

关清卿 宁平 谷俊杰◎著

亚/超临界水技术与原理



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

亚/超临界水技术与原理

关清卿 宁平 谷俊杰 著

北 京

冶 金 工 业 出 版 社

2014

内 容 提 要

超临界状态通常指物质处在超过临界温度及临界压力以上,呈现不同于常规状态的一种特殊的自然物质属性。在该状态下,物质的黏度、介电常数、扩散系数和溶解能力等都会发生巨大改变。目前,被广泛应用于分馏、化工合成、材料及聚合物合成、食品加工、制药和环境污染控制等领域。

本书系统阐述了亚/超临界水中的氧化反应、脱氯等还原反应、气化过程、液化过程、部分有机化学反应及催化剂合成、腐蚀及装备中试等相关内容。

本书既可供材料、环境保护等专业的师生参考使用,也可供从事相关专业的技术人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

亚/超临界水技术与原理/关清卿,宁平,谷俊杰著. —北京:
冶金工业出版社, 2014. 12

ISBN 978-7-5024-6798-2

I. ①亚… II. ①关… ②宁… ③谷… III. ①亚临界—
工业废水处理—研究 ②超临界—工业废水处理—研究
IV. ①X703

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014) 第 276534 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp. com. cn 电子信箱 yjcs@cnmp. com. cn

责任编辑 郭冬艳 美术编辑 杨 帆 版式设计 孙跃红

责任校对 郑 娟 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-6798-2

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;三河市双峰印刷装订有限公司印刷

2014 年 12 月第 1 版, 2014 年 12 月第 1 次印刷

169mm×239mm; 13.75 印张; 265 千字; 209 页

49.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp. com. cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街 46 号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgy. tmall. com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

前 言

近年来,有关亚/超临界水方面的研究受到广泛关注。一方面,在环境领域,亚/超临界水能广泛、高效地处理各种有毒、化学性质稳定的污染物;另一方面,随着新能源需求的驱使,超临界水作为有效媒介,被广泛用于高效萃取、反应合成相关能源气体、油料等。亚/超临界水技术已成为美国国家关键技术“能源与环境”领域中最有前途的处理技术之一,亚/超临界水从1978年麻省理工学院Modell教授开始研究到现在,不仅得到广泛研究,并已在部分领域进行商业运用。

但在国内,亚/超临界水技术还属于新兴领域,亚/超临界水方面的书籍甚少。对亚/超临界水体系中的化学、化工过程及原理,缺乏专业、系统的总结。特别是关于亚/超临界水的运用,更是缺乏相关书籍论述。因此,写一本专业书籍,系统总结亚/超临界水相关领域知识,为行业提供借鉴,是有必要的。

本书系统总结了亚/超临界水中的氧化反应、脱氯等还原反应、气化过程、液化过程、部分有机化学反应及催化剂合成、腐蚀及装备中试等相关问题。深入分析过程的原理、动力学过程,总结本课题在相关领域的工作,为该领域研究提供相关技术支持。

本书由昆明理工大学关清卿(副教授/博导)、宁平(教授/博导,国家特支人才)、谷俊杰(教授/博导,千人计划)主编。其他编写的人员为:韦朝海(华南理工大学,教授/博导)、段培高(河南理工大学,新世纪人才)、张秋林(副教授)、田森林(教授/博导)、陈秋玲(副教授)、庙荣荣(博士)、郭洋(西安交通大学,博士后)、魏光涛(广西大学,教授)、刘浔(华南理工大学,博士)等。美国密歇根大

学 Phillip E. Savage 教授对本书编写提供了很好的建议,在此表示感谢。

本书的出版得到了“云南褐煤高效转化与资源化利用工程技术开发示范——高湿低阶褐煤超临界水直接液化关键技术研发”(2012ZB002)及“云南省高端科技人才项目”(2010CI110)的资助,在此向有关人员表示感谢。

由于编者水平有限,错误和不当之处,恳请广大读者批评指正。

作 者
2014 年 9 月

目 录

1 绪论	1
1.1 物质的超临界状态	1
1.2 亚/超临界水	7
1.3 亚/超临界水研究与运用	9
1.3.1 亚/超临界水氧化反应	9
1.3.2 超临界水气化过程	9
1.3.3 液化过程 (liquefaction)	10
1.3.4 有机合成反应及催化剂合成	10
1.4 小结	11
参考文献	11
2 亚/超临界水特性、体系作用	15
2.1 亚/超临界水物理化学特性	15
2.1.1 密度	16
2.1.2 氢键	17
2.1.3 介电常数	17
2.1.4 离子积	17
2.1.5 溶解度	18
2.1.6 黏度	18
2.1.7 扩散系数	18
2.2 热力学特性	18
2.2.1 热力学计算基础	18
2.2.2 亚/超临界水体系下的自热过程	22
2.3 亚/超临界水反应作用	31
2.3.1 反应物	31
2.3.2 媒介传质作用	31
2.3.3 催化作用	32
参考文献	33

3 亚/超临界水运用于污染控制	36
3.1 亚/超临界水氧化	36
3.1.1 不同物质的亚/超临界水氧化	38
3.1.2 亚/超临界水催化氧化	64
3.2 亚/超临界水还原	71
3.2.1 脱氯	71
3.2.2 脱杂	83
参考文献	86
4 亚/超临界水气化 (SCWG)	103
4.1 木质素、纤维素的 SCWG	104
4.1.1 工艺参数的影响	105
4.1.2 纤维素、木质素的气化机理与动力学	106
4.1.3 催化剂作用	110
4.2 藻类的气化	114
4.2.1 藻的气化过程	115
4.2.2 藻的气化动力学	117
4.2.3 藻催化气化	125
4.3 典型化合物气化	128
4.3.1 葡萄糖	128
4.3.2 苯酚 (部分氧化技术与机理)	129
4.4 其他废水、废物的气化	137
参考文献	138
5 亚/超临界水液化与油升级	144
5.1 水热液化	145
5.1.1 木质纤维素的水热液化	146
5.1.2 水生生物质的水热液化	148
5.1.3 煤的水热液化	150
5.1.4 蛋白质的水热液化	152
5.1.5 聚合物的水热液化	153
5.1.6 亚/超临界水催化液化技术展望	155
5.2 液化油的水热改质升级	156
5.2.1 生物油的性质	156

5.2.2 重质燃料水热改质	156
5.2.3 生物油的催化升级	158
5.2.4 模型化合物的催化升级	160
5.2.5 催化剂失活的原因	162
参考文献	164
6 亚/超临界水中有机化学反应及催化剂合成	170
6.1 有机化学反应	170
6.1.1 脱氢/加氢	170
6.1.2 C—C 键加成	175
6.1.3 脱水/加水	178
6.1.4 水解	179
6.1.5 解聚	183
6.2 超临界水热合成	185
参考文献	190
7 设备与中试	194
7.1 超临界相关设备	194
7.2 设备腐蚀与盐析	202
参考文献	207

1 绪 论

1.1 物质的超临界状态

超临界状态是物质的一种特殊状态^[1]。超临界状态通常是指物质处在超过临界温度及临界压力以上,此时物质会呈现出不同于常规状态的特殊属性,如:当物质在超临界状态时,气体与液体的性质十分趋近,可使气体与液体甚至于气体与可溶解固体形成均匀相流体。因此,超临界流体类似气体具有可压缩性,可以像气体一样发生泄流,同时又兼具有类似液体的流动性。在物质的超临界状态下,密度一般都介于 $0.1 \sim 1.0 \text{ g/mL}$ 之间^[2]。

超临界流体具有特殊、良好的属性。通常,超临界流体具有良好的溶解性,能实现气体、液体及有机固体间的互溶^[3]。因此,在超临界流体中反应,将不存在液体及气体之间的相界限,不存在表面张力,从而减少物质反应过程中的传质阻力。在超临界体系中,反应通常能快速实现,或部分难以在常规条件下实现的反应在超临界体系中得以实现^[4]。

事实上,超临界状态是一种特殊的自然物质状态。在1822年,法国物理学家——Baron Charles Cagniard de la Tour在思考问题:“当你将液体在密闭容器中煮沸,那将发生什么?”他将乙醇与一个球放在一个密封的容器中,结果发现当温度高于某个值时,他摇晃容器却再也听不到液体碰撞器壁的声音。因为在这个时候,液体、气体等最终溶解为一个均相,成为超临界流体^[5]。

之后,在1879年,Hannay和Hogarth在英国皇家协会会议上(a meeting of the Royal Society (London))^[6],报告了氯化钴,三氯化铁,溴化钾和碘化钾在超临界乙醇中迅速溶解的现象。在报告中,他们将该状态描述为固体被溶解在气体中,且溶解态远远超出了他们的预期。但当时,许多学者不能接受这样的结果,他们认为:“气体不能溶解固体,所以,研究者应该是犯了错误,事实应该是溶解在了高热的液体中。”但事实上,超临界流体能有效溶解许多种物质。

在1906年,E. G. Buchner报道了萘等物质在超临界 CO_2 中的溶解现象,并成为第一位长期从事超临界相关研究的学者^[7]。1937年,Michel等人准确地测量了 CO_2 超临界点状态。之后,Michel及其合作者们分析了 CO_2 在近临界附近的相关特性^[8]。

事实上,大部分物质都存在超临界状态(见图1-1)。对于纯物质,一般流

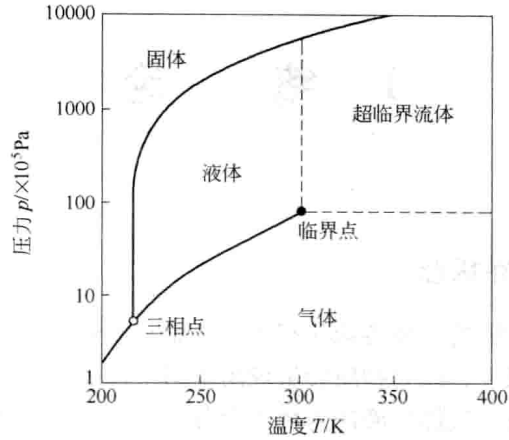


图 1-1 二氧化碳的压力-温度相图^[8]

体的气-液平衡线都有一个终点，即临界点，也就是温度和压力在临界温度（ T_c ）和临界压力（ p_c ）。当流体的温度和压力处于 T_c 和 p_c 之上时，那么流体就成为超临界流体（Supercritical Fluids，简称 SCF）。部分物质的超临界温度、压力、体积及偏心指数如表 1-1 所示。

表 1-1 部分物质的超临界温度、压力、体积及偏心指数^[9]

部 分 物 质	T_c/K	$p_c/\times 10^5 \text{ Pa}$	$v_c/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	ω
Elements（基本元素）				
Argon（氩）	150.8	48.7	74.9	0.001
Bromine（溴）	588	103	127.2	0.108
Chlorine（氯）	416.9	79.8	123.8	0.09
Fluorine（氟）	144.3	52.2	66.3	0.054
Helium-4（氦）	5.19	2.27	57.4	-0.365
Hydrogen（氢）	33	12.9	64.3	-0.216
Iodine（碘）	819	116.5	155	0.229
Krypton（氙）	209.4	55	91.2	0.005
Neon（氖）	44.4	27.6	41.6	-0.029
Nitrogen（氮）	126.2	33.9	89.8	0.039
Oxygen（氧）	154.6	50.4	73.4	0.025
Xenon（氙）	289.7	58.4	118.4	0.008
Hydrocarbons（碳氢化合物）				
Acetylene（乙炔）	308.3	61.4	112.7	0.19

续表 1-1

部 分 物 质	T_c/K	$p_c/\times 10^5 \text{ Pa}$	$v_c/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	ω
Benzene (苯)	562.1	48.9	259	0.212
<i>n</i> -Butane (丁烷)	425.2	38	255	0.199
1-Butene (丁烯)	419.6	40.2	240	0.191
Cyclobutane (环丁烷)	460	49.9	210	0.181
Cyclohexane (环己烷)	553.8	40.7	308	0.212
Cyclopropane (环丙烷)	397.8	54.9	163	0.13
Ethane (乙烷)	305.4	48.8	148.3	0.099
Ethylene (乙烯)	282.4	50.4	130.4	0.089
<i>n</i> -Heptane (庚烷)	540.3	27.4	432	0.349
<i>n</i> -Hexane (庚烯)	507.5	30.1	370	0.299
Isobutane (异丁烷)	408.2	36.5	263	0.183
Isobutylene (异丁烯)	417.9	40	239	0.194
Isopentane (异戊烷)	460.4	33.9	306	0.227
Methane (甲烷)	190.4	46	99.2	0.011
Naphthalene (萘)	748.4	40.5	413	0.302
<i>n</i> -Octane (辛烷)	568.8	24.9	492	0.398
<i>n</i> -Pentane (戊烷)	469.7	33.7	304	0.251
Propadiene (丙二烯)	393	54.7	162	0.313
Propane (丙烷)	369.8	42.5	203	0.153
Propylene (丙烯)	364.9	46	181	0.144
Toluene (甲苯)	591.8	41	316	0.263
<i>m</i> -Xylene (<i>m</i> -二甲苯)	617.1	35.4	376	0.325
<i>o</i> -Xylene	630.3	37.3	369	0.31
<i>p</i> -Xylene	616.2	35.1	379	0.32
Miscellaneous inorganic compounds (含杂无机物)				
Ammonia (氨)	405.5	113.5	72.5	0.25
Carbon dioxide (二氧化碳)	304.1	73.8	93.9	0.239
Carbon disulfide (二硫化碳)	552	79	160	0.109
Carbon monoxide (一氧化碳)	132.9	35	93.2	0.066
Carbon tetrachloride (四氯化碳)	556.4	45.6	275.9	0.193
Carbon tetrafluoride (四氟化碳)	227.6	37.4	139.6	0.177
Chloroform (三氯甲烷)	536.4	53.7	238.9	0.218
Hydrazine (联氨)	653	147	96.1	0.316

续表 1-1

部 分 物 质	T_c/K	$p_c/\times 10^5 \text{ Pa}$	$v_c/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	ω
Hydrogen chloride (氯化氢)	324.7	83.1	80.9	0.133
Hydrogen fluoride (氟化氢)	461	64.8	69.2	0.329
Hydrogen sulfide (硫化氢)	373.2	89.4	98.6	0.081
Nitric oxide (一氧化氮)	180	64.8	57.7	0.588
Nitrous oxide (一氧化二氮)	309.6	72.4	97.4	0.165
Sulfur dioxide (二氧化硫)	430.8	78.8	122.2	0.256
Sulfur trioxide (三氧化硫)	491	82.1	127.3	0.481
Water (水)	647.3	221.2	57.1	0.344
Miscellaneous organic compounds (含杂有机物)				
Acetaldehyde (乙醛)	461	55.7	154	0.303
Acetic acid (乙酸)	592.7	57.9	171	0.447
Acetone (丙酮)	508.1	47	209	0.304
Acetonitrile (乙腈)	545.5	48.3	173	0.278
Aniline (苯胺)	699	53.1	274	0.384
<i>n</i> -Butanol (丁醇)	563.1	44.2	275	0.593
Chlorobenzene (氯苯)	632.4	45.2	308	0.249
Dichlorodifluoromethane (Freon 12)(氟利昂-12)	385	41.4	216.7	0.204
Diethyl ether (乙醚)	466.7	36.4	280	0.281
Dimethyl ether (甲醚)	400	52.4	178	0.2
Ethanol (乙醇)	513.9	61.4	167.1	0.644
Ethylene oxide (环氧乙烷)	469	71.9	140	0.202
Isobutanol (异丁醇)	547.8	43	273	0.592
Isopropyl alcohol (异丙醇)	508.3	47.6	220	0.665
Methanol (甲醇)	512.6	80.9	118	0.556
Methyl chloride (氯甲烷)	416.3	67	138.9	0.153
Methyl ethyl ketone (甲乙酮)	536.8	42.1	267	0.32
Phenol (苯酚)	694.2	61.3	229	0.438
1-Propanol (1-丙醇)	536.8	51.7	219	0.623
Pyridine (吡啶)	620	56.3	254	0.243
Trichlorotrifluoroethane (Freon 113)(氟利昂-113)	487.3	34.1	325.5	0.256
Trichlorofluoromethane (Freon 11)(氟利昂-11)	471.2	44.1	247.8	0.189
Trimethylamine (三甲氨)	433.3	40.9	254	0.205

物质在超临界状态会发生巨大改变。由于超临界流体的密度一般都介于 $0.1 \sim 1.0 \text{ g/mL}$ 之间,使得超临界流体的部分物理化学性质介于气体和液体之间,并具有两者的优点。一方面超临界流体具有与液体相近的溶解能力和传热系数,同时也具有与气体相近的黏度系数和扩散系数。

由于超临界流体在温度及压力的作用下,黏度、介电常数、扩散系数和溶解能力都发生了巨大改变,同时它还具有区别于气态和液态的明显特点。通常,通过压力的控制,可以使得超临界流体处于气态和液态之间的任一密度。在临界点附近,压力变化可显著改变其密度。另外由于黏度、介电常数、扩散系数和溶解能力都与密度、温度、压力有关,因此可以方便地通过调节压力及温度来控制超临界流体的物理化学性质^[10]。

黏度、介电常数、扩散系数和溶解能力的改变使得部分物质在超临界状态下成为良好的溶剂。如超临界 CO_2 ^[11]、 H_2O ^[12] 及乙醇^[13],在超临界状态下呈现出对有机物的良好溶解能力。与常用的有机溶剂如苯、二氯甲烷、正己烷相比,这些超临界流体是一种环境友好的溶剂。基于上述这些优点,近年来超临界流体得到了广泛的应用,其中超临界流体萃取分离技术及合成技术在医药^[14]、化工^[15]、环境能源^[16]等方面得到了商业应用。

19 世纪 50 年代典型工业运用案例:美国等进行以超临界丙烷去除重油中的柏油精并分离金属如镍、钒等,减轻后段炼解过程中触媒中毒的失活^[17]。1978 年后,欧洲陆续建立以超临界二氧化碳作为萃取剂的萃取提纯技术,以处理食品工厂中数以千万吨计的产品,例如以超临界二氧化碳去除咖啡豆中的咖啡因,以及自苦味花中萃取出可放在啤酒内的啤酒香气成分^[18]。超临界发电技术的发展至今已有半个多世纪的历史。从 20 世纪 50 年代起,以英国、德国和日本为代表,开始了对超(超)临界发电技术的开发和研究。美国是世界上最早从事超(超)临界发电技术研究和应用的同家。1957 年世界上第一台超超临界机组在美国 Philo 电站建成投产。机组容量 125MW,蒸汽参数为 31MPa、621℃/566℃/566℃。目前,世界部分核电站发电传热使用的都是超临界水技术^[19]。

典型部分商业运用方向如下:

(1) 超临界流体色谱。超临界色谱作为一种重要的分析工具已被广泛应用^[20]。超临界色谱通常通过对密度的控制,可实现对过程的有效控制。该技术主要用于分析聚合物及高分子聚合材料。在检测过程中,超临界流体作为萃取剂用于从固体中分离聚合碳化物。目前,超临界流体色谱萃取与检测技术已作为一种标准的方法,广泛运用于聚合物的检测。

(2) 分馏。超临界流体可用于分馏低压挥发性油类及聚合物^[21]。KerrMcGee 公司创造了一种商用的分馏初油中重物质的工艺,该方法能有效分馏初油重成分^[22]。超临界分馏也是有效从热聚物质中提取聚合有效物质成分的一种有效

手段,如超临界 CO_2 可用于聚合的纯化。

(3) 化工合成。在超临界流体中,进行相关合成反应,如生物化学、聚合物化学及环境运用。超临界 CO_2 常作为聚合物合成反应的溶剂,由于在超临界流体中,自由基的作用明显增强,也使得聚合物合成速率加快^[23]。当然,由于超临界水的特殊属性,也常用于物质的合成等相关反应,在下一章节中将具体论述。

(4) 材料及聚合物合成。超临界流体广泛运用于材料及聚合物相关的工业体系中^[24]。在超临界体系中,物质能快速高效地溶解,通过压力与状态的控制,可使物质迅速沉淀析出。并且,在催化剂合成的过程中,通过压力控制超临界流体的密度变化,最终控制催化剂在过程中的颗粒粒径大小与分布。另外,在聚合物的合成过程中,超临界流体的特殊属性有助于将物质传递至物质的空隙中,形成孔状结构或泡沫状结构。在工艺技术中,由于超临界 CO_2 ($T_c = 31.26^\circ\text{C}$, $p_c = 7.38\text{MPa}$) 的操作温度较低,在室温左右即可高效合成泡沫材料^[25],因此,在新聚合物的合成方面得到了广泛运用。

(5) 食品加工。在食品工业中的运用超临界 CO_2 技术,目前是超临界流体技术运用中最为普及、广泛运用的一种技术^[26]。由于 CO_2 具有无毒性,可在食品的萃取过程中作为溶剂使用,并不在成品中残留。在食品的萃取过程中,超临界 CO_2 通常能有效控制对食品中的色泽、气味等提取,保持产品的芳香。另外,超临界 CO_2 技术是正己烷萃取豆油的一种有效替代技术,并且也用于玉米油、花生油等的萃取。另外,超临界 CO_2 技术也可改善食品质量,减少食物中的油酸,满足消费者对低脂食物的需求。典型案例如利用超临界 CO_2 技术对咖啡进行纯化与加工,在 1978 年,该技术手段已得到大规模的商业化运用。著名的食品公司 Kraft General Foods 公司不仅在美国建立了大量的生产工艺,在德国,也建立了数条超临界 CO_2 提取咖啡因的工艺。

(6) 制药。超临界 CO_2 技术也可用于制药行业,从特别的材料中萃取有效的药物成分,在该领域中,已有很多方面的商业运用,如从植物中萃取并纯化维生素 E^[27]。另外,超临界 CO_2 技术也可用于药物的溶解与重新结晶^[28]。

(7) 环境污染物控制。超临界水是污染物处理的有效手段,能有效处理 99% 以上的有机物。而且,部分难于在其他条件下处理的有机物得以快速降解。对于超临界水处理有机物废物的研究较多,并有许多相关运用,具体将在第 3 章中详尽论述。

尽管超临界技术存在高压等技术缺点,在大规模使用时对其工艺过程和技术的要求较高,设备费用也多等。但由于它优点众多,优势明显,也使得其成为新世纪重点研究技术之一。

1.2 亚/超临界水

超临界水 (supercritical water, 简称 SCW) 的临界温度与压力分别为 374.2°C , 22.12MPa ^[29]。在自然界, 存在超临界水状态 (见图 1-2)。2005 年, 德国科学家在对大西洋底一处高温热液喷口进行考察时发现, 这个喷口附近的水温最高竟然达到 464°C , 这不仅是迄今为止人们在自然界发现温度最高的液体, 也是第一次观察到自然状态下处于超临界状态的水。

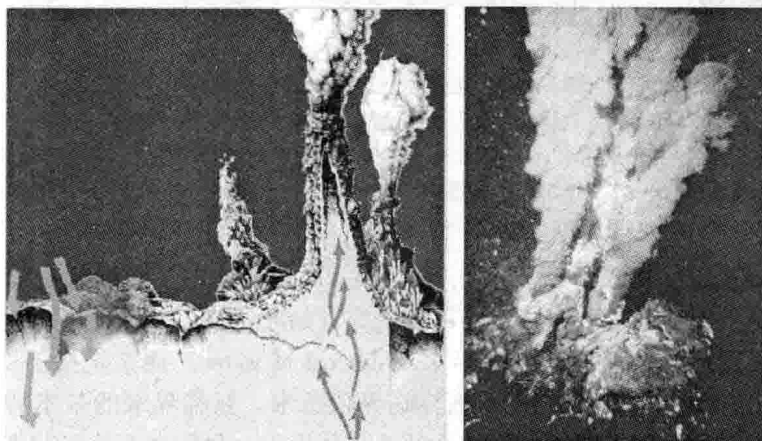


图 1-2 自然界首次观察到超临界状态水

这个热液喷口位于大西洋中部山脊 (mid-atlantic ridge), 最早是由德国布莱梅雅各布大学 (Jacobs University in Bremen) 的地球化学家安德里亚 (Andrea Korschinsky) 教授和她的研究小组于 2005 年发现的, 他们在接下来的几年里对这个热液喷口进行了长期的跟踪研究。他们对这个热液喷口周围液体的温度进行测量时, 发现即使它的最低温度也有 407°C , 最高更是达到了惊人的 464°C 。

超临界水在自然界油的生产过程中起到重要作用。研究表明, 油母质转化为石油发生在高温高压的水中。由于黏土等的催化作用, 油母质在地层的水热环境中, 最终形成了石油^[30]。目前, 部分研究模拟相似环境, 利用藻类合成了石油原油。并且, 在美国密歇根大学 Savage 教授的实验室里, 利用超临界水快速催化裂解藻类, 在几百秒内即可将藻类转化为生物原油, 且生物原油的品质与自然界生成的部分原油品质接近^[31]。

超临界水与通常状态下的水截然不同, 其性质发生巨大变化。在超临界水反应中, 水随着温度的升高, 介电常数、黏度降低, 使得其溶解性趋近于有机溶剂, 而扩散系数、传质性趋近于高温气体。因此, 水能有效溶解有机物及气体等, 使得反应在均相中进行, 从而加速了反应速率, 如图 1-3 所示^[32]。利用高

温、高压水作为有机溶剂，不仅能有效加快反应速率，且水为无污染、可再生的绿色溶剂，更符合现代绿色化工的需求。



图 1-3 纤维在高温、高压水中溶解图

a—0s, 25℃, 纤维素、气体在常规水中不互溶；b—24.4s, 309℃, 当温度在 300℃ 左右, 气体、纤维素迅速溶解在水中；c—25.1s, 314℃, 当温度在 300℃ 左右, 气体、纤维素迅速溶解在水中；d—25.5s, 316℃, 当温度在 300℃ 左右, 气体、纤维素迅速溶解在水中；e—26.1s, 318℃, 当温度在 320℃ 左右, 纤维素、气体及水完全互溶

超临界水温度在 374.2℃ 以上, 压力在 22.12MPa 以上, 因此对设备的要求很高。为降低对设备的要求, 目前部分研究开始在亚临界条件下进行相关反应及有机物、材料的合成反应。亚临界水 (subcritical water) 通常是指温度在 300℃ 以上, 压力在 12MPa 以上的近超临界临界状态水。亚临界水的基本特性与超临界水接近, 传质及对有机物的溶解性低于超临界水。尽管在亚临界状态中, 亚临界水不能像超临界水那样完全互溶气体及有机物, 但对气体及有机物依然具有良好的溶解性能。并且, 在亚临界条件下, 320℃ 左右, 水的 pH 值会降低, 使得亚临界水呈现强酸性, 因此, 能催化部分反应并具有绿色酸效应。

自从 1978 年, 麻省理工学院 Modell 教授开始利用超临界水进行有机物处理及资源化反应相关研究以来, 已经有近 40 年的相关历史^[33]。在国际上及国内, 该领域建立了一批优秀的实验室, 对亚/超临界水反应进行细致研究, 领域广泛涉及亚/超临界水中的氧化反应、脱氯等还原反应、气化过程、液化过程、有机合成反应及催化剂合成等相关领域。国家包括美国、日本、德国、英国、法国、西班牙、加拿大及中国等。著名的研究机构包括美国太平洋西北实验室、麻省理工大学、密歇根大学、加州大学洛杉矶分校、夏威夷大学、日本东京大学、京都大学、日本东北大学、德国应用化学所、英国利兹大学等。在国内, 研究机构或大学包括中科院化学所、西安交通大学、同济大学、华南理工大学、昆明理工大学等单位。

目前, 亚/超临界水的相关研究呈上升趋势。水在近临界点, 其性质发生了显著变化, 从常态水对无机盐溶解变为不溶, 对有机物、气体不溶解变为溶解, 使得其成为良好绿色溶剂。另外, 由于超临界水具有良好的传质性, 也使得其成为高效媒介。尽管超临界水条件较为苛刻, 腐蚀性强。但由于其独特特性, 也使

得其被广泛研究及运用。

1.3 亚/超临界水的研究与运用

亚/超临界水相关研究与运用比较广泛,其中最为主要的领域为亚/超临界水氧化反应(Sub/Supercritical Water Oxidation,简称 SCWO)、脱氯等还原反应(Reductive Reactions)、超临界水气化过程(Sub/Supercritical Water Gasification,简称 SCWG)、液化过程(Liquefaction)、部分有机合成反应(Chemical Synthesis)及催化剂合成(Catalyst Synthesis)等。

1.3.1 亚/超临界水氧化反应

亚/超临界水氧化反应(Sub/Supercritical water oxidation,简称 SCWO)是在亚/超临界水(SCW)中进行的氧化有机物反应。所用的氧化剂主要为空气、氧气、 H_2O_2 等。由于亚/超临界水为有机物和氧气良好的溶剂,使得有机物及氧气在均相中进行反应,因而传质、传热不会因相界面的存在而受到限制。在氧量充足,反应温度高($500 \sim 700^\circ\text{C}$)时,反应速率快,能在几秒钟之内对有机物高效矿化,甚至将反应物彻底摧毁。如美国 Modar 公司研究表明,氯代有机物在 $600 \sim 650^\circ\text{C}$, 25MPa 条件下,PCB (Poly Chlorinated Biphenyl) 氯代物在 SCWO 过程中几乎全部被氧化。数据显示,含 PCB 的废料在 640°C 及停留时间仅 5s 时,有 99.99% 以上的 PCB 被降解^[34]。

研究表明,在 SCWO 过程中,有机物 C, H 元素被完全氧化成 CO_2 和 H_2O ; 有机氮和无机氮通常被转化为 N_2 或硝酸盐;另外,Cl, P, S 及金属元素转化成 HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 及盐析出。因此,通过 SCWO 处理的有机物最终排放物是 CO_2 , H_2O , N_2 等,矿化彻底。

目前美国已应用 SCWO 技术进行火箭燃料残渣、核废料、化学武器残留物、爆炸物、易挥发酸、工业料浆、生理垃圾等处理^[35],远在 1992 年,已经开始商业化运行。德国、法国、瑞典、西班牙、日本及韩国等国家也将其运用于工业有毒废液、油渣、城市垃圾、聚合物的降解处理,其工业运用广泛^[36]。

1.3.2 超临界水气化过程

超临界水气化(Sub/Supercritical water gasification,简称 SCWG)最早可追溯到 1985 年麻省理工大学 Modell 教授等在超临界水中将枫木锯屑快速气化降解^[37]。超临界水气化过程利用超临界水(SCW)扩散系数大及溶解性强的特点,过程中,超临界水同时作为媒介与反应物,在高温高压条件下对有机物进行气化。因此,使得过程中生成的氢气含量高,产生的焦油少。通常超临界水气化过程包括蒸气重整反应(1-1)、水气转换反应(1-2)和甲烷化反应(1-3)^[38]。