

国外动态

用转基因蚕生产胶原

目前广泛用于药物释放和细胞组织工程、能生物相容的胶原是从牛皮制得的,从牛皮制得的胶原有被污染和出现过敏反应的危险。现在日本广岛县产业科学技术研究所(Hiroshima Prefectural Institute of Industrial Science and Technology, HPIIST)和广岛大学(Hiroshima University)开发出转基因蚕,转基因蚕是制取重组人胶原蛋白(RHC)又一来源,而且是安全的,也可以扩大生产。研究人员称:“家蚕(*Bombyx mori*)是工业规模生产 RHC 很好的选择对象,因为它能在丝腺中大量合成丝蛋白。”

研究人员建立了 DNA 序列,它能生产含普通丝蛋白、荧光标识物和缩短型人类 III 型胶原前驱体分子的融合蛋白质。将该 DNA 注入媒介物(或载体分子)并注射到蚕卵中。蚕成熟后,在蚕的丝腺中生成蛋白质并结成茧。出蛹后的茧用 1 mg/mL 的胰蛋白酶除去丝胶蛋白(即天然的或非融合的丝蛋白),再将其溶解于含 5% (体积分数)的 *b*-巯基乙醇(*b*-ME)的 6 mol/L 硫氰酸胍溶液中。可溶性的蛋白(包括胶原)用硫酸铵沉淀,离心得到的沉淀再溶解于硫氰酸胍/*b*-巯基乙醇中,之后用色谱过滤精制。其得率为 1 mg 总提取蛋白得 3.7 μg 融合蛋白,或 1 mg 干茧得 0.84 μg 融合蛋白。

广岛大学的研究人员估计 150 万只转基因蚕(600 kg/a)能得到 5 kg/a 的胶原。以 5~10 美分生产一个茧计算,生产 1 kg 胶原要花 1.5 万~2.5 万美元。目前他们正与几家日本制药公司讨论用作人造皮和伤口覆盖的、用生物工程制的胶原的工业化生产问题。

Chemical Engineering Progress, 2003, 99(2): 14-15

利用生物工程制备 3-羟基丙酸

似乎今后许多化工厂的生产将要依靠微生物,而不是用一般需要加热、加压有时还要催化剂的化学反应。有 2 种通过发酵生产 C_3 化合物的生物工程项目正在进行,这 2 种 C_3 化合物用化学合成很难制备,价格也很昂贵。

美国 Cargill 公司和能源部(DOE)各投资 600 万美元计划在今后 3 年内寻找从葡萄糖制取 3-羟基丙酸的最佳路线。3-羟基丙酸可制取一系列衍生物,用于生产涂料、胶粘剂、水处理化学品和个人护理用品。

3-羟基丙酸用化学合成很难生产,目前只有很少的量供实验室使用。在 3 个碳的化合物上也很难在一端引入功能

基团。低成本发酵路线可以生产 3-羟基丙酸,从而能生产 1,3-位的二官能化合物,如丙二酸和 1,3-丙二醇(PDO)。

用微生物合成 3 个碳原子化合物的开发工作始于 1994 年,杜邦公司曾研究用生物路线制造 PDO,作为 Sorona 3GT 系列的聚合物原料。Sorona 聚合物的主链是重复的 3 个碳的链节,而不是 2 个碳系列的聚合物。杜邦从 2001 年开始销售的 Sorona 用的是以石油为原料制得的 PDO。该公司目前采用基因改性 *E. coli* 路线,该技术现已接近工业化。

杜邦对 Sorona 感兴趣是由于它与其他合成纤维和织物相比有更好的性能,用它织成的织物柔软、抗污、有弹性;可在极低的温度、压力下染色,并可改性后用作膜、单丝和工程树脂。杜邦的目标是基础聚合物的许可生产。

7 年前杜邦与美国 Genencor 国际公司合作开发一种用于从玉米葡萄糖高效率生产 PDO 的微生物。2002 年 10 月杜邦宣称合作伙伴已找到合适的微生物,这种微生物生产的 PDO 产量比用其他微生物增加 500 倍。同时,杜邦与糖类加工商 Tate & Lyle 北美公司合作,正在运行 1 套生物法生产 PDO 的中试装置。

杜邦称,以石油为原料的 PDO 生产路线收率极低,且价格高,用微生物将玉米葡萄糖高收率转化成 PDO 的工艺,将根据市场情况在 1~2 年内工业化。Cargill 公司正在研究从葡萄糖生产 3-羟基丙酸的 4 条微生物路线,中间试验大约还要 3 年。

Chemical Engineering Progress, 2003, 99(2): 14

微生物制葡萄糖胺工艺

美国 Arkion 生命科学公司(Arkion Life Sciences LLC)的子公司——生物技术资源公司(Bio-Technical Resources, BTR)已将世界上第一个从葡萄糖大批量、经济地生产高质量葡萄糖胺的微生物发酵工艺进行了工业化,此工艺的成本比通常化学合成路线节省一半以上。葡萄糖胺是一种氨基糖,现作为营养品,其全球销售额达 10 亿美元。目前它是用甲壳质(蟹壳中发现的多糖)酸水解制得,收率约 50%。BTR 公司能够生产当今市场上出售的所有品种的葡萄糖胺,如葡萄糖胺盐酸盐、葡萄糖胺硫酸钠、葡萄糖胺硫酸钾和 *n*-乙酰葡萄糖胺。

BTR 公司的专利技术包含重组 *E. coli* 的需氧发酵,它以自然的代谢途径生产葡萄糖胺。也可使用别的微生物,但这些都包括在 BTR 公司专利范围之内。基因改性是插入葡萄糖转化为葡萄糖胺代谢过程中的酶编码基因。某些基因能够用“促进剂”或插入多份复制基因而

充分表达,从而增加直接合成的葡萄糖胺或改变反应方向使生成葡萄糖胺而不生成别的产物。

BTR 公司最早的专利(美国专利 6372457)描述了间歇法需氧发酵过程:将重组的 *E. coli*、水、葡萄糖(5~50 g/L)、硫酸铵(质量分数为 0.1%~1%)和其他营养成分调整到 pH 值为 7(加氢氧化钠),在需氧发酵罐中加热到约 37℃,操作一直进行到发酵液中葡萄糖胺浓度不再增加为止(一般要 48~60 h)。发酵液中微生物用过滤或离心法除去,发酵液中葡萄糖胺的提取和精制采用结晶方法。别的以磷酸化葡萄糖胺形式生成的细胞内产物(葡萄糖胺-6-硫酸盐)的回收是将细胞溶解、离心除去未溶解的细胞残渣,再用上述方法回收葡萄糖胺。以发酵法标准衡量,目前的收率和产品浓度是高的。

BTR 公司获得有关该技术的一项专利后又在申请一系列专利,这些专利将覆盖以发酵法制备产品,如 *n*-乙酰葡萄糖胺。该公司打算掌握全世界一半以上的葡萄糖胺市场,从而成为全球最大的供应商。葡萄糖胺市场正以每年 20% 的速度增长。

Chemical Engineering Progress, 2003, 99(2): 15

烯烃聚合催化剂 FI

日本三井化学公司开发出一族称为 fenoxymine(FI)的烯烃聚合催化剂,它在乙烯聚合中活性特别高,超过迄今为止的任何乙炔聚合催化剂。FI 催化剂由第 IV 族过渡金属和 FI 螯合配位体组成,配位体在聚合中起主要作用。它的适度的给电子性能是达到高活性所必需的。FI 催化剂的乙烯聚合活性比最好的茂金属催化剂要大得多。

特别是配位体促进 β 位氢的转移,其结果是生成端乙烯基的聚乙烯。虽然茂金属催化剂生成末端为烯基的聚丙烯为人所知,但 FI 催化剂是烯烃聚合催化剂中能够在溶液聚合工艺中(150℃、3 MPa)高效率地生成低分子质量(重均相对分子质量为 2 000~5 000)端乙烯基聚乙烯(VTPE)的第一个例子。操作条件不同,乙烯基的选择性从 90% 到 100% 波动。VTPE 具有独特的性能,既有高熔点(>120℃)又有高活性。

该公司正在中试装置中以年产几百公斤的量生产聚合物,向国内外用户提供 VTPE,供开发耐热蜡、添加剂、膜表面改性剂、油墨和涂料的抗磨剂使用。在后者的应用中,低聚体的双键能够和羧酸、环氧、胺、醇和砜基等官能团相结合。

Chemical Engineering Progress, 2003, 99(2): 15-16

采用光化学法从废气中除汞

美国能源部国家能源技术实验室 (National Energy Technology Laboratory, NETL) 的化学工程师 E. J. Granite 和 H. W. Pennline 称, 用紫外线照射废气有可能取代干吸收剂法或湿涤气塔法来捕集汞, 被称作 GP-254 法。模拟废气实验表明, 用 253.7 nm 紫外线照射废气会引发废气中各种组分与元素汞作用生成硫酸亚汞和氧化汞而脱除大量汞。随着紫外线的照射, 激活了的氧化反应强化了燃煤发电厂的颗粒收集器或湿涤气塔中元素汞的脱除。此法的优点在于设备简单。以实验室小试为基础的成本预测表明, 年运行成本将比活性炭喷射法低。已有好几个机构对该方法感兴趣。

Chemical Engineering Progress, 2003, 99(2):20

低成本生产合成气进入中试

英国石油 (BP) 公司已投入运行耗资 8 600 万美元、建在美国阿拉斯加 Nikiski 的低成本合成气重整炉的中试装置, 该装置采用天然气制液体燃料 (GTL) 工艺。用这种工艺建设一个工业化的 GTL 装置的总成本将比现有 GTL 工艺降低 20% 以上。小型的 GTL 重整炉由该公司与英国伦敦的 Davy Process Technology 公司共同设计, Davy 公司拥有该技术的全球销售权。

甲烷与蒸汽反应生成合成气的重整炉为标准装置的 1/4, 制造费用相当便宜。此炉有望用作其他以合成气为原料的操作。在小型炉中制造合成气的成本低, 而制造合成气是生产甲醇、氨和乙酸等大宗化学品的第一步。

BP 公司透露, 通过使热快速地从管子散逸以及“小心地平衡原料气和燃气”来缩减管间空间, 因而缩减了重整炉的总尺寸, 但细节未透露。小型重整炉运行的热效率约为 90%, 而普通重整炉的热效率为 60% ~ 70%; 且小型重整炉用的是蒸汽而不是氧气, 所以不必像别的合成气炉那样需要一单独的制氧装置。

BP 的小型重整炉设计成标准型, 工业化生产时可以使用许多个装置而不是使用一个大型的工业生产装置。该中试装置的设计是将近就由管道输送来的 229.5 万 m³/d 天然气转化成 300 桶/d 合成粗油。试验将持续到 2004 年年初或年中。

Chemical Week, 2003, 165(2):21

自组装的新型“纳米胶囊”

美国马萨诸塞大学 (University of Massachusetts) 研究人员开发成功一种在液相中自组装纳米尺寸微胶囊的新技术, 此种胶囊有应用于靶向药物治疗、营

养品和纳米级传感器的前景。他们用的是经配位体稳定的纳米微粒, 配位体能促进胶囊的生成并使其性能迅速提高。

研究人员使用硒化钙纳米颗粒和三-*n*-辛基磷的氧化物配位体。生成的纳米颗粒溶于油但被水滴所包裹生成结实的胶囊。使用液体界面作为“脚手架”的想法十分有用, 研究人员能利用界面的两侧来改性纳米颗粒。一项关键性的改性工作是使胶囊能溶于水, 这在医药上有十分重要的用途。

改变有机配位体的性质能改进颗粒的行为, 它能根据所接触的配位体而赋予纳米颗粒各种各样的性能。在医药上, 配位体对纳米颗粒与周围环境相互作用的影响十分关键, 这些有机分子将决定颗粒的溶解性、掺混性和电荷传递性等。

研究人员也发现不同大小纳米颗粒竞相组装会在液滴表面聚集成为束, 这就有可能开发在特殊领域有特殊性能的纳米颗粒, 可以使它具有不同渗透性、磁性或传导性的功能。此发现开辟了制造具有独特光学、磁性和电子性能纳米材料的新途径。 Chemical Week, 2003, 165(2):21

提高汽油产量的催化裂化催化剂

美国英格尔哈德 (Engelhard) 公司提出的流化催化裂化 (FCC) 催化剂可以大大提高从重质“桶底油”或“污油”制得汽油的产量。Flex-Tec 沸石催化剂是以该公司拥有专利的分散基质结构 (DMS) 为基础的催化剂, DMS 能提高长链烃的分解。此工艺也包括能钝化重质原油中所含镍和钒的单独工艺, 否则镍和钒会污染催化剂。此外, MaxiMet 钝化技术使用的是可与金属结合的像沸石一样的物质, 公司未透露有关化学方面的细节。而 DMS 技术早已在该公司的 NaphthaMax FCC 催化剂中商业化, 已在全球 50 套 FCC 装置中应用。

在一家美国炼油厂进行的试验中, 采用 Flex-Tec 沸石催化剂比先前的催化剂多产汽油 3 000 桶/d, 减少重燃油 2 000 桶/d, 而炼油厂的生产能力没有多大变化; 炼油厂还在第二条渣油 FCC 装置上装填了 Flex-Tec。此外, 此技术还被一家大型的亚洲炼油厂所采用。

DMS 沸石技术的关键在于, 它有可供重质烃预裂解的活性外表面以及可供重质分子扩散和较轻分子裂解的大孔, 这些步骤是分别进行的。MaxiMet 技术还有除掉重金属的附加效果, 因重金属能使烃脱氢而生成焦炭。

Engelhard 公司在 FCC 催化剂领域的主要竞争对手是, 荷兰阿克苏诺贝尔 (Akzo Nobel) 公司和美国格雷斯公司

(W.R.Grace) 的 Davison 催化剂分部。

Chemical Week, 2003, 165(7):50

具有独特性能的沸石类似物

美国加利福尼亚大学 (University of California) 研究人员合成了一系列硫化物和硒化物的沸石类似物。这种类似物具有普通沸石所没有的独特电子性能, 如半导体性和光致发光性。它们也有比普通沸石大的孔和较大的表面, 使它们具有应用于大分子化合物 (如药物等) 反应的前景。由于这种沸石类似物带有孔且有半导体性, 因此它们具有应用于电子器件、光电子器件、光催化、电分析和传感器的前景。这种材料有可能用作从电化学电池的大表面积电极直到微电子和传感器技术中的分子级复合材料。沸石类似物的制备是以硫化物或硒化物替代传统沸石中的氧化物, 以锗或锡替代硅, 以镓或铟替代铝。 Chemical Week, 2003, 165(7):50

使用染料和二氧化钛的新颖太阳能电池

美国加利福尼亚大学 (University of California) 科学家开发出一种新颖的、利用染料分子和二氧化钛的电子性能, 将太阳能转化成电能的光电池。此器件比传统的以硅为基础的太阳能电池的效率低, 但它能很快优化以得到十分廉价的太阳能源。此器件是多层的、具有将光的吸收和电荷输送过程分开的结构。光能是由在薄的黄金膜上的荧光染料分子吸收, 将黄金膜依次放置在 TiO₂ 薄片上, 从半导性的 TiO₂ 层自发产生的电子流向黄金膜使黄金膜略带负电荷, TiO₂ 略带正电荷。染料层向 TiO₂ 层释放电子产生电流。

Chemical Week, 2003, 165(7):50

模拟移动床色层分离装置

世界上最大的模拟移动床 (SMB) 色层分离装置成为丹麦 Lundbeck 公司在英国刚建成的新药厂的核心装置。该装置将西酞普蓝 (citalopram) 分成 S-和 R-对映体。S-异构体即依西普蓝 (escitalopram) 被分离出来用作抗抑郁剂药物 Cipralex/Lexapro 的活性成分。

由法国 NovaSep 公司供应的 SMB 装置装有最新的色层分离技术, 溶在溶剂中的异构体通过柱子而分离开。分离后将溶剂蒸发出, 重新返回到操作中, 将 S-异构体全部提取后, 对 R-异构体进行第二步处理。

NovaSep 公司的 LicoSep 装置使用多柱设计, 短而粗的柱中装填小颗粒吸收剂 (直径 20 μm)。对于直径 1 m 的柱, 模拟移动床长 15 cm, 供料流量为

2 kg/(kg·d),其生产能力可达 700 kg/d。Lundbeck 公司未透露工厂规模,但称装置有翻番的潜力。此外,另有 3 种药物使用 NovaSep 的模拟移动床反应器进行生产,其中 2 种在比利时联合化工集团(UCB)。

European Chemical News,2002,77(2033):33

生物降解热塑性脂肪族聚酯

美国宝洁公司(Procter & Gamble, P&G)开发的一类生物降解热塑性脂肪族聚酯 Nodax 预定于 2004 年工业化生产,2003 年出大样供评价和应用研究。

研究人员的工作重点是要用低成本的发酵法生产出达到预定指标的聚合物。通过与商业公司和研究所合作,宝洁公司的开发工作在全球范围进行。

Nodax 类聚酯以聚羟基链烷酸酯为原料,该聚合物在厌氧和有氧情况下均能降解;具有碱溶性和很好的表面印刷性能;机械性能(如弹性、软、硬性、刚性)可以调节;有能与其他树脂结合得很好的可掺混性。Nodax 可以做成纤维和非织造布、泡沫材料、合成纸等。

宝洁公司打算转让 Nodax 的生产和应用方面的技术。发酵法生产领域包括各种品牌聚合物用的生物催化剂的培育、发酵条件的优化、聚合物的提取和精制、纯聚合物的干燥和加工。发酵在大型节能的装置中进行,以节省生产成本。树脂配方和混炼领域包括在纯树脂中配入添加剂,如成核剂、着色剂、稳定剂或其他树脂,为个别应用或客户提供特殊树脂配方。加工和最终用途方面包括将配成的树脂加工成纤维、膜和模型制品以及再次加工成非织造布、层压包装物和纸张。宝洁公司的目标成本是 1~2.5 美元/kg,以便在价格方面同石油基生物降解包装产品相竞争。

European Chemical News,2003,78(2036):24

过氧化氢除氯新方法

法国阿托菲纳(Atofina)公司用过氧化氢脱除工业废水中氯或次氯酸离子,这种起泡很少的连续法操作已进入中试阶段。

过氧化氢是理想的除氯剂,因副产物只有氧、水和氯化物。但生成氧气产生气泡使它在工业应用上受到限制。工业上除氯多用亚硫酸盐,但其缺点是产生大量不需要的副产物硫酸盐。

与法国巴黎的工程咨询公司 Alpha Chem 合作开发并获得专利的新过氧化氢法,可以控制氧气的释放从而避免产生气泡。

先将过氧化氢与废水在静态混合器中混合,立即喷入高速旋风反应器中。

尽管反应先在静态反应器中开始,但大部分反应是在旋风反应器上部进行,靠近旋风反应器顶部有排气管以排放所生成的氧气。由于反应面积比通常用的反应器小,释放的氧气可以很好地被控制,起泡很少。在旋风反应器下部生成的气体能够重新返回到上部,处理过的废水从反应器的底部放出。

该处理装置的过氧化氢消耗量接近化学计算量(例如脱除 1 kg 次氯酸钠需要 0.46 kg 过氧化氢),原料成本比通常用的亚硫酸盐法低 30%~50%。根据反应动力学可以使用较小的反应器,故投资也相当低,一套标准设计估计约 2 万~8 万欧元。

该公司已在 0.7 m³/h 中试装置中进行过试验,工业规模装置将设计为 5~10 m³/h。该公司设想此工艺可用于氯气塔,处理氯化反应的废水;也可适用于其他会放出气体而起泡的液相反应。

European Chemical News,2003,78(2038):28

低温凝结挥发性有机物

美国空气产品与化学品公司(Air Products and Chemicals)推出 1 套能够从低流速气流中回收或除掉难挥发有机物(VOC)的低温凝结系统。所设计的 Cryo-Condap ExStream 系统可供那些最终需要脱除溶剂的任何工艺使用。该系统为 1 个独立的装置,可简单而有效地解决低凝固点的 VOC 回收问题,也可作为普通装置的后续设备。

低温技术采用 1 个单独的容器,可适用于 300 m³/h 的低流速,而原技术在此条件下应用是不行的或是不经济的。低温凝结能防止在普通低温系统中发生的将 VOC 带走的问题。该工艺通过喷入液氮使温度达到所含 VOC 的凝固点,将凝固的 VOC 过滤。普通系统很难处理不同流速和不同溶剂含量的气流,而低温凝结系统均可适用。通过调节液氮量可使 ExStream 系统适应不同的工况。

有些 VOC 会形成极细的 VOC 冰晶或微滴而随气流带走,导致 VOC 排放量增大。而新系统设计的气流流速低,可以避免这一问题。

European Chemical News,2003,78(2038):29

结晶与分离技术制超纯化学品

荷兰 Niro Process Technology(NPT)公司用结晶与分离技术成功制得超纯对二氯苯(*p*-DCB)。公司称连续法制取高纯产品花费不大,比现在使用的传统技术更适用、更简单。超纯化学品如 *p*-DCB,用于生产电子元件工业用的塑料。化学品中所含的杂质对最终产品的质量影响很大,而 NPT 公司的结晶工艺提供的分

离技术制得了超纯 *p*-DCB。2003 年一季度德国拜耳(Bayer)公司首先应用洗涤塔悬浮结晶工艺,经过试验,回收率达到 99%,比普通方法好。

结晶时部分产品转变成晶体,并与较浓的液体形成淤浆。每个晶体都有极好的生长条件,故保证生成超纯晶体。淤浆在洗涤塔中分离出纯晶体,留下浓母液。结晶器是一个有旋转刮板的夹套釜。夹套内循环的致冷剂将釜的内壁冷却。由于产品冷却使每个晶体在刮干净的表面上吸附了超饱和液,而具有生长面。以输入规定浓度的原料置换出产品。超纯化学品如 *p*-DCB 可用结晶法从异构体混合物中分离制得。

Niro 的洗涤塔系统也能应用于拜耳公司的对二甲苯项目中。Niro、美国环球油品公司(UOP)以及华盛顿集团(Washington Group)公司共同提供结晶和分离技术。一个 80 万 t/a 的对二甲苯工程目前正在建设中。

European Chemical News,2003,78(2039):20

用天然气制液态烃

美国 Syntroleum 公司成功运行 1 台 3 桶/d 的先进反应器装置(ARU),它能高效率地将天然气转化成液态烃。新装置花费 500 万美元。ARU 以 Syntroleum 公司的专利技术为基础,包括装填钴催化剂的多段淤浆反应器及进料为添加空气的合成气体系。

Syntroleum 早在 1995 年开始运行的位于俄克拉荷马州 Tulsa 的中试装置中使用了这种新的 ARU,并已将该中试装置的能力增加了 50%。

ARU 是重要的工具,可对使用 Syntroleum 公司专利技术的第三方所提供的设计参数进行评价。该系统也可用来测试和鉴定费托(Fischer-Tropsch)催化剂的工业规模生产情况,通过系列试验可以提高和改进工业化装置的设计。

Syntroleum 公司已签订了 3 个工业性天然气制液体燃料(GTL)共同试验项目。2002 年 11 月与西班牙雷普索尔公司(Repsol YPF)签订了在玻利维亚开发 2 个项目进行工程前期评价研究的备忘录;2003 年 1 月份宣布与喀麦隆一家公司进行同样研究的计划。

European Chemical News,2003,78(2039):21

改造受污染土壤

荷兰国家矿业公司(DSM)将土壤改造技术 PuriSoil 转让给荷兰 Terreco 公司。该技术是 DSM Research 的环境研究部于 20 世纪 90 年代开发的。PuriSoil 是通过铺埋在受污染土层下面的管子将空气注入土壤。其过程为:表层土壤与特殊制

作的生物活性物质混合,来自管道的空气吹向上层土壤,将挥发性污染物带到生物活性层,在生物活性层分解成二氧化碳和水。

DSM 公司称,此技术在其鹿特丹(Rotterdam)特种产品基地应用得很成功,1 万 m² 污染深度达 13 m 的土地在 1 年内就完成了改造。在荷兰有 2 片住宅区也用了此技术。

European Chemical News, 2003, 78(2039): 21

脱除一氧化二氮新装置

意大利 Radici Chimica 公司将建一新的已获专利的催化装置,可以脱除己二酸生产尾气中 99% 的 N₂O。此装置到年底运转时可以处理含 N₂O 体积分数为 30% 的尾气 6 000 m³/h。己二酸生产时放出的 N₂O 约占全球 N₂O 排放量的 10%。生产厂都在设法减少其排放,因 N₂O 的温室气体效应比 CO₂ 大 270 倍。

该工艺是在多个串联床中放入过渡金属氧化物混合催化剂,于 450 ~ 750℃ 和 0.1 ~ 0.3 MPa 条件下将 N₂O 分解成 N₂ 和 O₂。N₂O 尾气在不同温度串联床中逐步分解。因为只有第一个床的进料需要用循环气稀释,故设计的装置尺寸较小,气体循环系统的成本也较低。回收的反应热用以加热蒸汽。此工艺预期

比热处理法节省投资 25%,运行费用每年约 5 万美元,主要用于更换催化剂。Radici 公司称,热处理法的成本取决于天然气的价格。

Chemical Engineering, 2003, 110(2): 15

对臭氧无害的氟碳化合物

日本杰昂(Zeon)公司上市耗臭氧系数(ODP)为零的新氟碳化合物溶剂和半导体干蚀剂。溶剂 Zeorora-H 为七氟环戊烷(C₅H₃F₇),为不燃性溶剂,可用于涂料、反应介质和工业清洗溶剂。蚀刻剂 Zeorora-ZFL58 为八氟环戊烯(C₅F₈)。

该制备技术是与日本材料与化学工业研究所(National Institute of Materials & Chemicals Research)共同开发的。这 2 种物质都是从七氟氯环戊二烯合成的。加氢/脱氯化氢一步反应,氯的脱除用的是专利催化剂、温度 160 ~ 250℃、压力 0.1 MPa。

这 2 种产品的全球变暖潜能(GWP)相当小,Zeorora-ZFL58 和 Zeorora-H 的大气生命期(即将其浓度降至 1/e 所需时间)分别为 1 年和 3.4 年。Zeon 公司已开始在 250 l/a 的半工业化装置中生产这 2 种产品。Zeorora-H 售价为 50 美元/kg,但未透露 Zeorora-ZFL58 的价格。

Chemical Engineering, 2003, 110(2): 15

湿法甲烷化工艺

日本安宅建筑工程公司(Ataka Construction & Engineering Co.)开发成功用二步湿法甲烷化工艺将城市垃圾或食品加工废料制成甲烷。据悉其投资比普通一步湿法甲烷化工艺少一半,一步湿法甲烷化要用水与废料混合以达到工艺所要求的浓度。

安宅工艺是先将废料粉碎,在增溶罐中于 55℃ 下与水混合形成“牛奶”状均匀混合物。牛奶状混合物进入甲烷化罐,于 35 ~ 36℃ 下发酵产生含 60% ~ 65% 甲烷和 CO₂ 的生物气,气体从罐顶放出,发酵液和残渣从罐底回收。除去残渣后的液体返回混合罐稀释废料,避免用新鲜水稀释。故此工艺用水量只有普通工艺用水的一半。

通常的一步法甲烷化是在 35 ~ 55℃ 下进行,增溶和甲烷化是在同一个容器中进行。而安宅工艺将此操作步骤分开,故能在 35℃ 下更有效地进行反应,且可使不需要的副产氨降至最少。每吨废料可生产 100 ~ 180 m³ 生物气,并副产 45 ~ 80 kg 混合肥料。根据安宅公司的计算,处理食品加工废料 3 ~ 4 t/d 的装置要投资 8.34 万美元。

Chemical Engineering, 2003, 110(2): 17

(上接第 63 页)

类材料一般具有核/壳结构,它由导电性良好的材料为核,外部包覆一层绝缘或介电性能良好的膜(一般为高分子物质)组成。这 2 种材料复合形成的新型电流变体连续介质可集无机电流变材料的强电流变效应与高分子聚合物材料的密度、硬度调节保护功能于一体。例如,高分子聚合物可调节无机材料的密度,改善电流变体的分散稳定性。依靠柔软高分子聚合物链段的形变,还可减轻复合粒子中无机微粒对电极、器壁的磨损。关于这方面的研究目前有很多,总的看来有机/无机复合材料对于提高电流变体的电流变效应、降低电流变体的漏电流密度很有效,但是复合粒子在电流变体中的稳定性还存在问题,如用直接聚合法在二氧化硅表面包覆一层密度低的有机共聚物复合粒子,其抗沉淀性能在 150 h 左右^[6-7],离实际工程应用还有相当大的距离。

此外还有采用掺杂方法制备电流变体复合粒子分散介质,如在掺碳二氧化钛、稀土掺杂聚苯撑分散介质等^[8-9],都具有较好的电流变效应。

3 结语

直到目前为止,具有实际应用价值的电流变体

还寥寥无几,这可能与研究人员过于注重分散介质的研究而忽视连续介质的研究有一定的关系。因此在研究和开发新型分散介质的同时,应加强对连续介质的研究,特别要加强研究分散介质与连续介质的配伍性,探寻这 2 类介质的作用规律,以利于在理论的指导下进行电流变体的开发工作。

参考文献

- [1] Winslow W M. [J]. J Appl Phys, 1949, 20: 1137 - 1140.
- [2] Weiss K D, Carlson J D. [J]. Journal of Intelligent Material Systems and Structures, 1993, 4(1): 13 - 34.
- [3] 杜善义,冷劲松,王殿富.智能材料系统和结构[M].北京:科学出版社,2001,79 - 81.
- [4] 官建国,谢洪泉. [J]. 高等学校化学学报, 1995, 16(9): 1457 - 1461.
- [5] Yang I K, Shine A D. [J]. J Rheology, 1992, 36: 1079.
- [6] 罗春荣,李焱,赵晓鹏,等. [J]. 材料工程, 1999, (5): 36 - 38.
- [7] 赵晓鹏,尹剑波,向礼琴. [J]. 材料研究学报, 2001, 15(3): 308 - 312.
- [8] 董岩,朱以华,匡继. [J]. 中国粉体技术, 2001, 7(2): 9 - 12.
- [9] 邱关明,张照,严长浩. [J]. 中国稀土学报, 2001, 19(1): 12 - 16.

■