大学(University of Würzburg)的国际小组设计并合成了自组装结构,使其能够在酯类双层膜之间形成架桥。

为了研究组装体的光合成性能,研究人员将光体系嵌入到含有电子受体醌的包裹的壁中。在囊球外部,他们加入了一个具有牺牲作用的电子给体,可见光辐照包裹产生电子,这些电子迅速离开电子给体,穿过光体系进入包裹,这样可以降低醌形成氢醌的几率。

这种光化学过程消耗了包裹中的所有光子,为了重新充填包裹,研究人员向体系中加入一种富电子的双烷氧基萘衍生物,将该分子插层到羰二酰亚胺层中并将组装体不可逆分开,从而形成一个通道。重排反应关闭了电子传输路径并允许光子迅速进入包裹中,这种情况下没有任何给体或受体分子相连,会发生大量超高速、长寿命的电荷分离,并将吸收的光能转化为化学能。

C&EN, 2006, 84(28):7

美国杜邦与英国BP建立生物燃料生产合作伙伴关系

英国BP公司作为欧洲最大的石油公司正与化工巨头美国杜邦(Du Pont)公司联合开发、生产以及销售新一代生物燃料作为可再生燃料。双方率先投放市场的产品将为生物丁醇,计划于2007年将其作为汽油的生物混合成分首先在英国推出。杜邦公司和BP公司正与英国联合食品集团(Associated British Foods plc)旗下的英国糖业(British Sugar)公司共同改造英国的首座乙醇发酵装置,用以每年生产 4.1×10^7 L的生物丁醇,该

发酵装置所用原料为甜菜。

当石油价格为30~40美元/桶时,发酵得到的生物丁醇在没有经济援助的情况下能够帮助全球减少对矿物燃料的依赖,具有竞争力。与乙醇相比,生物丁醇具有以下几个优点:蒸汽压低,与汽油混合时对水作为杂质的宽容度大。由于乙醇可以吸收水分子并趋向于腐蚀正常的分配管线,因此必须用卡车、铁路或船舶将少量的乙醇运往转运仓库,然后与汽油混合。生物丁醇的另一个优点是:与乙醇相比,生物丁醇还能够与汽油达到更高的混合比,而无需对车辆进行改造。与乙醇混合汽油相比,生物丁醇的经济性高。生物丁醇的发酵工艺与乙醇的非常相似。

与乙醇相同,许多农产品如谷物、小麦、甜菜、甘蔗或者高粱等都可以用来生产丁醇,预期将来可使用速生“能源植物”的纤维素原料,如草、麦秆或玉米秆等农业秸秆为原料。C&EN, 2006, 84(26):9

将果糖高效转化为5-羟甲基糠醛的方法

美国威斯康星大学麦迪逊分校(University of Wisconsin, Madison)化学工程教授James A. Dumesic领导的研究小组开发了一种将果糖选择性转化为5-羟甲基糠醛(HMF)的方法。5-羟甲基糠醛是聚合物加工、医药生产以及其他产品制备的一种重要中间体化合物。这项研究或许能够使化学原料来源于农产品,从而替代进口的石油产品。

由聚酯如聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯制备的中间体通常来自石油产品衍生物的中间体,而HMF与其他呋喃衍生物被认为是替代石油中间产品的潜在化合物。然而由于原材料成本高,因此HMF在工业上很少应用。

该研究小组着手寻找从单位面积生物量生产HMF的有效方法,通过将实验和计算机模拟相结合,开发了一种两相反应器,其特点是加入主要添加剂或调节剂来调节HMF的有效转化和分离。

在新制备程序中,用盐酸或酸性离子交换树脂催化果糖在含有二甲亚砷和聚(1-乙基基-2-吡咯烷酮)的水相溶液中脱水,加入二甲亚砷和聚(1-乙基基-2-吡咯烷酮)的目的是为了抑制副反应发生。然后连续萃取产物HMF使其进入经2-丁醇(目的是用来提高反应的选择性)修饰的甲基异丁基酮化合物的有机相中。该方法可以用质量分数高达50%的果糖溶液作为反应原料,将其中

90%的果糖脱水,而其中80%都变成了HMF。
C&EN,2006,84(27):9

薄膜尺寸为薄膜厚度 100万倍的柔软纳米薄膜

日本理化研究所(理化学研究所)のフロンティア系统时空机能材料研究组のシャールバンダーン研究院和国武丰喜主任成功制作了一种大尺寸纳米薄膜:厚仅30 nm、几厘米以上大小的正方体。该薄膜通过以锆和交联丙烯酸聚合物为原料进行光聚合反应得到的,其尺寸为厚度的100万倍,并且在100 MPa的强度下能自由变形。

将原料中使用的锆前体烷氧基锆和交联丙烯酸聚合物的前体丙烯酸单体进行适量混合,然后用紫外线照射数10 s,采用薄膜制造中通常使用的旋涂法进行制作。用扫描电镜观察上述膜的截面可知:膜厚为35 nm,通常没有缺陷。如果用内径为320 μm的微吸量管吸收4 cm×4 cm的薄膜,则膜整体呈自然弯曲状被吸入;当薄膜被排出后又恢复到原来的尺寸,可见其具有柔软性。此次研发的薄膜制作方法可用于包括功能膜在内的大量高分子材料中,预期其可在能源、环境、生物等广泛的领域中展开应用。
工業材料(日),2006,54(7):14

不使用粘合剂使金属和工程塑料 以高强度直接接合的方法

日本大阪大学(大阪大学)接合科学研究所の片山圣二教授、川人洋介助手在日本东洋纺公司的协助下,开发了利用激光使金属和工程塑料直接接合的方法。使用该方法可不使用粘合剂,将工程塑料和金属重叠,在待接合处进行激光扫描便可以接合,预期其可用在汽车、电器电子部件中。

在实验中制成了聚酰胺(PA)和不锈钢的接合试料(接合部位宽约6 mm)。在抗拉伸实验中,最大力为2 428 N,接合部位没有断裂,但是PA断裂了。除不锈钢以外,也可以进行铁、钛、铝合金和PA、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚碳酸酯(PC)等的接合,其中上述任何一种接合均能得到使工程塑料断裂那样的高强度的接合部位。

采用的激光波长为可见光到近红外区域,输出功率300~1 500 W,接合速度为7.5~60.0 mm/s,透过工程塑料的激光主要被金属吸收。

工業材料(日),2006,54(7):14

热膨胀系数小、寿命长的新型 聚丙烯管

日本旭有机材工业(旭有機材工業)

公司开发并商业化了以聚丙烯(PP)为基材的新型配管材料,其具有耐热性优良、膨胀系数小等以前的PP管所没有的性能。

此次开发的高性能PP树脂的线膨胀系数和聚氯乙烯的同样低,耐热性和管材料中最高级的氟化偏氯乙烯相媲美。在照射紫外线的耐候性实验中,即使进行相当于2年的屋外照射也没有发现管表面发生劣化现象。

以往的PP管为了防止热引发的膨胀,在配管的中间设置称为双肘管的吸收部,但是,用此次开发的树脂制成的管能够减少吸收部,所以可削减材料的使用量,简化工序,管径为20~200 mm。该新型PP管除可用于液晶制造装置等IT相关领域以外,还可用于食品工厂等领域。此外,该公司还开发了不用专用装置和工夹模具能简单粘合管的接头。

工業材料(日),2006,54(7):14-15

汽车内装部件用高强度、 高耐热性生物塑料的开发

日本マツダ公司与广岛县内的产学官(産学官)公司共同开发成功一种来自于植物的塑料(生物塑料),它具有能用于汽车内装部件的外观品质和强度,耐热性优良,可以注塑成型。此次开发的生物塑料原料中玉米占88%,石油占12%,是碳中性的材料,所以可减少二氧化碳的排放。

在此次开发的生物塑料中,由于使用了用于促进结晶的结晶核材料和相溶促进剂,所以强度为现有电化产品等所使用的生物塑料的3倍左右,耐热性提高了25%以上。在原料的制造过程中使用了植物中的淀粉和糖的发酵工艺,和石油系常用的树脂聚丙烯(PP)相比,能耗减少了30%左右。同时,因为材料刚性得到提高,可以将部件制成很薄的形状,从而可以节约原料。并且,可以采用汽车部件生产中常用的注塑成型机来制造,所以也易于实现规模化生产。该公司的目标是几年后将其商品化。

工業材料(日),2006,54(7):15

加速土壤净化的微型Fe-Ni电池

就改善氯代有机物所造成的土壤污染问题而言,采用日本东京东曹产业公司(Tosoh Corp.)开发的新型金属粉体所得到的土壤净化效果比采用传统的生物法或以铁粉为基体的方法快10倍多,这种称之为MA-FN20的金属粉体通过电化学方法从污染物中除去氯原子,产生可溶性的氯离子以及挥发性有机化合物(VOCs),然后通过传统方法加以回收

利用。

MA-FN20粉体由50~100 μm铁粒子和质量分数为0.3%的镍组成,镍以小斑点的形式存在于铁粒子上。当存在于潮湿土壤中时,粉体粒子充当微型电池的作用,其中铁粒子充当阳极,当铁金属被氧化为Fe²⁺时释放出电子;而镍充当阴极,将氯代有机碳氢化合物中的氯原子还原为Cl⁻、OH⁻以及VOCs。

MA-FN20还原剂可简单地分散在土壤中、工地上,质量分数为1%~3%,微型电池在3~14天期间开始工作,具体取决于土壤的温度(5~30℃)。该工艺可将四氯乙烯、三氯乙烯以及顺式二氯乙烯等氯代有机碳氢化合物完全分解,分解速度比采用铁基或生物还原剂法所得的分解速度快10倍,而且仅需要1/10~1/2的用量。该公司指出,MA-FN20还原剂提供了一种更快、更便宜的方法满足日本环境法规中土壤中氯代有机碳氢化合物含量为0.03 μg/g的要求,其同样可用于纯化地下水,价格是5 \$/kg。Chemical Engineering, 2006,113(7):13

从生物质能中制备纯氢气

日本东京工业大学(Tokyo Institute of Technology)的Kiyoshi Ohtsuka教授等发明了一种从纤维素中制备纯氢的新工艺,该工艺不仅能够得到几乎100%的产率,而且不产生一氧化碳和二氧化碳气体,因此这种氢产物适合用于燃料电池。传统的碳氢化合物的蒸汽重整制氢技术要求一个附加的转化反应将一氧化碳气体转化为二氧化碳,然后将二氧化碳分离得到纯氢气。

在新的工艺流程中,将纤维素、质量分数为50%左右的NaOH水溶液和氧化铝基镍催化剂混合在一起,用蒸汽以2℃/min的速度加热该混合物,逐渐将温度从100℃升高到600℃,纤维素首先分解为有机酸(如甲酸、乳酸、甘醇酸以及乙酸),然后这些有机酸再完全分解为氢气和Na₂CO₃,同时抑制甲烷气体的生成。Na₂CO₃可以通过与石灰反应转化为NaOH进行循环利用。在CaCO₃的焙烧过程中仅有二氧化碳气体排放,并且产生的二氧化碳气体重新进入碳循环体系以制备更多的生物质能。Ohtsuka教授称,除了纤维素之外,该工艺还可用于包括淀粉、葡萄糖和木屑制品在内的其他生物质能制氢。尽管该工艺仍处于基础研究阶段,但是该研究小组已经申请了专利,并且期望与工业合作伙伴商业化该技术。

Chemical Engineering, 2006,113(7):18

用于改善膝软骨修复的 新型高分子

传统膝软骨损伤的治疗方法称为自体软骨细胞植入术(ACI),这种方法是通过从病人身上未受损的部位得到健康的软骨成型细胞然后注射到受损部位进行治疗的。这种治疗方法需要几周时间,在这段时间内,病人需要借助拐杖等机械支撑物来行走。来自澳大利亚墨尔本的 CSIRO 分子中心与健康技术部(CSIRO Molecular and Health Technologies)、PolyNovo Biomaterials Pty. 公司以及中国台湾工业技术研究院(Industrial and Technology Research Institute of Taiwan)共同开发了一种新的膝软骨损伤治疗方法,并承诺可将治疗时间减少到 10 天左右。

新治疗方法的第一步是在生物反应器中将生长因子与凝胶微珠基体结合,然后利用细胞技术生长健康的软骨细胞。10 天左右可以得到与未固化的生物可降解高分子混合在一起的细胞,称之为“NovoSorb”,并使用“Keyhole”外科手术将 NovoSorb 注入到受损部位,然后聚合物经过紫外光照射在受损部位固化,形成一个支撑膝关节恢复的刚性支架。PolyNovo 公司仍然对这种基于可以在人体内缓慢降解为人体所含有的小分子化合物的聚氨酯高分子进行优化研究,该项目预计在 2006 年下半年进行进一步测试,临床跟踪 3 年。

Chemical Engineering, 2006, 113(7): 18 - 19

利用氨捕集二氧化碳气体的 新工艺

英国 Powerspan 公司与美国能源部(DOE)国家能源技术实验室正在合作开发一种利用氨水溶液捕集来自发电厂烟道气中二氧化碳尾气的新工艺(称之为 ECO₂)。美国能源部国家能源技术实验室所得结果表明,与传统的单乙醇胺类胺基吸收剂相比,氨水具有较高的捕集

二氧化碳气体的容量,并且需要的再生能源较少,胺比氨水具有更强的腐蚀性,并且容易被烟道气降解。

在 ECO₂ 工艺流程中,烟道气被氨水洗涤并捕集其中的二氧化碳气体,氨水吸收二氧化碳后形成碳酸氢铵,而碳酸氢铵水溶液可以通过热再生释放出二氧化碳和氨气。氨气从混合气体中分离出来并且重新回到洗涤器中,生成的浓缩的二氧化碳流体特别适合于螯合作用的研究。通过顺流的 SO₂ 和 NO_x 的捕获实现二氧化碳的去除,该过程中仍然使用 Powerspan 公司 ECO 技术中的氨水洗涤方法。

ECO₂ 的中试将于 2007 年在美国俄亥俄州的 FirstEnergy's R. E. Bruger 装置上进行。中试单元将处理来自发电厂 1 MW 等当量的气流量(约 2 000 scfm),除去大约 20 t/d 的二氧化碳气体。下一步计划在 Burger 装置的试验井中注入捕集的二氧化碳气体。Burger 装置最近被美国中西部地区碳螯合作企业(Midwest Regional Carbon Sequestration Partnership)选为碳螯合测试点,这是一个由 DOE 建立的用来研究碳螯合作用的 7 个合作企业中的一个。

实验室研究结果表明,在使用商业用吸收剂的条件下,ECO₂ 工艺可以去除 90% 的二氧化碳气体。按照 DOE 基于使用超临界流体循环装置的煤厂所得的经济分析数据来看,通过利用单乙醇胺作吸收剂的传统污染物控制体系实现 90% 的二氧化碳捕集螯合作用耗资很大,即每除去 1 t 二氧化碳花费 47 \$。对比之下,使用氨水捕集二氧化碳并进行螯合作用,估计出去 1 t 二氧化碳需要 14 \$ 和 5.5 kWh 的耗电量。

Chemical Engineering, 2006, 113(7): 14

“总统绿色化学奖”获得者准备 将生物法制备丙二醇工艺商业化

2006 年总统绿色化学奖(Presidential

Green Chemistry Award)的获得者之一 Galen Suppes 说,他已经与美国 Senergy Chemical 公司合作,基于他发明的生物法制备丙二醇(PG)技术建造一个商业化规模的生产设备。Suppes 是美国哥伦比亚的米苏里大学(University of Missouri)化学工程系的教授以及 Alternative Renewables 的首席科学家,他利用来自生产生物柴油所得的副产物甘油开发了制备丙二醇的新工艺。PG 生产设备将建在美国东南部的秘密场所,计划最初每年生产 2.722 万 t 的丙二醇,并且将产能迅速增加到每年 4.536 万 t。

Suppes 指出,当更多的生物柴油设备运转的时候,市场上泛滥着过剩的甘油,而他正是将这种过剩的甘油作为高成本石油原料的替代物用在传统 PG 制备工艺中。他估计,2009—2010 年市场上每年出现的甘油量将超过 4.536 万 t。

其他几家公司正在开发生物法 PG 工艺。美国 Archer Daniels Midland(ADM)公司已经利用多醇生产装置开发了一种将甘油转化为 PG 的工艺。但是 Suppes 称,这项工艺与别的工艺不同,因为该工艺对 PG 的制备更具选择性,低温、低压下操作,比其他工艺所需的投资成本低。

美国杜邦(Du Pont)公司也正在开发一种用来制备 1,3-丙二醇单体的生物工艺,以生产 Sorona 聚三亚甲基对苯二甲酸酯。

Suppes 的工艺分 2 步进行:首先在常压下制得中间体乙酰甲醇,然后在亚铬酸铜催化剂的催化作用下将乙酰甲醇氢化成 PG,产率大于 73%。在上述 2 步生产工艺过程中,乙酰甲醇很快从反应器中去除,以推动反应生成几乎纯的乙酰甲醇,这种纯的乙酰甲醇中间体可以用来选择性地生产 PG。一步反应不存在去除乙酰甲醇步骤,由于乙酰甲醇是制备 PG 的反应试剂,因此这种方法实际上降低了 PG 的产率。

Chemical Week, 2006 - 07 - 11

(上接第 69 页)

- [10] Petersen H, Kunath K, Martin A L, et al. Star-shaped poly(ethylene glycol)-block-polyethylenimine copolymer enhance DNA condensation of low molecular weight polyethylenimines[J]. Biomacromolecules, 2002(3): 926 - 936.
- [11] Petersen H, Fechner P M, Fischer D, et al. Synthesis, characterization, and biocompatibility of polyethylenimine-graft-poly(ethylene glycol) block copolymers[J]. Macromolecules, 2002, 35: 6867 - 6874.
- [12] Cheon-Soo Kim, Bo-Hyun Kim, Keon Kim. Synthesis and characterization of polyether urethane acrylate-LiCF₃SO₃-based polymer electrolytes by UV-curing in lithium batteries[J]. Journal of Power Sources, 1999, 84: 12 - 23.
- [13] 李桂英, 张其震, 李爱香. 树枝状大分子在生物医学领域的研究和应用[J]. 山东生物医学与工程, 2003, 22(1): 57 - 59.
- [14] 唐新德, 张其震, 王大庆, 等. 树枝状大分子催化剂的研究进展[J]. 有机化学, 2003, 23(3): 238 - 242.
- [15] 周贵忠, 谭惠民, 罗运军, 等. 聚酰胺胺树形分子在染料废水处理中的应用研究[J]. 环境科学与技术, 2003, 26(1): 1 - 4.
- [16] 张崇森, 张大伦, 罗运军. 聚酰胺胺(PAMAM)树形分子在洗煤废水处理中的应用研究[J]. 能源环境保护, 2003, 17(4): 20 - 24.
- [17] 崔光磊, 李于飞. 树状大分子研究在超分子化学领域的拓展[J]. 大学化学, 1999, 14(3): 29 - 38. ■