

## 国外动态

### 利用声波处理轮胎废弃物

由于每年都会废弃大量的汽车轮胎,因此汽车轮胎造成了严重的废物堆放问题,而且汽车轮胎性能非常稳定,可以在很多年之后依然具有抗分解作用。

据估计,英国每年产生的轮胎废弃物中,2/3 的轮胎作为垃圾掩埋或非法堆放,造成严重的火灾隐患。虽然轮胎回收变得更为普遍,但是依然存在要么焚烧,要么粉碎用在城市工程或道路建设项目中的趋势,而不是重新利用这些橡胶生产更多的轮胎。

美国俄亥俄州阿克伦大学(University of Akron) Avraam Isayev 带领的研究小组利用新方法——声波解决了橡胶废弃物回收的难题。轮胎被粉碎成小颗粒后填入到挤出机中,在挤出机中用 20 kHz 的声波将其破坏,并对橡胶进行脱硫化处理,破坏交联的网络;声波集中在橡胶的空缺处并破坏周围的化学键;最终产物是可以搅拌的、非常黏稠的液体。这种橡胶可以再次硫化,这意味着可以再次用来制作更多轮胎。

但是 Isayev 指出,最好不要在临界条件下使用这种橡胶,因为这种橡胶轮胎是由 6 种不同橡胶的混合物制成的,因此回收所得的橡胶比原始材料的性能要差。他认为,新汽车轮胎可以使用原始材料和 5% ~ 10% 来自回收利用的橡胶的混合物制成。他还补充说,越野车、除草机和自行车的轮胎受力较小,可以全部利用回收的橡胶制成。

该工艺价廉,另外没有废弃物产生,而且工艺非常快捷。

美国辛辛那提大学(University of Cincinnati)高分子科学家 James Mark 认为,该工艺更有可能用于处理更为昂贵的聚合物如人造橡胶和聚硅烷,而不仅仅是廉价的天然橡胶。

使用该工艺现在每小时仅能处理大约 150 kg 橡胶,Isayev 称,这个速度还可以大大提高,但是目前该工艺还不能达到所需要的输出功率。

Chemistry and Industry, 2006(16):10

### 有机纳米管批量生产工艺

日本国家先进工业科技研究所(The National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, AIST)开发了一种批量生产有机纳米管的工艺,生产的纳米

管含有糖类和肽,长度为几百微米,内径为 40 ~ 200 nm,外径为 70 ~ 500 nm。

AIST 设计了一种同时含有亲水和疏水基团的分子,并使这种分子在有机溶剂中自组装,在短时间内生成质量超过 1 kg 的纳米管。

新纳米管由于具有良好的水分散作用而不同于现有的纳米管,并且具有大直径的中空结构,因此这种新型纳米管可以吸收直径超过 10 nm 的功能性分子,如蛋白质和核酸。研究人员证实,该纳米管可以吸收直径为 1 ~ 20 nm 的金纳米粒子和直径为 12 nm 的球形铁蛋白粒子。

研究人员计划开发纳米管在药物、食品和杀虫剂领域的一系列应用,其应用目标为新型药物释放体系、清血装置以及具有良好吸收和缓释功能的农业化学药品。  
JCW, 2006, 47(2379):6

### 室温下分解一氧化碳的杂化 二氧化钛催化剂

日本 Ecodevice 公司研究人员和日本埼玉工业大学(Saitama Institute of Technology)的 Kenichi Tanaka 联合开发了一种杂化二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)催化剂,该催化剂能够同时被光和热引发,在室温下氧化一氧化碳(CO)和乙醛。

川崎市可见光敏感型 TiO<sub>2</sub> 催化剂的制造商同样生产了分散有新型催化剂的水基浆料,当粘合剂加入到其中时,该浆料可以作为工业涂料使用。

催化剂加强型涂料可以长时间内保持环境清洁,该公司计划开发这种浆料作为汽车内部和汽车装置用涂料。

Ecodevice 公司研究人员和 Tanaka 教授通过将金制的纳米粒子分散 TiO<sub>2</sub> 粒子、氧化并涂覆其表面。由于含有贵金属,所得的杂化催化剂具有热催化功能,同时由于具有氧化作用,该催化剂还具有光催化功能,它可以在无光照下作为热催化剂使用,有光照条件下作为光催化剂使用。

实验结果显示,在暗处一氧化碳和甲醛可以在催化剂的作用下完全降解,同时还可以在光催化作用下氧化乙醛。新型催化剂比现有的催化剂具有更快的分解速度,并且可以在低温下(如室温下)工作。  
JCW, 2006, 47(2379):2

### 用于降低衣服和皮肤之间的 摩擦的药剂

日本ライオン公司最近科学地验证

了由于衣服的摩擦而引发的肌肤“发痒、长癣”的一个原因,确认了通过提高纤维表面的滑动性可降低皮肤和衣服之间的摩擦,同时开发了赋予纤维表面优良滑动性的亲水性纤维润滑剂(HFS)纳米乳化粒子。

特应性皮炎的患病率按出生后 4 个月婴儿到大学生的人数计算为每 10 人左右就有 1 人患病。此外,感觉自己为过敏性皮肤的人在逐渐增加,这些人有皮肤发痒、皮肤干燥、长癣等的烦恼。该公司的调查显示:20 ~ 50 岁的人中约有 70% 的人穿衣服时感觉到发痒、长癣,所以究其原因应着眼于和衣服的关系。过敏性皮肤的人皮肤表面的隔离性能低下,皮肤干燥,略有刺激就会感到皮肤发痒等。在日常生活中,一般认为穿刺激性小的衣服很重要,但是至今还没有关于证明衣服的摩擦是导致的皮肤发痒、长癣的原因的数据。该公司的生物科学研究所以过敏性皮肤者的不适作为研究对象,推进了皮肤科学研究,并与帝京大学(帝京大学)医学部共同着眼于衣服摩擦对皮肤的影响进行研究。结果发现,布类的摩擦会增加皮肤水分的散失量,引起长癣,由于皮肤上层感觉神经的增加和向上层的延伸,从而使人容易感觉到发痒,研究小组通过使用典型皮肤做实验,首次科学地验证了上述理论。另一方面,该公司的ファブリックケア研究所和信州大学(信州大学)的纤维学部共同致力于纤维表面改性技术的开发,以抑制被认为对肌肤的发痒、长癣有影响的衣服的摩擦。ファブリックケア研究所调查了在生活行动中身体的哪一部位以何种力度摩擦,结果发现,背部中间、手腕、颈部等处所涉及的衣服压力高,背部中间的衣服压力最高,为 8.3 kPa。为了调查衣服压力和摩擦力之间的关系,研究人员检验了内衣所附着的蛋白质的量,结果发现,衣服压力高的相关部位附着了大量的蛋白质,这是由于和衣服之间的摩擦角质层(主要成分为蛋白质)脱落,随着摩擦的加剧其量增加。该公司认为抑制衣服摩擦就可有效抑制发痒、长癣,进而开发了聚合度高、在结构中引入了亲水基团的新型聚硅氧烷(HFS),作为能赋予纤维表面优良滑动性的物质。通过将该 HFS 微乳化(直径约为 20 nm,体积约是一般聚硅氧烷粒子的 1/15 000),可均一涂覆在纤维表面,使纤维的润滑性提高。该公司今后将以下述为目标推进研究:提高纤维制

品的滑动性,开发肌肤和衣服之间的摩擦被抑制的衣用制品。

化学工業時報(日),2006(2602):2

### 多色彩色滤光片的开发

大日本印刷(大日本印刷)公司为了扩展液晶电视的色域,开发了在原有的 R(红)G(绿)B(蓝)光的三原色中加入黄色、青色(明亮的蓝色)的多色彩色滤光片。

随着地面数字播放、BS 数位播放、DVD 等的普及,薄型电视特别是液晶电视的市场迅速扩大,今后还将持续较高的扩张势头。随着面向携带终端的地面数字播放ワンセグ播放的开始,计算机用显示器中的电视播放及 DVD 等视听器件的增加,也要求液晶显示器能够更加接近实物的再现颜色。但是,在由以往的 RGB 三原色所构成的彩色滤光片中,能够再现颜色的范围有限,特别是难于再现黄色和青色等颜色。

大日本印刷公司开发了一种多色彩色滤光片,通过加入新开发的适用于彩色滤光片的黄色和青色,从而可再现迄今为止难于再现的黄色、金色、水色等,大大扩大了色域。除用于电视、计算机用监视器以外,还可作为对应于一ワンセグ播放的手机等移动办公机器的彩色滤光片使用。该公司对应不同需求供应在 RGB 中添加黄色的 4 色和在 RGB 中添加黄色和青色的 5 色彩色滤光片。通过和背景光的最佳组合,使以彩色滤光片的模拟复合视频(NTSC)信号比从以往的 72% 上升为 4 色的 95%、5 色的 100%,色域扩大的同时,亮度(辉度)也提高了 35% 左右。大日本印刷公司从 2006 年秋开始量产,预计 2007 年的销售额为 100 亿日元以上。

化学工業時報(日),2006(2602):3

### 全固体型锂离子电池

日本物质与材料研究机构(物質·材料研究機構)的纳米物质中心和ソフトイオニクス组共同开发成功将全固体型锂离子电池的输出性能提升到市售锂离子电池的水平,可作为随身携带产品的电源被广泛应用。为了使锂离子电池的电解质产生高电压,可使用碳酸乙烯酯和碳酸二乙酯等有机溶剂,但是由于这些溶剂是可燃物质,所以在电池的大型化中确保安全成为难题。为了解决该难题,希望能研制一种全固体型锂离子电池,它不使用有机溶剂电解质,而是使用

难燃的无机固体电解质,但是由于这种电池的电阻高,所以能够利用的电流值低,迄今为止尚未实用化。

因此,该研究小组使用  $\text{LiCoO}_2$  粒子作为正极材料,该  $\text{LiCoO}_2$  粒子表面覆有锂-钛氧化物或锂-铌氧化物等具有锂离子传导性的锂离子氧化物,从而成功降低了  $\text{LiCoO}_2$  电极的表面电阻,使全固体锂离子电池的输出性能提高到市售锂离子电池的水平。

此次的研究成果使具有高安全性的难燃性锂离子电池大大接近实用化,即使是用于汽车和电力储藏用电源的大型锂离子电池也不用担心安全问题。因为没有安全隐患,所以期待着成为节能社会的重要设备。

化学工業時報(日),2006(2604):1-2

### 用于塑料眼镜镜片的防反射膜

日本精工爱普生(セイコーエプソン)公司与松下电工(松下電工)公司联合开发了一种用于塑料眼镜镜片的高耐久性、高起用度的湿式防反射膜。

对于塑料眼镜镜片来讲,其使用的防反射膜的主流是采用真空蒸镀的干式成膜方式得到的防反射膜,防止损伤和提高耐热性是需要解决的课题。因此,精工爱普生公司通过将眼镜镜片的研究中自行开发的硬镀膜的高折射率、高耐久性技术和松下电工公司的低折射率、高功能化技术相融合,实现了耐损伤和耐热性好的湿式防反射膜。

使用湿式成膜方式得到的防反射膜一般用于液晶和等离子体领域,但是,现有产品的质量不能用于眼镜镜片那样严格的使用环境,通过组合新开发的高折射率硬镀膜、低折射率防反射层、疏水疏油层,虽然仍是使用湿式成膜方式,但是却得到了比现有的湿式及干式防反射膜更好的耐热性、耐久性以及更强的防损伤性。利用了该新技术的塑料眼镜镜片自 2006 年 7 月 10 日已开始销售,预计今后将以该技术为根本推进其作为高耐久性防反射膜向其他领域的应用。

化学工業時報(日),2006(2604):3

### 高分子的纳米分散技术

日本产业技术综合研究所(産総研)、纳米科技研究部门、纳米结构控制材料集团开发利用剪切流动场的“高剪切成型加工法”,成功实现了具有纳米分散化结构的非相容性聚合物混合物的成型加工。

使用该方法,无需使用添加剂即可实现以往不能以纳米水平混合的非相容性聚偏氟乙烯(PVDF)和聚酰胺 11(PA11)的混合,制作十至数十毫米的、PA11 均匀分散于 PVDF 中的混合物。

在没有相容性的聚合物混合物中通过使用添加剂可实现纳米水平的分散,但是添加剂成为产生缺陷的原因,从而带来实用上的问题。此外,如果仅采用机械混合,则非相容性聚合物混合物体系的分散相尺寸是有限的。因此,根据此次开发的高剪切成型加工法,无需使用添加剂即可实现超过以往尺寸 1 个数量级以上的纳米分散结构,这在世界上尚属首次。由这样的纳米分散结构可知,机械性能等被显著提高。通过使用此次开发的成型加工法,不仅适用于聚合物混合物,也适用于医药品和化妆品等。通过在高剪切流动场下混合的同时使之发生交联反应,还可期待其在创制新型合成橡胶中的应用。

化学工業時報(日),2006(2605):3

### 用于燃料电池的薄型隔板的开发

大日本油墨化学工业(大日本インキ化学工業)公司利用独家技术开发了一种模型隔板,其厚度不到以往的燃料电池用模型隔板厚度的一半。

在燃料电池中,为了隔开燃料氢和氧而设置了隔板,在其表面设有燃料和空气的通路,以便使反应高效稳定地进行。隔板包括树脂制和金属制 2 种,迄今为止的树脂模型产品存在下述难题:必须具有隔板,同时还要求隔板超薄;另一方面,金属加工品存在质量大和腐蚀性等问题。

因此,该公司通过组合多年积累的树脂合成技术和精密成型技术,实现了最薄部分不到 150  $\mu\text{m}$  的厚度和适于实用的强度。设计的自由度提高,使通路的自由设计成为可能,从而易于生产符合燃料电池设计规格的特制发光度的模型隔板。

该公司预计其可作为笔记本和手机电源的小型燃料电池,特别是直接甲醇燃料电池(DMFC)的隔板使用,今后将联合燃料电池厂商面向计算机等的新型电源推进其产品化。

化学工業時報(日),2006(2605):4

### 可提高镁合金薄板成型性的不同转速的轧制技术

日本产业技术综合研究所(産業技

術綜合研究所)开发了一种轧制技术,其提高了镁合金薄板的成型性。通过使薄板轧制辊在上下以不同速率旋转,使结晶方向发生倾斜而容易成型。深冲成型的实验结果表明,其比上下旋转速率相同的轧制板成型性能好。

将镁合金在半熔融状态下注塑成型,可用于手机和计算机的主体保护层。但是,为了适用于汽车等大量生产的零部件,必须开发一种新技术使之薄板化,以便容易冲压成型。以往的轧制技术中,其轧制辊的旋转速度相同的情况比较多,所以当轧制镁合金薄板时,由于结晶方向和轧制板平行,所以变形及成型加工困难。该研究所采用上下旋转速度不同的辊进行轧制,从而使薄板的上下面产生沿左右移动的剪切变形,由此引发结晶方向的倾斜而容易成型。不同速度的轧制技术其条件很难确立,对于一个方向的精光轧制,该研究所确立的最佳条件为:轧制板的加热温度为300℃,轧制辊的上下旋转速度比为1:(1.1~1.2),今后将致力于进一步提高大量用于汽车等方面的镁合金薄板的成型性。

工業材料(日),2006,54(8):14

### 碳素成型体与金属扩散成型体的燃料电池隔板

日本富士新素材(富士新素材)开发公司与韩国风险企业Bio-Cam公司不使用苯酚等粘合剂,而是采用独家技术仅将碳进行金属模具成型,从而成功开发了一种燃料电池隔板,其可实现将包括气体通路加工在内的最终形状的一体成型。按照该公司的这项新技术,无需以往的加工工序,所以能够供应低成本的燃料电池隔板。此外,以往的碳素成型体存在气体透过率高的问题,这一问题可通过采用控制气孔尺寸和提高密闭性的技术加以解决。

此次开发的技术可提供2种不同的构件,其一为用于定置燃料电池的低密度碳素成型体隔板,它兼具了碳素的优良电导率和耐腐蚀性;其二为碳素复合金属体隔板,它通过在预成型坯中扩散金属生成碳化物得到,融合了碳素和金属的优点,即具有和金属同等的冲击强度以及和碳素同等的耐腐蚀性。

富士新素材公司用于开发的资本金为2.5亿日元,于2005年7月设立。作为韩国Bio-Cam公司的工业用品的日本总代理店,将各种碳素成型体和碳素金属复合材料引进到日本国内各公司,即

使在韩国国内也负责向FDP生产厂商和汽车生产厂商输出样品,关于素材方面也得到了客户的好评。Bio-Cam公司是韩国的风险企业,自1997年成立以来,进行了有关碳素的很多技术的开发,在日用品和工业用品的广泛领域开发了新产品。工業材料(日),2006,54(8):14-15

### 使用了碳纳米纤维的钢铁用耐火材料的开发

日本黑崎播磨(黑崎播磨)公司成功开发了一种新型钢铁用耐火材料“FANON”,它是在镁碳质耐火材料中混合碳纳米纤维,从根本上革新性能而得到的,具有极高的绝热性和耐久性。

对于钢铁用耐火材料,由于要求在炼铁、炼钢的精炼设备中对高温熔融状态的金属和炉渣稳定耐用,所以为了提高耐热冲击性和耐腐蚀性,需使用含有石墨的耐火材料。但是,如果含有大量碳,则对提高耐热冲击性和耐腐蚀性不利,助长了碳在钢水中的增加,带来热传导率的损失变大等冶金方面的负面问题。为此,特别是在使用条件苛刻的脱气装置中,使用高煅烧氧化镁-铬耐火材料,该材料耐火、耐腐蚀性能高,但是能量成本也高,因此期待着碳质耐火材料的开发。

“FANON”通过将耐火材料中的微小碳纳米纤维控制在三维网状结构中,该三维网状组织发挥应力吸收效果,功能性吸收耐火材料构成颗粒的热膨胀及收缩,从而实现高强度、低弹性率,大大提高了耐热冲击性。新开发的耐火材料的耐久性是以往的1.5~2.0倍,同时碳含量降至原来的1/10~1/2,热传导率为原来的1/5~1/2,绝热性也大幅提高,所以大大降低了钢水的热损失。

工業材料(日),2006,54(8):15

### 用于彩色滤光片的、粒径在50 nm以下的颜料结晶的简易制作方法

日本东北大学(東北大学)多元物质科学研究所的中西八郎教授等的研究小组采用所谓再沉法的有机纳米结晶制作方法,获得了一种粒径在50 nm以下的颜料纳米结晶。该颜料可作为液晶电视等的彩色滤光片(CF)的颜料使用。使用了该颜料的CF的对比度是其他方法所得到的2倍以上。

再沉法是将待结晶的化合物溶于溶剂中配成溶液,然后将其倾入水中析出化合物,使之再沉淀,从而得到结晶的方

法,是1992年由中西教授开发的。目前,为了将结晶颜料控制在纳米尺寸,一般采用研磨法或酸性糊剂法,但是,这2种方法存在步骤复杂、难以将尺寸控制在预期的微小尺寸以下的问题,目前的颜料纳米结晶最小尺寸也有50~100 nm。此外,再沉法还采用难溶性且不溶于水的颜料,这也是有一定难度的。该研究小组开发了一种能溶解颜料的特殊溶剂,所以可以使用再沉法。

此项研究基于日本新能源与技术开发组织(NEDO)的纳米科技与尖端部件实用化研究开发制度,由富士胶卷(富士写真フィルム)、富士フィルムエレクトロニクス公司联合实施。今后将面向实用化,由富士胶卷公司等推进量产工序和设备的确立。

工業材料(日),2006,54(9):14

### 透明性、伸缩性以及加工性能优良的有机/无机纳米复合材料

日本川村理化学研究所(川村理化学研究所)开发了一种超延伸性的透明且柔软的有机/无机纳米复合材料“M-NC”,它是由作为医疗材料备受关注的疏水性高分子PMEA和无机黏土纳米粒子复合而成的材料。

黏土的质量分数约为50%,使其均一分散成为可能,从而实现了质地柔软的纳米复合材料,在保持透明性的同时,还能将PMEA作为成型材料和薄膜利用。该复合材料伸缩性达到了1000%~3000%,在有机/无机纳米复合材料中首次观测到伸缩现象。

活用透明性、伸缩性和加工性等特性,还可探讨该复合材料作为光学材料和成型材料的应用。此外,由于具有抗血栓性等适用于生物体的特性,所以也可考虑应用在保护人体器官的薄膜替代材料等的医疗领域中。

工業材料(日),2006,54(9):14

### 白色有机纳米管的批量合成技术

日本产业技术综合研究所(産業技術綜合研究所)的界面ナノアーキテクトニクス研究中心和高轴比纳米结构组织化研究团体开发了有机纳米管的批量合成技术,通过重新设计合成出具有亲水基和亲油基的两亲分子,使之可在有机溶剂中自发集中,从而可具有40~200 nm的内径和70~500 nm的外径。

与现有的方法相比,溶剂的使用量仅为1/1000,实现了有机纳米管的批量

生产。

此次开发的有机纳米管和碳纳米管不同,向水中的分散性优良,此外还可以将蛋白质和核酸等 10 nm 以上大小的客体物质纳入到其内部。如今,作为包合用物质而被商品化的环糊精能够使不可能被包合的大尺寸功能性物质包合到其内部,所以可用于医疗、保健、纳米生物等领域。

有机纳米管的合成采用水中的自发集中法,但是需要其 1 000 ~ 10 000 倍质量的水,此外,为了使分子最终集合成管状集合体,还需要烦琐的工序和较长的时间。工業材料(日),2006,54(9):14-15

### 直接和二氧化硅进行化学结合的高顺式丁二烯橡胶的合成

日本ブリヂストン公司成功开发了在分子末端直接和二氧化硅进行化学结合的高顺式丁二烯橡胶(BR)的合成技术。轮胎用复合物由天然橡胶和合成橡胶构成的聚合物、炭黑和二氧化硅等构成的填充剂等经复杂混合而构成,尤其是在聚合物中高顺式 BR 具有来自其微观结构的优良的低温性、耐磨损性、耐弯曲抗疲劳性的特征。此外,二氧化硅还具有提高保湿性能、降低滚动阻力的效果。很久以来,人们一直致力于高顺式 BR 和二氧化硅的组合材料的开发,但是,两者的相合性不好,为了最大限度保持这 2 种原料的性能,必须大大提高两者的亲合性。

该公司新开发了用于聚合单体的催化剂,确立了以下 2 种技术:一是能得到具有高活性聚合物末端的高顺式 BR 的技术;二是合成适于这个活性末端的变性材料的技术。通过确立此 2 种技术,得到了一种性能均衡的高顺式丁二烯橡胶,即:低温时能够保持柔韧性,高温时具有和使用了聚合物的复合物同样的硬度。工業材料(日),2006,54(9):15

### 冷却法回收废气中的溶剂

德国 Messer 集团公司将一种含有高流量氟里昂或溶剂的液氮净化工艺(DuoCondex 工艺)进行商业化。DuoCondex 工艺的工程师 Friedhelm Herzog 称, Messer 公司开发的 DuoCondex 工艺与焚烧或吸收方法不同之处在于,该方法可以通过一步法从废气中回收溶剂,从而使空气质量符合 EU 空气洁净法令或 TA-Luft 限制的要求,而焚烧法存在二噁英生成的问题,吸收法也需要对所用吸

附物进行后续处理。

专利的 DuoCondex 处理工艺不是采用简单的液氮逆流冷凝而是使用氮气。液氮先在热控制器中气化,而且冷的氮气可以用来液化废气中的化合物,然后热氮气流返回到热控制器中,可以用来气化更多的液氮。Herzog 称,由于将液氮气化需要的热量与将氮气从 0℃ 冷却到 -160℃ 放出的热量几乎相同,因此 DuoCondex 工艺所需的总液氮量是低温法所需液氮量的一半。通过将需净化的废气冷却的方法,根据气流处理量,节省的液氮量可达 90%,设计时还避免了在热交换器内部发生冷却。当将氮气废料用在装置的其他地方时,DuoCondex 工艺就是一种成本特别低廉的方法。Herzog 说,之后的工艺中几乎没有操作成本。

与 Messer 公司 200 m<sup>3</sup>/h 中试装置相近的前 2 种商业化装置现在正在建设中,一个装置计划在 2006 年 10 月开始启动,并打算将其整合到一个由德国 MeWa Recycling Maschinen und Anlagenbau 公司正在建造的冷冻回收装置中,然后放在斯洛伐克 Electro Recycling S. R. O. 营业公司中。这样,氮气可以同时预防回收过程中发生爆炸和失火。第二套装置将在 2007 年启动,法国 Sanofi Aventis 公司将利用该装置进行二氯甲烷的回收。Chemical Engineering,2006,113(9):13

### 煤炭浓缩工艺接近商业化

褐煤占世界煤炭储藏量的一半,尽管褐煤比烟煤所含的灰分和硫磺量少,但是褐煤所含的水分比较多,因此降低了褐煤热值。日本神户钢铁公司(Kobe Steel Ltd.)开发了浓缩褐煤(UBC)的工艺,将褐煤热值提高了 1.5 倍,褐煤的热值从标准热值 18 828 kJ/kg 增加到约 26 564 kJ/kg,可与优质烟煤相媲美。该公司称,浓缩后的褐煤灰分含量比普通烟煤的 1/3 还要少,硫分质量分数也少于 0.5%。

神户钢铁公司为了能将浓缩的褐煤用于电厂发电,在印度尼西亚投资了一个 7 000 万美元的大规模示范性项目。该公司与印度尼西亚 PT Bumi Resources Tbk 公司及其子公司 PT Arutmin Indonesia 公司签订了一个合作性项目来建造并运作一个将在 2007 年下半年启动的日产量为 600 t 的装置。

在 UBC 工艺中,研磨的褐煤粉与溶剂(轻石油)和沥青进行混合。浆料加热到超过 140℃ 时,水分可以从破裂处和

孔中蒸发,溶剂填满这些破裂处和孔中。之后溶剂从浆料中分离并回收,得到破裂处含有沥青的煤分,然后压成煤球。

1993 年在日本神户制钢的加古川制铁所(Kakogawa Works)开发一个日产量为 100 kg 的 UBC 工艺,2001 年,日本和印度尼西亚开始一个日处理量达 3 t 的中试装置的项目,并在 2004 年在印度尼西亚建造并运作。新型大规模的演示装置下一步就是进行商业化。日本和印度尼西亚都对这项工艺寄予了期望,并预期在 2012 年启动一个商业化的工厂。

Chemical Engineering,2006,113(9):13

### 将生物质能转化为生物原油的闪速热分解工艺

德国鲁奇(Lurgi)公司和卡尔斯鲁厄研究中心(Karlsruhe Research Center)签订了联合建造从生物质能得到液体燃料中试车间的协议。由生物质能转化为液体燃料需要 3 步:第 1 步,Lurgi 公司投资 376 万欧元建造一个热分解装置制备生物燃料的中间体——生物原油;剩下的 2 步是:将来自热分解装置中的中间气体化并将其转化为合成气,然后用作设计燃料。设计燃料不仅可以以任意比例与矿物燃料混合,而且完全没有硫成分。

中试车间中,将含水质量分数少于 15% 的所有生物质能如秸秆、木材、整块植物或植物废料切碎,然后放进一个含有热砂作为分解用热载体的双螺杆混合反应器中。利用闪速热分解加热,温度大约在 500℃ 时发生热分解转化,而且在几秒内发生蒸汽的浓缩,形成裂解油和焦炭。Lurgi 公司称,焦炭经细研磨并重新在石油中悬浮(悬浮质量分数达 40%),形成运输用的生物原油,这种生物原油比干态生物质能的能量密度高 15 ~ 20 倍。生物原油非常容易注入、储存和处理,最终将其转换为设计油。

Chemical Engineering,2006,113(9):14

### 以丙烷为原料的丙烯腈生产工艺首次商业化

日本旭化成工业公司(Asahi Chemical Industry Co., Ltd.)于 2006 年秋天在其子公司韩国 Tongsoh Petrochemical 公司启动一个年产 7 万 t 的丙烯腈(AN)生产装置,该装置将成为由传统丙烯氨氧化生产 AN 转变成由 Asahi 公司以丙烷为原料生产 AN 的工艺技术的一次创新。商业化后,该公司计划提出一个联合的商业化项目,由中国台湾 PTT Public 有限

公司在泰国建造一个年产 20 万 t 的新型丙烷工艺 AN 生产装置,提供丙烷原料。

尽管旭化成工业公司没有透露新工艺细节,但是专利中提及了丙烷、氨、氧气和惰性气体的混合物在含有 Mo、V、Nb、Sn 等金属成分的硅石催化剂的催化作用下进行反应的信息。4 年前的实验室结果表明,丙烷的转化率大约为 90%,其中有 70% 选择性地转化为 AN,并且 AN 的总收率为 60%。

与氨氧化工艺相比,新的 AN 生产工艺具有较低的生产成本,特别是在具有大量廉价丙烷原料生产地时,低成本的特点更为显著。

Chemical Engineering, 2006, 113(9): 18

### 微生物可能成为阻止地下水中铀迁移的解决方案

美国能源部(U.S. DOE)估计美国全国范围内地下水中超过 25 000 亿 L 存在铀污染物,过去 10 年里,美国政府机构投资研究能够阻止铀的地下迁移的天然微生物,以防止铀迁移到庄稼、动物以及人类能够接触到的河流中。

美国西北太平洋国家实验室(Pacific Northwest National Laboratory)的科学家们首次认为他们现在明白了沙雷菌(*Shewanella oneidensis*)能够对有毒金属进行

化学改性并中和这些有毒金属的作用机制。微生物能够产生一种源于细胞外的聚合物物质如黏土,这种聚合物包含一种能够将铀离子转化为不溶性铀氧化物如沥青铀矿的物质。沥青铀矿在黏土内沉积成直径为 5 nm 的珠子,这些珠子可以像胶水一样将铀粒子与土壤粘结在一起,阻止其进一步迁移。

Chemical Engineering, 2006, 113(9): 18

### 真菌类微生物可以去除石棉的有害作用

新的研究结果发现,石棉巨噬真菌类微生物能够降低石棉纤维的有害作用。石棉来源于大量富石棉土壤以及废气矿石的天然沉积,搅动时产生一种含石棉的、危害健康的灰尘,但是将来这些沉积物通过土壤真菌的作用会变成对健康无害的物质。

石棉属于硅酸盐类矿物,含有铁、镁、钙、镍、铝等成分,而且作为纤维具有来自天然的独特性能。石棉纤维容易形成微小灰尘状纤维,如果吸入体内,就会附着并沉积在肺部,造成肺部疾病,引起组织损伤并增加了各种癌症发生的危险。

土壤真菌可以从纤维中去处对 DNA 造成损伤的活性铁离子。意大利托里诺大学(University of Torino)的 Bice Fubini 及

其同事用石棉进行体外实验,结果表明,当土壤真菌存在时,DNA 的损害程度会降低。研究人员相信真菌可以产生一种能够与铁离子粘合在一起的螯合分子,并且能够预防对人体有害的羟基自由基的形成。但是,石棉的易剥落性以及石棉纤维尖细边缘非常容易穿刺细胞壁的性质,导致人类肺部的健康问题。因此,如果石棉巨噬真菌不能使纤维发生物理变化,仍将对人类产生有害作用。

提供石棉管理服务的英国环境服务集团(Environmental Services Group)的总裁 Mark Heath 称,现在的问题是是否有足够多的可以埋到地下的真菌,这些真菌在地下不仅与铁而且还与其他化学元素进行作用,破坏材料的纤维特性。

意大利研究人员认为可以将真菌用在开采富含石棉的石头以及废矿石堆放区,他们计划在欧洲最大的石棉矿区——Balangero 矿区进行现场试验研究。

体外试验对危害源辨识或者在人体中决定性反应方面作用有限,而且最近流行的病学和毒物学研究表明,与闪石石棉相比,低剂量的温石棉几乎没有危害性。此次试验采用的是温石棉或者白石棉,试验中所用真菌类包括 *Verticillium*、*Paecilomyces*、*Fusarium* 菌类。

Chemistry and Industry, 2006(19): 9

(上接第 69 页)

- [6] Song H Y, Yao J H, Liu J Z, *et al.* Effects of phthalic anhydride modification on horseradish peroxidase stability and structure[J]. *Enzyme Microb Technol*, 2005, 36: 605 – 611.
- [7] de Temino D M R, Hartmeier W, Ansorge-Schumacher M B. Entrapment of the alcohol dehydrogenase from *Lactobacillus kefir* in polyvinyl alcohol for the synthesis of chiral hydrophobic alcohols in organic solvents[J]. *Enzyme Microb Technol*, 2005, 36: 3 – 9.
- [8] Bruns N, Tiller J C. Amphiphilic network as nanoreactor for enzymes in organic solvents[J]. *Nano Lett*, 2005, 5: 45 – 48.
- [9] Magnusson A O, Rotticci-Mulder J C, Santagostino A, *et al.* Creating space for large secondary alcohols by rational redesign of *Candida antarctica* lipase B[J]. *Chem Bio Chem*, 2005, 6: 1051 – 1056.
- [10] Suzuki Y, Taguchi S, Hisano T, *et al.* Correlation between structure of the lactones and substrate specificity in enzyme-catalyzed polymerization for the synthesis of polymers[J]. *Biomacromolecules*, 2003, 4: 537 – 543.
- [11] Rahman R N Z R A, Geok L P, Basri M, *et al.* Physical factors affecting the production of organic solvent-tolerant protease by *Pseudomonas aeruginosa* strain K[J]. *Bioresour Technol*, 2005, 96: 429 – 436.
- [12] Fukushima T, Mizuki T, Echigo A, *et al.* Organic solvent tolerance of halophilic  $\alpha$ -amylase from a *Haloarchaeon*, *Haloarcula* sp strain S-1[J]. *Extremophiles*, 2005, 9: 85 – 89.
- [13] Maruyama T, Yamamura H, Kotani T, *et al.* Poly(ethylene glycol)-lipase complexes that are highly active and enantioselective in ionic liquids[J]. *Org Biomol Chem*, 2004, 2: 1239 – 1244.
- [14] Roberts N J, Seago A, Carey J S, *et al.* Lipase catalysed resolution of the Lotrfiban intermediate 2, 3, 4, 5-tetrahydro-4-methyl-2-oxo-1H-1, 4-benzodiazepine-2-acetic acid methyl ester in ionic liquids: comparison to the industrial t-butanol process[J]. *Green Chem*, 2004, 6: 475 – 482.
- [15] Persson M, Bornscheuer U T. Increased stability of an esterase from *Bacillus stearothermophilus* in ionic liquids as compared to organic solvents[J]. *J Mo Cat: B*, 2003, 22: 21 – 27.
- [16] Bindhu L V, Abraham T E. Preparation and kinetic studies of surfactant-horseradish peroxidase ion paired complex in organic media [J]. *Biochem Eng J*, 2003, 15: 47 – 57.
- [17] Straathof A J J. Enzymatic catalysis via liquid-liquid interfaces[J]. *Biotechnol Bioeng*, 2003, 83: 371 – 375.
- [18] Rodakiewicz-Nowak J, Ito M. Effect of AOT on enzymatic activity of the organic solvent resistant tyrosinase from *Streptomyces* sp REN-21 in aqueous solutions and water-in-oil microemulsions[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2005, 284: 674 – 679.
- [19] Fontes N, Partridge J, Halling P, *et al.* Zeolite molecular sieves have dramatic acid-base effects on enzymes in nonaqueous media [J]. *Biotechnol Bioeng*, 2002, 77: 296 – 305.
- [20] Peres C, Harper N, da Silva M D R G, *et al.* Effect of zeolites on lipase catalyzed esterification in nonaqueous media[J]. *Enzyme Microb Technol*, 2005, 37: 145 – 149. ■