# 页岩气革命来临

化学家尝试将其变为现代生活所需的诸多成分

当"无畏号"在挪威弗里耶尔峡湾蓝宝石色 的海面上缓缓航行时, 陪护的拖船向天空喷射 着水流,以"通报"它的到来。在甲板下的巨大低 温贮罐中运载了 27500 立方米液态乙烷——足 以填满 11 个奥运会游泳池。"无畏号"还带来了 一条信息, 那就是其船身一侧涂着的巨大大写 字母——"页岩气会带来革命"。

"无畏号"在2016年3月的到来实现了页 岩气从美国到欧洲的首次船舶运输,并且标志 着一个新兴商业领域的开启。在此之后,更多的 长达 180 米的巨型船只陆续起航,在大西洋上 形成了运输乙烷的"虚拟管道"。这种通过对页 岩沉积物进行水力压裂并从地下抽取的气体, 并不是为了向发电站或家用炉灶提供燃料。相 反,它将被转换成制造包括塑料、衣服、黏合剂 和药物在内的诸多产品所需的化学基本成分。

"无畏号"的航行充分证明了美国的页岩气 正在以非常低廉的价格重塑化学行业并且改变 着无数制造品的来源。几十年来,这个行业的原 材料主要来自原油。化工厂将原油中的长碳氢 化合物分子分解,以产生各种较小分子的"大杂 烩",比如乙烯、丙烯和苯。而它们都是聚合物的

然而,主要由甲烷、乙烷和丙烷构成的页岩 气正在改变这一路径。它的储量是如此的丰富, 以至于将这些分子的成本大大降低。其中一些 正在取代大的碳氢化合物,成为工业合成首选 的原材料。

#### 乙烷革命

尽管乙烷只占页岩气的一小部分,但迄今 为止它对化学工业产生了最大影响。这是因为 化学家能很容易地利用它生产乙烯。乙烯被用 于制造各种聚乙烯,并且是诸如聚氯乙烯、聚苯 乙烯等其他塑料的前体。全世界对这些塑料的 需求是如此"贪婪",以至于化学工业每年生产 约 1.5 亿吨乙烯——远超任何一种化学原料。

化学工业的大多数过程要用到催化剂。不 过,乙烯可通过蒸汽裂解乙烷或较大碳氢化合 物被轻松生产出来。上世纪20年代首次提出的 蒸汽裂解法是一个简单但耗费大量能源的过 程。它只需要一些水和850℃的温度。"你要做的 基本上就是给它加热。"总部位于纽约的 IHS Markit 公司行业分析师 Jeffrey Plotkin 介绍说, "整个流程的核心是一个巨大的炉子。所有化学 反应都在这里面进行。

利用页岩气生产乙烷行业的繁荣, 驱动化 学工业投资近 450 亿美元用于扩大蒸汽裂解能 力。不过,向这种原料的转变也带来了一件令人 头疼的事情。当蒸汽裂解装置被填充上来自原 油的长碳氢化合物的混合物时,它们会产生大 量有用的副产品。然而,当它们利用乙烷作为原 料时,产物几乎全部是乙烯。"因此,其他化工原 料就会短缺。"Weckhuysen 表示。

其中一种原料是丙烯。它是化学工业仅次 于乙烯的第二种最重要的产品。丙烯被转变成 一种被用于包装和纺织业的塑料, 以及诸如丙烯酸等其他聚合物成分。不过,一项 估测显示,美国蒸汽裂解装置产生的丙烯在 2005~2014年下降了近一半,尽管全球需求不断



月,运载着美

国页岩气的

"无畏号"正

在靠近苏格

Jeff J Mitchell

图片来源:

为对抗这种短缺, 化学工业正在寻找其他 方法生产丙烯。其中一条主流路线从页岩气组 -丙烷开始。加热和催化剂的结合可将两 个氢原子移除,从而将丙烷转变成丙烯。

### 甲烷的问题

费—托法(FT)利用钴或者铁催化剂以及 热量产生碳原子拓扑链产物。FT 由德国科学 家在上世纪20年代提出,被用于制造石油和 其他一系列以来自煤的合成气为原料产生的碳 氢化合物。

通常,和提炼石油相比,利用这种方法产生 运输燃料的成本相对较高。全球仅有6座大型 FT 工厂,并且只是因为得益于其邻近大型煤矿 或者天然气田以及自身令人难以置信的规模才 有经济价值。全球最大的 FT 工厂位于卡塔尔, 光建造成本便高达 190 亿美元,同时每天要消 耗 4500 万立方米甲烷——相当于比利时的天 然气消耗量。

不过,页岩气行业的繁荣促使化学工程师 重新审视 FT 过程。由于页岩气井通常无法产生 足够的天然气来支撑传统的 FT 工厂,因此研究 团队和公司开发了能处理适量气体流动的较小 反应炉。其中一家工厂是位于得克萨斯州休斯

敦市的 Velocys 公司。它开发出可将合成气转 变成诸如石脑油、柴油、蜡等物质的5米长反 应炉。该公司的反应炉技术被用在位于俄克拉 何马市的美国首座商用微型 FT 工厂中。这座 由 ENVIA 能源公司所属的工厂在今年年初开

对于 FT 过程来说,温度控制是一大挑战: 反应在约 180℃下进行, 随后会产生大量热量。 如果未得到准确控制,反应便会失控,从而将碳 原子转变成无用的油烟。为解决这一问题,Velocys 公司的反应炉含有一层填满了催化剂或者 水的波纹状通道。这使得反应在200℃下稳定进 行,因此反应炉可在没有失控反应风险的情况 下高效利用催化剂。"它能让你在一个很小的空 间内进行很多反应。"Velocys 公司商务拓展总 监 Neville Hargreaves 表示。

### 更加绿色的气体

页岩气行业的繁荣被认为促成了美国化学 工业的再次复兴。该国化学工业在化工厂和其 他基础设施以及研发上投入巨资。对页岩气开 采利用技术升级换代的巨大兴趣造就了学术界 和产业界之间的多项重要合作。

将实验室成果转化为商业产品是一项持续 性的挑战,尽管向开发小型、模块化反应炉转变 的趋势正在让这一挑战变得没有那么艰巨。化 学工业以保守著称:如果一个过程在实验室里 成功了但在工业规模上失败, 数吨催化剂可能 被浪费,同时工厂会被关停数月。"工业界不会 冒这种风险,除非它们确定某个过程是行得通 的。"Weckhuysen 表示。

尽管存在诸多挑战, Weckhuysen 仍对页岩 气升级将产生巨大影响持乐观态度——不仅对 化学工业的流程,还会对环境足迹带来影响。 Velocys 公司发现,一些正在开发的以页岩气为 原料的反应炉技术通过改造,可利用生物原料, 比如来自垃圾填埋场的甲烷。与此同时,转向页 岩气产生的一些化合物的短缺,会推动化学工 业转变生产方式,比如利用作物生产乙醇或者 利用木材生产木质素。这一切已然发生。例如, 2013年, 法国轮胎制造商米其林和合作者启动 一项耗资 5200 万欧元的项目,生产来自生物乙

不过就目前来说,美国的页岩气甲烷还在 源源不断地进入世界各地。更多的化学公司正 在用船将页岩气运送到位于欧洲、巴西和印度 的目的地。一项估测显示,到2022年,每年将 有约 800 万吨乙烷流经这些虚拟管道。它们将 把这场美国化学工业正在经历的革命带至全 球其他地方——既带来了挑战,也创造了机 (宗华编译)

## 科学线人

全球科技政策新闻与解析

## 美"科学进军" 面临"成长的烦恼"



4月22日在美国举行的科学进军集会。 图片来源: Aaron P. Bernstein

引发全球"科学运动"的美国团体"科学进 军",正面临着人们对其管理实践的指责,该组织 正申请非营利机构的身份,并表示将继续"推进 科学及其在公共生活中的角色"。

近日,一群现任和前任志愿者发布了一封公 开信,声称该团体是神秘的,对志愿者的关注点 毫不关心,也不愿意与世界各地的附属"卫星"团 体组织者分享权利或信息。这些志愿者还指出, 该组织排斥和摒弃了经验丰富的活动人士,这些 人希望这场科学运动也关注科学与种族主义、性 别歧视和其他形式歧视的相互影响。

在一份声明中,"科学进军"称其对"具体的 反馈和建议"表示欢迎。但是志愿者们已经离开 了这个组织,而且至少有一个主要的"卫星"团体 已经与它切断了联系。

公开信的作者之一、"科学进军"联络部前主 任 Aaron Huertas 则提到,该组织正在以一种等级 制度的方式行事,而不是许多志愿者所希望的草 根运动。而且,该组织缺乏透明度。Huertas说:"透 明度可以防止被边缘化的人的劳动被低估或抛

Huertas 等人还指出,该组织没有公布详细的 财务账目,包括在2月1日至4月30日期间筹集 的 130 万美元。而且,他们对"科学进军"要求一些 志愿者和董事会成员签署保密协议感到不满。

此外,在没有发布岗位工作招聘广告的前提 下,"科学进军"就认命最初的联合主席 Caroline Weinberg 暂代负责人一职。

而 Weinberg 表示,董事会在8月聘请她担任 临时执行理事,年薪为6.7万美元,没有任何福 利。她还补充说,"'科学进军'将在不久后或明年 初公布更详细的财务信息。

"我们被指控中饱私囊,这非常令人反感。我 很遗憾地看到,针对女性领导的这种指责,使我 们的工作和承诺失去了价值。"Weinberg说。

(唐一尘)

### 专家建议撤销 瑞典外科医生 6 篇论文



图片来源:Lars Granstrand

近日,瑞典国家科学诚信委员会研究不端行 为外部专家调查组建议,外科医生 Paolo Macchiarini的 6篇论文应当被撤回。这些论文描述了 研究者利用患者自身干细胞培养人造气管,并获 临床试验成功。但这些论文中涉及的3位患者均 死于植入物引起的并发症。

新报告重申了 2015 年由 Macchiarini 当时的 雇主瑞典卡罗林斯卡医学院(KI)委托进行的论 文调查得出的结论。2015年的调查指出 Macchiarini 和合作者都存在科学不端行为,但在 Macchiarini 提供了额外信息后,KI 驳回了这份报 告,然后延长了 Macchiarini 的合同。

数月后,电视纪录片和随后的媒体关注揭示 了接受人工器官移植的首位患者以及该技术相 关动物实验的新信息,并质疑了 Macchiarini 的学 术诚信。最后, Macchiarini 被解雇, 甚至负责相关 调查的 KI 副校长 Anders Hamsten 也宣布辞职。 但这些问题论文却一直没有被撤回。

KI 邀请瑞典中央伦理审查委员会外部专家 组对这6篇论文进行审核。乌普萨拉大学外科教 授 Martin Bjorck 等人表示,这些论文描述的患者 病情"比实际情况要好得多"。其中一篇文章还 声称,该手术已经得到了道德委员会的批准,但 实际并没有。

专家小组在近日发布的声明中总结道,误导 性描述和缺乏伦理认可构成了严重的学术不当 行为,论文应被撤回。但报告没有直接评论该大 学早些时候对此事的处理方式,只是简单地说, 之前的审查是"艰苦、彻底和分析性的"

该小组的结论是, Macchiarini 与所有合著者 都应对不当行为负责。尽管后来一些合著者成了 告密者,把论文的问题公之于众,但他们之前却 将自己的名字添加到包含虚假描述的论文中。KI 副校长 Ole Petter Ottersen 稍后将发表针对该报 告的意见。

## 人人争当"蜘蛛侠"

## 初创公司利用蜘蛛丝制造服装和医疗设备

对于蜘蛛丝的吹捧自 18 世纪初便开始了。 当时,位于蒙彼利埃的法国皇家科学学会主席 Francois Xavier Bon de Saint Hilaire 在给同事的 信中写道:"你将非常吃惊地听到,蜘蛛产生 的丝和普通丝绸一样美丽、结实和光滑。"现 代的吹捧则宣称, 蜘蛛丝的强韧程度是钢铁 的 5 倍,但仍然比橡胶灵活。如果它能被制成 绳子,那么一张大尺度的网将能套住一架喷气

关键词是"如果"。研究人员在1990年首次 克隆出蜘蛛丝基因,以期将其植入其他生物体 来生产丝。蜘蛛无法像蚕一样被养殖,因为它们 具有地盘性,并且会同类相食。如今,大肠杆菌、 酵母菌、植物、蚕甚至山羊都能通过基因改造大 量产出蜘蛛丝蛋白,尽管这些蛋白通常比蜘蛛 自身的蛋白更短、更简单。一些公司已成功地将 这些蛋白转人强韧程度足够高的线中, 从而产 生一些服装原型,包括阿迪达斯公司的跑鞋和 北脸公司的轻便大衣。不过,迄今为止,业界仍 在为大规模生产此类服装而努力。

-些管理人员表示,他们最终可能会改变 策略。位于美国加州爱莫利维尔的初创公司 Bolt Threads 表示,已经完善了在酵母菌中生长 蜘蛛丝蛋白的方法并且每年有望产出数吨蜘蛛 丝线。在密歇根州兰辛市,Kraig Biocraft 实验室 表示, 仅需要同越南的养蚕场进行最终谈判, 便能制造出大量的蜘蛛丝和蚕丝混合物。目 前,美国军方正在测试将其用于弹道学保护。 "自上世纪90年代起,该领域取得了巨大进 展。而当时,无论是在功能规模,还是商业规模 上,大规模产出蜘蛛丝似乎都是遥不可及的。 瑞典皇家理工学院生物化学家 My Hedhammar



Spiber 公司希望,这些合成丝能被纺成防寒大衣和座椅面料。

图片来源:KIYOSHIOTA

然而, 很多生物技术和研究观察者对大规 模生产蜘蛛丝绳子和纤维的前景持谨慎态度。 "目前,该领域尚未进展到这一步。"美国自然历 史博物馆蜘蛛丝基因学家 Cheryl Hayashi 认为, "我们仍无法在商店的货架上看到这些东西。

人们的梦想是仿制蜘蛛吐出来的 7 种丝中 最强韧的那种:能让蜘蛛悬挂在网上并且含有7

种蛛丝蛋白的牵引蛛丝。这些蛋白分子很 大——每个最大有600千道尔顿(kDa),几乎是 普通人类蛋白大小的两倍。这使其很难在经过 基因改造的生物体内生产出来。公司大多选择 生产 50 到 200 kDa 的版本,因为它们更容易被 表达。这些较小的蛋白产生的丝通常没有那么 强韧和灵活。"从某个方面来说,随着蛋白变小, 机械性能便会丧失。"犹他州立大学化学家 Randy Lewis 表示。Lewis 团队最先克隆出蜘蛛

与此同时,研究证实,模仿蜘蛛将浓缩蛋白 液纺成纤维的方式也很困难。目前,Lewis能将 蜘蛛丝蛋白纺成不溶于水的纤维, 并且消除了 对昂贵且可能有毒的有机溶剂的需求。由瑞典 皇家理工学院流体物理学家 Daniel Soderberg 领 导的团队找到了一种利用木材和纸张中线性化 的纤维素纤维排列蜘蛛丝蛋白以形成纤维的方 法。不过,在商业规模上将这些丝纺成纤维是另 外一回事。"放大规模是一项巨大的挑战。"位于 德国慕尼黑的蜘蛛丝初创公司 AMSilk 首席科 技官 Lin Romer 表示。

蜘蛛丝蛋白已进入市场销售, 但只是在化 妆品和医疗设备领域,而非应用到高强度的纤 维中。AMSilk在大肠杆菌中生长出蜘蛛丝蛋白 并且将纯化的蛋白干燥,使其形成粉,或者将其 混合进凝胶中,用作诸如保湿乳液等个人护理 产品的添加剂。据称,蜘蛛丝蛋白能使乳液在皮 肤上形成非常顺滑、透气的保护层。Romer介绍 说,目前公司每年会卖出好几吨纯化的蜘蛛丝 蛋白成分。

AMSilk 还在完成一项包裹有该公司蜘蛛丝 蛋白的硅胶乳房植人临床试验。由于这些蛋白 含有高度重复的小氨基酸序列, 因此据说它们 几乎不会被免疫系统发现。这种包裹还 能比聚 四氟乙烯或者不锈钢更容易摆脱掉细菌。 Romer 表示,这些优势应当会使公司利用蜘蛛 丝包裹改善从人工髋关节到导尿管的诸多植人 物。Kraig Biocraft 实验室和位于斯德哥尔摩的 Spiber 技术公司表示,它们也正在开发类似应 用。 (徐徐)