

行政院及所屬各機關出國報告

(出國類別：開會)

參加第 232 屆美國化學學會國際會議及展覽

服務機關：中國石油股份有限公司 探採研究所

姓名職稱：黃德坤/化學師

派赴國家：美國 舊金山

出國期間：95 年 09 月 09 日 ~ 95 年 09 月 15 日

報告日期：95 年 11 月 10 日

參加第 232 屆美國化學學會國際會議及展覽

摘要

此次參加第 232 屆美國化學學會國際會議及展覽，主要目的是希望藉由研討會發表的論文中吸取新觀念與新技術，同時在開會期間有許多公司之產品展覽，亦可獲取許多最新的資訊。化學研究技術的進步一日千里，各個領域的研究成果均極為可觀。在鑽井泥漿、防蝕劑或廢水處理藥劑等方面均會使用高分子聚合物，而高分子聚合物在分子的設計、合成、性質分析及應用等在研討會中都有充分的資訊。目前正當紅且與能源議題相關的是生質柴油，他是兼具環保與能源再生利用的新一代能源提供型式，它可與石化柴油以任何比例相互摻配使用，預期在未來的短時間內，將會有更有效的產製方式，讓成本更低廉，更易於推廣使用。在奈米科技的發展上，同樣是參與者眾，技術發展日新月異，藉由奈米化的製程，改變原材料的物化性質，一方面讓許多傳統材料有了新的生命，另一方面也創造了許多科技生活的奇蹟。

參加第 232 屆美國化學學會國際會議及展覽

目次

| | |
|-----------|----|
| 摘要..... | 1 |
| 目次..... | 2 |
| 壹、目的..... | 3 |
| 貳、過程..... | 4 |
| 參、心得..... | 5 |
| 肆、建議..... | 17 |
| 伍、附錄..... | 18 |

壹、目的

此次出國至美國舊金山主要目的在參加美國化學學會第 232 屆國際會議及展覽(American Chemical Society 232nd National Meeting & Exposition)，會中有超過 9000 篇之專業技術論文發表。由於會議的主題相當廣泛，其中有關高分子聚合物(目前之環保鑽井泥漿材料均為高分子聚合物)、石油化學、環境化學、分析化學等方面均與本年度之耐高溫泥漿研究，未來之油氣井開採之防蝕、防垢及其他平日研究工作內容密切相關，透過親身參與，可以吸取新觀念與新技術。同時在開會期間可以觀摩參展公司之產品展覽與討論，獲取相關領域之最新資訊，對爾後研究計畫之執行必能有所助益。

貳、過程

- 九月九日 ： 搭機至美國舊金山。
- 九月十日 ： 前往 ACS 會場註冊，並參加大會、聽取論文發表及參觀來自世界各地之先進儀器設備、軟體等產品之展覽並交換資訊。
- 九月十一日 ： 聽取論文發表及參觀來自世界各地之先進儀器設備、軟體等產品之展覽並交換資訊。
- 九月十二日 ： 聽取論文發表及參觀來自世界各地之先進儀器設備、軟體等產品之展覽並交換資訊。
- 九月十三日 ： 聽取論文發表及參觀來自世界各地之先進儀器設備、軟體等產品之展覽並交換資訊。
- 九月十四日 ： 搭機返國。
- 九月十五日 ： 搭機返國。

參、心得

此次參加美國化學學會 (ACS) 所舉辦之第 232 屆美國化學學會國際會議及展覽 (American Chemical Society 232nd National Meeting & Exposition)，會中有超過 9000 篇之專業技術論文發表，總共分成 32 個技術分類，茲將各技術分類簡列如下：

- 1、Agricultural & Food Chemistry
- 2、Agrochemicals
- 3、Analytical Chemistry
- 4、Biological Chemistry
- 5、Biochemical Technology
- 6、Business Development and Management
- 7、Carbohydrate Chemistry
- 8、Cellulose and Renewable Materials
- 9、Chemical Education
- 10、Chemical Health and Safety
- 11、Chemical Information
- 12、Chemical Technicians
- 13、Chemical Toxicology
- 14、Chemistry and the Law
- 15、Colloid and Surface Chemistry
- 16、Computers in Chemistry

- 17、Environmental Chemistry
- 18、Fluorine Chemistry
- 19、Fuel Chemistry
- 20、Geochemistry
- 21、the History of Chemistry
- 22、Industrial and Engineering Chemistry
- 23、Inorganic Chemistry
- 24、Medicinal Chemistry
- 25、Nuclear Chemistry and Technology
- 26、Organic Chemistry
- 27、Petroleum Chemistry
- 28、Physical Chemistry
- 29、Polymer Chemistry
- 30、Polymeric Materials: Science and Engineering
- 31、Professional Relations
- 32、Small Chemical Businesses

由於研討會發表的論文範疇極為廣泛且場次眾多，因此僅能選擇部分較感興趣或與工作相關之論文，吸取其觀念與技術。此外於聽取論文發表期間，亦抽空至各參展公司觀看展覽之產品並交換意見以獲取相關技術之最新資訊。

本次參加研討會，主要是配合年度研究計畫及石油基金

研究計畫之執行，希望能多方瞭解鑽採相關之化學知識，譬如聚合物與環保等相關議題，此外，由於所選擇參加的會議係國際化學會議，因此與化學相關領域的技術均紛紛在此呈現，因此也蒐集了一些目前較熱門領域的相關資訊，譬如生質柴油及奈米科技等。

對鑽井工程而言，泥漿具有舉足輕重的地位，是否能夠調配出適當性質的泥漿，對於整體的工程進行是否順利影響甚鉅。早期使用的油基泥漿其熱穩定性極佳，在高溫的深井鑽鑿工程上是一個極佳的選擇，但隨著時代的進步，環保意識逐漸高漲，基於環保的考量，以前常使用的油基泥漿及鉻質泥漿均已淘汰不用，取而代之的是較環保的聚合物泥漿，如 PHPA 泥漿等，中油公司的探採部門使用低污染性之 PHPA 泥漿鑽井也已經相當多年。PHPA 是一種部分水解的聚丙烯醯胺聚合物(partially hydrolyzed polyacrylamide)，對頁岩具有極佳的抑制作用。除了 PHPA 以外，許多泥漿添加劑亦屬於高分子聚合物，如 Cypan 或 PAC-R 及 Poly-Plus 等，這些高分子聚合物的穩定性及流動性質是相當重要的。評估高分子穩定性的一種最新方法是利用液相層析儀監測加熱過程中平均分子量、主要成分分子量及層析圖譜型的變化。在油氣井防蝕劑方面，由於無法採用陰極防蝕等技術，通常是以定期擠注防蝕劑的方式達到防蝕的目的。防蝕劑本身也是一種含有胺基或羧基的聚合物。此外，在油氣生產過程中難免會產生一些

伴產水或廢水，在進行水處理時也會使用高分子凝結劑及高分子凝集劑，這些高分子的電性與分子量與其處理能力密切相關。在研討會中與高分子相關的論文高達 2000 餘篇，涵蓋合成、鑑定、分子量控制、性能探討及材料應用，如廢水處理、耐熱性聚合物、生物觸媒、燃料電池、奈米碳管複合材、陶瓷複合材、導電性高分子、可生物分解塑膠、防蝕塗料、生物感應器、生物晶片等等。透過研討會的參與及資料蒐集，對高分子的領域有了更進一步的認識。

在環保方面的論文也相當多，總數超過 1200 篇，包括環境分析、環境衝擊、污染物分析、新穎分析技術的開發應用、污染整治技術、污染源鑑定等。在污染整治技術方面有許多論文都是將焦點集中在含氯有機化合物的處理上，例如使用乳酸溶液進行土壤中五氯酚的萃取研究。傳統上以土壤洗滌法作為污染整治方法時，最常用的洗滌溶液是界面活性劑、離子性溶液或是環糊精溶液等，而使用乳酸溶液是一個新的嘗試，其著眼點主要在於乳酸本身所具有的酸性有助於萃取，而最重要的是乳酸為一種微生物極易分解的物質，不會造成土壤地下水環境的二次污染。

另一個在會議中甚受矚目的議題是生質柴油，生質柴油是目前極具發展潛力的一種再生能源，可兼具環保與能源再生的雙重效益。生質柴油是將動植物油脂，例如油麻菜仔、棕櫚油、大豆油、牛油、魚油或廢食用油等，藉由觸媒的催化，

與烷基醇類進行轉酯化反應，再經由中和、水洗及蒸餾等流程，生成烷基酯類。常用的烷基醇為甲醇及乙醇，若以甲醇為反應試劑，則脂肪酸轉酯化後將形成脂肪酸甲基酯(fatty acid methyl esters, FAME)，其反應式如圖一。

在反應的過程中，除了產生預期的酯化產物以外，也會有一些反應不完全的反應物或副產物形成，這些都可能影響生質柴油的品質。因此需要進一步進行水洗及甘油回收純化的步驟。主要的副產物及污染物如圖二所示。

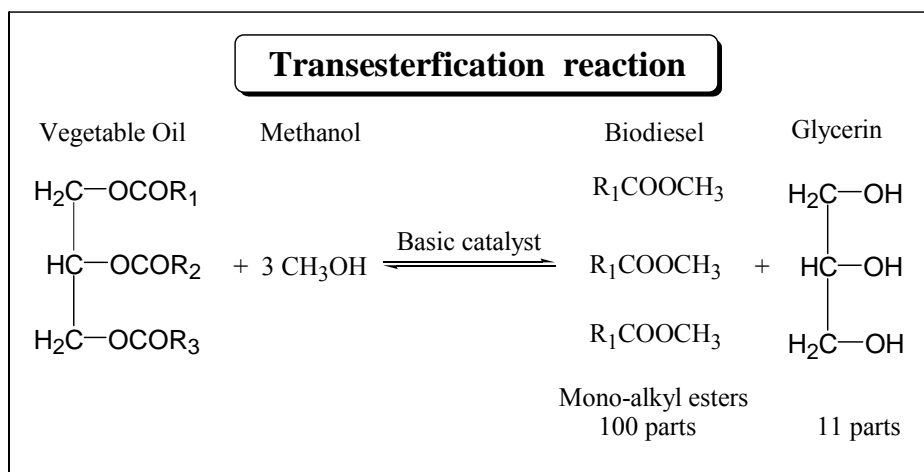
德國是生質柴油發展最成功的國家，歐洲以菜籽油為主要原料，美國以大豆為主；日本利用廢食用油；台灣則是以大豆、油菜花及向日葵等作物為原料。生質柴油的燃燒特性和石化柴油近似，但與石化柴油相較，它具有以下的優點。

1. 生質柴油可降低廢氣排放

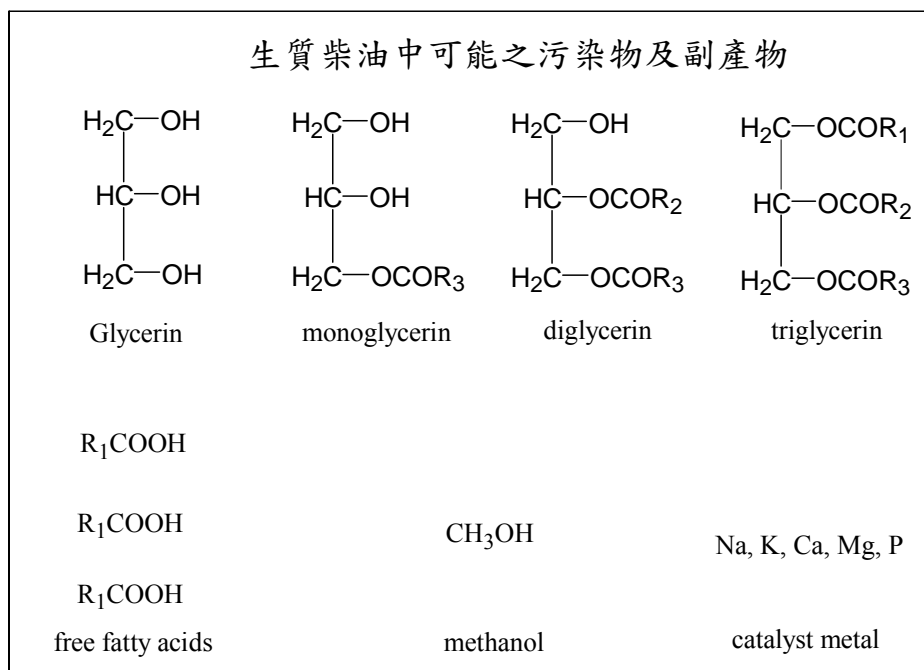
- a. 排放出的CO₂氣體可以作為植物生長的原料。
- b. 可以降低排氣管排放出之微粒、碳氫化合物及一氧化碳。
- c. 生質柴油本質上就是一種含氧燃料，可以提升燃燒效率。
- d. 生質柴油燃燒時完全不含硫，大幅降低柴油引擎的廢氣排放品質。

2. 生質柴油是低毒性且安全的

- a. 生質柴油不含苯等 BTEX 成分，亦無多環芳香烴化合物 (PAHs)，無毒性顧慮。
- b. 生質柴油非易燃液體，安全性高。



圖一 生質柴油之化學製程反應圖



圖二 生質柴油中可能之污染物及副產物

3. 生質柴油為細菌可分解的油品

- a. 高度的細菌可分解性，較無傾洩或滲漏的顧慮。
- b. 較無污染整治的顧慮。

生質柴油雖然有許多優點，但亦有一些缺點，其主要缺點如下：

1. 較低的熱值

生質柴油與石化柴油相較，其熱值略顯偏低。若以 2 號柴油來比，每加侖熱值大約少 8% BTUs。

2. 低溫下流動性質較差

- a. 雲霧點(cloud point)約-3~12°C。
- b. 在寒帶地區，油料輸送管線或油槽需要有加熱裝置。

3. 生質柴油會增加 NO_x 的排放

- a. 在高溫下生質柴油會與空氣中的 N₂ 作用產生 NO_x。
- b. 如果是直接做為燃料由則無此顧慮。

4. 生質柴油和某些引擎成分可能會不相容

- a. 與某些舊式引擎會有不相容的問題。
- b. 在某些金屬(如鋅、鉛、銅等)存在的環境中會產生沉積現象。
- c. 在儲槽中更需考慮沉積問題。

雖然生質柴油仍有許多的缺點，但是透過與石化柴油的摻配，達到截長補短的作用，使得生質柴油依舊有很好的前景。生質柴油與石化柴油的摻配比例通常以 Bxx 來表示，xx 表示

生質柴油的體積百分比。例如純的生質柴油以 B100 表示，在商用而言，B2 (2% Biodiesel)通常是將生質柴油做為潤滑的功用。在歐洲是以 B5 (5% Biodiesel)摻混使用，在美國政府的公務車則使用 B20 (20% Biodiesel)摻混的油品。

由圖一中可以很清楚看出每一分子的生質柴油含有兩個氧原子，這兩個氧原子是使得生質柴油相對於石化柴油而言可以燃燒得更完全的重要因素，就像在汽油中添加甲基第三丁基醚(MTBE)的道理是一樣的。在本次的研討會中亦有人提出利用 ethylene glycol(結構中有兩個氧原子)取代甲醇進行轉酯化的反應，以使得生質柴油的氧含量更高。其摘要說明如下：

對柴油引擎而言，生質柴油是另一種可資利用的乾淨燃料，近十年來已經在世界各地廣泛的被研究。近年的研究主要是利用蔬菜油或油脂與甲醇或乙醇進行轉酯化反應而來，但這種反應所得到的生質柴油分子中僅有一個酯類基團，亦即在每一個生質柴油分子中僅有兩個氧原子，因此在傳統的生質柴油中氧含量是相對較低的，當柴油引擎使用純的生質油或添加部分生質油時，其所排放的廢氣的本質並沒有改善。在本篇論文中，作者研發了一種新的生質柴油，ethylene glycol monoethyl ether soyate，它的分子中比傳統生質油多了一個氧原子，它是利用經過純化的大豆油在金屬鈉的催化下與 ethylene glycol monoethyl ether 進行轉酯化反應而得。這種

生質油經過一系列實際的引擎測試，結果顯示引擎排出煙霧降低量由 59.8%提升到 83.3%，CO 減少量由 47.7%提升到 76.7%，碳氫化合物降低量由 48.9%提升到 64.7%，但 NO_x 些微增加。如果將柴油與生質油以 1:1 的體積混合，則引擎排出煙霧降低量由 37.5%提升到 75.0%，CO 減少量由 13.9%提升到 55.8%，碳氫化合物降低量由 30.3%提升到 47.5%，NO_x 仍有些微增加。

不管是著眼於環境保護或是能源的有效再生利用，生質柴油都是值得進一步研究發展的主題。

在此次的會議中另有一個現象是相當值得注意的，那就是有關於奈米的文章相當的多，總計大約有將近四百篇。範圍包括奈米前驅物的合成、奈米化合物的合成及各種物化性質探討、奈米材料的合成製作、奈米材料的應用，諸如環境、生醫、塗裝、電池、觸媒及燃料儲存等。

自從 1990 年在美國巴爾狄摩同時舉辦了第一屆國際奈米科技會議和第五屆國際掃描穿隧顯微學術會議，代表奈米科技於焉正式誕生，科學界正式提出了奈米材料學、奈米生物學、奈米電子學和奈米機械學的概念，從此一門嶄新且具有前景的科學技術開始受到全世界的關注。在 1991 年日本首次發明和製作出奈米碳管，它的質量是相同體積鋼的六分之一，強度卻是鋼的 100 倍，使得奈米碳管立刻成為奈米的技術焦點。在 1995 年科學家證實了奈米碳管可以製作壁掛電

視，在 1996 年中國成功的實現了奈米碳管大面積的定向生長，將材料的應用技術更往前推了一大步。奈米碳管具有高硬度、低密度、質量輕及高度的可彎曲性，是一種新型的超級纖維。奈米碳管除了具有很好的力學性質以外，也具有優良的儲氫性能。由於石油能源儲量日漸減少，且又容易造成環境污染，因此更乾淨的替代能源是科學界長期以來努力的目標，而以氫氣做為汽車燃料一直都是汽車公司的研究方向之一。以氫氣做為燃料，成本低且效率高。但要成功的商業化，有兩個關鍵技術必須克服，其一為貯氫技術，其二為燃料電池技術。目前燃料電池的技術已相當成熟，因此氫氣燃料車的技術關鍵主要在氫氣的貯存技術，傳統的貯氫技術有兩種，一種是利用壓縮的方式將氫氣壓縮貯存在高壓鋼瓶中，但鋼瓶所能貯存的氫氣量非常有限，即使加壓到 150 atm，其總量也仍不及鋼瓶總重的 1%，而且車子載著高壓氫氣瓶在路上跑，猶如是帶著一顆不定時炸彈，隨時有爆炸的顧慮，極為不安全。因此不管是在經濟效益或安全上都有待商榷。另一種貯氫方式是將氣態氫降溫到 -253°C ，使其成為液態氫而加以貯存，這種貯存方式需要有一個很大的液氫貯存容器，而且液化的成本也很高，最重要的是要有一個很好的絕緣隔熱裝置，以防止液態氫汽化成氣體逸散，整體而言，它需要一個很大的容器，使得它在氫氣燃料車的應用上成為一大障礙。但是在近年的研究發現，奈米碳管具有很好的貯氫

能力，因為在碳管的空腔中可以容納很多氫分子，而且隨著管徑的增加貯氫的能力也會大幅的增加。在一個大氣壓和室溫下，摻有鋰和鉀的奈米碳管的吸氫能力可以分別提高到20%和14%。相信未來可以利用單壁奈米碳管達到在低壓室溫下貯存高量氫氣的目標，克服氫氣燃料車的難題。

此外，奈米二氧化鈦在日常生活中亦有許多應用的例子，尤其在抗菌除臭方面有很好的效果。美國德州大學的研究人員曾經將大腸桿菌和二氧化碳的奈米顆粒混合在一起，然後以波長為380nm的光線照射，發現大腸桿菌被迅速殺死。正由於奈米二氧化鈦所具有的殺菌、除臭功能，使得它在許多生活材料的應用上發光發熱。奈米二氧化鈦在水和空氣的體系中，透過陽光，尤其是紫外光的照射下，產生光催化的反應，能自行分解出自由電子，進一步發生一系列的化學反應，將有機物或細菌分解，同時生成二氧化碳和水，達到殺菌、除臭的目的。在工業上已經開發出許多產品，如抗菌的陶瓷製品，可用於醫院、賓館或家庭中的浴缸、壁磚、地磚及盥洗設備等。也有將奈米二氧化鈦添加於紡織纖維中，製成抗菌除臭纖維，可用於醫院的服裝或床單等。此外，奈米二氧化鈦也可以廣泛的應用在飲用水處理、廢水處理、土壤地下水污染整治、空氣清靜、食品包裝、高級清潔塗料等，

奈米塑膠是另一種奈米材料，是一種高強度不老化的新型塑膠，在中國所研製出的一種奈米塑膠是在塑膠中添加鑽井泥

漿所常用的添加劑 Bentonite。奈米塑膠除了增加產品的強度和耐用功能以外，通常也有抗菌、阻燃或防塵的功能，可以為生活帶來更多的便利。

奈米科技是未來科技發展的一個重要方向，不管是在材料、醫學、環保、資訊或能源利用，都將有一個令人期待的遠景，未來中油實在也應該投注適當的資源在此一領域。

在此次研討會中也有提到利用矽奈米顆粒進行微氣相層析儀(micro gas chromatography)預濃縮裝置的塗佈，可以得到極佳的分析效果。在微氣相層析儀中所使用的預濃縮裝置中所塗佈的靜相(stationary phase)通常都是一層一層堆疊上去的，塗佈的厚度通常介於 50-100nm，可以輕易的控制分子級的大小，且製造容易，費用低廉。經由這種方式製造出來的層狀薄膜可以增強複雜混合物的分析解析度，若以矽的奈米顆粒進行塗佈(膜厚 45nm)，又可以提供更多的表面積和氣體分子作用，這將有助於更佳熱脫附，使注入氣相層析儀中的分析帶寬更窄小，解析度更高。可以在一分鐘之內分析完成C₅-C₁₆的碳氫化合物及各種不同環大小的多環芳香烴(PAHs)，可以兼顧分析時間及解析度的需求。

肆、建議

此次出國參加第 232 屆美國化學學會國際會議及展覽，由所見所聞中學習了一些新知，也讓視野更加開闊。在過程中有一些體悟，茲提供以下的數點建議：

1. 在鑽採工程的領域中，與化學息息相關的地方非常的多，諸如鑽井泥漿、水泥、防蝕劑、伴產水處理、油氣水分析及鑽採工作衍生的相關環保問題等，需要充分的化學認知與智識始能遊刃有餘，因此需經常透過參與相關的研討會以獲取相關新知，尤其在高分子聚合物及化學分析方面尤甚。
2. 中油公司在環保方面長期投注相當多的人力與經費，在探採研究所亦有相當不錯的績效。過去的研究重點一直都是著重在屬於 LNAPL 的油品的污染分析及整治監測等方向，未來若有餘裕，可以考慮將重點延伸至屬於 DNAPL 的含氯有機物的分析鑑定及處理上。
3. 替代能源的發展是未來的世界趨勢，不管是風能、太陽能、水力能或生質能等都極具潛力，在生質能方面以生質柴油是目前發展前景及技術較被看好的，國際上的研究能量也相當的大，在資訊交流或技術取得上有較大的便利性。
4. 奈米科技是近年來熱門的新興研究領域，而且也已經有非常多已商業化的研究成果。雖然研究所在這個領域並未涉足，但仍應密切注意未來的發展趨勢，或是擷取可資利用的技術或產品。

伍、附錄

以下摘錄此次出國參加研討會中較感興趣之數篇論文摘要供參考。

1. Extraction of pentachlorophenol (PCP) from soils using environmentally benign lactic acid solutions

The presence of organic contaminants like PCP in soil is a major environmental concern. Various remediation methods have been used of which soil washing is a common procedure. Many different solvents like surfactants, ionic liquids and cyclodextrins have been studied. The present study describes use of lactic acid solutions as an environmentally friendly and biodegradable extractant. Two model soils namely, montmorillonite (MT) and clean sediment from Caesar's Creek (CC) consists of 3.4 % organic matter was spiked with PCP with an initial loading of 100 mg/kg. Results from a study on the extraction efficiencies at different concentrations of lactic acid (1-100%) solutions in water will be presented. The role of solvent pH and soil-solvent (w/v) ratios will also be discussed. Initial results show that the extraction efficiency of PCP from MT is more than that of from CC soil.

2. Safe nanotechnology: Implications and applications in the environment

Traditionally, nanotechnology has been motivated by the growing importance of very small ($d < 50$ nm) computational and optical elements in diverse technologies. However, this length scale is also an important and powerful one for living systems. At Rice, we believe that the interface between the "dry" side of inorganic nanostructures and the "wet" side of biology offers enormous opportunities for medicine, environmental technologies, as well as entirely new types of nanomaterials. As part of our work on the potential biological applications, we also consider the unintended environmental implications of water soluble nanomaterials. Given the breadth of nanomaterial systems, we use a

carefully selected group of model nanoparticles in our studies and focus on natural processes that occur in aqueous systems. We characterize the size and surface-dependent transport, fate and facilitated contaminant transport of these engineered nanomaterials. Models from larger colloidal particles can be extended into the nanometer size regime in some cases, while in others entirely new phenomena present themselves. We also consider biological interactions of nanoparticles and specifically address the interactions of a classic nanomaterial, C_{60} , with cellular systems. While the water-suspendable nano- C_{60} nanocrystal is apparently cytotoxic to various cell lines, the closely related fully hydroxylated, $C_{60}(OH)_{24}$, is non-toxic, thus producing no cellular response. Similarly, we have also found that functionalized single-walled carbon nanotubes are non-toxic to cells in culture. More specifically, as the functionalization density of the SWNT increases, the nanotube becomes more inert to cultures.

3. Nanoscaled $Mg(OH)_2$ used as flame retardant additive

Headwaters Technology Innovation Group (HTIG) has applied aqueous colloidal chemistry with great success in the development of “bottom-up” nanomaterials and nanotechnologies. One such material is a nano-scaled magnesium hydroxide, $Mg(OH)_2$, which is primarily used as a flame retardant additive, but also imparts excellent mechanical properties in light-weight construction materials. Commonly, halogenated (Br) flame retardants are used, but undesired properties such as excessive smoke and HCl formation, and increased performance in new environmentally friendly alternatives, has reduced their market share.

The working principle is very simple and follows: $Mg(OH)_2 \rightarrow MgO + H_2O$
1316 J/g (1)

4. Photodeposited metal clusters for photocatalytic conversion of CO_2 to methanol

Public concern has been heightened by the climatic consequences of the

greenhouse effect caused by combustion of fossil fuel. Photocatalysis is a suitable approach for the abatement of contaminants. Two aspects have dominated the research of photocatalysts, namely improvement of visible light absorption and minimization of charge recombination. The later can be improved by a decrease in the particle size and by the addition of small metal clusters that work as electrons sinks. The electron transfer phenomenon is vital to the catalytic cycle and a key aspect in processes such artificial photosynthesis. EPR experiments under UV irradiation were carried out on nano-sized metal supported on TiO₂ revealed that the presence of a metal leads to the loss of signal related to the stabilized electrons on the pure TiO₂ (Ti³⁺) when a hole scavenger is present. We are testing the catalysts in methanol production in a photoelectric-reactor, which removes the photogenerated holes electronically.

5. Nanocatalysts for synthetic fuels to support the hydrogen economy

We are developing highly active, moderate temperature, nano-structured catalysts for the hydrogenation of CO₂-rich feedstocks to produce liquid synthetic fuels. The bi-functional catalysts contain a methanol synthesis catalyst and a methanol to gasoline functionality in close proximity. The nanoscale composite catalysts have been prepared and characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM), and BET surface area. Catalyst activities and selectivities for the production of methanol, dimethylether, and hydrocarbons were measured and compared to commercially available catalysts.