

超临界流体二氧化碳——溶剂绿色化

汪群拥 尹占兰

(陕西师范大学化学与材料学院 西安 710062)

早在 1879 年, J. B. Hannay. 就已发现金属卤化物在高压乙醇或乙醚中溶解度异常增加的现象。到 20 世纪 60 年代已有不少研究者从各方面研究这一特殊现象。人们惊奇地发现处于临界压力和临界温度以上的流体对有机化合物溶解度一般都能增加几个数量级。然而应用这一特性却是近 20 年的事。1978 年联邦德国建成从咖啡豆脱除咖啡因 (Coffein 咖啡碱) 的超临界 CO_2 萃取工业化装置 (处理量达到 27 Kt/a)。分离过程采用二氧化碳作为萃取剂, 由于超临界 CO_2 流体兼具气体和液体的特性, 溶解能力强, 传质性能好, 而且无色无味无毒、化学惰性、不燃烧、无残留等一系列优点, 所以新工艺过程可以生产出能够保持咖啡原有的色、香、味的脱咖啡因咖啡, 这是其他分离技术都无可比拟的。同年在联邦德国 Essen 首次召开“超临界流体萃取”国际会议, 从基础理论、工艺过程和设备等方面讨论该项新技术。在随后的几年中, 采用超临界 CO_2 流体从啤酒花 (hop, 也称律草或蛇麻) 萃取酒花浸膏的大规模工业化装置也先后在联邦德国、美国等地投产; 此外, 还使用超临界丙烷从渣油中脱除沥青的 ROSE 过程也有多套装置先后运转; 据报道, 美国于 1995 年已建成一座商业性超临界水氧化 (SCWO) 装置处理各种有毒有害的化学物质, 包括酚、氨、硝基苯、氰化物、多氯联苯 (PCBs) 等, 以及生活垃圾、生物污泥氧化成无害物质, 同时放出大量热量, 热能可供进一步利用, 整个工艺过程对环境无污染, 符合绿色化学原则。至此, 超临界流体技术受到广泛关注。研究范围涉及食品、香料、医药、化工、环保等领域。

我国超临界流体萃取研究始于 20 世纪 80 年代初, 历经 10 余年的努力, 其发展正方兴未艾。据不完全统计, 目前全国已建成 10 余套工业规模萃取装置, 中小型设备达百余套。超临界流体萃取在我国已逐步走向工业化, 有多种产品已进入市场。

超临界流体

超临界流体 (SCF) 是指流体的温度和压力处于它的临界温度 (T_c) 和临界压力 (P_c) 以上时的一种特殊状态的流体, 是介于气态与液体之间的流体状态。超临界流体兼有气、液两者的特点, 密度接近于液

体, 具有与液体相当的溶解能力, 对大多数固体有机化合物都可以溶解, 使反应在均相中进行; 同时又具有类似于气体的黏度和扩散系数, 有助于提高超临界流体的运动速度和分离过程的传质速率。表 1 列出气体、液体和超临界流体的典型性质比较。

表 1 气、液和超临界流体的性质比较

性 质	气 体	超临界流体	液 体
密度 ρ (g cm^{-3})	$(0.6 \sim 2.0) \times 10^{-3}$	0.2~0.9	0.6~1.6
扩散系数 D ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	0.1~0.4	$(0.2 \sim 0.7) \times 10^{-3}$	$(0.2 \sim 2.0) \times 10^{-5}$
黏度 η (Pa s)	$(1 \sim 3) \times 10^{-5}$	$(1 \sim 9) \times 10^{-5}$	$(0.2 \sim 0.3) \times 10^{-3}$

超临界流体最重要的性质是具有很大的压缩性, 温度和压力的较小变化即可引起体积发生很大的变化; 超临界流体的溶解能力主要取决于密度, 密度增加则溶解能力增强, 密度降低则溶解能力减弱, 甚至丧失溶解能力, 而密度大小对温度和压力有很强的依赖性, 因此, 可以借助对系统压力和温度的调节, 在较宽范围内改变超临界流体的溶解能力; 只需改变压力, 就可以控制反应的相态, 既可使反应呈均相, 又可使反应呈非均相, 使催化剂与反应物分离简便, 实现反应与分离一体化。超临界流体具有连续变化的物性如密度、极性和黏度, 可以通过溶剂与溶质或者溶质与溶质之间的分子作用力产生溶剂效应, 通过局部作用的影响来控制反应活性与选择性; 也可以在使用常压下气体的超临界流体实现无溶剂反应。超临界流体内部的分子和原子处在激烈的高能量热运动状态, 它能加速和促进反应物质在分子或原子水平上的化学和物理反应。因此可以说, 超临界流体是存在于气、液两种流体状态以外的第三种流体。一些常见超临界流体溶剂的超临界参数如表 2 所示。具有代表性的超临界流体有 CO_2 、 H_2O 、 C_2H_4 、 C_3H_8 等, 最常用的是 CO_2 和 H_2O 。

表 2 一些常用超临界流体的临界性质

物质	二氧化碳	乙烷	乙烯	丙烷	丙烯	环己烷	异丙醇	苯	甲苯	水
临界温度 T_c / K	304.2	305.4	282.4	369.8	365.0	353.4	508.3	562.1	591.7	647.3
临界压力 P_c / MPa	7.37	4.88	5.04	4.25	4.62	4.07	4.76	4.89	4.11	22.05

超临界流体二氧化碳

常温常压下的二氧化碳无味、无色、无毒、不燃烧、化学性质稳定、价廉、易精制, 既不会形成光化学

烟雾,也不会破坏臭氧层,以二氧化碳作溶剂十分理想。但是,气体二氧化碳对一般有机物的溶解能力很差,难以满足工业一般应用。如果控制二氧化碳的物理状态,当温度超过 304.2K(31.2 °C)、压力超过 7.37MPa 时,就称为超临界二氧化碳。超临界二氧化碳和液体可以很好地溶解一般的、分子量比较小的有机化合物,如碳原子数在 20 以内的脂肪烃、卤代烃、醛、酮、酯等;如再加入适当的表面活性剂,可以溶解许多工业材料,如聚合物、重油石蜡、油脂、蛋白质、水、重金属盐等;若再加入极性提携剂,可提高对极性物质的溶解能力或形成化学缔合。因此,以超临界和液体二氧化碳取代当前工业有机溶剂,减少以致杜绝挥发性有机溶剂的排放具有显著的优势和广阔前景。

值得注意的是,二氧化碳是一种具有温室效应的气体,用作溶剂是否对环境大气带来新的危害,答案是否定的,这是由于所使用的二氧化碳来源于合成氨厂和天然气井副产物的回收,对它加以利用不会增加二氧化碳的排放。而且,当超临界或液态二氧化碳用作溶剂时,很容易通过蒸发成为气体而被回收,重新作为溶剂循环使用。相反地,由于二氧化碳的蒸发热比大多数溶剂,如水和一般有机溶剂都小,因此,采用蒸发的方法回收二氧化碳比回收其他溶剂更节约、更经济。因此,超临界二氧化碳用作溶剂还可减少其作为温室气体对大气环境的影响。

综上所述,由于二氧化碳无色、无味、无毒、化学惰性,便宜易得,用超临界二氧化碳作溶剂既具有较大的溶解能力和可调范围,又具有较大的扩散能力。二氧化碳具有亲电性,不易被氧化,特别适于作亲电反应和催化氧化反应。如烯烃的环氧化、环己烷及环乙烯的催化氧化、长碳链催化脱氢,不对称催化加氢。不对氢转移还原、Lewis 酸催化酰化和烷基化等。此外还可在适中压力、室温条件下,无须其他特殊过程及设备,即可直接使用,适应于“回归自然”的思潮。所以研究开发、使用超临界二氧化碳技术,必将大量减少危害环境和挥发性有机溶剂的排放,减轻在世界经济发展中由于使用传统溶剂带来的空气和水污染的负担,创造更加美好、更加和谐的生活环境。

超临界二氧化碳流体是目前技术最成熟、使用最多的一种超临界流体。超临界二氧化碳作为溶剂主要有三种用途,一是作为抽提剂,用于食品、医药行业的香料和药用有效成分的提取;二是作为反应介质充当溶剂,三是作为化学品应用过程中的稀释剂。

超临界二氧化碳溶剂在涂料工业中的应用

我国目前油漆涂料行业中仍普遍采用 $C_7 \sim C_{10}$ 芳烃作溶剂。由于芳香烃有较大毒性,经常发生油漆工人的中毒事件;随着涂料工业与喷漆技术的发展,采用与推广超临界流体二氧化碳作为涂料油漆的稀释剂已势在必行。传统油漆和涂料一般是由两部分组成:一部分是形成固体涂层的固体材料,而另一部分就是便于使用的有机溶剂。常见的聚合物有丙烯酸树脂、醇酸树脂、氰胺树脂、纤维素树脂、硅树脂、聚乙烯树脂、环氧树脂、脲酸树脂等等。为了装饰美观往往加入相应的颜料,有机溶剂用来稀释固体涂料,使它们具有很好的流动性。为了能够获得较好的喷雾效果并形成坚固、均匀的固体涂层,涂料的溶剂必须是由具有不同挥发能力的物质组成的混合溶剂。溶剂按挥发能力可分为挥发快和挥发慢两种。挥发快的溶剂占溶剂总量的 $2/3$,使得涂料具有较低黏度,便于喷雾,一般均为挥发性有机溶剂,他们在喷成雾状的涂料接触到固体表面之前就迅速地从雾滴中挥发掉;剩下挥发慢的溶剂和聚合物一起被喷到需要涂覆的固体表面,同时由于黏度高而不易流动。这样慢挥发溶剂在涂料的干燥过程中逐渐挥发,控制着涂料雾滴的聚并和膜的形成,最终得到均匀、光滑和牢固的涂料膜。

目前,已广泛采用适用性和高质量的涂层,被称为超临界流体喷漆过程的新技术,那就是对环境友好的超临界二氧化碳来代替传统喷漆过程中的快挥发溶剂,尚保留仅为原溶剂总量的 $1/3 \sim 1/5$ 的慢挥发溶剂,仅有很少量的慢挥发溶剂排放到工作区间,并获得良好的喷漆质量。在某些情况下,由于具有非常好的喷雾质量,也可以不再使用慢挥发溶剂。这种新开发的喷漆系统能减少多达 80% 的污染环境的挥发性有机溶剂的排放。除此之外,还开发了在超临界二氧化碳溶液中的新型反应性液体聚合物喷漆系统,完全不使用有机溶剂,从而可以实现挥发性有机溶剂的“零排放”。

综上所述,超临界二氧化碳喷漆工艺的好处是显而易见的。首先在保持喷漆质量的同时,可极大减少有害挥发性有机溶剂的排放,有利于减轻环境污染和维护喷漆工人的身体健康;并且,喷漆过程中直接排放到大气中的二氧化碳远比传统工艺使用的有机溶剂产生的二氧化碳少,从而减轻了温室效应。

超临界二氧化碳作为聚合反应的溶剂

大多数化学合成和催化反应过程均需要使用溶剂,尤其是烯烃单体的加成聚合反应,其聚合过程中

放出大量的热,大约在 $60\sim 100\text{ kJ/mol}$ 。在聚合物生产过程中,反应热的排除就是一个关键性的问题。尤其是聚合反应后期,如果没有适合的分散介质,聚合反应体系随着分子量增大和单体数量减少而使黏度急剧增大,散热就成了难以克服的困难。即使采用高效的换热装置和高效搅拌器,也很难将所产生的反应热及时排除。若反应热不能及时转移,体系温度就会不断上升,使反应很难平稳进行。而且温度的升高会进一步加速反应,从而放出更多的热量。这样相互促进的结果,轻者使反应温度过高,导致聚合物分子量低、分子量分布变宽以及产生支化和交联;更严重者引起暴聚,使产品报废甚至发生爆炸事故。若令聚合反应在溶剂中进行,反应介质能够稀释反应单体,减少体系的黏度,及时地转移热,从而使聚合反应易于控制,不致发生爆炸。

超临界二氧化碳作聚合反应的溶剂具有许多优点。如惰性,即二氧化碳分子很稳定,不会导致副反应;溶解能力随压力变化,对一种聚合物而言,在一定温度下超临界二氧化碳压力越大,溶解的该聚合物的分子量就越大,在聚合反应中利用这一原理可得到某特定分子量分布很窄的产品,产品易纯化,超临界二氧化碳通过减压成为气体很容易与产物分离,完全省却了使用传统溶剂带来的一系列复杂的后处理的过程,直接得到纯净的聚合物。

美国北卡罗莱纳大学的德西蒙诺(J. M. Desimone)等人用超临界二氧化碳代替氟利昂(Freon - $12\text{Cl}_2\text{CF}_2$)进行了氟化丙烯酸酯的聚合反应;在加入表面活性剂的超临界二氧化碳中进行分散聚合反应合成了聚甲基丙烯酸甲酯、聚酯酸乙烯酯和聚苯乙烯。反应完成后,只需要简单地降低压力就可以得到干燥的聚合物粉末。美国的洛斯阿拉莫斯国家实验室的研究者,用超临界二氧化碳代替原来的挥发性有机溶剂,对 α -烯酰胺的光学异构选择性催化氢化合成 α -氨基酸衍生物,环己烯在超临界二氧化碳/水中的相转移催化氧化生成己二酸等多个均相催化反应进行了研究。

超临界二氧化碳在保护臭氧层方面的应用

氟氯烃(CFC_s)是一类含氯、氟、碳的化合物的总称,正如通常所说的二氟一氯甲烷、二氟二氯甲烷等。由于 CFC_s 具有很好的化学稳定性、不燃性、无腐蚀性、低毒性、优良的热力学性能和电学性能,被广泛用作致冷剂、塑料发泡剂、灭火剂、电子元件的清洗剂、气溶胶喷射剂等。

聚苯乙烯塑料是一种干净、坚硬、无色、无臭、无

味而有光泽的热塑性透明固体。相对密度 $1.04\sim 1.09$ 。溶于芳香烃、氯代烃、脂肪族酮和酯等;主要用于加工成塑料制品,如无线电、电视、雷达的绝缘材料等。通过在其中加入发泡剂生产的泡沫塑料则被用作包装材料、减震材料、保温材料等。传统所使用的发泡剂是氟里昂 - 11($\text{CFC} - 11$),后来是环戊烷、戊烷作发泡剂,这一类发泡剂是能破坏大气臭氧层的有毒有害的挥发性有机溶剂。为了解决发泡剂带来的环境问题,美国的Dow化学公司开发了用液体二氧化碳完全替代有机发泡剂,生产聚苯乙烯泡沫塑料的新技术。为此,该技术获得了1996年美国“总统绿色化学挑战奖”的变更溶剂/反应条件奖。

在机械、电子、医疗器具和干洗等行业中,普遍采用挥发性有机溶剂来进行清洗,带来了大气污染等环境问题和人身危害等安全问题。正是基于这一设想,德西蒙诺等人合成了一种含氟化合物表面活性剂,使大多数原来不溶于超临界或液体二氧化碳中的化合物如石蜡、重油、油脂、蛋白质和聚合物等工业材料能够在液体或超临界二氧化碳中溶解,从而可以使用二氧化碳来替代工业上使用的大多数有机溶剂,减轻对环境的污染和操作工人的人身危害。

德西蒙诺等人成立的Micell技术公司已将这项新技术用于服装干洗,用超临界二氧化碳代替原来的四氯乙烯作清洗剂(一种地表水污染物和可能的致癌物)。此外,该公司还开发了一种利用二氧化碳和表面活性剂的金属清洗系统,以取代传统的卤代烃金属系统。为此,德西蒙诺等人的新技术获得了1997年美国“总统绿色化学挑战奖”的学术奖。若将这项新技术推广应用,必能从更大程度上减少工业有机溶剂的排放量,减少对空气和水源的污染。

从宏观角度考虑,地球核心、太阳核心、白矮星核心及天体黑洞均属超临界流体,地球上发生的地震、火山爆发、太阳磁爆风及宇宙射线对地面通讯电磁波的干扰,这些人类无法抗拒的自然现象与超临界流体相平衡相关。目前航天所需的固体火箭推进剂,推出力最大的是纳米级 Al_2O_3 ,制造这一纳米级材料的最佳途径是超临界多元流体水反应,其特点是粒度细,可接近分子粒度并且黏度均匀。隐形飞机的表面涂层较理想的是 SiO_2 ,也可用超临界多元流体水反应工艺制备。人类发射到宇宙空间的人造卫星、宇宙飞船以及从其他星球带回地面的一切标本,均需进行消毒灭菌及严密清洗,最理想的消毒灭菌清洗剂,就是超临界多元流体。