

## 国外动态

### 整体催化剂技术

美国空气产品和化学品公司 (Air Products and Chemicals Inc., APCI) 与美国庄信万丰公司 (Johnson Matthey Inc.) 共同将催化剂与整体环路反应器 (MLR) 结合在一起的工艺技术进行商品化。庄信万丰公司专门为 MLR 设计了系列催化剂。空气产品公司业务开发经理称, 对许多用淤浆催化剂的操作来说, 反应速率可增加 10 ~ 100 倍, 选择性和转化率达到 95% 甚至更高。MLR 工艺将首先用于生产能力低于 1 万 t/a 的使用贵金属催化剂的氢化反应器。

带一个整体催化剂构件床的 MLR 可改装成连续搅拌的罐式反应器 (CSTR), CSTR 中的反应物可通过整体催化剂构件床来回循环。这个床替代了装催化剂的 CSTR。建一个 3 785 L 的 MLR 单釜, 只要在现用的 CSTR 上外置一个 378.5 L 的 MLR 即可。CSTR 中通入氢气和硝基芳烃化合物, 反应物用外置泵通过整体催化剂构件床来回循环直到反应完全。连到整体催化剂构件床的气液喷射器在 MLR 内形成一个精确的然而而是可控的反应环境: 1 m<sup>3</sup> 催化剂的氢气消耗量达 100 mol/s, 压力 10 ~ 100 MPa, 温度 10 ~ 204℃。

此工艺的的优点主要归因于催化剂的结构——非催化作用的载体 (如活性炭或氧化铝), 该载体的每平方英寸 (1 平方英寸 = 6.45 cm<sup>2</sup>) 截面积上有 100 ~ 600 个平行孔道, 其上带有活性金属 (如 Pt、Pd、Ru 或 Rh) 与每一条孔道的内表面相结合, 约占催化剂质量的 1% ~ 5%。反应主要在整体催化剂的孔道中进行, 同时喷射器相应增加气-液传质速度以便跟上如此高的反应速率。对于传质限制反应 (如涉及硝基芳烃化合物的反应), 采用 MLR 工艺的反应速率可达到 100 mol/(m<sup>3</sup>·s)。在因缺氧 (间歇操作时经常发生) 而在加热或冷却时趋向于生成副产物的情况, 此工艺能提高选择性达 5%。改造一台 5 ~ 10 m<sup>3</sup> 间歇式反应釜只需接管道和配仪表就行, 因 MLR 构件占空间不大 (约 0.3 m<sup>3</sup>)。与现用的淤浆工艺相比, 可减少贵金属的损失、省去催化剂过滤并提高催化剂寿命。庄信万丰公司独家提供 MLR 用的催化剂新产品。

Chemical Engineering Progress, 2003, 99(1): 9

### 液化丙烷气回收新工艺

美国 Black & Veatch Pritchard 公司推出一种称为 Pro-Max 的液化丙烷气 (LPG) 回收工艺, 此工艺能够回收接近 100% 的丙烷和其他作燃料或焚烧掉的低压气流中的重质烃。与有竞争性的 LPG 回收工艺相比, 所用动力可节省 10% ~ 25%。此工艺特别适用于炼油厂的废气, 也可用于伴生的天然气。

将原料气根据所含组分先加压到 0.9 ~ 1.4 MPa, 再经干燥后用丙烷制冷剂急冷至 -2℃, 急冷后的原料送往丙烷吸收塔, 在丙烷吸收塔中与回收循环的液态乙烷相接触生成富集丙烷的塔底料。丙烷吸收塔的塔底料用泵送到脱乙烷塔, 脱乙烷塔的运行压力比丙烷吸收塔的压力高 0.117 ~ 0.468 MPa。在脱乙烷塔上部因丙烷制冷生成一股主要是乙烷的回流液, 其中含不到 1% 的丙烷。将另一股占冷凝液总量 25% 的料流循环送回丙烷吸收塔。这股料流主要是 100% 的乙烷, 这就是说到丙烷吸收塔的原料成为完全的“贫油”流。在脱乙烷塔的底部实际上含的全是来自起始原料中的丙烷, 然后可以用普通的精馏方法将丙烷加工成为液态燃料或石化原料出售。

Pro-Max 工艺与其他有竞争性的 LPG 回收工艺的主要不同点在于, 进到丙烷吸收塔顶部的“贫油”料的组分。别的工艺用的是内部交叉热交换以冷凝脱乙烷塔上部的物料, 或不使用冷凝塔而循环冷凝脱乙烷塔上部的气体, 2 种情况下“贫油”料中都含有相当数量的重组分。Pro-Max 用的物料流是主要经丙烷制冷剂凝缩的乙烷。此技术精简了 Pro-Max 总的压缩/制冷设备, 使 Pro-Max 工艺比其他有竞争性的 LPG 回收工艺更加有效, 且只要在 0.9 ~ 1.4 MPa 压力下运行, 能加工富有丙烷和重组分的原料气或是含有大量十分轻的如氢气的原料气。因压缩设备占工厂总成本的大部分, 故 Pro-Max 工艺在经济上很有优势。工厂主有望在不到 1 年内收回投资。眼下 Pro-Max 工艺正在印度尼西亚 1 个项目中实施, 其能力为 LPG 400 t/d 和 C<sub>5+</sub> 凝缩液 100 t/d。

Chemical Engineering Progress, 2003, 99(1): 10

### 太阳能制合成气

澳大利亚联邦科学和工业研究组织

(Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation, CSIRO) 与太阳能系统 (Solar Systems) 公司共同合作将太阳能与甲烷气相结合生产合成气, 可作为发电用燃气、冶炼还原气或化学原料。CSIRO 现在正将此技术向供气工业中潜在的合作伙伴提供。

CSIRO 在悉尼的实验室运行的系统是太阳能系统公司提供的双轴跟踪抛物面太阳能集热器, 该集热器聚集的太阳能可以开动 CSIRO 建造的反应器, 在此反应器内用蒸汽将含甲烷的气体转化为合成气。在太阳能集热器中生成的合成气比所使用的甲烷含的能量多 26%。与单是焚烧甲烷相比, 此合成气以能量释放单位计算释放出的温室气体少 21%。人们可以进一步通过水-气变换反应将 CO 转化成在 2 MPa 下含有约 20% 的 CO<sub>2</sub> 和 80% 的 H<sub>2</sub>。因此燃气处于高压态, 接近 50% 的 CO<sub>2</sub> 能够用物理性溶剂如碳酸丙烯酯除去。

CSIRO 已在一反应器中验证了该工艺的性能, 反应器能够转换甲烷 10 L/min。要将工艺操作放大到能处理 80 L/min 甲烷的难点在于: 使从集热器中输送的太阳能与燃气和水的流率相匹配, 从而达到 83% 的甲烷转化率。另一难点是优化反应器的体积、形状、质量和柔性原料管道, 以便它与跟踪太阳的集热器一起运行。现行的反应器 (能在 2 MPa 和 850℃ 下运行的装有催化剂的单个盘管) 固定在能达到 1 000℃ 温度的太阳能接收器上。反应器调节着热转换的强度, 如整个系统能在集热器对准太阳起 6 min 内从室温升至工作温度。

现在使用的太阳能集热器使用热量为 44 kW 的天然气, 而集热器满负荷可操作 120 kW (相当于 200 L/min 的天然气流速) 或 430 MJ/h。单个集热器能产生 55 ~ 75 kW 热量。发电厂可以使用多个集热器或其他形式的太阳能收集器, 如带有一个中心接收塔的定日镜。成熟后的“太阳能气”的成本, 将能与其他可再生能源相竞争。日本人早已使用此种操作工艺将天然气转化成甲醇或二甲醚。

Chemical Engineering Progress, 2003, 99(1): 11

### 来自石油的高级钻石状物质

据认为石油中存在一种高级钻石状物质 (higher diamondoids, HDs), 这是一种以碳氢化合物为基础的化合物, 其中碳

原子骨架与钻石晶格一样。迄今既未从天然资源中提取出来过,也未有过合成的报道。美国雪佛龙德士古(Chevron Texaco)公司的能源研究和技术(Energy Research and Technology)公司的科学家已经分离、结晶出这种 1~2 nm 的物质。这种物质具有钻石的性质和碳氢化合物的多变性,有可能成为新的一类化合物的结构单元。

最小的钻石状物质是金刚烷(C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>)。该公司发现的钻石状物质从具有 4 个结晶型笼(四金刚烷)到 11 个结晶型笼(十一金刚烷)。二金刚烷和三金刚烷已有人分离出来,但分离出更大的钻石状物质却有困难。钻石状物质有与钻石一样的表面融合的笼型结构,使它具有稳定性和刚性;也因有为数不少的大中间体、反应路线和复杂反应动力学而难以合成。他们从产自墨西哥湾的气体凝缩液(一种石油)中富集钻石状物质,关键在于钻石状物质的热稳定性。

以超过 345℃(相当常压下的沸点)的真空精馏获得含钻石状物质的馏分,再于 400~450℃下裂解除去非钻石状物质。用含银硅胶-液相色谱从热解产物中除去有机化合物和极性化合物。使用反相和择形高效液相色谱将钻石状物质分离和互相分开,然后用丙酮通过结晶方法精制,所获得的量足可进行尖端应用。许多分离出来的钻石状物质具有对制药业十分重要的手性特性(左旋和右旋)。还有长度不等的棒状物 and 不同螺距、长度、直径的螺旋状物。鉴于此工艺具有商业潜力,雪佛龙德士古成立了分子钻石技术公司,将于 2003 年年中供应少量作研究开发的钻石状物质。

Chemical Engineering Progress, 2003, 99(1): 12

### 材料研究新方法

美国橡树岭国家实验室(Oak Ridge National Laboratory, ORNL)的研究人员开发出一种称为三维微分孔径 X 射线显微镜新技术,此技术可以测定颗粒尺寸从几个微米到数百微米的多晶物料的内部结构(如结晶取向、形态、张力、变形情况)。此技术扩充了 ORNL 的三维 X 射线显微镜的能力,该显微镜用的是 50 μm 刀刃仿形工具机,其作用像一个在试样前面的针孔照相机。一束来自显微镜的白光穿过多晶物料,从其所遇到的每个颗粒产生劳厄(Laue)图像。“劳厄”图

说明当多色 X 射线束撞击单晶时产生的反射 X 射线的衍射特性。每个劳厄图的原来 X 射线强度用电荷耦合器(CCD)记录下来,然后将刀刃动作前和后获得的图像相减而破解。这种测量的分析有可能用计算机重新形成沿微束的亚微米 X 射线衍射图。从而使物料的检测无须破坏试样。三维 X 射线晶体显微镜目前只有实验样机。

Chemical Engineering Progress, 2003, 99(1): 12

### 能分解地下水污染物的固定化微生物

固定在纳米多孔聚合物珠内分解污染物的微生物被称为“生物珠(bio-bead)”,它突破了被高氯酸盐、甲基异丁基醚、氯化溶剂和其他生物降解污染物污染的地下水处理的问题。此生物珠是美国 Stratum 工程公司最近获得生物渗透性阻隔(BPB)技术的美国专利(专利号 6337019)的基础,该技术是将包封的细菌直接放到土壤的表层污染区。

Stratum 公司从美国国家环境卫生科学研究所(National Institute of Environmental Health Sciences, NIEHS)小型商业创新研究计划获得 30 万美元资金来建立现场装置实证 BPB 方法就地破坏地下水中的高氯酸盐(一种固体火箭燃料的组分)和三氯乙烯(TCE)。现在进行的第一阶段试验是建立三氯乙烯和高氯酸盐混合物的生物降解动力学和水力停留时间、温度、pH 值等参数的优化。这些数据将用于建模,作为现场装置的设计和操作系统,现场装置是将一个可移动的、事先加工好的、装有生物珠的反应池放置于沟槽里,沟槽中污染物的流速为 0.3048 m/s。

实验室规模制备生物珠的操作为:将蒸馏水加入到聚乙烯醇(PVA)中,加热此溶液直到 PVA 溶解。再加入藻酸钠,冷却此溶液,然后加入经过离心处理的细菌细胞(与蒸馏水混合)和培养基。将 PVA 溶液滴入到硼酸溶液中生成直径约 4 mm 的生物珠。生物珠的活细胞密度至少是游离细胞体系的 3 倍,预期成活时间为 10~30 年。

生物珠的粗糙内表面有利于微生物的粘附和生长。实验表明含 2,4,6-三氯苯酚(TCP)的质量浓度达 300 mg/L 时,能做到 100% 脱除,且水力停留时间低到只有 24.5 min。甚至生物珠还能耐受含 TCP 的质量浓度超过 550 mg/L 的

毒性剂量,且在几天内能重新开始 100% 脱除 TCP 的质量浓度为 40 mg/L 的废水。而游离细胞体系仅能耐受 20 mg/L 的 TCP。

规模大于 10 kg 的生物珠的生产成本估计为 10~20 美元/kg。中试装置将于 2003 年年中建设,建设费用和运行费用估计为 20 万美元。

Chemical Engineering Progress, 2003, 99(1): 13

### 燃料电池行将商业运行

美国劳伦斯伯克利国家实验室(Lawrence Berkeley National Laboratory)的科学家开发出一种固体氧化物燃料电池(SOFC),有望像多数高效气体涡轮发电机那样经济地发电。其发明的关键在于用强度好、易制造、特别是价格低廉的不锈钢支撑的电极代替陶瓷电极。研究人员称,该燃料电池已接近打破商业运行成本 400 美元/kW 的关口,400 美元/kW 的成本为目前燃料电池成本的 1/10,相当于最有效的燃气透平发电机和柴油发电机的成本水平,是燃料电池能否有竞争力的关键。

数年前,研究人员先开发出一种降低燃料电池工作温度而不降低效率的方法,他们制出一种极薄的、能在 800℃ 下如同厚电极在 1 000℃ 下那样快地传导离子的陶瓷电极。温度的降低使得用金属元件代替昂贵的陶瓷元件成为可能,也可将若干陶瓷电池连接成组。

当还没有达到 400 美元/kW 的成本目标时,他们又开发出一种以 10~15 μm 氧化锆为基础的电解质涂覆在 10~20 μm 的镍基电极上,然后固定在约 2 mm 厚的高强度不锈钢合金上。

为达到成本 400 美元/kW 的目的,约占发电机总成本 1/3 的燃料电池组不能超过 130 美元/kW。原料成本低(30 美元/kW)及固体氧化物燃料电池设计的灵活性使电池组的成本不高于 130 美元/kW。该实验室将要开发平面的和筒形的电池组配以价廉的变压器以及其他支撑技术。

Chemical Engineering Progress, 2003, 99(1): 14

### 柴油添加烹饪油

美国宾夕法尼亚州立大学(Pennsylvania State University)的工程师称,在低硫柴油和发动机润滑油中加入豆油或葵花籽油等经特殊处理的烹饪油可以降低摩擦和磨损。从燃油中除去硫,对发动机

达到2004年开始实施的排放标准十分必要,但会造成喷油系统磨损加剧的问题。该项目的负责人指出,只添加10%经特殊处理的植物油与燃料油的混合物,既降低摩擦力又降低磨损。如果使用经过氧特殊处理的植物油混合物,则只要加2%就可达到与现在高硫柴油燃料一样的摩擦和磨损性能。

Chemical Engineering Progress, 2003, 99(1): 14

### 用转基因植物除砷

美国乔治亚大学(University of Georgia)开发成功用转基因植物从土壤中除砷的第一个转基因体系。研究人员将普通*E. coli*细菌的2个基因植入*Arabidopsis*芥族成员使它适应砷(通常砷对植物是致命的),将其从土壤中输送到植物的叶子上。这种使用新体系的方法使开发用植物清洁环境迈出重要的一步。多数在土壤表面和水中的砷是以氧化物形式存在。植物误以为砷的氧化物是磷酸盐将它输送到叶子上。

研究人员认为照射到叶和茎部的光使*E. coli arsC*基因起作用,*arsC*基因将砷酸盐还原成毒性更大的亚砷酸盐,但这只限于叶上。亦即植物将砷化物从土壤中吸收、浓集然后送往叶子。然后第2个基因ECS起作用,产生较多的硫与砷化物结合。故植物能在有砷化物的环境中存活而不死。当“健康”的植物收割时,一度曾在土壤中的砷化物被除去了。

Chemical Engineering Progress, 2003, 99(1): 14

### 混凝土表面神经毒剂分解物检测

美国能源部的爱达荷国家工程与环境实验室(Idaho National Engineering and Environmental Laboratory, INEEL)使用离子捕集二阶质谱仪(IT-SIMS)能够检测混凝土表面的神经毒剂VX。从谱图可以确定VX的降解物。

主要成分为碳酸钙和沙子的混凝土是碱性的(pH值为10或更高),高pH值使它中和VX神经毒剂。24℃下15h内VX分解只剩初始浓度的1%;50h内为其原来浓度的 $10^{-7}$ 。其分解速度与环境温度(越热越快)、湿度以及毒剂浓度有关。测定VX在混凝土上的分解和环境条件的关系,可以帮助政府决定如何保护公民免受神经毒剂的攻击。

Chemical Engineering Progress, 2003, 99(1): 14 - 15

### 流动流体帮助人造骨的生长

美国赖斯大学(Rice University)在实验室中发现一种机械刺激骨质生长的方法。健康骨质成长的诀窍不仅在于骨细胞(成骨细胞)的精确混合和其他几个生长因素,还在于机械刺激(缺少刺激是宇航员在轨道中几个月后骨质变脆的原因)。

科研人员将用老鼠的骨-骨髓衍生的成骨细胞放进有一小叠钛纤维网的小容器中。样品盖有能促进骨生长的化学品混合物,将它放置于培养箱中。培养过夜使细胞有时间接触网然后用泵将介质流过培养物共16天(另一组培养物在无动作的浴中培养)。

即使是流速很低也能增加无机骨质的生成。在遭受流动的样品上生成的无机骨质是很厚的且发育良好,而在静止状态下生成的骨质比较薄且脆。他们认为有必要测定促使生成最佳三维结构的确切流速,并预测若干年后不用临床处理,最终人造骨能够替代供体组织或是替代合成材料制作的外科植入物。

Chemical Engineering Progress, 2003, 99(1): 15

### 放射性同位素使微电池发电

美国康乃尔大学(Cornell University)开发出从放射性同位素汲取能量的微器件,预测这种器件可以为遥控传感器或植入的医疗器件供应电力数十年。样机是由1cm宽、2cm长、60μm厚的铜片悬在放射性镍-63薄膜上。同位素衰变放出β-粒子。放出的电子集结在铜片上生成负电荷,而同位素薄膜失去电子成为正性。正负间相吸使铜片下弯。当铜片接近同位素薄膜产生电流达到电荷平衡,铜片弹起,这样周而复始。镍-63的半衰期超过100年,使用此种同位素的电池至少可连续供电50年。其他同位素根据其半衰期供电水平不一样。

Chemical Engineering Progress, 2003, 99(1): 15 - 16

### 可用作制动器的有机复合材料

一种能在电压作用下改变形状的新的复合材料可能用于人造肌肉或药物输送系统的制动器,这种复合材料是由有机填料分散在一种电致伸缩的聚合物中。电活性聚合物存在已久,但输入能使它们做足够功的能量则代价很高。宾夕法尼亚州立大学(Pennsylvania State University)的Qiming Zhang教授说,用这

种新的复合材料可以将电压降到原来所需的1/10。

研究人员用Zhang教授实验室新近合成的一种电活性聚合物——聚(偏氟乙烯-三氟乙烯)作复合材料的基料,以具有高介电常数的有机半导体铜-酞菁作填料。复合材料显示出填料的高介电常数且仍能保持接近该共聚物的柔软性。以前靠添加高介电常数填料(常用陶瓷)来提高聚合物基材料的介电常数,导致复合材料不够柔软。该研究小组目前正采取各种手段将铜-酞菁分散到聚合物基料中,包括做成纳米复合材料。

Chemical Engineering Progress, 2003, 99(1): 16

### 使替代性天然气产生经济效益

一家美国研究咨询机构Zeus Development公司称,全世界替代性天然气(SNG)储量估计约有 $1.27 \times 10^{14} \text{ m}^3$ ,就是说比全世界迄今为止所消费的总量还多。美国进口的天然气售价高达10美元/百万BTU(1百万BTU =  $1.055 \times 10^{15} \text{ J}$ ),而其他国家SNG的边际成本仅为5美分/百万BTU ~ 1美元/百万BTU。除用作燃料外,天然气还可以转化成合成气作制氢的基本原料以及作液化燃料的清洁原料。竞相利用SNG的美国公司有合成能源技术(Synergy Technologies)公司和空气产品和化学品(Air Products and Chemicals)公司。

Chemical Engineering Progress, 2003, 99(2): 13

### 冷等离子体法制合成气

美国合成能源技术(Synergy Technologies)公司开发出将天然气转变为合成气的SynGen技术,其中使用了已获得专利的ClidArc冷等离子体工艺。ClidArc工艺的突出特点是,至少2个在高电压下运行的扩张形刀状电极。放电(或冷等离子体)将天然气经部分氧化转变为合成气,能加工含有35% CO<sub>2</sub>的原料气。放电类似于霓虹灯,其能耗仅为热等离子体工艺的几分之一。ClidArc能够自动控制且没有运动部件,因此其操作和维护费用比较低。另外,电极能够自清洁,高压放电可以防止电极的腐蚀和消蚀,因此电极使用寿命很长。不过运行费用低不是合成气生产的关键,因为合成气生产的投资很大。SynGen技术的投资比通常的部分氧化和/或蒸汽重整工艺的低40%。

SynGen将首先用于制氢,一旦进行

工艺参数的放大评价,随后将进行天然气制液体燃料(GTL)生产。目前该公司正在进行天然气转变为合成气的电弧法工艺的 $\beta$ 测试(用户测试)。SynGen曾实证过直径101.6 mm的反应器。在完成 $\beta$ 测试后,该工艺将放大到直径2 286~3 962.4 mm的反应器,用于高流率GTL装置,比如生产能力为10 000桶/d(1桶=119 L)的GTL工厂可能有4个平行运行的直径为2 286 mm的SynGen反应器。该公司预计约1年内将许可该方法。

Chemical Engineering Progress, 2003, 99(2): 13

### 离子迁移膜法制合成气

美国空气产品和化学品(Air Products and Chemicals)公司开始启动一项18 360 m<sup>3</sup>/d工艺开发装置(中试装置)。该装置类似于美国Synergy Technologies公司从天然气生产合成气的工艺,是空气产品公司与能源部(DOE)合作在约8年半内完成9 000万美元的项目。

一步转化法采用由多组分金属氧化物(超过700℃时显示出很高的电子和氧离子传导性)制备的无孔离子迁移膜(ITM)。操作时氧从热气流中还原成氧离子,氧离子通过膜扩散。在透过的一侧,氧离子将热的天然气和蒸汽重整混合物部分氧化从而得到合成气。

目前工程进入第2阶段,重点是在中试装置中验证性能参数。其后将在一个更大的规模以下工程样机中进行,预计2005年年中将完成测试。在第3阶段中,将建造一个小型氢气装置。到2010年,预计工业性的氢气装置和世界规模的天然气制液体燃料(GTL)装置将投入运行。

据估计,对于偏远地点洁净发电或生产GTL用的合成气而言,大型的(4.245×10<sup>6</sup>~4.811×10<sup>6</sup> m<sup>3</sup>/d)基于ITM的装置的成本,将比采用常规技术的低30%。ITM工艺将比当今最好的商业化合成气转化工艺(低温制氧与自热重整相结合的工艺)更省钱。ITM的经济性将进一步拓宽替代性天然气(SNG)转化工艺的应用领域。

Chemical Engineering Progress, 2003, 99(2): 13

### 聚乙烯磨损的根本原因

聚乙烯分子每一链的有效物理交联数是简单的,但却是支配用这种聚合物塑料制成的机器部件和假肢耐磨性的重

要因素,这是瑞士联邦技术研究所(Swiss Federal Institute of Technology, ETH)进行的一项研究的结论(Macromolecules, 2002, 35: 8467)。Theo A. Tervoort等根据对各种不同聚乙烯试样进行测试开发出一种预测模型。较低结晶性、多分散性且不含低分子链的聚乙烯品级具有较多的交联数,因而具有较强的耐磨性。这一研究结果对聚乙烯加工有重要意义,用于结构塑料的摩尔质量接近2 000 kg/mol的超高分子量聚乙烯必须用要求苛刻的加压、烧结和机械加工来加工。但ETH的这一研究揭示100~500 kg/mol、具有类似耐磨性的品级可以用广泛适用的挤塑和注塑进行熔融加工。ETH计划通过其附属公司Omlidon Technologies公司与Celanese公司Ticona聚合物业务部组建合资企业来进一步开发这一成果。C&EN, 2002, 80(42): 41

### 碳纳米管纱线的干纺法

2年前,一个法国研究组偶然发现一种方法,由水溶液/有机浆液将碳纳米管纺制成纤维。

现在,北京的研究组也幸运地偶然发现了一种“干”法纺制长达30 cm的碳纳米管纱线(Nature, 2002, 419: 801)。这种纱线将来某一天可能用于防弹盔、阻隔电磁波的材料和其他产品。清华大学物理系和清华-Foxconn纳米技术研究中心使用化学气相沉积法生长出长度取向的“毯子”(在底材上厚几百微米碳纳米管)。当他们试图从毯子中抽出管束时,实际抽出的是纱线。

因为这些碳纳米管有极清洁的表面,当碳纳米管被抽出时,它们通过很强的范德华力相互贴合,导致纱线自组合。

当此纱线在真空中传输电流时,纱线开始发光,像电灯泡的灯丝一样。发光3 h后,灯丝的导电率和拉伸强度大大增加,这可能是因为碳纳米管的相互“焊合”。

此外,纱线的平行排列能起到光的极化纤维的作用。

C&EN, 2002, 80(43): 12

### 非酶性葡萄糖传感器

一种改良的电化学传感器可以测定血液中D型葡萄糖的浓度(Chem Comm, 2002: 2368)。英国Bath大学有机化学讲师Tony D. James等设计成这种传感器,此传感器由2个硼酸接收器,1个己糖

选择性环己烷连接装置和1个电话性二茂铁读取装置组成。此传感器与D型葡萄糖的结合常数为以前的硼酸接收器的约40倍。此传感器与D型米糖、D型半乳糖和D型甘露糖有很强的结合能力。目前的电化学糖类传感器使用酶,因此其存放期有限,并且其活性在2个传感器之间可能不同,他们的化学传感器稳定得多,2个传感器的一致性也有改善。C&EN, 2002, 80(43): 33

### $\gamma$ -己内酯可能缓解关节炎

美国Bristol-Myers Squibb公司的科学家报道(J Med Chem, 2002, 45: 4954),一类新的取代 $\gamma$ -己内酯化合物可望用于治疗炎性自身免疫类风湿性关节炎。这些 $\gamma$ -己内酯化合物是金属蛋白酶的高选择性抑制剂,是产生活性肿瘤坏死因子 $\alpha$ (TNF $\alpha$ )的原因。TNF $\alpha$ 是引起身体发炎,在类风湿性关节炎患者关节处存在数量异常的细胞因子。在缺乏有关这种金属蛋白酶结构信息的情况下,它亦称为TNF $\alpha$ 转化酶(TACE)。他们利用计算机辅助药物设计和相关酶的结构来预测TACE抑制剂。 $\gamma$ -己内酯羧氨酸化合物(这些化合物是他们在研究中偶然发现的)经发现是效力极强的高选择性TNF $\alpha$ 生成的抑制剂,特别是鼠和狗中可生物利用的优良口服抑制剂。据悉,一种结构相似的化合物正在治疗类风湿性关节炎患者的临床试验中。

C&EN, 2002, 80(46): 60

### 树枝状纳米载体能

#### 响应pH值

具有树枝状核-壳结构的高支化聚合物,已发现能包封、运输和选择性释放pH值为5~6(这种有生理学意义的pH值)的客体分子(Angew Chem Int Ed, 2002, 41: 4252)。德国University of Freie-hav Rainer Haag教授称,这类材料有望用作受控药物和基因输送系统。用羰基化合物分别使聚丙三醇和聚乙烯亚胺壳上的二醇和胺基选择性官能化。这种官能化的纳米载体能封装和运输极性染料,如含有阴离子基的刚果红。这种纳米载体是两性物质,依靠具有亲水性核约束极性客体分子,当添加酸时,壳瓦解,释出客体。官能化的聚乙烯亚胺有望用作抗肿瘤药物巯基嘌呤、寡核苷酸和阻止细菌生长的银化合物的纳米载体。C&EN, 2002, 80(46): 60

### 发泡玉米淀粉催化剂

英国 University of York 化学家报道,发泡玉米淀粉可能用作制造多孔性和用于重要的液相有机反应的通用非均相催化剂的载体材料。该大学的化学教授 James H. Clark 等用酸和碱官能基改性发泡玉米淀粉,发现其对一系列有机反应的催化活性等于甚至优于用无机载体如二氧化硅和沸石制成的常规非均相催化剂(Chem Comm, 2002; 2632)。发泡玉米淀粉(ECS)与普通玉米淀粉相比,表面积较大,孔隙体积较大。其制法为:在水中加热玉米淀粉,用乙醇洗涤所得到的凝胶。ECS是地地道道的可再生和可生物降解物质,其热稳定性足以进行标准的液相过程。其多孔性及其他性能还可能使它们用作富有吸引力的酶载体和挥发性有机化合物的捕集剂。

C&EN, 2002, 80(47): 18

### 金刚石状的烃

美国雪佛龙德士古(Chevron Texaco)公司的能源研究与技术公司(Energy Research & Technology Company)的一个有机化学家小组报道,类金刚石烃分子(分子内的碳结构具有金刚石晶格的烃分子)可大量地从天然气凝缩物中分离出来。这些纳米大小的分子具有刚性、耐久的结构,可能是一类新分子基本结构单元。

20世纪30年代曾从石油中分离出简单的类金刚石即金刚烷三环分子,并在半个世纪前成功合成。在实验室中也曾制成二金刚烷和三金刚烷,但是较大的和结构较复杂的这类金刚石未能用合成的方法或天然来源获取。

现在,Jeremy E. Dahl 等分离并使之结晶出20多种较高级的金刚烷(Science, 2002 - 11 - 29, <http://www.science.org/cgi/content/abstract/1078239>)。这些分子含有4~11个10碳金刚烷单元,组成金刚石晶格。

这些新分子十分坚硬,具有确切的结构,其中某些为棒状,有一些呈螺旋状,具有不同的节距、长度和直径;某些是手性分子,能分离出对映体。

它们有用作分子的基本结构单元的实际潜在用途,能相互连接,连上各种官能基。

这些物质在功能上是以前从未存在过的新材料,其特性将会很有趣。Uni-

versity of North Texas 的化学教授 Aean P. Marchand 指出:官能化较小的类金刚石有重要的医药用途,特别是1-氨基金刚烷,这种抗病毒药物也可用于治疗帕金森病。

和金刚石一样,这类新分子有很高的热稳定性,Chevron Texaco 公司的化学家利用这种特性分离它们。首先鉴定出富含这种分子的石油馏分,然后将此馏分加热至450℃,以破坏较不稳定的烃。类金刚石可用形状选择色谱法相互分离,再用结晶法进一步提纯。目前能生产出数量可供高档用途的这种材料。

C&EN, 2002, 80(48): 13

### 醇的无溶剂催化氧化法

醇的工业生产通常是用重铬酸盐和高锰酸盐等氧化剂氧化,反应生成的金属盐回收重用或作为废物处置。醇的催化氧化法一般限于活化苄基和烯丙基化合物。日本东京大学的研究员 Kazaya Yamaguchi 和化学教授 Noritaka Mizuno 现已研究出一种非均相催化氧化法,可能成为一种重要的无溶剂工业法(Angew Chem Int Ed, 2002, 41: 4538)。在三氟甲苯中,用O<sub>2</sub>或空气和Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂将许多种不同的伯醇和仲醇以高收率转变成相应的醛和酮。此外,2-辛醇和1-苯基乙醇在无溶剂条件下,生成收率超过95%的酮,催化剂的转换数接近1000。催化剂可以回收重用而不会显著失去钌或催化活性。

C&EN, 2002, 80(48): 30

### 超声波促进高压液体二氧化碳中的聚合

荷兰的研究人员报道,液体二氧化碳可用作超声波引发的化学反应的介质。荷兰 Eindhoven University of Technology 的科学家已用实验证明,高分子质量聚合物可以在高压液体中制备。

这项研究拓宽了可用超声波进行的反应的范围,可能带来新的工业生产方法,从而消除因使用有机溶剂引起的潜在危险。此外,用声波引发反应,还可免去用化学引发剂或催化剂引发反应一般需要的分离工序。

在普通溶剂中,高压下不会发生泡沫的形成和爆炸(空化)。因此迄今为止,超声化学研究一直是在常压下进行的。但致密流体如CO<sub>2</sub>的高蒸气压能平衡流体静压力,能在该介质中发生空化。

利用CO<sub>2</sub>的这种特异性质,该大学的生产工艺开发小组利用超声波使甲基丙烯酸甲酯在CO<sub>2</sub>的高压溶液中进行聚合。在某些反应条件下,形成了平均相对分子质量为1×10<sup>5</sup>的聚合物(Science, 2002, 298: 1969)。

聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)在CO<sub>2</sub>-单体溶液中的溶解度与产物的分子质量主要取决于系统压力和CO<sub>2</sub>与单体之比。当CO<sub>2</sub>与单体比增加时,PMMA的溶解度急剧降低。

除了聚合物键增长外,空化作用还可能使链断裂。视超声波强度和溶液黏度的不同,产物的相对分子质量可限制在3×10<sup>5</sup>。因此,在CO<sub>2</sub>中空化引起的反应有大量参量可作为过程变量以控制产物的性质。

C&EN, 2002, 80(49): 10

### 太阳能电池前途光明

一种光伏打电池的新设计可能降低这种昂贵的太阳能电池的价格,太阳能电池能将阳光转变成电能。这种新结构的太阳能电池是由加利福尼亚大学圣巴巴拉分校(University of California, Santa Barbara)的科学家设计的,这种新设计的电池可能绕过需要昂贵材料的制造方法的问题。

传统的太阳能电池中,一层硅要同时控制好几个过程才能获得有用的电能。例如,这种半导体吸收阳光,将光能转变成电子和空穴(带正电荷的缺电子空穴),同时要将电子和空穴分开,向电流收集器发送电荷载体,要完成这样的工作要求高纯度的材料和精密的方法。

但是,现在化学工程学教授 Eric W. McFarland 等已设计出一种多层光伏打电池结构,光子的吸收和电荷的分离在明显不同的层中进行,这些不同层的制备比较简单(Nature, 2003, 421: 616)。

在该设计中,电子由吸附在金膜上的一种荧光染料的汞溴红分子收集。膜由一层TiO<sub>2</sub>支撑,TiO<sub>2</sub>层则支撑在钛上。当光被染料吸收时,染料分子释放出高能能量。通过金膜输送的电子进入TiO<sub>2</sub>层,最后传导到钛电极。目前光电池的光转换效率还太低,不足以供商业化应用,但是这项研究证实新设计原理的方向是正确的。现在,该研究小组正在研究好几种改善性能的方法,例如,加大表面积和染料分子的浓度,减少表面的反射。

C&EN, 2002, 81(6): 10