

# 微乳液在萃取分离中的研究进展

周富荣, 杜金萍

(江汉大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430056)

**摘要:**概述了微乳液的定义及其特性,介绍了微乳液作为分离介质萃取分离金属离子、有机化合物及生化物质等方面的研究进展。指出微乳液萃取过程中不存在毒性试剂,且具有分离速度快、萃取效率高、操作方便、油相可以反复利用等优点,具有良好的工业应用前景。

**关键词:**微乳液;金属离子;有机物;生化物质;萃取

**中图分类号:** O647.2

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2006)12-0017-04

## Research progress in microemulsion in extraction

ZHOU Fu-rong, DU Jin-ping

(School of Chemistry and Environmental Engineering, Jiangnan University, Wuhan 430056, China)

**Abstract:** The definition and fundamental properties of microemulsion are briefly reviewed, and the research progress in microemulsion as a separation media in extraction of metal ions, organic compounds and biological substances are introduced. It is pointed out that the extraction process by microemulsion finds no toxic agents, and has good application prospect because of its advantages of rapid separation speed, high extraction efficiency, easy operation and reutilization of oil phase, etc.

**Key words:** microemulsion; metal ion; organic compound; biological compound; extraction

微乳液是由油、水、表面活性剂及助表面活性剂在一定条件下自发形成的热力学稳定、各向同性、外观透明或半透明的分散体系。在分散类型上,微乳液与普通乳状液类似,也有油包水(W/O)型和水包油(O/W)型之分,除此之外,微乳液还具有独特的双连续结构。但微乳液与普通乳状液最根本的区别在于:①微乳液是热力学稳定体系,因此能形成稳定的界面膜,不会因颗粒聚结而导致相分离;②微乳液具有极低的界面张力,分散相粒径处于纳米尺寸范围,其比表面积大,传质速率快;更关键的是微乳液的形成和破乳都比较容易<sup>[1]</sup>。利用微乳液独特的物理化学性质,将其作为分离介质具有快速、高效、选择性好等优点,可广泛用于湿法冶金、环境保护、化工、医药、生物工程等领域,进行溶质的萃取分离和浓缩<sup>[2-3]</sup>。本文主要介绍微乳液在金属离子、有机化合物和生化物质的萃取分离方面的研究成果。

## 1 微乳液萃取分离金属离子

液-液溶剂萃取是从水相中分离和富集金属离子的主要方法之一,但这种方法在实际应用过程中经常会出现一些难题,例如有时会产生严重的乳化现象,有时出现第三相,或者是水相中萃取剂流失严重,这些往往影响萃取过程的正常进行。20世纪70

年代,我国著名化学家徐光宪、袁承业等在研究稀土萃取理论和工艺时发现,一些重要类型的萃取剂(如环烷酸、酸性磷萃取剂等)都有结构相近的对应表面活性剂,这类萃取剂在使用前若用浓碱水溶液皂化形成W/O型微乳液,可明显提高稀土离子和2价金属离子的萃取率,同时萃取过程中也伴随着微乳液的破乳过程。将萃取过程与微乳液的生成和破乳联系起来,可较好地阐明许多液-液溶剂萃取过程中难以解释的现象,为萃取研究开阔了一个新的领域。与传统的液-液溶剂萃取相比,微乳液萃取将萃取和反萃步骤合而为一,不仅简化了操作过程,降低了成本,而且提高了萃取效率<sup>[4]</sup>。用于分离和富集金属离子的微乳液通常为W/O型或Winsor II型,所用表面活性剂多为阴离子型或非离子型。

### 1.1 非离子型微乳液萃取分离金属离子

Wienck和Qutubuddin<sup>[5]</sup>首先将含有流动载体的非离子型微乳液作为液膜用于分离富集水相中的Cu<sup>2+</sup>,并与普通乳状液膜体系的分离效果进行了比较。微乳液体系组成(体积分数)为:65.5%癸烷,26.4% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(质量分数为30%),6.5%双壬基酚聚氧乙烯醚(DNP-8)和1.6%苯甲酰酮;用作对比的普通乳状液组成(体积分数)为:7.7%癸烷,18.0%硫酸,3.0%多元胺表面活性剂ECA 5025。被处理的料

液相是质量分数为 0.1% 的  $\text{CuSO}_4$  溶液,加入  $\text{HAc}-\text{NaAc}$  缓冲溶液调节其 pH 为 6。结果表明,在相同富集率的情况下,微乳液膜分离提取速率是普通液膜膜的 5 倍,微乳液膜内相质量分数达 0.65%。不足之处在于微乳液直接与料液混合时,容易出现乳化和内相物质泄漏现象,导致内相待分离物质的富集浓度降低。

龚福忠等<sup>[6-7]</sup>分别以  $\text{HCl}$ 、 $\text{OP}-10$ 、异戊醇、环己烷为组分制备了稳定的 W/O 型微乳液,在该微乳液中添加载体二-(2-乙基己基)磷酸酯(简称 DEHPA 或  $\text{P}_{204}$ )后作为液膜提取稀土离子。结果表明,该微乳液膜提取速率快,稀土提取率高达 99.5%。随后,他们又进行了 ( $\text{OP}-4 + \text{OP}-7$ )/苯甲醇/煤油/ $\text{P}_{204}$ /盐酸微乳液膜体系萃取钕的研究,该微乳液与料液混合时仅有少量乳化,但内相严重泄漏情况仍然存在。为了克服微乳液乳化问题,抑制内相溶质泄漏,他们将微乳液膜与微孔滤膜相结合,较好地实现了  $\text{Nd}^{3+}$  的分离与富集,使微乳液膜内相  $\text{Nd}^{3+}$  的富集率为原来的 24.3 倍,料液中  $\text{Nd}^{3+}$  的一次萃取率为 70% ~ 80%。

朱霞石等<sup>[8]</sup>利用非离子型 O/W 壬基酚聚氧乙烯醚(Triton X-100)微乳液在硫酸铵的存在下萃取分离痕量金属离子  $\text{Fe}^{3+}$ 。与相应的胶束体系相比,微乳液的萃取效果更好,其原因之一是由于微乳液体系中增加了合适的助表面活性剂和油相,使得微乳液液滴比胶束的体积更大,有利于被增溶物在其中的增溶。

## 1.2 阴离子型微乳液萃取分离金属离子

Tondre 等<sup>[9-10]</sup>最早将阴离子型微乳液作为液膜使用,研究了亲油化合物在液膜中的传质效果。他们通过利用含萃取剂 8-羟基喹啉或改性物 Kelex 100 的 SDS-异丁醇(戊醇)-水-十二烷的阴离子型 W/O 微乳液对  $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  等金属离子进行萃取研究,提出了 W/O 型微乳液萃取的 2 种液膜界面传质机理:一种是溶质首先转移到有机相,然后再转移到 W/O 型微乳液滴内,并通过该聚集体扩散到第二个液-液界面;另一种是通过两亲分子膜的开裂-愈合方式使溶质直接从料液相转移到 W/O 型微乳液滴,然后该液滴离开第一个界面扩散到第二个界面。随后, Ovejero-Escudero 等<sup>[11]</sup>报道了用阴离子 Winsor II 型微乳液萃取  $\text{Ni}^{2+}$ 。Vijayalakshmi 等<sup>[12-13]</sup>报道了用琥珀酸二(2-乙基己基)酯磺酸钠(AOT)/异辛烷阴离子型微乳液体系萃取分离单一或混合金属离子,并给出了静电作用模型。研究表明,

$\text{Cu}^{2+}$  或  $\text{Cr}^{3+}$  被萃入 W/O 型微乳液中时,表面活性剂 AOT 与  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  之间存在强烈的静电作用。当阴离子型微乳液萃取分离溶液中的混合金属离子时,如萃取分离  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$ ,由于  $\text{Fe}^{3+}$  比  $\text{Cu}^{2+}$  优先被萃取,从而达到分离  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{Cu}^{2+}$  的目的。

韩立新等<sup>[14-15]</sup>研究了以 AOT 为表面活性剂、正庚烷为油溶剂的 W/O 型微乳液及其制备条件,并考察了该微乳液体系对  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Cr}(\text{VI})$  等金属离子的迁移行为,认为金属离子从水相或料液相迁移到微乳相的动力是 AOT 的负离子头与金属离子之间强烈的静电作用,AOT 不仅起到表面活性剂的作用,而且起到萃取剂或载体的作用,并进一步证实了 Vijayalakshmi 等提出的静电作用模型。实验结果表明,在适宜的迁移条件下,除  $\text{Cr}(\text{VI})$  外,其他金属离子的迁移率均在 90% 以上, $\text{Cr}(\text{VI})$  因其主要以  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  形式存在,其迁移机理与其他金属离子略有不同。结合金属离子的迁移机理,通过改变内相试剂或添加合适的流动载体,不仅可以扩大不同的金属离子迁移行为的差别,达到分离混合金属离子的目的,而且可以提高迁移率。例如将 AOT/正庚烷微乳液分别与含  $\text{Cd}^{2+}$  或  $\text{Cr}^{3+}$  的水溶液混合,通过考察  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  的富集和回收发现,金属离子的价态越高,越易于迁移到微乳相中,但也因此难于破乳回收,原因在于金属离子的价态越高,其与表面活性剂的静电作用越强。他们还研究了一些流动载体对以 AOT 为表面活性剂、正庚烷为油溶剂的 W/O 型微乳液体系迁移痕量  $\text{Cu}^{2+}$  的影响,发现流动载体 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚(PAN)与 AOT 具有协同效应,PAN 的引入大大提高了  $\text{Cu}^{2+}$  在微乳液中的选择性和迁移率<sup>[16]</sup>。

Castro-Dantas 等<sup>[17]</sup>以皂化椰子油为表面活性剂、正丁醇为助表面活性剂、煤油为油相,根据萃取的金属离子不同选择不同的内水相制备微乳液,并用于  $\text{Cr}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Pb}$  等重金属的萃取,其萃取率均高于 98%。实验结果证实,所制的微乳液用于萃取重金属离子时具有高效、灵活、选择性好等特点,能萃取从痕量到高含量的重金属。他们<sup>[18]</sup>还研究了皂化椰子油/正丁醇/煤油/水(微乳 I)和 Kelex-100/正丁醇/煤油/水(微乳 II) 2 种 Winsor II 型微乳液体系对镓和铝的萃取效果,在微乳 I 中,镓的萃取率为 85.5%,铝的萃取率为 35.4%;在微乳 II 中,镓的萃取率为 100%,铝的萃取率为 99.9%。

Brejza 等<sup>[19]</sup>比较了 DEHPA( $\text{P}_{204}$ )/煤油溶液、十二烷基苯磺酸钠( $\text{NaDBS}$ )/正丁醇/煤油微乳液和

DEHPA/NaDBS/正丁醇/煤油微乳液等3种体系对水溶液中  $Al^{3+}$  和  $Zn^{2+}$  的萃取效果。结果表明,不含 DEHPA 的 NaDBS/正丁醇/煤油微乳液对上述2种金属离子的萃取率均较低,Al 和 Zn 的分配系数分别为 0.1 和 0.2;在 DEHPA/煤油体系中,Al 和 Zn 的分配系数分别为 0.3 和 23.0;在 DEHPA/NaDBS/正丁醇/煤油微乳体系中,Al 和 Zn 的分配系数分别为 2.2 和 0.5。因此,正丁醇的存在大大降低了 DEHPA/煤油对  $Zn^{2+}$  的萃取效果;但对  $Al^{3+}$  而言,在 DEHPA/煤油中增加正丁醇和 NaDBS,则表现出良好的协同效应。

曾平等<sup>[20]</sup>报道了皂化  $P_{204}$ /煤油微乳体系的溶水性能及其对 V(IV) 的萃取效果,结果表明,未皂化的  $P_{204}$ /煤油体系萃取率仅有 54.4%,且向其中添加仲辛醇对萃取具有抑制作用。若使用碱皂化  $P_{204}$ /煤油体系,不需要助表面活性剂即可形成均一透明的微乳液。用该微乳液萃取 V(IV),其萃取率可提高近 1 倍,且不出现第三相,分相容易。

梁仁闻等<sup>[21]</sup>采用油酸/正丁醇/碳酸钠溶液组成的阴离子型微乳体系,并在含有高浓度锌(II)的水相中添加一定量的氯化钠进行萃取实验。结果表明,锌离子的萃取率高,萃取速率也较快,且该微乳体系成分简单,破乳相对容易,与乳状液膜萃取相比优点明显。

## 2 微乳液萃取分离有机化合物

Wienck 和 Qutubuddin<sup>[22]</sup>以乙酸为例,研究了微乳液萃取分离有机化合物的方法。微乳体系选用双壬基酚聚氧乙烯醚(DNP-8)为表面活性剂、饱和烷烃(癸烷、十二烷、十四烷或十六烷)为油溶剂、NaOH 水溶液为内相。利用 W/O 型微乳液分离乙酸的机理为:外水相(料液相)中的乙酸可以透过微乳膜相进入内水相,并与内相中的 NaOH 反应生成乙酸钠,而乙酸钠不溶于膜相,所以它不能透过膜相再返回到外水相中,这样外水相中的乙酸就会源源不断地经膜相进入内相,最终以乙酸钠的形式富集起来,从而达到分离的目的。将质量分数为 0.059% 的乙酸水溶液与 DNP-8/十四烷/NaOH 微乳液按体积比 5:1、在室温和 200 r/min 转速条件下混合接触 5 min,乙酸的提取率接近 100%,且泄漏率为 0,溶胀也很小。将微乳相加热到 60℃ 时即可破乳。

王国强等<sup>[23]</sup>报道了以 OP-7 为表面活性剂、异戊醇为助表面活性剂、煤油为油溶剂、三烷基胺( $N_{235}$ )为促进迁移载体、NaOH 溶液为内水相的微乳

液提取分离活性染料艳蓝-K 的研究。结果表明,当内水相 NaOH 浓度为 2.0 mol/L、水与微乳体积比为 9:1、搅拌转速 200 r/min、提取分离时间为 7 min、料液相中艳蓝-K 的质量浓度为 7.5 g/L 时,微乳液膜法的提取率可达 99% 以上。

笔者<sup>[24-25]</sup>分别采用  $P_{204}$ /煤油/NaOH 和 T-154/ $P_{204}$ /煤油/NaOH 2 种 W/O 型微乳体系作为液膜处理含酚废水。由于酚在油膜中有较大的溶解度,可选择性透过液膜进入内水相,并与 NaOH 反应生成酚钠,而酚钠不溶于膜相,所以它不能透过膜相再返回到外水相中,这样废水中的酚就会源源不断地经液膜进入膜内相,最终在液膜内以酚钠的形式富集起来,从而达到除酚的目的。研究结果表明,上述 2 种微乳体系的除酚率均大于 99.5%,且在萃取过程中无明显溶胀和泄漏现象,膜相可自动破乳,油相可重复使用,特别适合高浓度含酚废水的处理和酚的回收。

## 3 微乳液分离生物物质

20 世纪 70 年代,Luisi 等人首先发现胰凝乳蛋白酶可以溶解于含表面活性剂的有机溶剂中,超离心数据显示有机相中有反胶束存在,且反胶束中的蛋白酶仍然具有活性。此后,利用反胶束和微乳萃取技术分离和纯化蛋白质、酶的研究一直非常活跃,并逐渐延伸至其他生物分子(如氨基酸、抗生素、核酸等)的分离研究,显示了良好的应用前景<sup>[26-27]</sup>。

含内水相的反胶团和 W/O 型微乳液都含有被表面活性剂分子形成的膜所包围的微水相(也称“水池”),这种微水相中的水分子性质与生物细胞中水的性质类似,它可以溶解蛋白质、酶、氨基酸等生物活性物质。由于界面水壳层的屏蔽作用,使这些生物物质不与有机溶剂直接接触,水池的微环境既保护了生物物质的活性,又达到了溶解和分离生物物质的目的<sup>[28]</sup>。

用于生物物质分离的微乳液可以是离子型的,也可以是非离子型的。其中研究最多的是 AOT/异辛烷体系,该体系结构简单,胶团体积相对较大,适用于等电点较高、分子质量相对较小的蛋白质的分离。文献<sup>[29]</sup>报道了 AOT/异辛烷/水 W/O 型微乳液萃取糜蛋白酶(CTN)的机理,作者认为阴离子型微乳液主要是通过阴离子表面活性剂与蛋白质的静电作用萃取水相中的蛋白质,萃取时 AOT 分子通过静电作用吸附于 CTN 表面,使 CTN 由亲水状态变成亲油状态,从而被较快地萃入 AOT/异辛烷/水微乳

液中。而当过量的 AOT 吸附于 CTN 表面时,则会使 CTN 表面由亲油性变为亲水性而发生 CTN 的反萃过程。

李彦等<sup>[30]</sup>成功地将牛血清白蛋白溶解到皂化 P<sub>204</sub>/煤油微乳液中,并研究了 P<sub>204</sub>的皂化度、蛋白质浓度、pH、水相中盐的种类及浓度等对蛋白质提取率的影响。结果表明,P<sub>204</sub>的皂化度不同,增溶牛血清白蛋白的能力也不同,当皂化度为 87% 时,加入牛血清白蛋白生理盐水的体积最大;离子强度的增加使蛋白质表面的电荷与微乳液滴内表面所带电荷的静电引力减小,因此对蛋白质的萃取不利;对于阴离子型微乳液来说,当水相 pH 低于蛋白质的等电点时,蛋白质表面带正电荷,因而与微乳液滴内表面所带负电荷的静电引力较大,蛋白质的萃取率也较高。通过调节 pH 和离子强度来实现萃取和反萃取,可以进一步实现蛋白质的分离纯化。

Qutubuddin 等<sup>[31]</sup>采用以季铵盐氯化物 Aliquat 336 为表面活性剂的阳离子型微乳液和以 DNP-8 为表面活性剂的非离子型微乳液分别提取血红蛋白。实验结果表明,在 pH 为 9 的条件下,前者的提取率超过 90%,而后者的提取率约为 25%。前者对血红蛋白的萃取主要是通过离子交换与蛋白质的静电作用,所以提取率高;后者体系中没有离子交换剂,但也有一定的提取率,说明表面活性剂与血红蛋白也存在相互作用。

笔者<sup>[32-33]</sup>曾研究了 NaOH 皂化 P<sub>204</sub>/煤油微乳液萃取 L-苯丙氨酸和 L-谷氨酸机理及其工艺条件,结果表明,该微乳液对上述 2 种氨基酸的一次萃取率均大于 85%。与其他传统的萃取方法相比,微乳液萃取具有分离速度快、效率高、工艺简单等优点。

有关微乳体系萃取生化物质的报道较多,但更多的研究者把它们纳入反胶束萃取之中,故在此不再详述。

#### 4 展望

20 世纪 80 年代以来,随着微乳理论的日趋完善,微乳液在分离科学中的应用得到了迅速扩展。微乳液萃取过程中不存在毒性试剂,且分离速度快,萃取效率高,油相可以反复利用,显示了良好的应用前景。但与传统的分离方法相比,微乳液萃取技术还是一个相对年轻的领域,某些理论和方法都是针对具体的微乳液而言,目前可利用的微乳体系还相当有限,这给该技术的推广应用带来了困难。然而,随着相关研究的不断深入,微乳液萃取技术极有可

能成为分离、提纯各种物质的重要方法并应用于工业生产。

#### 参考文献

- [1] 崔正刚,殷福珊.微乳化技术及应用[M].北京:中国轻工业出版社,1999.
- [2] Watarai H. Microemulsion in separation sciences[J]. J Chromatography A, 1997, 780: 93 - 102.
- [3] 唐艳霞,李成海,龚福忠.微乳液在溶剂萃取中的应用研究[J].膜科学与技术,2002,22(1):44 - 48.
- [4] 徐光宪,袁承业.稀土的溶剂萃取[M].北京:科学出版社,1987.
- [5] Wienck J M, Qutubuddin S. Microemulsion liquid membrane: II. Copper ion removal from buffered and unbuffered aqueous feed[J]. Sep Sci Technol, 1992, 27(11): 1407 - 1422.
- [6] 龚福忠,李成海.非离子型微乳液膜提取稀土的研究[J].广西大学学报:自然科学版,1998,23(4):377 - 380.
- [7] 龚福忠,李成海,马培华,等.微乳液膜法萃取铀[J].化工学报,2003,54(11):1569 - 1574.
- [8] 朱霞石,张晓红,范国康,等. Triton X-100 微乳液体系中铁的萃取与分离[J].应用化学,2001,18(2):149 - 151.
- [9] Tondre C, Xenaklis A. Use of microemulsion as liquid membranes[J]. Faraday Discuss Chem Soc, 1984, 77: 115 - 126.
- [10] Tondre C, Hebrant M. Micellar and microemulsion systems to perform heterogeneous reactions, biphasic extraction and solute transport[J]. J Molecular Liquids, 1997, 72: 279 - 294.
- [11] Ovejero-Escudero F J, Angelino H, Casamatta G. Microemulsions as adaptive solvents for hydrometallurgical purposes: A preliminary report[J]. J Dispersion Sci Technol, 1987, 8(1): 89 - 108.
- [12] Vijayalakshmi C S, Annappagada A V, Gulari E. Equilibrium extraction and concentration of multivalent metal ion solutions by using Winsor II microemulsions[J]. Sep Sci Technol, 1994, 29(6): 717 - 727.
- [13] Vijayalakshmi C S, Gulari E. Extraction of trivalent metals and separation of binary mixture of metals using Winsor II microemulsions systems[J]. Sep Sci Technol, 1992, 26(2): 173 - 198.
- [14] 韩立新,李克安,童沈阳. AOT-正庚烷微乳状液的制备及迁移痕量金属离子的研究[J].高等学校化学学报,1997,18(5):760 - 763.
- [15] 韩立新,李克安,童沈阳. W/O 型微乳状液迁移和富集痕量金属离子 Ca<sup>2+</sup>、Cr<sup>3+</sup> 的研究[J].高等学校化学学报,1998,19(8):1236 - 1238.
- [16] 韩立新,李克安,童沈阳.流动载体对以二-(2-乙基己基)磺化琥珀酸钠为表面活性剂的 W/O 型微乳状液迁移痕量铜(II)的影响[J].分析化学,1998,26(7):880 - 882.
- [17] Castro-Dantas T N, Lucena-Neto M H, Dantas-Neto A A. Gallium extraction by microemulsion[J]. Talanta, 2002, 56: 1089 - 1097.
- [18] Castro-Dantas T N, Dantas-Neto A A, Moura M C P A, et al. Heavy metals extraction by microemulsion[J]. Water Res, 2003, 37: 2709 - 2717.
- [19] Brejza E V, Prez Ortiz E S. Phenomena affecting the equilibrium of Al(III) and Zn(II) extraction with Winsor II microemulsions[J]. J Colloids Interface Sci, 2000, 227: 244 - 246.

产设备多,工艺复杂,使用腐蚀性硫酸以及制酸步骤使用的 P-Mo 系催化剂寿命短、整体产率低等缺点<sup>[3]</sup>。

一直以来,人们试图不经过甲基丙烯酸步骤,直接由 MAL 制备 MMA,例如有使用双氧水或过氧乙酸在氢卤酸催化下使 MAL 与甲醇反应制 MMA 的报道<sup>[4]</sup>。直到 1994 年,日本旭化成公司最先开发了由 MAL 直接氧化酯化制 MMA 的工艺,并进行了小规模的生产。该工艺不经过甲基丙烯酸步骤,有效地避免了甲基丙烯酸聚合等副反应的发生,设备简单、原子经济性高,因此引起各国科研人员的广泛关注。

一步法工艺的关键在于制备新型的催化剂,目前研制的催化剂主要有气相氧化催化剂、钨系催化剂、金系催化剂等几种类型。

### 2.1 气相氧化催化剂

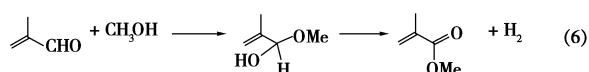
20 世纪 70 年代,人们将注意力主要集中于气相氧化酯化催化剂的研制,将甲基丙烯醛、甲醇、空气等组成的混合气体(以下简称混合气)通入填充有催化剂的管式反应器,在气相状态下反应直接生成甲基丙烯酸甲酯。

意大利的 Societa Italiana Resine 公司<sup>[5]</sup>将用于氧化甲基丙烯醛制备甲基丙烯酸的催化剂进行改进,添加了铜、铁等元素,制成分子式为  $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{W}_c\text{X}_d\text{O}_e$  ( $\text{X} = \text{Cu}, \text{Fe}$ ) 的复合氧化物催化剂。常压下通入混合气反应, MAL 转化率 5% ~ 10%, MMA 选择性 10% ~ 20%。

日本 Kayaku 公司<sup>[6]</sup>研制的催化剂如  $\text{Pd}_a\text{P}_b\text{Sb}_c\text{O}_d$  [ $a:b:c:d = 1:(1 \sim 28):(0.2 \sim 10.0):(3.8 \sim 85.0)$ ],

常压及 300℃ 左右下通入混合气反应, MAL 转化率 70% 左右,选择性约为 80% (MAA + MMA), MMA 产率 20% ~ 30%。研究还发现,如果进料混合气中加入微量含磷物质(如磷酸),可相应提高转化率及选择性,反应在生成甲基丙烯酸酯的同时约有等量的甲基丙烯酸生成。

美国赛拉尼斯公司(Celanese Corporation)<sup>[7]</sup>研制出复合金属催化剂  $\text{Ag}_{1.0}\text{Cd}_{0.1}\text{Zn}_{0.1}\text{Zr}_{1.3}$ ,在 285℃ 下将甲基丙烯醛、甲醇气体混合进料,接触时间 1 min, MAL 转化率 16%, MMA 选择性 13%。经推测催化机理为:



催化剂对形成的中间体半缩醛起到脱氢作用,因此进料中可加入少量氧气来消耗产生的氢气,以促进反应的进行。气相氧化酯化反应温度较高,导致反应物自身聚合严重,且易过度氧化而产生大量副产物,这为后续的分选工作带来极大的难度。而且,高温、高湿环境使得催化剂较易失活,影响了催化剂的活性及使用寿命。

### 2.2 钨系催化剂

20 世纪八九十年代,日本三菱丽阳(Mitsubishi Rayon Corporation)、三井化学(Mitsui Chemicals Inc)、旭化成等多家化学公司<sup>[8-10]</sup>将金属 Pd 负载于  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等载体上制成了金属钨催化剂。钨系催化剂使用条件温和,可在低温液态条件下实现反应的高效转化。同时,通过添加 Pb、Bi、Fe、Zn、Ba、

(上接第 20 页)

- [20] 曾平,雷昱,王桂庆.  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  皂化  $\text{P}_{204}$ /煤油体系微乳液水性能及其对 V(IV) 的萃取研究[J]. 膜科学与技术, 1998, 18(5): 19-23.
- [21] 梁仁闻,王向德. 微乳液膜萃取锌[J]. 水资源与水工程学报, 2005, 16(4): 46-48.
- [22] Wienck J M, Qutubuddin S. Microemulsion liquid membrane: Application to acetic acid removal from water[J]. Sep Sci Technol, 1992, 27(10): 1211-1228.
- [23] 王国强,徐宁,倪亚明. 提取分离活性染料的微乳液膜体系研究[J]. 同济大学学报:自然科学版, 2005, 33(2): 179-184.
- [24] 周富荣,杜金萍,李忠铭,等. 微乳液膜萃取废水中酚的研究[J]. 江汉大学学报:自然科学版, 2005, 33(1): 26-28.
- [25] 周富荣,杜金萍,罗丽华,等. T-154 为载体的微乳液膜处理焦化厂含酚废水[J]. 应用化工, 2005, 34(12): 778-780.
- [26] 段金友,方积年. 反胶束萃取分离生物分子及相关领域的研究进展[J]. 分析化学, 2002, 30(3): 365-371.

- [27] 沈玉华,谢安建,张群. 反胶团或微乳液萃取蛋白质的研究[J]. 安庆师范学院学报, 1999, 5(3): 31-33.
- [28] Vasudevan M, Wiencek J M. Role of the interface in protein extractions using nonionic microemulsions[J]. J Colloids Interface Sci, 1997, 186: 185-192.
- [29] Kawakami M, Harada M, Adachi M, et al. Mechanism of protein solubilization in sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate water-in-oil microemulsion[J]. Colloids Surf A, 1996, 109: 217-233.
- [30] 李彦,吴谨光,徐光宪. 牛血清白蛋白进入皂化二-(2-乙基己基)磷酸酯微乳体系的研究[J]. 北京大学学报, 1995, 31(6): 690-694.
- [31] Qutubuddin S, Wiencek J M, Nabi A, et al. Hemoglobin extraction using cosurfactant free nonionic microemulsion[J]. Sep Sci Technol, 1994, 29(7): 923-929.
- [32] 周富荣,张萍,吴志华. 皂化  $\text{P}_{204}$ /煤油微乳液体系分离 L-苯丙氨酸的研究[J]. 化学研究与应用, 2006, 18(2): 1156-1159.
- [33] 周富荣,柳绪林. 微乳液膜萃取 L-谷氨酸的研究[J]. 应用化工, 2006, 35(2): 130-132. ■