

碳纳米管的制备与在生物传感上的应用

李坤浩,李昉\*

(青岛科技大学 海洋科学与生物工程学院,山东 青岛 266042)

摘要:碳纳米管凭借其质量轻、体积小、强度高、导电性高等优点,在光电催化,生物传感,材料合成方面应用广泛,本文主要讲解了碳纳米管的不同制备方法的原理与优缺点,并描述了碳纳米管在生物传感方面应用的方式以及性能,为后续工作提供参考。

关键词:碳纳米管;制备方法;生物传感

中图分类号:TQ127.1 文献标识码:A 文章编号:1008-021X(2022)19-0173-03

Preparation of Carbon Nanotubes and Application in Biosensing

Li Kunhao, Li Fang\*

(College of Marine Science and Bioengineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: Carbon nanotubes are widely used in photocatalysis, biosensors and material synthesis due to their advantages of light weight, small size, good strength and high conductivity. This paper mainly explains the principles, advantages and disadvantages of different preparation methods of carbon nanotubes, and describes the application methods and performance of carbon nanotubes in biosensors, providing reference for subsequent work.

Key words: carbon nanotubes; preparation method; biosensing

碳纳米管发现于 1991 年,具有质量轻、体积小、强度大、导电性高等重要特性,可用于各种材料,如聚合物、陶瓷和金属表面。从碳纳米管的应用角度来看,它可以应用于纳米医学、晶体管、真空电子器件、生物传感器、膜和电容器等。本文主要介绍了碳纳米管的制备方法与其在生物传感方面的应用。

1 碳纳米管的制备

常用的碳纳米管的制备方法主要为电弧放电法<sup>[1-3]</sup>、激光蒸发法<sup>[4]</sup>和电化学沉积法<sup>[5]</sup>三种。除此之外,制备碳纳米管的方法还有电解法<sup>[6]</sup>、太阳能法<sup>[6]</sup>、微波等离子体增强化学气相沉积法<sup>[7]</sup>、球磨法<sup>[8]</sup>、火焰法<sup>[9]</sup>和爆炸法<sup>[10]</sup>。

1.1 电弧放电法

电弧放电实质上是利用气体进行放电,通过在一定条件下电极间气体导电,将电能转化为光热能。碳纳米管的发现便是 S.Iijima 在 1991 年通过电弧放电法制备 C<sub>60</sub> 时发现的,1992 年, T.W.Ebbesen 通过利用不同惰性气体与压力、两端的电压及电极尺寸的对比,总结得出氦气压是影响产量的重要参数,随着压力的提升碳纳米管的纯度与产量也随之提升<sup>[11]</sup>。1993 年, S. Iijima 又利用两根石墨碳棒作为阴阳极,阴极中含有少量铁(催化剂)并在特定气体环境与电流的作用下制备了单壁碳纳米管<sup>[12]</sup>。电弧放电法碳纳米管生长速率快,但是反应温度高,参数不易调控,难以控制精细结构。

1.2 激光蒸发法

激光蒸发法是将石墨粉与金属催化剂混合置于水平加热炉中的石英管反应器,提升温度至 1 473 K,充入惰性气体,并在反应物表面使用激光照射,生成气态碳,并在催化作用下生成单壁碳纳米管。R.E.Smalley 制备 C60 时,在电极中加入催化剂,发现了单壁碳纳米管的出现<sup>[13]</sup>。激光蒸发法由于设备昂贵以及操作繁琐的原因,现在很少使用。

1.3 化学气相沉积法

化学气相沉积法因其产量大、易操作、易控制以及成本低等特点,成为制备碳纳米管的热门方法,又因催化剂存在与供

给方式分为以下 3 种方式:(1)基片法<sup>[14]</sup>,将催化剂在石英、蓝宝石、硅片等基底上,高温环境下通入碳气体分解,并在催化剂上生长碳纳米管,形成纯度极高、有序平行或垂直排列的 CNT 阵列。同时通过电场、晶格以及气流诱导可以实现大面积定向生长的阵列。(2)担载法<sup>[15]</sup>,将催化剂通过浸渍干燥法置于结构稳定且多空的粉末基底上。之后将粉末置于反应炉中高温煅烧使金属氧化物还原为纳米金属,最后在适宜环境下完成碳纳米管的生长。(3)浮动催化剂法<sup>[16]</sup>,通过气流将催化剂前驱体携带入反应区,高温下原位还原成催化剂,浮动条件下催化碳纳米管的生成,当到达低温区时停止生长。1998 年,成会明等<sup>[17]</sup>利用二茂铁为催化剂前驱体,噻吩为促进剂在 1 100 ~ 1 200 ℃的环境下对苯进行裂解,制得高纯度单壁碳纳米管。并在 2002 年在这一基础上制得双壁碳纳米管。

2 碳纳米管在生物传感中的应用

碳纳米管较大的比表面积会增加电极的有效面积以增加溶液中被测物质的电流响应,有利于微量分析物检测。应用多以对碳表面进行修饰为主,即起作用的碳表面和生物分子或金属纳米粒子相互吸附,以期达到重复检测之目的。

Yukiko Nagai<sup>[18]</sup>等利用单壁碳纳米管(SWCNTs)在近红外(NIR)区域(E11 发射)的光致发光(PL)非常有吸引力的这一特点,在 SWCNTs 表面进行自由基接枝聚合发现了比 E11 发射更明亮的 SWCNTs 近红外发射,其中使用表面活性剂分散的 SWCNTs 的自由基聚合,即所谓的碳纳米管(CNT)胶束聚合,通过局部功能化(If)产生发射 sp<sup>3</sup> 缺陷。通过单壁碳纳米管的 If,可分配给 E11\* 和 E12\* 发射的新 PL 在比 E11 发射(<1 100 nm)更长的波长(>1 100 nm)下产生,这对于生物成像来说是优选的,以避免来自身体的强自体荧光。Yibin Lu<sup>[19]</sup>等制备了胆红素氧化酶(BOD)标记扩增的双电极光电化学(PEC)生物传感平台,对于癌胚抗原(CEA)进行检测。其中将 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(ZIS)纳米晶体沉积于掺杂了 Fe<sup>3+</sup> 的 TiO<sub>2</sub>(Fe:TiO<sub>2</sub>) 纳米管,得到 ZIS/Fe:TiO<sub>2</sub> 材料来当做光电极阳极,同时在导电玻璃上修饰碳纳米管(CNT)和金纳米颗粒(NPs),制备金/碳纳米

收稿日期:2022-04-18  
作者简介:李坤浩,硕士,研究方向为海洋电场传感器。  
通信作者:李昉,女,副教授,主要从事海洋资源开发与应用研究工作。

管基底以锚定 CEA 适体,作为传感的阴极,CEA 适配子的互补 DNA(cDNA)用 BOD 标记,形成 cDNA-BOD 结合物,通过 DNA 杂交放大信号。目标检测依赖于 BOD 标记的终止放大产生的电流信号的明显下降和捕获的 CEA 分子的明显空间位阻。得益于 ZIS/Fe<sub>3</sub>TiO<sub>2</sub> 光阴极的优良 PEC 性能和 BOD 标签的良好氧还原能力,双电极 PEC 生物传感平台显示出高灵敏度。由于生物识别与光阴极的分离,该平台在生物基质中也表现出良好的选择性。Luo<sup>[20]</sup>等采用水热法结合化学气相沉积法将非化学计量 CeO<sub>2</sub>@CNT 合成了核/壳纳米线阵列。根据此结构构建胆固醇电化学生物传感器。由于非化学计量的 CeO<sub>2</sub> 和 CNT 的协同作用,它们在 -0.4 V 工作电位下对胆固醇检测显示出 336.6  $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{mL} \cdot \text{mol}^{-1}$  的高灵敏度和 7.4  $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的低检测限,并且对血清中与胆固醇共存的干扰物也显示出优异的选择性。Shu<sup>[21]</sup>等研制了一种基于镍金属的可伸缩柔性电化学传感器-有机骨架复合材料/金纳米粒子包覆碳纳米管(Ni-MOF 复合材料/AuNPs/CNTs)用于实时灵敏检测 C6 活细胞释放的多巴胺(DA)。其中 Ni-MOF 复合材料是二维 Ni-MOF 纳米片通过表面高效的一步煅烧方法引入 Ni、NiO 和碳骨架制备而成。沉积在聚二甲硅氧烷(PDMS)膜上的 Ni-MOF 复合材料/AuNPs/CNTs 的杂化使传感器具有优良的电化学性能,具有 50  $\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$  到 15  $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的宽线性范围和 1 250  $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$  的高灵敏度,并且还提供了理想的抗机械变形稳定性。此外,可拉伸电极还显示出良好的细胞相容性,而 C6 活细胞可以在其上培养和增殖,并具有很强的粘附性。然后,使用我们的可伸缩柔性电化学传感器实时监测 C6 活细胞在自然状态和拉伸状态下通过化学诱导释放的 DA。Nan Cheng<sup>[22]</sup>等提出了一种新的单原子纳米酶(SAN),它是基于碳纳米管上 N 掺杂碳原子上的单 Fe 原子(CNT/FeNC)。合成了具有坚固的 Fe-Nx 原子部分的 CNT/FeNC,显示出优异的过氧化物酶样活性。此外,CNT/FeNC 被用作一系列纸基生物测定的信号元件,用于超灵敏检测 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、葡萄糖和抗坏血酸。Yasser Zare<sup>[23]</sup>等探究了聚乳酸(PLA)/聚环氧乙烷(PEO)/碳纳米管(CNTs)纳米复合材料在中性磷酸盐缓冲盐(PBS)溶液中的水解降解和传感行为,在对聚合物的分子量、聚合物共混物和纳米复合材料的形态、聚合物的化学键和结晶结构进行分析。表明碳纳米管促进 PLA/PEO 共混物的降解,并且随着降解时间的延长,所有样品的导电性都有所提高。具有高 PEO 和 CNT 浓度的样品表现出相当大的传感性,因为它们在降解过程中显示出电导率的巨大变化。降解前后样品中形成基质液滴结构,其中 PEO 颗粒以连续 PLA 相分散。Youngho Wee<sup>[24]</sup>等在酪氨酸酶(TYR)水溶液中将 CNT 分散在其中,将 TYR 分子沉淀并交联以制备酶吸附、沉淀和交联(EAPC)样品。与酶吸附(EA)和酶吸附/交联(EAC)相比,EAPC 每毫克碳纳米管的 TYR 活性分别高出 10.5 倍和 5.4 倍。EAPC 在 40 ℃下培养 128 h 后仍保留其初始活性的 29%,而 EA 和 EAC 分别未显示出残余活性。在对邻苯二酚模型酚类化合物进行生物传感时,玻碳电极(GCE)上的 EA、EAC 和 EAPC 电极的灵敏度分别为 34,281 和 675  $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{mL} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。当向酶电极中添加质量分数 90% 的碳纳米管时,EA、EAC 和 EAPC 电极的灵敏度分别为 146,427 和 1 160  $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{mL} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,并且添加碳纳米管后 EAPC 电极的灵敏度增加了 2.3 倍。邻苯二酚和苯酚也可通过丝网印刷电极(SPE)上的 EAPC 检测,灵敏度分别为 1 340 和 1 170  $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{mL} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。EAPC-SPE 检测实际城市污水处理厂出水中苯酚的灵敏度为 1 100  $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{mL} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。EAPC-SPE 在 40 ℃下孵育 12 h 后的灵敏度保持其初始灵敏度的 74%。Pannell M J<sup>[25]</sup>等将碳纳米管(CNT)的逐层复合在含有肌氨酸氧化酶的壳聚糖基质中,构建了多功能第 1 代电流型肌氨酸生物传感平台,该平台可作为分离的肌氨酸传感器以及肌酐传感器内的功能组件成功运行。准确测量尿液中的肌氨酸和血液中的肌酐可

能分别有助于前列腺癌和肾功能衰竭等疾病的早期诊断。在这项研究中,薄膜内的每种材料都针对肌氨酸敏感性进行了系统优化,包括对不同碳纳米管对传感性能影响的关键评估。以羧酸修饰的单壁碳纳米管和战略酶掺杂为特征的薄膜被证明是最有效的肌氨酸传感平台,显示出优异的灵敏度(0.5  $\mu\text{A} \cdot \text{mL} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),线性响应( $\leq 0.75 \text{ mm}$ ),快速响应时间(8 s),低检测限(6  $\mu\text{A}$ ),以及连续使用 7 d 和 12 d 有效保质期。肌氨酸传感器的工作在肌氨酸加标的尿液基质中进行,检测生理相关浓度下的分析物( $\geq 20 \mu\text{mol/L}$ ),并在 20,40 和 90  $\mu\text{mol/L}$  下成功定量肌氨酸加标尿液样本,具有较高的平均回收率(>98%)和较低的相对误差。肌氨酸传感平台也适用于第一代肌酐生物传感方案,其中肌氨酸酶反应对三酶级联事件至关重要。肌酐传感器的灵敏度约为 0.6  $\mu\text{A} \cdot \text{mL} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,与肌氨酸传感器的传感性能参数相似,在生理相关肌酐浓度(>1  $\text{nmol/L}$ )的血清中有效工作。Li<sup>[26]</sup>等使用模板法制备了三维壳聚糖/多壁碳纳米管气凝胶。膈状碳纳米管与电性碳纳米管的理想协同效应提供了低密度、柔韧性、吸附性、催化能力、改善的电化学特性和新的应用。该结构在生物传感应用中多巴胺体现了极好的特异性,检测限为 0.3  $\text{nmol/L}$ 。同时,具有紧密 CNT 尖端的软纳米片的独特表面使其成为原位吸附生长纳米结构的基底。Shabbir<sup>[27]</sup>等采用电化学沉积法将还原氧化石墨烯(RGO)和碳纳米管(CNT)与 BiVO<sub>4</sub>,制得 CNT/RGO/BiVO<sub>4</sub> 纳米材料对于葡萄糖进行光电化学非酶检测。利用线性扫描伏安法测量光电化学响应,从纯 BiVO<sub>4</sub> 纳米颗粒到 CNT/RGO/BiVO<sub>4</sub> 的电流密度明显增加。同时,CNT/RGO/BiVO<sub>4</sub> 电极检测的最大灵敏度为 501.5  $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{mL} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,稳定性也极佳。Yeasmin<sup>[28]</sup>等利用溶液浇铸法将 TEMPO 纤维素纳米纤维(TOCNs)、碳纳米管(CNTs)和普鲁兰多糖(PULL)溶液,制备纳米生物复合膜。所制薄膜显示出增强的材料性能,包括更高的拉伸强度在 0.5% CNT 含量下为 65.41 MPa、防水性能和降低的湿敏性 5% CNT 显示最低的 11.28%。此外,制备的薄膜在 64 d 内几乎可生物降解,并显示出优异的导电性(0.5%~5% CNT 为 0.001~0.015 S/mm),这提供了一种将天然聚合物转化为新型先进材料的新方法,用于生物传感和电子领域。Somayeh Pishkar<sup>[29]</sup>等将高度分散的银纳米粒子(AgNPs)搭载在酸氧化碳纳米管(CNT)基底上构建用于细胞色素 C(CYC)的适体生物传感器的方法。通过纳米管上的羧基和寡核苷酸上的氨基分别形成共价酰胺键和杂交,将动画捕获探针(ssDNA1)和 CYC 适体(ssDNA2)固定在 AgNPs/CNTs 表面。在该方案中,ssDNA1 可以与 ssDNA2 形成互补序列,构建了双链 DNA 的螺旋结构。在 CYC 触发适体和 ssDNA1 的结构转换后,CYC 适配体可从传感界面分离,从而通过其两端互补序列的杂交形成链状结构。分析允许在 0.01~750  $\text{nmol/L}$  的线性范围内检测 CYC,检测限(LOD)为 1.66  $\text{pmol/L}$ 。此外,还通过对于白蛋白、果糖、肌红蛋白和血红蛋白的检测证明了该传感系统特异性。Xie<sup>[30]</sup>等通过碳纳米管表面等离子体激元耦合发射(SPCE)与传统的 SPCE 和自由空间发射进行对比,增强系数分别为 12 和 65。根据该策略设计的检测 IgG 的免疫传感器,检测限为 0.002 5  $\text{ng/mL}$ 。Scholl<sup>[31]</sup>在青霉素酶磷脂 LB 膜中加入碳纳米管,提高了酶的催化性能。酶脂 LB 膜中碳纳米管的存在不仅调节了青霉素酶的催化活性,而且有助于在数周后保持其酶活性,显示活性值增加。通过电容/电压和恒定电容测量证明了青霉素传感器的可行性,在本研究中使用的所有浓度下,显示出规则和独特的输出信号。Skaria<sup>[32]</sup>等利用乳酸/羧基多壁碳纳米管(PLA/f-MWCNT)复合材料制备微针阵列(MNA)用于皮肤生物传感。研结果表明,溶剂浇铸的纳米复合薄膜通过微模压很容易制备出 MNA。采用目前的制备方法,碳纳米管(CNT)的最大负载量达到 6%。MNA 的机械强度很高,能够承受比皮肤插入所需力



高 4 倍的轴向力。通过微分脉冲伏安法 (DPV) 对这些 MNA 进行电化学表征,产生了对抗坏血酸的线性电流响应,检测限为  $180\ \mu\text{mol/L}$ 。通过在离体猪皮中的 DPV 测量来评估原位电化学性能。这表明,由于磷酸盐缓冲盐水的扩散,在 0.23 和 0.69 V 下出现两个氧化峰,表现出活跃的变化。通过烧伤模型进一步评估了该波形的诊断潜力。这表明在 0.69 V 电压下氧化反应减弱。Hien<sup>[33]</sup>等成功地开发了一种有效的电化学方法,在叉指型铂微电极上制备聚苯胺/多壁碳纳米管纳米复合材料,以提高生物传感性能。用场发射扫描电子显微镜和紫外可见光谱研究了纳米复合材料的形貌和结构。利用傅里叶变换红外光谱技术,研究了聚苯胺/多壁碳纳米管在微电极表面的存在。将抗日本脑炎病毒 (JEV) 的 IgG 多克隆抗体固定在纳米复合修饰微电极上,作为电化学免疫传感器用于 JEV 抗原的无标记检测。结果表明,免疫传感器对 JEV 抗原的线性检测范围为  $2\sim 250\ \text{ng/mL}$ 。电化学阻抗谱分析还表明,当免疫传感器暴露于非特异性分子时,可忽略响应。这项工作显示了聚苯胺/多壁碳纳米管纳米复合材料在电化学免疫传感器平台上的潜在用途,用于病原体和小生物分子的无标记检测。

### 3 总结

随着碳纳米管制备工艺的不断完善,其自身性质会得到体现,并在生物传感领域,进一步提升检测能力,并为生物医学中的检测提供思路。

### 参考文献

- [1] LIU C, CONG H T, LI F, et al. Semi-continuous synthesis of single-walled carbon nanotubes by a hydrogen arc discharge method [J]. Carbon, 1999, 37(11): 1865-1868.
- [2] 刘畅, 成会明. 电弧放电法制备纳米碳管 [J]. 新型炭材料, 2001, 16(1): 67-71.
- [3] LIU C, FAN Y Y, LIU M, et al. Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature [J]. Science, 1999, 286(5442): 1127-1129.
- [4] GUO T, NIKOLAEV P, THESS A, et al. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization [J]. Chemical Physics Letters, 1996, 243(1/2): 49-54.
- [5] DAI H, RINZLER A G, NIKOLAEV P, et al. Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide [J]. Chemical Physics Letters, 1996, 260(3/4): 471-475.
- [6] HSU W K, TERRONES M, HARE J P, et al. Electrolytic formation of carbon nanostructures [J]. Chemical Physics Letters, 1996, 262(1/2): 161-166.
- [7] Journet C, Bernier P. Production of carbon nanotubes [J]. Applied Physics A, 1998, 67(1): 1-9.
- [8] QIN L C, ZHOU D, KRAUSS A R, et al. Tem characterization of nanodiamond thin films [J]. Nanostructured Materials, 1998, 10(4): 649-660.
- [9] HUANG J Y, YASUDA H, MORI H. Highly curved carbon nanostructures produced by ball-milling [J]. Chemical Physics Letters, 1999, 303(1/2): 130-134.
- [10] WAL R, TICICH T M, CURTIS V E. Diffusion flame synthesis of single-walled carbon nanotubes [J]. Chemical Physics Letters, 2000, 323(3/4): 217-223.
- [11] EBBESEN T W, AJAYAN P M. Large-scale synthesis of carbon nanotubes [J]. Nature, 1992, 358(6383): 220-222.
- [12] IJIMA S, ICHIHASHI T. Single-shell carbon nanotubes of 1 nm diameter [J]. Nature, 1993, 364(6430): 737-737.
- [13] GUO T, NIKOLAEV P, RINZLER A G, et al. Self-assembly of tubular fullerenes [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1995, 99(27): 10694-10697.
- [14] RODRIGUEZ N M, KIM M S, BAKER R T K. Carbon deposition on nickel-iron alloys [R]. Washington DC: American Chemical Society, 1995.
- [15] KITTYANAN B, ALVAREZ W E, HARWELL J H, et al. Controlled production of single-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of CO on bimetallic Co-Mo catalysts [J]. Chemical Physics Letters, 2000, 317(3/5): 497-503.
- [16] REN W, FENG L, JIAN C, et al. Morphology, diameter distribution and Raman scattering measurements of double-walled carbon nanotubes synthesized by catalytic decomposition of methane [J]. Chemical Physics Letters, 2002, 359(3/4): 196-202.
- [17] FAN Y Y, LI F, CHENG H M, et al. Preparation, morphology, and microstructure of diameter-controllable vapor-grown carbon nanofibers [J]. Journal of Materials Research, 1998, 13(8): 2342-2346.
- [18] NAGAI Y, NAKAMURA K, YUDASAKA M, et al. Radical polymer grafting on the surface of single-walled carbon nanotubes enhances photoluminescence in the near-infrared region: implications for bioimaging and biosensing [J]. ACS Applied Nano Materials, 2020, 3(9): 8840-8847.
- [19] LU Y, LU X, GU S, et al. Enhanced two-electrode photoelectrochemical biosensing platform amplified by bilirubin oxidase labelling [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2021, 343: 130060.
- [20] LUO J, WAN M, CUI J, et al. Synthesis of nonstoichiometric  $\text{CeO}_2$  @ CNT core/shell nanowire arrays and their applications in biosensing [J]. Materials Letters, 2017, 188 (FEB.1): 275-279.
- [21] SHU Y, LU Q, YUAN F, et al. Stretchable electrochemical biosensing platform based on Ni-MOF composite/Au nanoparticle-coated carbon nanotubes for real-time monitoring of dopamine released from living cells [J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2020, 12(44): 49480-49488.
- [22] CHENG N, LI J C, LIU D, et al. Single-atom nanozyme based on nanoengineered Fe-N-C catalyst with superior peroxidase-like activity for ultrasensitive bioassays [J]. Small, 2019, 15(48): 1901485.
- [23] ZARE Y, GARMABI H, RHEE K Y. Degradation-biosensing performance of polymer blend carbon nanotubes (CNTs) nanocomposites [J]. Sensors and Actuators A Physical, 2019, 295: 113-124.
- [24] WEE Y, PARK S, KWON Y H, et al. Tyrosinase-immobilized CNT based biosensor for highly-sensitive detection of phenolic compounds [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2019, 132: 279-285.
- [25] PANNELL M J, DOLL E E, LABBAN N, et al. Versatile sarcosine and creatinine biosensing schemes utilizing layer-by-layer construction of carbon nanotube-chitosan composite films [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2018, 814: 20-30.

(下转第 179 页)

(2)针对闭锁料斗腐蚀问题,需要适当降低吸附剂循环速率,从而保证闭锁料斗下料畅通,防止倒串导致吸附剂进入膨胀节导流孔造成磨损加剧。同时现场定期检查其是否变形等,密切监控闭锁料斗的运行状况。

(3)再生系统吸附剂管线泄漏的问题,需要在保证产品质量合格的前提下,适当降低吸附剂循环速率。负荷增加后为了缓解吸附剂冲刷管线,将再生器进料罐 D107 下的输送氮气从 50 Nm<sup>3</sup>/h 降低到 40 Nm<sup>3</sup>/h,将再生器 R102 下的输送氮气从 88 Nm<sup>3</sup>/h降低到 57 Nm<sup>3</sup>/h。通过降低吸附剂循环速率逐步进行优化,以降低线速减缓磨损。

3 结论

S Zorb 装置高负荷长周期运行过程中存在 ME101 压差高、E101 结焦、吸附剂转剂不畅、闭锁料斗程阶段性故障及设备管线磨损等问题,对其进行分析并提出相应措施。

(1)S Zorb 装置在高负荷长周期运行期间反应器过滤器 ME101 压差的控制至关重要。在日常生产过程中,需要严格控制反应线速和反吹比。

(2)原料换热器 E101 在运行时要严格控制进出口压差和换热器出口温度,避免两组换热器出现偏流现象。

(3)保证再生系统转料通畅,操作人员在装置运行期间严格控制再生风中的水含量以及再生器的氧含量,尽量避免 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 和 Zn<sub>3</sub>O(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 的生成。

(4)在装置运行过程中,管理人员需要完善设备更换机制,对关键设备、阀门等及时进行预防性维修或更换,通过不断优化操作参数,保证装置更长周期更高负荷运行。

参考文献

[1] 纪烨,张福琴.我国汽油市场及质量升级的影响[J].中国石油和化工经济分析,2013(11):6-9.

[2] 徐相伟,张伟,崔永刚,等.S Zorb 装置长周期优化运行分析及问题处理[J].炼油技术与工程,2020,50(4):15-19.

[3] 郭晓亮.S-Zorb 装置长周期运行影响因素及对策[J].炼油技术与工程,2013,43(1):5-9.

[4] 乐武阳.S Zorb 装置运行存在问题分析及对策[J].石油石化绿色低碳,2019,4(2):21-25.

[5] 包材保.S Zorb 装置过滤器差压高的处理方法[J].炼油技术与工程,2014,44(6):38-41.

[6] 李辉.S Zorb 装置关键设备运行分析[J].石油炼制与化工,2012,43(9):81-85.

[7] 郭良,齐万松,张建兵.S Zorb 装置进料换热器结焦原因分析及解决措施[J].炼油技术与工程,2015,45(11):47-49.

[8] 庄伟国.S Zorb 装置 E101 结焦现状与改进措施[J].化工管理,2021(2):175-176.

[9] 庄伟国.重馏分油对 S Zorb 装置的影响及对策[J].广东化工,2021,48(3):153-155.

[10] 梅胜,朱治明.S Zorb 装置再生系统存在问题及处理[J].炼油技术与工程,2021,51(6):17-19.

[11] 韩跃辉.S Zorb 装置再生器下料中断原因分析及处置[J].炼油技术与工程,2021,51(2):44-47.

[12] PENG B,ZOU K,SONG Y,et al.Development of Ni/ZnO desulfurization adsorbent with high stability: formation of Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> and the impact from substrate [J]. Chemical Engineering Journal,2021,409:1-10.

[13] 隋毅.S Zorb 程控阀的长周期维护策略分析[J].炼油与化工,2021,32(3):53-54.

[14] 吴迪.催化汽油吸附脱硫装置程控阀的使用及维修[J].阀门,2020(6):42-46.

[15] 林爱钗.S Zorb 装置高负荷运行的措施及效果[J].炼油技术与工程,2017,47(4):28-33.

[16] 纪烨,张福琴.我国汽油市场及质量升级的影响[J].中国石油和化工经济分析,2013(11):6-9.

[17] 徐相伟,张伟,崔永刚,等.S Zorb 装置长周期优化运行分析及问题处理[J].炼油技术与工程,2020,50(4):15-19.

[18] 郭晓亮.S-Zorb 装置长周期运行影响因素及对策[J].炼油技术与工程,2013,43(1):5-9.

[19] 乐武阳.S Zorb 装置运行存在问题分析及对策[J].石油石化绿色低碳,2019,4(2):21-25.

[20] 包材保.S Zorb 装置过滤器差压高的处理方法[J].炼油技术与工程,2014,44(6):38-41.

[21] 李辉.S Zorb 装置关键设备运行分析[J].石油炼制与化工,2012,43(9):81-85.

[22] 郭良,齐万松,张建兵.S Zorb 装置进料换热器结焦原因分析及解决措施[J].炼油技术与工程,2015,45(11):47-49.

[23] 庄伟国.S Zorb 装置 E101 结焦现状与改进措施[J].化工管理,2021(2):175-176.

[24] 庄伟国.重馏分油对 S Zorb 装置的影响及对策[J].广东化工,2021,48(3):153-155.

[25] 梅胜,朱治明.S Zorb 装置再生系统存在问题及处理[J].炼油技术与工程,2021,51(6):17-19.

[26] 韩跃辉.S Zorb 装置再生器下料中断原因分析及处置[J].炼油技术与工程,2021,51(2):44-47.

[27] PENG B,ZOU K,SONG Y,et al.Development of Ni/ZnO desulfurization adsorbent with high stability: formation of Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> and the impact from substrate [J]. Chemical Engineering Journal,2021,409:1-10.

[28] 隋毅.S Zorb 程控阀的长周期维护策略分析[J].炼油与化工,2021,32(3):53-54.

[29] 吴迪.催化汽油吸附脱硫装置程控阀的使用及维修[J].阀门,2020(6):42-46.

[30] 林爱钗.S Zorb 装置高负荷运行的措施及效果[J].炼油技术与工程,2017,47(4):28-33.

[31] LI Y,ZHAO M,CHEN J,et al.Flexible chitosan/carbon nanotubes aerogel, a robust matrix for in-situ growth and non-enzymatic biosensing applications [J]. Sensors and Actuators B:Chemical,2016,232:750-757.

[32] SHABBIR S A,IMRAN A,ASHIQ M G B,et al.Photoelectrochemical response of non-enzymatic glucose biosensing for graphene, carbon nanotubes and BiVO<sub>4</sub> nanocomposites [J].Journal of Materials Science:Materials in Electronics,2021,32(13):17741-17751.

[33] YEASMIN S,YEUM J H,JI B C,et al.Electrically conducting pullulan-based nanobiocomposites using carbon nanotubes and TEMPO cellulose nanofibril [J]. Nanomaterials,2021,11(3):602.

[34] MOGHADAM S J,AZADBAKH A.Helix structure of the double-stranded DNA for aptameric biosensing and imaging of cytochrome c[J].Analytical biochemistry,2018,540:20-29.

[35] XIE K X,JIA S S,ZHANG J H,et al.Amplified fluorescence by carbon nanotube (CNT)-assisted surface plasmon

coupled emission (SPCE) and its biosensing application [J]. New Journal of Chemistry, 2019, 43 (36): 14220-14223.

[31] SCHOLL F A,MORAIS P V,GABRIEL R C,et al.Carbon nanotubes arranged as smart interfaces in lipid Langmuir-Blodgett films enhancing the enzymatic properties of penicillinase for biosensing applications [J]. ACS Applied Materials & Interfaces,2017,9(36):31054-31066.

[32] SKARIA E,PATEL B A,FLINT M S,et al.Poly (lactic acid)/carbon nanotube composite microneedle arrays for dermal biosensing[J].Analytical Chemistry,2019,91(7):4436-4443.

[33] HIEN H T,GIANG H T,TRUNG T,et al.Enhancement of biosensing performance using a polyaniline/multiwalled carbon nanotubes nanocomposite [J]. Journal of Materials Science,2017,52(3):1694-1703.

(本文文献格式:杜佳楠,杨涛涛,张伟,等.汽油吸附脱硫装置长周期高负荷运行的影响因素及对策[J].山东化工,2022,51(19):176-179.)

(本文文献格式:李坤浩,李昉.碳纳米管的制备与在生物传感上的应用[J].山东化工,2022,51(19):173-175.)