

## 国外动态

### 利用电场或磁场实现原油快速流动

美国天普大学(Temple University)的研究人员发现,轻击施加在原油管道上的电场或磁场的开关,原油可以更为快速和便捷地流经管道。施加磁场或电场几小时后,含有大量蜡状粒子的重油黏度降低。

天普大学物理学教授 Rongjia Tao 指出,磁场和电场通过极化纳米级石蜡和沥青粒子,使其聚集成更容易流动的微米级粒子进行工作。如果原油的黏度太高,油就不能流动,石蜡或沥青粒子将会沉积在管道内部,进而完全阻塞管道。

当施加的磁场磁感应强度为 1.33 T、施加时间为 50 s 时,石蜡基原油的黏度降低了 19%;而当施加的电场强度为 1 000 V/mm、施加时间为 8 s 时,沥青基原油的黏度会降低 13%。

由于能够快速流动的轻质油很少,因此实现重油的快速流动变得日趋重要。委内瑞拉地区来自近海岸钻塔的重油经常通过地下水管道输出。但是,通过管道内地下水加热的方式提高流速是难以实现的。Tao 认为,磁场或电场发生器能够廉价且便利地沿管道放置,以保证原油的平稳流动。

Chemistry and Industry, 2006(18):8

### 硅烷化选择性保护反应实现手性二醇的制备

研究人员已经验证了一种结构简单的氨基酸手性催化剂,它可以将硅烷化保护基团引入对称二醇的一个羟基上,这项工作为化学合成开拓了潜在的、新的发展空间。

通过保护非手性二醇中 2 个非常相似的仲醇基团之一得到手性二醇,这使期望通过修饰每一个单独的醇羟基得到一系列预期手性产物的想法有可能实现。

该合成路线由美国波士顿学院(Boston College)的化学教授 Amir H. Hoveyda、Marc L. Snapper 及其同事开发而成,尽管仅介绍了在对称二醇上的反应,但是他们指出,原则上这种方法也可以用于多醇化合物的硅烷化选择性保护。

由于没有已知的催化硅烷化反应的酶催化剂,因此还没有这种氨基酸手性催化剂的生物学模型。虽然硅烷化反应在有机合成领域是一种非常普通的保护

方法,但是利用硅烷化选择性保护对有机合成而言仍非常独特。研究人员利用硅烷化反应将二醇的消旋混合物分离成对映异构体,并且设计向对称二醇引入的保护基团的类型,但是在此之前还没有催化技术能够实现由非手性二醇制备由硅烷化保护的手性二醇。

Hoveyda、Snapper 及其同事在分析二醇保护反应的机理并评估所预计的能够催化硅烷化反应的催化剂之后,开发了一种新型小分子催化剂。他们发现了一种可以加快催化过程并具有微弱对映体选择性的试剂,然后对其结构进行优化,直到得到一种更有效、对映体选择性更强的催化剂为止。他们发现,利用优化的催化剂可以实现对映体选择性硅烷化反应,产率可达 90%,而且对映体的比率高达 98%。

新方法需要使用大量的催化剂,而且典型的反应时间为 2 天或者 3 天。但是由于这种催化剂价廉、易得、可回收并且重新利用,因此该研究小组正在提高该催化剂的效率,并且使其能够用于实际生产。

C&EN, 2006, 84(37):9

### Platensimycin 的首次合成

生物学家 Jun Wang、结构生物学家 Stephen M. Soisson、美国默克(Merck)公司研究室天然产物化学主管 Sheo B. Singh 及其同事于 2006 年 5 月报道了 Platensimycin 的发现。Platensimycin 是第一种具有新型作用机理的天然抗生素,并且其全部合成易于得到改进了药物性能的模型化合物。Singh 称,根据抗生素杀菌机理,现有大多数抗生素可以分为 4 类,并且 Platensimycin 利用的是脂肪酸生物合成的第 5 种抑制机理。

现在,美国斯克利普斯研究院(Scripps Research Institute)和加州大学圣地亚哥分校(University of California, San Diego)的化学教授 K. C. Nicolaou 等在 Platensimycin 报道仅 4 个月后就首次完整合成了外消旋 Platensimycin。通过制备 2 种重要的前体(羧酸和芳胺),并将他们结合的方法展开合成工作。外消旋 Platensimycin 必须分离出来并提供具有光学活性异构特性的天然化合物,且所得的化合物比原化合物具有更好的性能。

C&EN, 2006, 84(41):12

### 直接甲醇燃料电池的新型堆叠具有较高能量密度

日本 NEC 公司用直接甲醇燃料电池(DMFC)堆叠得到能量密度为 400

kWh/kg 的燃料电池,比锂离子二次电池的能量密度大 2 倍多,这项成就归功于新型薄层平面堆叠以及燃料输送方法的改进。

该公司成功发现碳氢化合物电解质膜可以作为氟化物基电解质膜的替代物,而且通过使用抗溶胀的碳氢化合物基电解质膜,甲醇穿透率减少了 30%。此外,该公司还开发了可以控制燃料浓度和数量到优化程度的薄膜电极组。基于上述成就,即使在甲醇体积分数为 50% 时,DMFC 堆叠仍具有有效的输出功率密度(45 mW/cm<sup>2</sup>)。

通过这些基本技术的改进,可以得到一个固定输出功率为 12 W、最大输出功率为 20 W 以及能量密度为 400 kWh/kg 的 800 cm<sup>3</sup> 的燃料电池包装,该公司将继续提高电池的耐久性、环境阻力、强度,使操作方便,开发造价降低。

JCW, 2006, 47(2383):3

### 从纤维素制备生物乙醇的新工艺

日本本田汽车(Honda Motor)公司及地球创新技术研究院(RITE)联合开发了一项从纤维素生物质中能大量制备生物乙醇的工艺。这项工艺利用不可食用的植物如植物秸秆、叶子以及稻草为原料,利用本田汽车公司的工程技术,结合 RITE 发现的 RITE 微生物克服生物质能低输出效率的特点,将不可食用糖类转化为乙醇,进而减小了在纤维素分离过程中产生的发酵抑制作用。

现有生物乙醇生产方法使用的主要原料是可食用糖类、甘蔗和玉米,但是这些原料的供应非常有限。新型工艺包括 4 个阶段:纤维素分离、糖化、乙醇转化和提纯。本田汽车公司和 RITE 计划将这 4 步整合到一个单独的装置,这个装置可以回收能量并降低生产成本。为研究该工艺的社会适应性和经济可行性,他们打算在实验装置中引进这项工艺,并计划进一步将其改造成一个生物精炼厂,生产汽车用生物乙醇以及汽车材料用工业原料。

JCW, 2006, 47(2384):1

### 90 ~ 100℃ 温度下可发生体积变化的智能凝胶

日本横滨国立大学(Yokohama National University)工程科学研究生院 Masayoshi Watanabe 教授等开发了一种温度在 90 ~ 100℃ 内体积可发生显著变化的智能凝胶。这种智能凝胶由于利用一种离子液体作为溶剂,因此在较宽的温度和压力范围内都具有保持其性能的

潜力。

研究小组认为,上述特点使该智能凝胶适合用在开关装置、消防用机器人的手臂以及可以调整光响应焦距的微型透镜方面。该小组以后将集中精力开发各种类型的智能凝胶,使其体积随温度或光的变化而发生变化。

该智能凝胶是一种三维结构的聚甲基丙烯酸苄基酯、EMITFSI 以及一种离子液体的混合物。高温下凝胶收缩,低温下凝胶膨胀,在 90~100℃范围内的体积变化因子是 10。研究人员认为这是由于温度的变化可以引起凝胶内部和外部渗透压的差别,进而引起凝胶体积的变化。

普通类型的体积变化凝胶含有水或有机溶剂,不能长时间储存。离子液体既不是水又不是乙醇,因此不会蒸发或燃烧,而且很难冷冻,也非常经济。新开发的智能凝胶在 400℃ 以上仍很稳定,故应用范围会更宽。

JCW,2006,47(2385):3

### 将回收的纤维增强型塑料加工成功能性高分子的技术

日本松下电工(Matsushita Electric Works)有限公司和大阪府立大学(Osaka Prefecture University)工程科学研究生院 Hiroyuki Yoshida 教授带领的研究小组联合开发了世界上第一项工业技术回收纤维增强型塑料(FRP),并将其转化成一种高功能性苯乙烯-延胡索酸酯共聚物。

该公司计划在 2007 年建造实验装置并预计在 2012 年左右建造一个年处理量为 200 t 的 FRP 处理装置。FRP 用在浴缸设备和小船上,而且国内 FRP 废物估计有 40 万 t/a。FRP 废物因含有 50%~70% 的玻璃纤维和无机填料而难以回收,所以大多采用掩埋法处理。松下电工公司证实,当回收的热固化树脂与 10% 左右未用过的树脂混合时不会破坏材料的质量,而且确认新的功能型共聚物可用作现有 FRP 中聚苯乙烯基体收缩控制剂的替代物。

JCW,2006,47(2386):4

### 可使固体氧化物燃料电池的启动从数小时缩短到 30 s 的固体电解质

一般的固体氧化物电池(SOFC)所用的电解质是气密性的,所以不透气。燃烧时通过点火装置点火,然后控制火焰使燃烧持续。日本立命馆大学(立命館大学)理工学部的吉原福全教授等开发了一种可快速启动的 SOFC,该电池使

用了气体透过型固体电解质,使电池的燃料极和空气极的气体燃烧,从而可使 SOFC 的启动时间从原来的数小时缩短到 30 s 左右。以勿须外部加热的 1 kW 级别的自供热型小型系统为目标,SOFC 可用作家庭及汽车等的辅助电源。

由于 SOFC 需要将固体电解质加热到能得到离子导电性的温度并维持在该温度,所以启动需要时间。但是,气体透过型固体电解质电池启动升高温度所需的热量小。另外,由于该电解质的燃料气体能透过到空气极,所以如果能通过燃料极和空气极的气体燃烧控制固体电解质温度,就能在短时间内得到离子导电性并保持该温度。由于燃烧氧自由基增加,故发电密度得到提高。

工業材料(日),2006,54(10):14

### 可在各种基板上合成高质量碳纳米管的技术

日本物质与材料研究机构(物質・材料研究機構)和マイクロフェーズ公司联合开发了一种碳纳米管(CNT)液相合成装置,该装置是基于以下技术开发成功的:通过将硅等的基板在乙醇等的醇类有机溶液中加热,使有机溶液中基板表面被分解,作为 CNT 生长的基板。

该装置具有用乙醇等的醇有机溶液供给 CNT 原料碳的特征,用该技术合成的 CNT 极少产生炭黑等副产物,并且按与基板的垂直方向一致的状态生长。

目前已有各种各样合成 CNT 的方法,但是均存在产生大量炭黑等副产物。如果产生大量的炭黑,则必须挑选目的 CNT,进而存在合成时间长的问题。通过使用此次开发的合成装置调整加热条件等,不仅可以使硅和石英等无机材料作为基板,还可以使用不锈钢、钛、白金、铝等金属材料作为基板合成 CNT。

目前 CNT 的相关技术备受瞩目,很多企业和各科研单位均报道了各种各样的研究成果,但却不能说实用化水平的应用开发得到发展。采用此次开发的合成装置,多数技术人员均能很容易生产高质量 CNT,为了能进行评价与研究,研究人员期待着进一步加速 CNT 在燃料电池隔板和电子部件用降温装置等的电子学领域、能源领域中的应用开发。

工業材料(日),2006,54(10):14-15

### 纳米分散聚吡咯液的开发

日本アキレス公司开发了一种具有电子共轭体系的导电性聚合物聚吡咯

(PPy)在溶液中纳米分散的技术以及使用该技术得到的“纳米分散 PPy 液”,目标是将其用于有机电致发光(EL)元件中。

从自发光、视角广和图像美丽的角度考虑,有机 EL 元件成为下一代平板显示所备受关注的材料,但是,以现在的技术还不能使其大型化,且存在寿命短、成本高等缺点。纳米分散 PPy 液在有机 EL 元件中的应用技术是由文部省高科技事业的私立学校和东京工艺大学(東京工芸大学)media 图像科的內田孝幸助教授所在的研究室共同开发得到,通过向有机 EL 元件的空穴注入层(位于电极和发光层之间,目的是使空穴从电极顺利注入到发光层)注入“纳米分散 PPy 液”,以期解决以往有机 EL 元件所存在的问题。由于纳米分散 PPy 液不同于现在使用的强酸性水溶液,所以不存在对被涂覆设备的腐蚀问题及对有机 EL 元件寿命有影响的吸湿性问题。可自由选择溶剂组成、液体黏度及固态分离浓度,容易涂覆,且涂覆方法可选择,涂覆后平坦性良好,加热干燥后的 PPy 液粒子的耐热性优良,因而还可用于汽车导航系统等等的车载用途。此外,与以往技术相比,该技术的成本可降低为原来的 1/10。化学工業時報(日),2006(2609):2-3

### 新型无纺布生产设备的建设

日本旭化成纤维(旭化成せんい)公司最近着手一种专用设备的建设,其用于新型无纺布“Precisé(プレシゼ)”的上市。

プレシゼ是一种聚酯无纺布,具有将高均一性且纤度不同的长纤维多层叠加的结构,并具有聚酯素材特有的耐热性、高强度及高刚性,使来自于微细纤维的隔离控制成为可能,从而具有以往的无纺布没有的性能,尤其是具有流体/粉体隔离性、微粒捕集性、低压力损失等优异性能。此外,使用プレシゼ也可进行赋予熔融密封性的无纺布的生产。该公司通过活用该特性,可将其用于工业材料领域的分离膜载体,各种过滤材料,吸音材料,生活材料领域的食品包装材料,医学领域的医用带材料、高性能口罩等,此外还推进了其在电子学等新领域中的应用开发。为了获得良好的市场评价,作为一期工程,该公司将于 2007 年秋在守山工厂建设生产能力为 2 000 t/a 的设备。

化学工業時報(日),2006(2609):3

## 具有高折射率的有机-无机 复合材料

日本大阪市立工业研究所(大阪市立工业研究所)和日本荒川化学工业(荒川化学工业)公司联合开发了一种有机-无机复合材料,其通过照射紫外线(UV)固化,具有提供透明且高折射率固化物的聚倍半硅氧烷材料结构。有效利用其透明、高折射率的特性,预计该有机-无机复合材料可用于光学材料等中。为了拓宽其用途,荒川化学工业公司开始供应样品。

该复合材料由具有巯基(-SH)的倍半硅氧烷材料低聚物和多官能团乙烯化合物构成,具有一SH基的倍半硅氧烷材料低聚物以具有一SH基的硅偶联剂作为原料,根据溶胶-凝胶反应制备得到,如果照射紫外线则发生烯烃-巯基固化反应(-SH基和双键的加成反应)。固化物的折射率为1.55~1.60,远比一般聚合物的折射率高,具有6~7H的高表面硬度,并且韧性优良。一般,如果导入Si则折射率下降,但是该复合物由于导入了S而得到了高折射率。

有机-无机复合材料中常用的溶胶-凝胶反应由于产生醇和水分等挥发成分,所以难以做成各种形状的厚膜,新开发的复合材料由于使用了根据溶胶-凝胶反应生产的倍半硅氧烷材料低聚物,所以在固化时不产生挥发性成分,没有固化收缩现象,可制造1mm以上的厚膜,固化物具有200℃以上的热稳定性,预计可用于镜头和液晶板基板等的光学材料中,此外还可作为透明的硬涂层和粘合剂使用。

化学工业时报(日),2006(2610):2

## 金刚石二极管的开发

日本产业技术综合研究所(产业技术综合研究所)和金刚石研究中心(ダイヤモンド研究センター)共同开发成功一种金刚石二极管,其能够利用高密度激发子状态放射深紫外线。新开发的二极管可在200℃以上的高温下工作,发光效率也打破了金刚石类的间接跃迁型半导体的常识,内部发光功率达到10%以上。

波长为350nm的紫外线光源预期可广泛用于杀菌、净水、高密度光记录用光源及荧光分析等各种信息检测、医疗、生物等领域中。因此,希望小型轻量化的深紫外线发光二极管(LED)得到实用化。但是,作为放射深紫外线的LED的

材料,迄今为止,仅像氮化铝镓(AIGaN)这样的直接跃迁型半导体被使用。金刚石由于是单元半导体材料,所以没有结构缺陷,兼具优良的机械特性、化学特性以及光学特性。通过使用即使在室温以上也能高密度存在的金刚石的激发子,该金刚石二极管能够在室温以上发射深紫外线。此次以金刚石中的激发子的发光构造所涉及的详细研究作为根本,根据有效利用了该特征的设备构成,成功试制了一种二极管,其具有高发光的内部量子效率,从而表明金刚石半导体具有成为紫外光源材料的可能性。

化学工业时报(日),2006(2610):5

## 降低高纯氢生产成本的方法

众所周知,钯膜由于具有仅允许H<sub>2</sub>通过而将其他分子拦截的特点,被认为是提纯氢气的理想载体。美国HY9公司产品开发部副经理Charles Krueger指出,由于污染物无法通过这种无孔过滤器,Pd膜分离尤其适用于超高纯度应用领域(如电子工业)。但是直到现在,贵金属的高成本限制了其在工业H<sub>2</sub>或新兴的燃料电池领域中的广泛应用。

为了降低生产成本,HY9公司开发了一种被称为“化学着色”的方法,并申请了专利。与传统Pd-Ag基管状提纯器相比,该方法用1/10的Pd就可以制作氢提纯器。该公司着手利用商业化的原料——25μm厚的冷卷钯合金薄片制备钯膜,钯合金薄片经过一系列化学蚀刻步骤得到无缺陷膜,这种膜的厚度是原来的1/4~1/2。Krueger指出,由于氢的处理量与流经钯膜的厚度成反比,因此较薄的膜同样可以提高氢的处理量。

该研究小组利用专利化的扩散粘结密封技术建造了含有一个或多个薄片的板框式模组。HY9公司已将小型H<sub>2</sub>提纯器模组商业化,并且扩大了现有提纯器的生产线,以用于超高纯、高纯级燃料电池市场。该公司还开发了钯膜分离器,用于甲醇-水重整器(用作便携式燃料电池)、蒸汽重整器的水-汽转化反应器、煤气发生炉及单级天然气重整装置。Krueger认为,这项技术对于高纯H<sub>2</sub>需求量小的应用领域具有价廉的优点,这些领域包括金属工业的退火工艺以及制备脂肪酸和乙醇的天然油类的氢化反应。 Chemical Engineering,2006,113(10):13

## 防火型聚合物复合材料

澳大利亚墨尔本的Ceram Polymerik Pty Ltd.公司最近商业化了一种新型聚

合物复合材料,该复合材料可用于被动式防火领域。被动式防火材料由一种防火材料或具有防火结构的物质组成,它可以通过降低建筑物结构的损害程度,进而给人们更多的逃生时间。这种新型复合材料所用的技术是在发生火灾时将塑料和橡胶转化为一种耐火陶瓷。该公司几个月前将第一种产品出口到英国德文郡的Lorient Polyproducts Ltd.公司用作生产防火门的门缘保护装置。

对于传统的聚合物复合材料而言,无机成分如滑石粉和碳酸钙广泛用作填料和增强成分,但是这些复合材料在发生火灾时仅能简单地熔化。Ceram Polymerik公司开发的复合材料是一种含有耐火成分的复合体,包括硅酸盐矿物、熔剂和其他无机化合物,该复合材料可以用传统的挤出和注射成型装置加工。

正常温度条件下,该复合材料与传统复合材料一样,但是在发生火灾时,低熔点的无机成分充当熔剂在聚合物燃烧后与难熔的填料粘结在一起,剩下一种固体或半孔陶瓷结构,这种陶瓷结构保留了原始构件的整体性,因此具有火隔离膜的功能,该陶瓷在温度超过1000℃时仍很稳定。

该技术是维多利亚材料合作研究中心(Cooperative Research Center for Polymers,CRC)及墨尔本的Olex Australia公司的研究成果改进的结果。Olex公司首次商业化这项技术,将其用于Pyrolex Ceramifiable型号的防火电缆,如发生火灾,电缆表面将形成一种陶瓷绝缘层,从而预防短路并保证电流连续。

Chemical Engineering,2006,113(10):14

## 可制备性能更好的柴油机燃油的 三相乳化技术

位于日本横滨的神奈川大学(Kanagawa University)开发了一种三相乳化技术,使柴油机燃油在水中能够形成稳定的乳状液。该大学工程学院的Kazuo Tajima教授指出,用一种30t的卡车测试该乳状液的稳定性,结果表明,与传统柴油机燃油相比,用三相乳化技术所得的燃油的燃烧效率提高了10%~15%,并且粉尘和氮氧化物的排放量分别下降了95%和65%。

传统乳化技术使用表面活性剂,而表面活性剂通常吸附在油水界面之间,降低团聚和聚结速率。但是Tajima指出,在制备乳状液时需要微调溶液的条件,并且难于维持其稳定性。

该新型三相乳化技术利用水相、纳米微粒相和油相制备稳定的乳状液,制

备过程如下:首先制备一种适宜车辆微粒的水分散体系(质量分数 0.04% ~ 2.00%),它们是粒径为 10 ~ 200 nm 磷酸、多糖或其他在水相中能够稳定分散并在一些油相中能够吸附的微粒;然后将汽油(轻油成分介于煤油和重油之间)加到上述分散体系中,并快速混合。这种简单的操作能够得到质量分数为 65% ~ 70% 的油相在水相中稳定分散的乳状液。

Chemical Engineering, 2006, 113(10):14

### 压力作用下 X 射线可使冰形成 $H_2-O_2$ 固体

美国新墨西哥州洛斯阿拉莫斯实验室(New Mexico's Los Alamos National Laboratory)的 Wendy L. Mao 博士后及其实验小组在试验高压条件下同步回旋加速器的 X 射线技术时得到了一个意外的发现:水在高压和室温下存在 VII-a 晶型, X 射线作用下,水可以跳过 VII-a 晶型打开 O-H 键并且得到一种由分子氢和分子氧组成的新型晶型固体。

Mao 称,首先在 X 射线拉曼光谱图中意外观察到  $H_2$  和  $O_2$  的峰,之后从金刚石腔释放压力,并且确实看到有气体鼓出。

进一步研究中,他们决定在高压下用 X 射线裂解水,并且分裂得到相应的原子重新组合成一种未知的由  $H_2$  和  $O_2$  组成的固体,这种新型合金在光谱图上与简单的  $H_2$  和  $O_2$  混合物不同。

众所周知, X 射线可以在室温下产生自由基并且用于研究反应机理,但是高压条件下简单转变的例子很少见。该研究小组意外发现了仅有适宜级别的 X 射线能量能够实现上述简单转变,能量高一些时辐射趋向于穿过样品,能量低一些时所用的压力装置中的钻石就会将大部分辐射都吸收掉。

只要在高压条件下,这种新型合金就显示出惊人的稳定性。Mao 说,试验 6 个月后,材料不会变回到冰的 VII-a 晶型,即使加热到 700 K 并用激光和 X 射线轰击材料时,也不会变回到冰的 VII-a 晶型。

C&EN, 2006, 84(44):10

### CdTe 纳米晶体

碲化镉晶型纳米微粒是一种半导体材料,用来制备薄膜太阳能电池,可以在水中没有模板诱导的条件下自发组装成二维自由漂浮的薄片。美国密歇根大学(University of Michigan)的 Nicholas A. Kotov, Sharon C. Glotzer 及其同事 Ann Arbor 报道了这些意外的发现并解释了如

何通过纳米粒子之间交互式作用力的结合发生这种现象,这与生物体中一些蛋白质结构的形成方式相同。

碲化镉纳米粒子自组装成二维薄片,通常情况下,可以诱导纳米粒子形成薄层,但是需要一个模板如固体表面或液-液界面。几年前,当 Kotov 及 Tang Zhiyong 首次观察到碲化镉独立薄片形成行为时,研究者不确定到底发生了什么。后来他们通过推论认为,由于碲化镉纳米粒子和微生物细胞壁表层蛋白质具有相似的物理尺寸和非球形外形,因此碲化镉纳米粒子可以用来模拟蛋白质并进行自组装。

Glotzer 及 Zhang Zhenli 进行了一系列的电脑模拟来验证这个想法,结果发现,碲化镉纳米粒子独特的四面体外形确实产生一种各向异性和疏水作用力相结合的现象,这种现象促使碲化镉纳米粒子进行自组装。Kotov 研究小组的实验结果显示,当任何一个交互式作用力消失的时候,都不会产生薄片。用烷烃硫醇稳定化的碲化镉纳米粒子在水溶液中自组装成单层,在显微镜照片中观察到尺寸为  $50 \mu m \times 30 \mu m$  的薄片。当用紫外(UV)光源辐照时,根据纳米粒子的尺寸薄层发光范围从浅绿到暗红。

C&EN, 2006, 84(42):10

### 将生物燃料快速转变成合成气的工艺

利用现有方法气化生物质时会产生积炭,因此降低了过程效率,所需反应器的容量大。美国 Minnesota 大学的研究人员开发了一项将可再生燃料如生物柴油及蔬菜油转化为合成气的工艺,该工艺比传统的气化器快 10 ~ 20 倍,因此反应器的尺寸缩小至原来的 1/10。具体步骤为:在氧气、铑-钼催化剂存在条件下快速加热小剂量大豆油,该法可以避免失活炭层的形成。

合成气是一种氢和一氧化碳的混合物,用 Fischer-Tropsch 工艺可以将其转化成甲醇或液态碳氢化合物燃料。研究者之一 Paul Dauenhauer 称,新工艺是在催化氧化之后进行的高温分解反应,由于氧化过程中放出的热量返回到高温裂解过程,因此反应过程中不需要输入能量。

Chemical Week, 2006 - 11 - 08

### 合成塑料的一种自由基聚合路线

原子转移自由基聚合(ATRP)可以用于工业生产合成高分子,但需要大量的催化剂,这就意味着 ATRP 不具备大规模生产的优势。位于美国匹兹堡的卡

耐基-梅隆大学(Carnegie Mellon University)的研究人员通过向 ATRP 体系中加入一种还原剂,如糖、维生素 C 或其他食品防腐剂,发现了一种可降低 ATRP 体系催化剂用量的方法,可使催化剂用量降低至原来的 1/1 000。

卡耐基-梅隆大学自然科学教授及高分子工程中心的董事长 Krzysztof Matyjaszewski 指出:“我们通过降低 ATRP 反应过程中铜催化剂的级别,使这项工艺在成本上仅为传统工艺的 1/100,并且更适用于工业生产。”

将近 50% 的合成高分子是通过自由基聚合(FRP)法制备的,但是 FRP 法最大的限制因素就是对工艺中一些关键性元素的控制性比较差,而这些关键性元素对所设计聚合物分子质量的控制、多分散度、成分、链构架以及官能度有较大影响。而 ATRP 对聚合物分子质量的控制性好,从而为材料设计提供了空前的机遇,包括生物聚合物、有机-无机复合材料和 surface-tethered 共聚物的制备。

ATRP 通过金属催化进行聚合反应,每次将一个或几个单体单元加到增长的聚合物链上。反应的关键是保持铜催化剂 2 种形式  $Cu(I)$  和  $Cu(II)$  之间的平衡。当 ATRP 进行时,产生  $Cu(II)$ ,引起  $Cu(I)/Cu(II)$  比率的变化。研究人员指出,为了保证  $Cu(I)$  和  $Cu(II)$  的平衡,在反应过程中需要加入  $Cu(I)$ 。

另一方面,美国费城宾夕法尼亚大学(University of Pennsylvania)的化学教授 Virgil Percec 及其同事声称,他们已经开发了一种替代 ATRP 的高分子质量聚合物的制备方法,该法催化剂用量少、反应时间短,并且可以在室温下操作,这项技术被称为单电子转移活性自由基聚合(SET-LRP),该方法比 ATRP 在内的传统方法在制备合成高分子方面更为优越。

ATRP 需要在高温条件下操作,并且金属催化剂用量很大,这种工艺条件部分由于其依赖于转移内界(球)电子消耗的能量,内界(球)电子处于围绕原子的电子云深处,与单体连接在一起。由宾夕法尼亚大学研究人员发明的方法涉及外层电子,其所需的活化能较低,因此催化剂使用周期不同。该方法不是利用铜基催化剂催化反应,而是用一种常见的、基本的铜的存在形式(以粉末或电线形式存在)在水存在的条件下催化反应。该工艺防止了  $Cu(II)$  的形成,因此降低了附加  $Cu(I)$  的需求。Percec 声称他们已经制备了包括聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯和聚氯乙烯在内的聚合物。

Chemical Week, 2006 - 11 - 08