

知识介绍

离子液体在支撑液膜中的应用

薛冠, 胡小玲, 赵亚梅, 郑熙

(西北工业大学理学院应用化学系, 陕西 西安 710072)

摘要: 简要叙述了利用离子液体作为膜液相来制备支撑液膜的方法, 分析了影响支撑离子液体膜稳定性的主要因素。对支撑离子液体膜的应用情况做了详细综述, 内容包括气体分离、有机混合物的分离以及化学反应等 3 个方面, 并对其工业化前景进行展望。

关键词: 离子液体; 支撑液膜; 分离

中图分类号: TQ413.15; O658

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)08-0087-04

Application of ionic liquids in supported liquid membranes

XUE Guan, HU Xiao-ling, ZHAO Ya-mei, ZHEN Xi

(College of science, Northwest Polytechnological University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Ionic liquids that are used as liquid phase in supported liquid membranes are introduced. The factors leading to the instability of supported ionic liquid membranes are analyzed. The application of supported ionic liquid membranes in the separation of gas, organic compounds and chemical reactions are also reviewed. The prospects for the commercialization of the supported ionic liquid membranes are presented.

Key words: ionic liquid; supported liquid membranes; separation

有机混合物分离方法有重结晶、色谱、溶剂蒸馏和萃取等, 这些传统的工艺在分离过程中存在着能耗大、污染环境、过程复杂以及周期长等诸多缺点。膜分离技术由于分离效率高、除杂效果好、耗能小、操作简单等一系列优点而得到广泛关注。近几年支撑液膜(SLMs)的研究逐渐受到人们的关注和重视, 它是将多孔惰性基膜浸在溶解有载体的膜溶剂中, 在表面张力的作用下, 膜溶剂充满膜孔而形成^[1]。膜液相可对溶质进行选择性促进传递, 因此支撑液膜具有较高的选择性, 可以承担有机高分子固态膜所不能胜任的分离要求。此外支撑液膜技术还具有选择分离效率高、与固体膜的分离相比通量高、膜溶剂的用量少、萃取和反萃取在同一过程中完成、易于实现中试且资金投入少等优点。然而支撑液膜并没有广泛应用于工业领域, 这主要是因为它的稳定性差, 长期使用后膜的选择分离性能下降, 寿命相对较短。引起这些现象的主要原因是使用过程中膜液相的损失, 如在低压(< 10 kPa)下蒸发或溶解于相邻相等^[2]。离子液体(ILs)的独特性质将它与支撑液膜技术完美的结合起来, 并且它不同于以往使用的任何一种膜溶剂。

离子液体广泛应用于有机或无机反应、萃取和酶催化反应等诸多领域^[3]。离子液体作为支撑液膜的液相最突出的优点是它几乎没有蒸气压, 其次是由于黏度大而具有极强的毛细作用, 这些优点可以有效地减少膜溶剂在低压下从膜孔中转移出来。离子液体的另一个显著优点是可通过对无机阴离子和有机阳离子的改变和调节, 形成具有不同物理化学特性、独特功能的离子液体。因此可通过适当的设计来改变离子液体的物理化学性质, 从而进一步减少它在相邻相中的溶解, 提高支撑液膜的稳定性。此外, 离子液体还具有较高的热稳定性和化学稳定性、不易燃烧、离子传导率高、能溶解大部分有机和无机混合物等优点, 这不但提高了支撑液膜的工作温度, 而且还进一步增加了分离物的种类^[4]。目前利用离子液体作为膜液相制备支撑液膜是支撑液膜领域研究的热点之一。

1 支撑离子液体膜的制备

以离子液体作为膜液相制备的支撑液膜称为支撑离子液体膜(SILMs)。在目前的研究中, 支撑离子液体膜的制备方法通常是将多孔的惰性基膜固定在

收稿日期: 2008-05-17

作者简介: 薛冠(1982-), 男, 硕士生; 胡小玲(1961-), 女, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为高分子化学与物理, 功能高分子材料如高分子膜材料、热敏微胶囊材料等, 通讯联系人, 029-88493915。

干燥器上,然后利用注射管在膜的表面喷洒一些离子液体,离子液体在膜表面的用量大约为 $100 \mu\text{L}/\text{cm}^2$,除去膜表面多余的离子液体。重复以上操作,确保所有的膜孔都完全固载了离子液体后,计算固载在膜孔中离子液体的用量。整个操作过程可在真空的环境下进行,也可在通入氮气的条件下进行。实验中所用的惰性基膜可以是高分子有机膜也可以是无机膜,如聚酰胺(Nylon)、聚砜(PSF)、聚偏氟乙烯(Mitex)、陶瓷和 Al_2O_3 等,可以是超滤膜,也可以是纳滤膜。

Ríos 等^[5]采用 Nylon 和 Mitex 作为支撑膜,离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐($[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$)、1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐($[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$)和 1-丁基-3-甲基咪唑三氟甲基磺酰胺($[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$)作为膜液相,利用上述方法来制备支撑离子液体膜。采用 Nylon 为支撑膜、 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ 、 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ 和 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 为膜液相所制备的支撑液膜的小孔中全部充满了离子液体,对一些比较大的孔仍有部分没被离子液体完全填充,另外还有过量的离子液体存在于膜的表面, $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ 较多, $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 最少。研究发现,引起这种现象的主要原因是与离子液体的黏度有关,黏度越大,存在于膜表面的离子液体的量就越多。研究者还利用能量色散 X 荧光光谱仪对离子液体在 Nylon 膜中的分布均匀性进行研究,其在 Nylon 膜中均匀性顺序为 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6] < [\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4] < [\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 。用 Mitex 作为支撑膜与 Nylon 做的对比研究发现,只有很少量的离子液体被固载到了膜孔中,这主要是因为与 Nylon 相比,Mitex 是憎水性的支撑膜,而且膜的孔径也远远大于 Nylon,这些阻碍了离子液体在支撑膜中固载的量。

要制备性能优良、稳定性高的支撑离子液体膜,离子液体和支撑膜的选择非常重要。离子液体的选择主要是根据离子液体对被分离物的溶解分离性能而定。支撑膜的选择则要依附于离子液体,既能使离子液体在膜孔中分散均匀而且制备的支撑离子液体膜的通量又高。由此可见,不同的支撑膜对支撑液膜的影响很大。Gan 等^[6]首次报道了采用纳滤膜为支撑膜来制备支撑液膜,Zhao 等^[7]利用半透膜作为支撑膜制备支撑液膜,Krull 等^[8]采用陶瓷膜来制备支撑液膜等。

2 支撑离子液体膜的稳定性

支撑液膜稳定性差使其在工业应用中受到很大

的限制,离子液体由于黏度大而具有极强的毛细作用力,因此利用离子液体作为支撑液膜的液相能有效地阻止膜溶剂从支撑膜中转移出来,大大增强支撑液膜的稳定性。由于离子液体能溶解大部分有机和无机混合物,从而进一步增加了支撑液膜分离不同物质的种类。但在支撑离子液体膜使用过程中仍然会出现由于溶解或乳化等造成离子液体流失的现象,从而导致膜的分离和选择性能下降。

水是影响支撑离子液体膜稳定性的重要因素。Fortunato 等^[9]利用 X 射线衍射技术来对支撑离子液体膜的稳定性进行研究,结果发现随着时间的延长,部分聚偏二氯乙烯中的氯会与离子液体结合,使离子液体中的氯元素含量增加;还采用电感耦合等离子技术来测定浸泡支撑离子液体膜的水中离子液体的浓度,结果发现其浓度值基本保持不变,这说明疏水和亲水性离子液体都没有被水溶液置换,这主要是由于离子液体与支撑膜之间的范德华力使支撑离子液体膜中的离子液体在水中的溶解度远小于自由离子液体在水中的溶解度。

Fortunato 等^[10]还采用交流电阻抗谱对支撑离子液体膜中离子液体的流失量进行表征。他们将支撑离子液体膜放到水中,每过相等的时间间隔测一次支撑离子液体膜的电阻值,把支撑离子液体膜的电阻值及其在操作过程中电阻的改变值作为判断支撑离子液体膜中离子液体损失量的一个重要物理参数。此外,支撑膜的选择也很重要,支撑膜膜孔与离子液体间的作用力以及孔径大小对稳定性都有很大的影响。其次,支撑膜不会在离子液体中发生溶胀现象。

3 支撑离子液体膜的应用

目前支撑离子液体膜已用于气体的分离、有机混合物的分离和提取以及化学反应等方面。将支撑离子液体膜用于分离和反应,在减少了离子液体用量的同时增大了离子液体的比表面积,使分离物和反应物与离子液体充分接触,提高了离子液体的使用效率。

3.1 气体分离

利用支撑离子液体膜对气体进行选择分离,可以增大气体的分离效率和选择性,缩短气体达到吸附平衡的时间,并且吸附和解吸在同一过程中实现。支撑离子液体膜具有较高的热稳定性和化学稳定性,Ilconich 等^[11]采用支撑离子液体膜在 125°C 的高温下从 CO_2/He 的混合物中选择分离 CO_2 ,结果表明

可以有效地将 CO_2 从 He 中分离出来。

Gan 等^[12]选择了具有相同阴离子的离子液体 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 、1-癸基-3-甲基咪唑三氟甲基磺酰胺 ($[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{NTf}_2]$)、 $[\text{N}_{8881}][\text{NTf}_2]$ 、 $[\text{C}_8\text{Py}][\text{NTf}_2]$ 和纳滤膜组成支撑液膜,并对 H_2 、 O_2 、 N_2 和 CO 等气体的渗透性能和分离性能进行了研究,在不同的压力下分别将单一成分的气体和混合气体通过支撑液膜,来考察支撑液膜对这 4 种气体的渗透性和对混合气体的选择分离性。结果表明在 $(3.0 \sim 7.0) \times 10^5 \text{ Pa}$ 下,随着压力的增大 4 种气体在不同的支撑离子液体膜中的渗透率均呈指数的趋势升高; H_2 在 $[\text{C}_8\text{Py}][\text{NTf}_2]$ 中的渗透率高于其他 3 种气体,这主要是因为 $[\text{C}_8\text{Py}][\text{NTf}_2]$ 的黏度小,在 $[\text{C}_8\text{Py}][\text{NTf}_2]$ 中的扩散速度快。而 $[\text{N}_{8881}][\text{NTf}_2]$ 的黏度远远大于 $[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{NTf}_2]$,但渗透率却高于 $[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{NTf}_2]$,这主要是由于离子液体的阳离子链的结构不同,增强了 $[\text{N}_{8881}][\text{NTf}_2]$ 对 H_2 的溶解能力,从而提高了 H_2 在 $[\text{N}_{8881}][\text{NTf}_2]$ 中的渗透率。他们还发现 H_2/CO 在 4 种支撑离子液体膜中的选择性呈现非线性下降的趋势, $[\text{N}_{8881}][\text{NTf}_2]$ 的选择性最好,但渗透率却远远低于另外 3 种离子液体。

Hanioka 等^[13]利用支撑离子液体膜对 CO_2/CH_4 的渗透率和选择性进行研究,实验中所采用的离子液体分别为 *N*-胺丙基-3-甲基咪唑三氟甲磺 ($[\text{C}_3\text{NH}_2\text{mim}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$)、*N*-胺丙基-3-甲基咪唑三氟甲基磺酰胺 ($[\text{C}_3\text{NH}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$) 和 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 。结果表明, CO_2 在 $[\text{C}_3\text{NH}_2\text{mim}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ 、 $[\text{C}_3\text{NH}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 中的渗透率高于 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$,这主要是因为 $[\text{C}_3\text{NH}_2\text{mim}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ 、 $[\text{C}_3\text{NH}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 中的胺在 CO_2 传输过程中充当了载体。 CH_4 的渗透率主要与离子液体对 CH_4 的溶解和扩散能力有关,由于 $[\text{C}_3\text{NH}_2\text{mim}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ 、 $[\text{C}_3\text{NH}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 的黏度很大,因此 CH_4 的渗透率低于 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 。在压力为 2.5 kPa 下,支撑离子液体膜 $[\text{C}_3\text{NH}_2\text{mim}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ 、 $[\text{C}_3\text{NH}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 对 CO_2/CH_4 的选择系数分别达到了 100 和 120。在压力一定时, CO_2/CH_4 的选择性随着温度的升高而降低,这主要是因为温度越高 CO_2 与胺的反应越缓慢。利用支撑离子液体膜分离气体时,支撑膜的厚度和膜孔径大小对气体的扩散、吸附都有很重要的影响。目前离子液体对不同极性和非极性气体的溶解和扩散机理仍是一个研究热点。

3.2 有机混合物的提取和分离

有机混合物的分离是化工和医药生产过程中的

重要步骤,如醇和酮的分离、不同烃类的分离以及发酵产物的分离等。Matsumoto 等^[14]研究了利用支撑离子液体膜来提取青霉素,实验中所采用的离子液体分别为 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ 、1-己基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 ($[\text{C}_6\text{mim}][\text{PF}_6]$)、1-辛基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 ($[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$) 和三辛基甲基氯化胺 (TOMAC)。在 pH 相同的条件下,咪唑类离子液体从缓冲溶液中提取青霉素的量低于 TOMAC 和有机溶剂乙酸丁酯。另外,咪唑类离子液体和乙酸丁酯提取青霉素的量随着 pH 的升高而降低,这主要与青霉素的 pKa 值有关。此外,以咪唑类离子液体和 TOMAC 制备的支撑液膜来提纯青霉素时的推动力不同,咪唑类离子液体主要是根据支撑液膜两侧溶液的 pH 不同,而 TOMAC 主要是根据氯化物的浓度差来提供推动力。

氯酚是一种重要的污染物,1982 年欧洲经济联盟规定饮用水中氯酚的含量不能超过 $0.5 \mu\text{g}/\text{L}$ 。Peng 等^[15]利用支撑离子液体膜和液相色谱来直接测定环境水样中的氯酚含量。研究者用支撑离子液体膜来选择分离水样中的氯酚,然后将提取物溶于 NaOH 溶液中,最后利用液相色谱对氯酚的含量进行测定。这为氯酚的分析测定提供了一种新方法。

Izák 等^[16]利用支撑离子液体膜对正丁醇、丙酮和水的混合物进行分离浓缩,他们在真空条件下对混合物进行膜蒸馏,并对支撑离子液体膜与聚二甲硅氧烷膜的分离性能进行了比较,结果表明与聚二甲硅氧烷膜相比,支撑离子液体膜对正丁醇和丙酮的浓缩因子分别提高了将近 5 倍和 3 倍,膜的稳定性高,但分离速度较慢,这主要是由于离子液体的黏度大,不利于溶质的传输。

Matsumoto 等^[17]利用聚偏二氯乙烯和离子液体 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ 、 $[\text{C}_6\text{mim}][\text{PF}_6]$ 、 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$ 来制备支撑液膜,并对芳香烃苯、甲苯、对二甲苯与庚烷在支撑离子液体膜中的通量及选择透过性进行研究。实验结果表明,芳香烃能大量通过支撑离子液体膜,芳香烃与庚烷的选择性高,并且在支撑离子液体膜中的透过率比在水和液体表面活性剂的支撑液膜中高 20 倍。但是同样由于离子液体的黏度大,溶质在离子液体膜中的透过速度远远低于水和其他表面活性剂的支撑液膜。

Ríos 等^[18]采用 6 种不同的离子液体制备支撑液膜并对乙烯基丁酯、丁醇、丁酸丁酯和丁酸进行选择分离,通过测定这些有机物在支撑离子液体膜中的渗透率来分析不同的离子液体对支撑液膜的影

响,发现离子液体阳离子上烷基链、离子液体的亲水和憎水性是影响支撑液膜选择分离性能的重要参数,研究者通过测定离子液体在辛醇和水中的分配系数(K_{ow})来表征离子液体的亲水性,并发现支撑离子液体膜的分离效率随着 K_{ow} 的下降而升高。

3.3 用于化学反应

Fernández 等^[19]将 6 种支撑离子液体膜分别作为生物反应膜来溶解拆分外消旋体-1-苯乙醇,脂肪酶 B 作为催化剂,分析了不同的离子液体作为液相时对生物反应膜的性能影响,最后得出 [C_4mim][BF_4] 为 6 种离子液体中最适于此反应的离子液体的结论。

Krull 等^[8]利用数学模型研究了将支撑离子液体膜作为一种新颖催化剂的应用情况,实验中所采用的离子液体为 1-丁基-3-甲基咪唑苯腈三氮唑 ([C_4mim][BTA])。结果表明支撑离子液体膜大大提高了对丙烯和丙烷蒸汽的分离效率,这主要是因为丙烯在通过支撑离子液体膜时,离子液体作为催化剂将丙烯催化聚合成己烯。

Mori 等^[20]利用 3 种不同的离子液体将脂肪酶 B 固定在陶瓷膜上来催化合成十二酸丁酯,并与通过简单的吸附作用而得到的活性膜进行对比。实验结果表明,支撑离子液体膜在使用几个月后仍具有很强的催化活性,但在合成十二酸丁酯的速度慢于吸附作用而得到的活性膜。实验还得出 [C_4mim][NTE_2] 是 3 种离子液体中最适合本反应需要的离子液体,催化反应的速度也快于实验中所采用的另 2 种离子液体。

4 结语

通过对无机阴离子和有机阳离子的改变和调节可制备具有不同物理化学特性、功能独特的离子液体。但离子液体的成本较高,工业化应用至今尚未实现。将离子液体用于支撑液膜技术在增加其利用效率的同时可大大减少离子液体的用量,同时也增强了支撑液膜的稳定性,在气体分离、有机混合物的分离提取和催化反应等方面具有广阔的应用前景。但目前对离子液体的研究还并不是十分完善,将其应用到支撑液膜技术还处于起步阶段,它在支撑液膜中的作用机理以及膜的稳定性等方面还需要进一步的探索和研究。

参考文献

[1] Muthuramam G, Palanivelu K. Transport of textile dye in vegetable oils

- based supported liquid membrane[J]. *Dyes Pigments*, 2006, 70(2): 99 - 104.
- [2] Bao L, Trachtenberg M C. Facilitated transport of CO_2 across a liquid membrane: Comparing enzyme, amine and alkaline[J]. *Membr Sci*, 2006, 280(1/2): 330 - 334.
- [3] 邓友全. 离子液体: 性质、制备和应用. [M]. 北京: 中国石化出版社, 2006.
- [4] de los Ríos A P, Hernández F J, Rubio M, *et al.* Stabilization of native penicillin G acylase by ionic liquids[J]. *J Chem Technol Biotechnol*, 2007, 82(2): 190 - 195.
- [5] de los Ríos A P, Hernández-Fernández F J, Tomás-Alonso F, *et al.* A SEM-EDX study of highly stable supported liquid membranes based on ionic liquids[J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 300(1/2): 88 - 94.
- [6] Gan Quan, Rooney D, Zou Y. Supported ionic liquid membranes in nanopore structure for gas separation and transport studies[J]. *Desalination*, 2006, 199(1/2/3): 535 - 537.
- [7] Zhao Wenyan, Han Meng, Dai Shugui, *et al.* Ionic liquid-containing semipermeable membrane devices for monitoring the polycyclic aromatic hydrocarbons in water[J]. *Chemosphere*, 2006, 62(10): 1623 - 1629.
- [8] Krull F F, Medved M, Melin T. Novel supported ionic liquid membranes for simultaneous homogeneously catalyzed reaction and vapor separation[J]. *Chemical Engineering Science*, 2007, 62(10): 5579 - 5585.
- [9] Fortunato R, Afonso C A M, Benavente J, *et al.* Stability of supported ionic liquid membranes as studied by X-ray photoelectron spectroscopy[J]. *Journal of Membrane Science*, 2005, 256(1/2): 216 - 223.
- [10] Fortunato R, Branco L C, Afonso C A M, *et al.* Electrical impedance spectroscopy characterisation of supported ionic liquid membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 270(1/2): 42 - 49.
- [11] Ilconich J, Myers C, Henry Penline, *et al.* Experimental investigation of the permeability and selectivity of supported ionic liquid membranes for CO_2/He separation at temperatures up to $125^\circ C$ [J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 298(1/2): 41 - 47.
- [12] Gan Quan, Rooney D, Xue Minliang, *et al.* An experimental study of gas transport and separation properties of ionic liquids supported on nanofiltration membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 280(1/2): 948 - 956.
- [13] Hanioka S, Maruyama T, Sotani T, *et al.* CO_2 separation facilitated by task-specific ionic liquids using a supported liquid membrane[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 314(1/2): 1 - 4.
- [14] Matsumoto M, Ohtani T, Kondo K. Comparison of solvent extraction and supported liquid membrane permeation using an ionic liquid for concentrating penicillin G[J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 289(1/2): 92 - 96.
- [15] Peng Jin-feng, Liu Jing-fu, Hu Xia-Lin, *et al.* Direct determination of chlorophenols in environmental water samples by hollow fiber supported ionic liquid membrane extraction coupled with high-performance liquid chromatography[J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1139(2): 165 - 170.
- [16] Izák P, Ruth W, Fei Zhaofu, *et al.* Selective removal of acetone and butan-1-ol from water with supported ionic liquid-polydimethylsiloxane membrane by pervaporation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2007, 139(2): 318 - 321.

准催化剂高了近 3 倍。

OMx C 制备法是一种自增长燃烧反应,只需较低的点火温度即可引发催化剂前驱体盐和作为燃料的有机基体(如尿素)之间的放热反应。它可以产生很高的热量,同时可在极短时间内冷却。该技术能形成新型高度缺陷(也就是说不是非常有序的)的纳米结构碳,这类碳可以得到超高活性催化剂,比如 HDS 催化剂。

牛津催化公司证实了用 OMx C 技术可以制备千克级的催化剂。该公司计划通过该技术的许可,并正在同潜在的催化剂生产商进行商谈。

Chemical Engineering, 2008, 116(5):16

纤维素-乙醇示范厂 进入启动阶段

美国 Verenium 公司目前启动了一家年产量为 530 万 L 的示范工厂,该工厂位于路易斯安那州詹宁斯。该厂将用区域性原料(包括甘蔗渣和特别培育的“能量茎”)通过专有的纤维素-乙醇技术生产乙醇。该技术最先是佛罗里达大学(University of Florida)开发的,随后授权给 Verenium 公司并进一步开发。在日本大阪建立的一家年产 140 万 L 生物乙醇的示范工厂也验证了这项技术,该厂于 2007 年开始运行,同时计划在 2008 年将年产量扩大至 400 万 L。

Verenium 工艺中,生物质首先被酸水解成半纤维素浆(戊醛糖和其他 C₅ 糖)和纤维素残渣(纤维素和木质素)。这 2 部分被分离后分别用专有的细菌发酵成稀乙醇(啤酒)。纤维素发酵使用的是工业化酶,这些酶通过可以处理特定生物质的菌类定点生成。2 种发酵物得到的啤酒随后通过蒸馏被浓缩成燃料级乙醇。生物质残留物燃烧后为该过程提供蒸汽。目标产量为 1 t 干生物质可以得到 340.65 L 乙醇,干生物质由 60% 的纤维素和 40% 的半纤维素组成。

Chemical Engineering, 2008, 116(5):14

天然气脱硫技术

美国博莱克威奇国际公司(Black & Veatch)和美国 Alberta 硫研究有限公司(Alberta Sulphur Research Ltd.)共同开发了一项新技术,该技术可萃取天然气油田中的硫并将其转化成二氧化硫,随后将二氧化硫注入煤气存储器并与硫化氢反应原位生成硫元素。合作者成立了一个石油公司协会来进行该项技术的大规模油田测试。

硫转化成能量技术(STEP)是由 Peter Clark (Alberta 硫研究公司研究主任)设计构想的,并已经在实验室进行了测试。使用胺将 H₂S 从天然气中萃取出来,同时通过克劳斯(Claus)工艺被转化成硫元素。随后硫与空气或富氧空气燃烧生成 SO₂, SO₂ 在 100° F、1.378 MPa 下被冷却液化。回收的热量可以为该过程提供热量或产生电流。液态 SO₂ 被压缩至约 3.445 MPa 并被注入地下。

Clark 称,STEP 对偏远地区,如北艾伯特和中亚地区来说更具经济意义,硫可以就地储存,从而避免了将其运输到市场所需的高额运输费用。示范项目进行的前 18 个月期间,协会将用实验得到的储存样品建造核心流体模型。Clark 说,随后计划进行一项工业化规模的实地测试,把 100 t/d SO₂ 注入气体存储池中。 Chemical Engineering, 2008, 116(5):18

用于制造电子设备的碳纳米晶体

日本国立高等工业科技研究院(AIST)成功地用单壁碳纳米管制造了半导体晶片,运用这些晶片和平版印刷技术也可以制造不同类型的可导电三维结构。AIST 相信这些成果将会显著改善非易失性记忆材料、电子开关和其他由 SWCNTs 制备的装置的工业化进程。

据 AIST 先进碳材料研究中心称,他们运用其专有的超生长技术生产出高纯度 SWCNT 晶片。该法是:首先在一个硅

基材上用排成平行线的催化剂将其图案化,在催化剂中加入极微量水可以增强这些催化剂的活性;然后 SWCNTs 垂直生长并用化学蒸汽沉积法在催化剂线上密集。SWCNTs 高约 1 mm,直径约为 2.8 nm,密度为 0.03 g/mL。

垂直生长了 SWCNTs 的硅基材随后浸泡在液体池中,取出时 SWCNTs 会平铺在基材上。SWCNTs 干燥后,会进一步在基材上增加其密度,并形成 SWCNT 晶片。 Chemical Week, 2008, 46(2466):3

含无毒阴离子成分的阳离子 光聚合引发剂

总部位于东京的日本 Adeka 公司将一种阳离子光聚合引发剂投入工业化生产,它使用了该公司专有的硼 ■ 盐作为阴离子。与最常使用的阳离子光聚合引发剂不同的是,这种新型工业化产品不含有毒和致癌的铍。

该公司打算将该产品投入市场,用于目前主要用热塑化生产的环氧和环氧丙烷类树脂的聚合反应,目标是在 5 年内使该产品的年销售额达到 10 亿元人民币(965 万美元)。

紫外光引发阳离子光聚合可以用于低耐热性材料,如塑料。比如,环氧树脂的光聚合反应已经广泛应用到类似领域中,如光固化涂料、光固化粘合剂和立体光成像等。

该公司称这种产品是一种浅黄色的透明液体,紫外吸收波段为 250 ~ 300 nm,光谱灵敏度与其他含铍光引发剂相当。

在可塑性树脂的阳离子光聚合中,引发剂与预聚物混合,比如 1:99 的环氧树脂与环氧丙烷类树脂。当紫外光照射时,引发剂分解产生强酸,引发预聚物反应。

Adeka 公司也称阳离子光聚合树脂的固化速度比热塑过程快,同时最终产品的二氧化碳排放量也大大减少。

Chemical Week, 2008, 46(2464):2

(上接第 90 页)

[17] Matsumoto M, Inomoto Y, Kondo K. Selective separation of aromatic hydrocarbons through supported liquid membranes based on ionic liquids. [J]. Journal of Membrane Science, 2005, 246(1): 77 - 81.

[18] de los Ríos A P, Hernández-Fernández F J, Tomás-Alonso F, et al. On the importance of the nature of the ionic liquids in the selective simultaneous separation of the substrates and products of a transesterification reaction through supported ionic liquid membranes[J]. Journal of Mem-

brane Science, 2008, 307(2): 233 - 238.

[19] Hernández-Fernández F J, de los Ríos A P, Tomás-Alonso F, et al. Integrated reaction/separation processes for the kinetic resolution of rac-1-phenylethanol using supported liquid membranes based on ionic liquids [J]. Chemical Engineering and Processing, 2007, 46(9): 818 - 824.

[20] Mori M, Gomez Garcia R, Belleville M P, et al. A new way to conduct enzymatic synthesis in an active membrane using ionic liquids as catalyst support[J]. Catalysis Today, 2005, 104(2/3/4): 313 - 317. ■