

技术进展

超临界流体与膜过程耦合技术的研究进展

张宝泉¹ 刘丽丽¹ 林跃生^{1,2}

(1. 天津大学化工学院, 天津 300072;

2. Department of Chemical Engineering, University of Cincinnati, Cincinnati, Ohio 45221, USA)

摘要:单独应用超临界流体技术或膜技术,会出现一些难以克服的缺点,而将两者结合在一起的耦合过程可以很好地发挥各自的优势,符合绿色化工过程的要求,有广阔的应用前景。综述了超临界流体和膜过程耦合技术自出现以来在过程开发和基础研究方面的进展情况,其中包括超临界 CO₂ 回收、膜分离过程强化、提高超临界流体萃取选择性以及超临界膜反应等方面开展的研究工作和取得的结果,并指出了有待解决的关键性问题和今后的发展方向。

关键词:超临界流体;膜合成;膜分离;膜反应;过滤

中图分类号:TQ028.8

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2003)05-0009-04

Advances in membrane processes coupled with supercritical fluid technology

ZHANG Bao-quan¹, LIU Li-li¹, LIN Yue-sheng^{1,2}

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. Department of Chemical Engineering, University of Cincinnati, Cincinnati, Ohio 45221, USA)

Abstract: Supercritical fluid and membrane technology may be of great interest to the public due to their environmentally benign applications and less energy-consuming requirement. However, some serious drawbacks are still unavoidable when they are applied separately. A novel idea of integrating both supercritical fluid and membrane technology into a single process is proposed. The integration will gain advantages over either supercritical fluid or membrane technology. Research progress in the coupled technology of both supercritical fluid and membrane is reviewed and what have been achieved in the past and what is most concern for academic research and industrial applications of this hybrid technology is presented. The topics such as the recovery of supercritical solvents, modified membrane separation, enhanced supercritical fluid extraction and supercritical reactions in membrane reactors etc., are highlighted. Finally, the key problems and future development direction are pointed out.

Key words: supercritical fluid; membrane synthesis; membrane separation; membrane reaction; filtration

基于耗能低、单级分离效率高和不污染环境等优点,膜分离技术在 20 世纪下半叶发展迅速,并在化工、纺织、冶金、食品和医药等领域得到广泛应用。在世界范围内无论是对功能性膜材料的合成、改性,还是对耦合膜过程的开发和基础理论研究均十分活跃,膜分离技术已成为很多学科领域的一个研究热点^[1-2]。超临界流体具有很好的扩散性能和溶解能力,除用于超临界萃取过程之外,在均相与多相催化

反应、酶和细胞催化,以及吸附分离等过程中也有很好的应用前景^[3-5]。Semenova 等^[6]于 1992 年首次报道利用超临界流体技术与膜过程耦合的方法从发酵获得的乙醇水溶液中分离乙醇,即用膜分离手段回收超临界萃取后的高压 CO₂,利用了超临界分离的优势同时降低了过程的能耗。此后这种新耦合技术的应用范围不断扩大,相关的文献报道不断出现,并初步形成了一个多学科交叉研究领域而受到

收稿日期:2003-01-21;修回日期:2003-03-10

基金项目:国家自然科学基金项目(20076033)和国家杰出青年基金项目(50228203)

作者简介:张宝泉(1962-),男,博士,教授,从事超临界反应、膜分离和膜反应过程的研究,通讯联系人,022-27405165, bqzhang@tju.edu.cn;林跃生(1960-),男,哲学博士,科学博士,教授,天津大学长江学者讲座教授,研究方向为膜技术、多相传递过程、多相催化反应。

很多学者的重视^[6-16]。

1 回收超临界 CO₂

超临界流体萃取(SCFE)作为一种环境友好的分离技术在咖啡因、啤酒花提取等方面已经实现工业化,并将在高附加值产品分离、植物药提取以及中药现代化等领域发挥重要作用^[3]。由于无毒、价廉、超临界条件容易达到等优点,超临界 CO₂ 成为最常用的超临界溶剂。一般来说,萃取物在超临界 CO₂ 中的溶解度比较低,而且随系统压力的升高而增大,所以要求系统在很高的压力下运行,CO₂ 的需求量也就很大。超临界萃取过程中溶剂加压步骤的能耗很大,限制了该过程的广泛应用。因此,为了确保超临界萃取过程的经济性,高压 CO₂ 的回收则是首先要考虑的问题。超临界溶剂应该循环使用,而不是在萃取完成后简单地采用混合物卸压使 CO₂ 气化的办法分离萃取产物。

前面已经指出, Semenova 等首次使用膜分离手段回收超临界萃取后的高压 CO₂, 获得了令人满意的结果^[6]。他们使用不对称聚酰胺膜分离 CO₂ 和乙醇摩尔比为 15:1 的超临界混合物,回收高压 CO₂。实验结果表明,所用的膜完全可以承受实验的高压条件,乙醇的截留率高达 90% 以上,最大分离系数达 8.7。与传统的超临界萃取过程相比,由于高压 CO₂ 得到回收,过程能耗降低了 75%。与常规条件下 CO₂ 和乙醇在不对称聚酰胺膜内的渗透过程相比,渗透活化能分别降低了 71% 和 95%。

Spricigo 等^[7]使用商业化的醋酸纤维素反渗透膜分离豆蔻精油与超临界 CO₂ 混合物,精油的平均截留率可达 96.4%,而且温度、膜两侧压差以及加料中精油浓度等因素对截留率没有明显影响。当使用纳滤膜分离超临界 CO₂ 与低沸点化合物的混合物时,可分离出 80% ~ 90% 以上的低沸点化合物^[8]。以上的研究结果均表明,CO₂ 的渗透量与膜两侧的压差成正比。

Fujii 等^[9]使用平均孔径为 3.3 nm 的二氧化硅膜分离咖啡因和 CO₂ 超临界混合物,咖啡因截留率达到 65%,超临界 CO₂ 的渗透通量为 0.023 mol/(m²·s)。但对于柠檬油精和正辛酸,尽管其分子大小与咖啡因相近,却不能使高压 CO₂ 与溶质获得有效分离,他们认为这是溶质与膜孔的亲合作用所致。Tokunaga 等^[10]则使用平均孔径为 1.1 nm 的分子筛膜分离咖啡因和 CO₂ 超临界混合物,咖啡因的截留率高达 98%。与二氧化硅膜相比,尽管咖啡因

的截留率有明显改善,但 CO₂ 的通量却由 0.023 mol/(m²·s)降到 0.01 mol/(m²·s)。Chiu 和 Tan^[11]在近临界条件下使用孔径为 3 nm 的 ZrO₂-TiO₂ 膜回收 CO₂,咖啡因的截留率可高达 100%,CO₂ 的渗透通量为 0.024 mol/(m²·s)。他们的实验结果表明,在近临界区形成的咖啡因分子团簇稍大于 3 nm,所以可以获得 100% 的截留率。当操作条件远离临界区后,由于咖啡因分子团簇的减小,咖啡因的截留率和 CO₂ 的渗透通量均会减小。针对不同孔结构膜的分析结果表明,优化超临界 CO₂ 回收过程的关键在于对所用膜材料的选择和孔径分布的控制。此外,系统在近临界区操作时由于溶质-溶剂分子间的相互作用,会显著影响 CO₂ 的渗透量和截留分子的选择性。

2 强化膜分离过程

2.1 降低膜分离阻力

随着社会工业化程度的不断提高,社会生产和生活中使用的各种机械设备会产生大量的废弃润滑油,而回收这些高黏度流体通常采用错流过滤的办法。但由于流体的黏度高,导致过滤能耗高、渗透率低。如果采用升温或加入化学助剂的方法降低分离物系的黏度,不仅会增加成本而且会带来一些副作用。例如,如果提高温度,除了增加过程能耗,还可能造成热敏性物料的分解;如果加入化学助剂,那么在下流必须将助剂分离,而且还不可避免地造成产品的污染。Sarrade 等采用超临界 CO₂ 作为助剂,可以降低过滤物系的黏度、表面张力,而且在过滤完成后容易从物系中将 CO₂ 分离出来,而不对产品造成污染。已有研究结果表明,加入超临界 CO₂ 可以显著降低错流过滤的阻力,提高渗透通量^[12]。

Sarrade 等在实验中采用了截留相对分子质量为 50 ~ 300 的超滤膜进行错流过滤,膜两侧的 CO₂ 在分离出来后继续循环使用,实验操作条件为 7 ~ 20 MPa,40 ~ 150℃。结果表明,作为助剂的超临界 CO₂ 能显著降低废弃油品的黏度,物系总黏度随 CO₂ 压力的增加而降低,当压力超过 CO₂ 临界点后,物系黏度几乎不再随 CO₂ 压力发生变化。

由于黏度的降低,在相同的温度条件下油品的有效渗透通量是常压条件下的 4 倍之多。超滤回收的油品与通过精馏得到的产品具有相同的外观品质,常压下其黏度达到 45 Pa·s⁻¹,这样高黏度的物系根本无法使用传统的超滤方法分离。同时,对

Fe、Zn、Cu 等金属离子有很高的截留作用,截留率均在 95% 以上。

2.2 选择性截留组分

随着发酵法生产乙醇的产量不断增长,如何有效地从稀水溶液中将乙醇分离出来是亟待解决的技术难题。使用传统的蒸发和精馏技术需要耗费大量能源,目前已经出现了多种低能耗的替代技术,如吸附、液体萃取、反渗透膜分离和超临界萃取等。

采用膜技术手段分离水溶液中乙醇的研究工作已经有很多报道,有实际应用潜力。目前的很多研究工作集中在膜改性和过程强化两个方面。Hsu 和 Tan^[13]在超临界 CO₂ 存在的条件下,用反渗透膜分离水与乙醇的混合物回收乙醇。实验结果显示,超临界 CO₂ 可以与乙醇分子形成大的分子团簇,从而阻止了乙醇分子穿过膜孔,提高了过程的分离系数。实验条件下,乙醇的截留率提高了 70%。

3 提高超临界萃取的选择性

对于 SCFE 过程,高的萃取能力和选择性通常不能同时兼得。如果将超临界溶剂的溶解度提高,能够增加萃取量,但也会增加其他组分的溶解度,萃取选择性反而会降低,导致下游分离的困难。由于超临界流体与膜过程的耦合,既可以降低膜分离阻力又可以同时选择性地透过某些组分,在降低能耗和提高选择性两个方面获益,因此 Sarrade 等在 1994 年第三届无机膜国际会议上首先提出将超临界萃取与纳滤分离过程结合,分离、提纯相对分子质量在 1 500 以下的化合物。

Sarrad 等^[14]采用 2 种纳滤复合膜分别对鱼油中的甘油三酸酯和胡萝卜籽、胡萝卜油中的 β -胡萝卜素进行提纯,都能得到纯化的产物。实验过程中使用的压力为 35 MPa,温度为 393 K,达到超临界条件后在高压釜中进行超临界萃取。萃取完成后,得到的混合物用纳滤膜分离,透过物和截留物分别通过 2 个旋风分离器分离,回收后的 CO₂ 经过冷却循环进一步使用。整个耦合过程的示意图如图 1 所示。

将超临界萃取与纳滤过程结合,可以首先选择合适条件增大萃取能力。然后选择合适的纳滤膜,选择性地透过需要的萃取组分,从而使分离效率也得到提高。此外,由于超临界流体的加入可以降低体系的黏度,渗透通量也明显增长,从而实现了分离过程的优化设计。该过程能耗低,对环境友好,将在污水处理、食品加工、航天、医药等领域有广阔的应用前景。

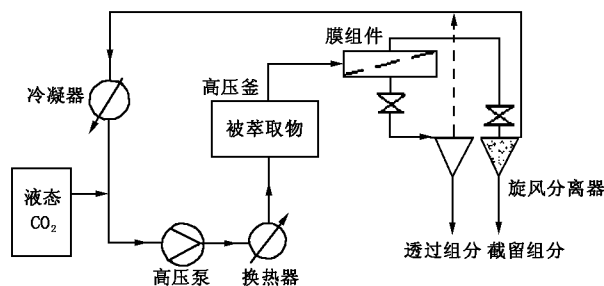


图 1 超临界萃取与膜技术耦合过程示意图

4 超临界膜反应过程

就催化活性和反应选择性而言,均相催化明显优于多相催化。但在实际应用过程中,均相催化反应过程却有以下 2 个非常明显的缺陷:反应完成后,催化剂较难从反应混合物中分离出来;反应过程中使用的有机溶剂常会对环境造成严重污染。

前者可以通过将均相催化剂固定或限制在一定空间范围内的办法实现;而后者可以通过使用环境友好的超临界流体代替有机溶剂加以解决。与传统溶剂相比,超临界溶剂的使用可以消除气液相界面,提高流体的扩散速率。此外,还可以提高化学反应速率、改善反应选择性、延长催化剂使用寿命等^[4-6]。如果将上述 2 种解决方案耦合在一起,就可以很好地克服均相催化反应的 2 个缺陷。据此, van den Broeke 等^[15]提出了一种新型的膜反应器,其中均相催化反应在超临界 CO₂ 中进行,并且利用膜的截留作用将催化剂保持在膜的一侧,而反应组分和溶剂可以通过膜孔渗透到膜的另一侧,图 2 给出了该膜反应器的结构示意图。

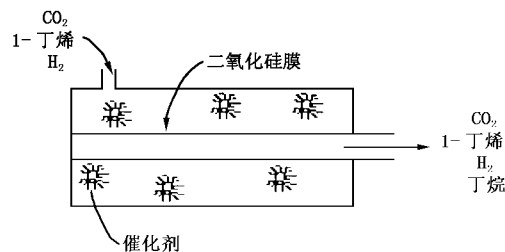


图 2 均相膜催化反应器

实验中使用了平均孔径为 0.6 nm 的二氧化硅膜,模型反应为 1-丁烯加氢。由于使用了全氟烷基化的催化剂,保证了催化剂在超临界 CO₂ 中有足够高的溶解度。此外,由于催化剂与全氟烷基的络合很难透过膜孔,从而满足了截留催化剂的要求。实验的操作压力为 20 MPa,膜两侧的压差在 0.05 ~

1 MPa之间变化,以考察停留时间对反应转化率的影响。通过开车—反应—停车的几个操作循环(大约 75 h)试验,结果表明二氧化硅膜完全满足高压反应条件的要求,而且催化活性仍然保持在最好水平的 75%以上,在整个实验过程中膜对催化剂的截留率超过 99%。

以上的膜反应器设计能成功地克服均相催化反应的 2 个缺陷,符合环境友好绿色过程的要求。可以预计,如果在超临界条件下进行现有的某些催化膜反应过程,也将会改善反应的选择性,提高催化膜的使用寿命,相关的研究工作还未见报道。

5 展望

已有的研究表明,通过实施超临界流体与膜过程耦合技术,可以回收高压溶剂、降低高黏度物料过滤过程阻力、提高超临界萃取过程选择性等。总之,已有的超临界流体和膜耦合过程不仅可以提高过程速率和选择性,还可以降低能耗、优化反应和分离过程等,具有重要的实际意义,应用前景广阔。但已有的研究工作仍很不成熟,离实际应用的距离颇大。很多问题还有待今后深入探讨,其中包括:

(1)膜材料物性、孔结构以及压力、膜两侧压差等操作条件均影响过程的渗透通量和分离系数。因此,需要深入考察超临界流体在多孔介质中的传质机理,特别是针对膜过程的研究更为需要,这些基础理论和基础数据对于设计、优化超临界流体与膜耦合过程将至关重要。

(2)尽管超临界流体在膜反应过程中的应用研究刚刚开始,但与传统反应过程相比具有明显的优势,有应用潜力。已有的文献报道表明,超临界催化膜反应过程的研究还是个空白。因此,超临界膜反应过程的研究还有待加强,特别需要结合过程特点开展新型反应器的研发工作。

(3)超临界流体具有很好的溶解、萃取能力。就

是否可以利用超临界流体的这种性质减轻膜的污染状况这一问题,在已有的文献报道中至今还找不到相应的答案。这方面的实验工作,特别是从实验角度系统分析和考察各种主要影响因素,对于实际应用具有重要的意义。

(4)膜本身能否在超临界流体环境中长时间正常使用是实现超临界流体和膜耦合过程的先决条件,这方面的研究还没有受到重视。显然需要考察超临界流体中膜材料和表面结构随系统条件和时间的变化情况,获得的信息无论对膜的制备还是对耦合过程的设计与优化均十分必要。

参考文献

- [1] Lin Y S. [J]. *Sep Purif Technol*, 2001, 25(1-3): 39-55.
- [2] 周如金, 宁正祥, 陈山. [J]. *现代化工*, 2001, 21(8): 20-24.
- [3] 朱自强. *超临界流体技术——原理和应用* [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [4] Baiker A. [J]. *Chem Rev*, 1999, 99(2): 453-473.
- [5] 王东辉, 程代云, 史喜成, 等. [J]. *现代化工*, 2001, 21(11): 16-20.
- [6] Semenova S I, Ohya H, Higashijima T, et al. [J]. *J Membr Sci*, 1992, 74(1-2): 131-139.
- [7] Spricigo C B, Bolzan A, Machado R A F, et al. [J]. *J Membr Sci*, 2001, 188(2): 173-179.
- [8] Sarrade S, Guizard C, Rios G M. [J]. *Desalination*, 2002, 144(1): 137-142.
- [9] Fujii T, Tokunaga Y, Nakamura K. [J]. *Biosci Biotech Biochem*, 1996, 60(12): 1945-1949.
- [10] Tokunaga Y, Fujii T, Nakamura K. [J]. *Biosci Biotech Biochem*, 1997, 61(6): 1024-1026.
- [11] Chiu Y W, Tan C S. [J]. *J Supercrit Fluids*, 2001, 21(1): 81-89.
- [12] Sarrade S, Schrive L, Gourgouillon D, et al. [J]. *Sep Purif Technol*, 2001, 25(1-3): 315-321.
- [13] Hsu J H, Tan C S. [J]. *J Membr Sci*, 1993, 81(3): 273-285.
- [14] Sarrade S J, Rios G M, Carles M S. [J]. *Sep Purif Technol*, 1998, 14(1-3): 19-25.
- [15] van den Broeke L J P, Goetheer E L V, Verkerk A W, et al. [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40(23): 4473-4474. ■

2001 年《现代化工》期刊评价指标

据中国科技信息研究所 2002 年报告, 2001 年《现代化工》期刊的总被引频次为 376, 在化工类期刊中排名第 6 位, 影响因子 0.405, 排名第 9 位。