

超临界流体技术及在石油化工和环境保护中的应用

亓玉台¹, 李会鹏¹, 赵胜利¹, 秦树仁¹, 王凤秀², 王仙体², 周定³

(1. 抚顺石油学院, 抚顺 113001; 2. 抚顺石油化工研究院, 抚顺 113001; 3. 哈尔滨工业大学, 哈尔滨 150001)

摘要 介绍超临界流体的特性及它对化学反应的影响, 并对超临界流体技术, 主要是超临界流体萃取、超临界流体反应、超临界流体色谱和超临界流体水氧化技术在石油化工和环境保护中的研究和应用现状与发展进行了综述。

关键词: 超临界萃取; 超临界流体色谱法; 石油化学工业; 环境保护

1 前言

超临界流体技术是利用超临界流体(Supercritical Fluid, SCF)的特性逐渐发展起来的一门新兴技术, 越来越引起世界各国的重视, 并得到了迅速发展。SCF 兼有液体和气体的优点, 已在石油化工、医药、食品、环保、化学及煤化工等多种领域中得到广泛应用^[1]。本文简要介绍 SCF 的特性及对化学反应的影响, 并对超临界流体萃取(Supercritical Fluid Extraction, SFE)、超临界流体化学反应(Supercritical Fluid Chemical Reaction, SFCR)、超临界流体色谱(Supercritical Fluid Chromatography, SFC)和超临界水氧化(Supercritical Water Oxidation, SCWO)技术在石油化工和环境保护中的研究和应用现状与发展, 对此进行了综述。

2 SCF 的特性及对化学反应的影响

2.1 SCF 的特性

SCF 具有独特的物理化学性质, 如具有类似液体的密度, 使得它具有与液体相当的溶解能力, 同时又具有类似气体的粘度和扩散系数, 使它的运动速度和分离过程的传质速率大幅度提高(见表1)。SCF 具有很大的压缩性, 温度或压力较小的变化可引起 SCF 的密度发生较大的变化。SCF 的溶解能力主要取决于密度, 密度增加, 溶解能力增强; 密度减小, 溶解能力减弱, 甚至丧失对溶质的溶解能力。因此, 有可能借助系统压力和温度的调节, 在较宽的范围内变动 SCF 的溶解能力。SFE 技术就是建立在该基础上, 即在超临界状态下, 将 SCF 与待分离的物质接触, 使它选择性地萃取其中某一组分, 然后通过

降压或升温的办法降低 SCF 的密度, 使萃取物得到分离。

表1 气体、液体和 SCF 的特性

性质	气体	SCF	液体
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$(0.6 \sim 2.0) \times 10^{-3}$	0.2~0.9	0.6~1.6
扩散系数/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	0.1~0.4	$(0.2 \sim 0.7) \times 10^{-3}$	$(0.2 \sim 2.0) \times 10^{-5}$
粘度/ $\text{Pa} \cdot \text{s}$	$(1 \sim 3) \times 10^{-5}$	$(1 \sim 9) \times 10^{-5}$	$(0.2 \sim 3.0) \times 10^{-3}$

2.2 SCF 对化学反应的影响

2.2.1 提高化学反应的反应速度 SCF 的特性对在超临界区内发生的化学反应影响很大^[2]。SCF 中重溶质组分具有异常的偏摩尔性质, 使得升高压力有利于化学反应速度的提高。Laidler、Eckert 和 Ehrlich 等人用过渡态理论对此进行了解释^[3~8]。在低浓度和溶剂接近其临界点条件下, ΔV^\ddagger (活化体积, 其数值等于活化络和物的偏摩尔体积与反应物的偏摩尔体积之差) 具有很大的负值, 反应速度常数随压力的提高显著增加。

收稿日期: 1999-05-11; 修改稿收到日期: 1999-06-14。

作者简介: 亓玉台, 男, 1956年5月生, 教授, 研究生导师, 学科带头人, 抚顺石油学院副院长。已在国内外发表论文近80篇, 其中有数十篇被 EI、CA、STN 等收录, 公开出版教材1部, 申请发明专利4项, 有3项成果获省部级奖。1994年被评为抚顺市十大优秀青年科技英才, 1995年被评为辽宁省青年先进(科技)工作者, 1996年被评为中国石油化工总公司有突出贡献的科技和管理专家。

2.2.2 降低化学反应的反应温度 某些高温反应,如煤液化反应等,可借助 SCF 大幅度降低反应的温度^[9],从而改善反应的选择性,提高产品的收率,使其更易于工业化。

2.2.3 使化学反应在均相中进行 在超临界状态下进行的化学反应,不论是 SCF 作为反应物参与反应,还是作为惰性介质,都有可能使多相反应物溶于 SCF 之中,使反应在均一的流体相中进行,从而大大消除了扩散的限制,提高了反应速度。

2.2.4 降低固体催化剂的失活速率 利用 SCF 良好的溶解性能和扩散性能可以解决非均相催化剂失活的问题。SCF 可溶解某些能导致固体催化剂失活的物质,使催化剂长时间保持活性,亦可使反应混合物处于超临界状态而恢复催化活性。此外,SCF 虽不能直接活化已经烧结的催化剂,但由于采用 SCF 技术有可能降低反应温度或催化剂的再生温度,亦能间接缓解甚至消除催化剂因烧结而引起的失活问题。

2.2.5 易于反应物和产品分离 超临界状态下进行的化学反应,可通过选择合适的压力和温度使产物不溶于超临界反应相,及时将反应物和产物分开,亦可逐步调节体系的温度和压力使产物和反应物依次从 SCF 中分离出来,从而实现产物、反应物、催化剂及副产物之间的分离。

2.2.6 提高化学反应的选择性 在 SCF 中进行的化学反应,利用 SCF 的特性可大幅度提高目的产物的生成速度,抑制副产物和非目的产物的生成速度,反应的选择性显著提高^[9~11]。

3 SCF 技术的研究和应用现状

目前,SCF 技术的研究及应用主要集中在 SCF 热力学和物理化学性质的研究、SFE 技术的研究与开发、SFC 的研究以及 SFRC 的研究等。

3.1 SCF 热力学和物理化学性质的研究

要发展和应用 SCF 技术必须首先进行深入的基础研究。SCF 热力学和物理化学性质的研究是当前研究的重点。在热力学方面,主要进行的是相行为、模型化、状态方程、溶解性能等方面的研究,并将统计学和谱学方法应用于热力学研究之中^[12~16]。在 SCF 的物理化学性质方面,主要对粘度、表面张力、传热和传质特性、吸附性能进行了大量的研究。

3.2 SFE 技术的研究及应用现状

SFE 技术是当前 SCF 技术发展的主要方向。SFE 结合了蒸馏和萃取分离的特点,既可按挥发性的

的不同来分离,也可按化学性质的差异来分离。SFE 最显著的特点是它的萃取能力取决于流体的密度,而 SCF 的密度很容易通过调节体系的温度和压力来控制。SFE 的溶剂回收,方法简单且能大幅度节约能量。SFE 可在较低温度下实现分离,尤其适合于分离一些低挥发性的热不稳定物质。作为一种精制提纯工艺,SFE 是一种很有应用前景的方法,可用于一些产量不大但价值较高的特殊产品的分离提纯。在食品及医药工业中,SFE 取代常规分离方法很有吸引力。此外,由于 SFE 过程的众多优势(如传递效率高等),使得它在一些大宗产品的分离上(如 SFE 脱沥青等)取代常规分离方法也具有竞争力。

3.3 SFC 技术的研究及应用现状

SFC 技术始于 60 年代,它采用高于临界温度的压缩液体作为流动相,其扩散系数和粘度接近低压气体,而萃取能力与液体溶剂相似。通过压力变化程序,能够有效地控制溶质的色谱分离。SFC 用来分析挥发度很低的物质和不能用一般气相色谱分离的易受热分解的物质。同时,它也可用来进行 SFE 方面的基础性研究。

3.4 SFRC 的研究及应用现状

目前,SFRC 的研究尚处于起步阶段,但已经取得许多有意义的研究成果,显示出 SFRC 这一新兴领域发展的巨大潜力。根据 SCF 是否参与反应,可将 SFRC 分为反应介质处于超临界状态和反应物处于超临界状态两大类,其中反应介质为 SCF 的占大多数。SFRC 所用的溶剂主要是 CO₂、H₂O、丁烷、戊烷、己烷等低分子烃类。近年来,超临界水由于具有独特的性质,且无毒、廉价,与许多反应产物无需分离,使得 SCWO(超临界水化学反应)受到广泛的重视,特别是 SCWO 作为一种新兴环保技术备受重视,且已实现工业化^[17~19]。在超临界反应中,酶反应也是一项很有发展前途的 SFRC 技术^[2]。

4 SCF 技术在石油化工中的应用

4.1 渣油 SFE 技术的应用

SFE 技术在石油化工中的应用主要是渣油 SFE 脱沥青,从中可得到金属含量和残炭值很低的脱沥青油,作为催化裂化原料或作为润滑油生产的原料。

Kerr-Mcgee 公司和 UOP 公司共同开发的 ROSE(Residual Oil Supercritical Extraction)渣油脱沥青工艺已经实现工业化多年^[20,21],它的主要特点是利用 SCF 的性质实现沥青质的分离和溶剂回

收,代替常规的溶剂蒸发回收。

我国渣油 SFE 工艺的应用研究在 80 年代取得了实质性进展^[22~25],其中石油大学重质油研究所开发的 SCF 脱沥青工艺已实现工业生产,与 ROSE 工艺不同之处是抽提与溶剂回收均在超临界条件下完成。此工艺一方面可从渣油中得到合格的催化裂化原料,另一方面还可得到沥青或沥青调合组分。此外,该工艺还具有流程简单,相分离容易,沉降时间短,过程能耗低等特点。

SFE 技术的发展很大程度上取决于对体系相平衡特性的了解。近年来在这方面开展了大量的研究工作。文献[24]进行了 SCF 与石油馏分混合物的相行为研究。文献[26]对渣油与异丁烷体系在溶剂临界区域的相行为进行了观察,并分析了不同操作条件下体系的相特性。文献[27,28]分别考察了大庆和胜利渣油 SFE 的平衡溶解度。贾生盛等人还研究了在 SCF 存在下的渣油轻度热解-脱沥青过程。

4.2 渣油 SFE 精密分离技术的研究和应用

近年来,在 SFE 的基础上又发展起了 SFE 精密分离评价减压渣油的方法。SFE 精密分离技术是将 SFE 和精馏结合起来进行分离纯化的新技术。依据 SFE 过程中特有的“加热冷凝”现象设计成渣油 SFE 精密分离装置,其关键部件是 SFE 分馏塔,由萃取段和分离段组成,分离段中装有高效填料。试验时,将原料从萃取段上部加入,系统预热,让溶剂在装置内循环,建立温度梯度,待温度和压力达到预定值后,与底部进入萃取段的 SCF 与渣油充分接触。系统各点温度稳定后,程序升压,萃取段中渣油将按溶解度的大小,依次分离成多个窄馏分,之后随 SCF 相流入分离段进行分馏。塔顶馏出物经降压进行分离,溶剂循环使用。

彭春兰等^[22,24,29]自行设计制造了一套 SFE 精密分离装置,采用超临界异丁烷馏分作溶剂,通过恒定温差逐步升压的方法,将胜利和大庆减压渣油分成多个窄馏分,测定了有关的物理化学性质。研究表明,SFE 精密分离的分离效率与开口柱冲洗色谱法基本相同,但得到的组分数和各组分样品数量却远远超过色谱法。同时,与 SFE 一次平衡法比较,它有更高的分离效率。文献[22]以正戊烷为溶剂利用 SFE 精密分馏方法对孤岛渣油进行了分离,得到了孤岛渣油各窄馏分性质、化学组成的变化规律。程健等^[24]利用超临界丙烷精密分离方法对沈北渣油进行了分离研究,探讨了 SFE 精密分离方法应用在微

晶蜡生产上的可能性。文献[25]利用 SFE 技术对沙特阿拉伯减压渣油进行不同抽出率的切割分离,并以各抽出油为原料进行了催化裂化反应性能研究。上述研究表明,SFE 精密分离为研究和评价渣油提供了一种有效的分离方法。

4.3 SFCR 在石油化工中的研究和应用

SFCR 在石油化工中的研究及应用甚少。郑中平等^[30]为探讨将 SCF 中化学反应技术应用于重油(重脱沥青油)加工的可能性,自行设计了一套重油在 SCF 中热解的流动型反应试验装置,初步考察了大庆减压渣油重脱沥青油在超临界甲苯溶剂中的热解特性。结果表明,重油在 SCF 中热解是可行的,可以抑制气体的生成和缩合反应的进行。Tiltscher 研究了己烯-1 的异构化反应,认为当反应态由原来的气态反应或液态反应转入超临界反应态后,催化剂的活性会得到相当程度的恢复,催化剂的寿命可得到延长^[8]。石油大学重质油研究所对减压渣油重脱沥青油在 SCF 中的热解反应进行了研究,结果表明,SCF 能抑制气体和焦炭的生成^[23,30]。朱晓蒙等^[31]研究了苯/乙烯烷基化反应处于超临界状态下催化剂的失活状况。一项专利^[32]介绍了在 SCF 中进行重质油热改质的方法。Baldwin R M 等^[33]对 Kentucky 油页岩在超临界甲苯溶剂中的加氢热解反应进行了研究。结果表明,在 SCF 中进行加氢热解反应是有利的,可以在低氢耗的情况下,提高炭转化率与油品收率。

SFE 技术的研究已进行了多年,并在许多领域得到了工业应用。但由于对过程的高压相平衡缺乏充分的认识,其应用领域还受到一定限制。SFCR 具有若干优点,已引起人们的广泛关注,对其研究已取得了一些有意义的成果,但仍尚有大量的基础工作有待进一步进行,特别是应将 SCF 的相行为和化学反应结合起来予以考虑。

5 SCF 技术在环境保护中的应用

随着社会的进步和人们生活水平的提高,环境污染问题越来越受到广泛的关注,各国政府对于有毒、有害废物的处理提出了更高的要求,制定了更为严格的环保标准。现在,许多有毒废物、生物污泥和有机废水利用传统技术不甚奏效或过程繁杂,费用较高。因此,开发新型实用的环保处理技术是非常必要的。SCF 技术由于具有节能、高效、选择性可调等特点,受到国内外环保学者的瞩目。近几年,用于环境保护方面的 SCF 技术发展异常迅速,先进工业国

家竞相开发,已在环境监测、环境分析及废物处理等方面得到了广泛的研究和应用^[18,34]。欧美一些发达国家已将 SCF 技术如 SCWO 法等实现了工业化。目前,用于环境保护方面的 SCF 技术主要有:SFE、SFC 和 SCWO。

5.1 SFE 技术的应用

目前,SFE 技术对于废物的处理按工艺的不同主要有两种形式。一种是直接接触法,即 SCF 直接与被污染物相接触除去其中的有害成分。该方法不仅对高浓度废水有很好的去除效果,而且对低浓度废水的净化效果也相当好。Ringhard 和 Kopfler^[35]通过直接接触法流程从含污染物浓度很低的水中萃取一系列污染物质,取得了满意的净化效果。但考虑到过程的经济性,直接接触法一般适合于有机废物含量高的污水^[36]。直接接触法还可用于固体污染物的处理,去除率也相当高。于恩平^[37]利用超临界 CO₂ 处理被多氯联苯(PCB)污染的土壤,在 10 MPa、305.6 K 条件下,去除率高达 99% 以上。另一种方法是间接接触法,即被污染的物质先与中间媒介(吸附剂)相接触使其中的污染物得到富集,然后将中间媒介在一定条件下经 SFE,分离出其中污染物的方法。在实际生产过程中所用的吸附剂一般为活性炭或硅胶,因此间接接触法常称为活性炭吸附再生法或硅胶吸附再生法^[36]。该法适合于较低浓度废水或废气的处理,能使含 10⁻⁶ 和 10⁻⁹ 级的污染物得到很高的回收率^[38]。无论是直接接触法还是间接接触法,在环境保护方面与传统的处理方法相比都是经济有效的。Knez 等^[39]采用直接接触法对于除草剂废水进行了超临界 CO₂ 净化废水的研究,结果表明,利用超临界 CO₂ 净化废水的效率是相当高的。与传统方法相比采用 SFE 无论在投资费用,还是在操作费用方面都优于其它方法(表 2)。Epping 等^[40]研究了用活性炭吸附空气中微量汽油、酒精和酮等污染物质,并用 SCF 使活性炭再生,结果表明该过程的经济效益和再生效率均很高。

表 2 几种废水处理方法投资费用和操作费用的比较^①

处理方法	超临界萃取法	蒸馏法	焚烧法	活性炭吸附法
投资费用	1	1	4	0.5
操作费用	1	5	25	4

① 以超临界萃取法为基数。

在传统的环境分析技术中,有许多样品制备也是采用萃取的方法,但所用的溶剂大多有毒性,而且价格较高。SFE 由于其高效、快速、后处理简单等特

点,大大减少了样品的用量,缩短了样品的处理时间,可以在数分钟或数小时内完成传统方法几十小时的工作量^[41]。另外,SFE 可与其它技术,如气相色谱、液相色谱等技术联用^[38]。通过以上分析可以看出,SFE 在环境保护方面具有高效、快速等特点,在环境分析、废物处理等方面显示出具有广阔的应用前景。

5.2 SFC 技术的应用

目前,SFC 在环境保护方面的应用越来越广泛,主要用于对热不稳定性、高相对分子量、强极性和非挥发性化合物的分析^[43]。France^[44]采用 SFC 技术成功地分离、测定了杀虫剂、除草剂和氯苯胺灵等 4 种氨基甲酸酯类农药。由于 SFC 兼有 GC 和 LC 的特长,除可配备 GC、LC 法的各种检测器外,还可与质谱(MS)、傅立叶变换红外光谱(FTIR)等联用。这样,大大提高了检测的灵敏度和分辨率。黄威冬等^[45]采用 SFC/FTIR 联用技术分析了萘等 5 种多环芳烃混合物。结果表明,SFC/FTIR 联用系统是分析鉴定多环芳烃的一种有效手段,且具有实验室条件温和、分析时间短及分离效率高等特点。另有文献^[46]报道,采用 SFC/MS 联用技术分析鉴定高相对分子质量的芳香族化合物,也取得了令人满意的效果。由此可知,SFC 在环境保护方面是一种非常有效的分析检测手段,在环境分析中必将得到日益广泛的应用。

5.3 SCWO 技术的应用

SCWO 是指水在超临界条件下氧化处理有机污染物的一种新兴、高效的废物处理技术。在各种超临界水化学反应中,研究得最多最深入,已实现工业化的就是用 SCWO 去除有毒、有害废物^[47]。这是由于在水的超临界区有机污染物可以以任何比例溶解在水中,并被空气或氧气氧化,使得这些污染物可以在超临界水中均相氧化。废物中的 C、H 元素被氧化成 CO₂ 和 H₂O,Cl、P、S 及金属元素转化成盐析出,并通过降低压力或升温,有选择性地从溶液中分离产物,以达到处理废物的目的^[48]。

SCWO 可以成功地处理各种废水和废物。城市污水、造纸污水和人类代谢废物,通过试验已经证明可用 SCWO 处理成无毒、无味、无色的气体和水。赵朝成^[49]等研究了含酚废水在超临界条件下的氧化反应,证明用 SCWO 技术处理含酚废水是一种很有效的方法。另外,已证明,可以用 SCWO 法将污水生化处理厂产生的过量活性污泥完全清除。Shan-

ableh^[50]等对高污染的生物污泥在 SCWO 中反应行为进行了研究,结果表明在 5 min 的停留时间内有 99% 以上的 COD 被迅速氧化,其产物是清洁、无色、无味的 CO₂、H₂O 等无机物。美国有三大公司 (Modell Development Corp.、Eco-Waste Technologies 和 Modar Inc.) 已经建立了每小时处理 130~230 L 污泥的 SCWO 试验装置。几大公司正与美国和欧洲的合作者共同研究,准备建立一个放大十倍的示范厂,预计第一个示范厂将建在德国^[51]。

SCWO 技术具有从含尿液、卫生废水和冷凝水中回收可饮用水的能力。在长期载人的太空飞行器和空间站的污水和废物的处理实现闭路循环是十分重要的。近年来,将 SCWO 用于受控生态生命支持系统废水和废物的处理是十分活跃的研究领域。Takahashi^[52]等研究了用 SCWO 处理人体代谢废物(尿液、汗液等),结果表明 SCWO 对于人体废物的处理效率很高,可将它们完全氧化成 CO₂、H₂O 和 N₂,产生可饮用水。我国在这方面的研究刚刚起步,清华大学的王涛等^[53]利用 SCWO 技术以尿素水溶液作为尿液的模拟物进行了研究。结果表明,在 550 °C 以上,反应时间超过 2 min 的条件下可将 95% 以上的含氮有机物氧化而去除掉。

SCWO 技术处理有毒有害废物有时需加入催化剂,以促进氧化反应的进行。通常所用的催化剂有 MnO₂/CeO 和 V₂O₅ 等。Ding Zhongyi 等^[54]对催化剂提高酚转化率进行了研究。例如酚浓度为 7 000 mg/L,反应温度为 390 °C,以 V₂O₅ 作催化剂,反应时间仅为 5.4 s 时酚的转化率可高达 99.85%。由此可见超临界水催化氧化法是未来环境治理最有前途的方法之一。

用 SCWO 技术处理有毒、有害废物是一种经济有效的方法。美国 Modar 公司^[55]对一些常见的污染物,如 DDT、二氯乙烯、联苯等污染物进行了 SCWO 试验。结果表明,这些有机化合物的转化率均大于 99.9%,污染物分解也非常迅速。并且提到对于每天处理 230 L 污染物的装置,每升有机物的处理费用仅为 2.0~6.0 美元。与传统的处理过程相比,SCWO 法的特点^[43]是:效率高,有毒物质去除率高达 99.99% 以上;由于均相反应和停留时间短,所以反应器结构简单,体积小;适用范围广,可适用于各种有毒物质、废水废物的处理;产物清洁不需要进一步处理;在低有机物含量时,可以实现自热,不需要外界供热。可见,SCWO (包括超临界水催化氧化

法)是一种有效的污染物处理技术。在处理工业污水、城市污水、剩余活性污泥、取代传统焚烧技术等方面,发展潜力很大,有着良好的应用前景。

综上所述,近年来发展起来的 SCF 技术在环境保护方面显示出突出的优势,具有高效、快速、简便等优点,能够去除传统方法不能完全清除或难以完全彻底处理的污染物。因此,随着人们对环境质量要求的提高,SCF 技术在环境保护方面必将得到日益广泛的应用,并将产生巨大的经济效益和社会效益。

6 SCF 技术展望

众所周知,要利用 SCF 技术就必须使系统的压力和温度达到或超过系统内某一(或某些或全部)物流的临界压力和临界温度。系统的压力并不是很高(一般在 10 MPa 左右),现有的工业技术完全能够实现,而且随着低分子烷烃溶剂的使用,系统所需要的压力已大幅度降低,从而使其在工业上更易实现。该技术所使用的溶剂均没有腐蚀性,从而大大降低了设备对材质的要求。就系统的温度而言,无论是在实验室内还是在工业装置上均不会有有多大问题。尽管 SCF 技术需要一定耐压设备和一定的投资费用,但与它所带来的经济效益和社会效益相比是微不足道的。

7 结 语

SCF 技术的研究与开发已进行了多年,并在许多领域得到了应用。然而,由于人们对 SCF 相平衡,尤其是高温高压下的相平衡缺乏充分的认识,使其应用受到一定程度的限制。SFCR 具有若干优点,已引起人们的广泛关注,对其研究虽已取得一些有意义的成果,但仍有大量的基础工作有待进一步进行,特别是应将 SCF 的相行为和化学反应结合起来予以考虑。

SCF 技术在石油化工和环境保护中亦有一定的研究和应用,主要是 SFE、SFCR、SFC 和 SCWO 技术。随着对高温与高压 SCF 相平衡和热力学特性的深入了解,SCF 技术在石油化工和环境保护中将会得到更广泛的应用。

参 考 文 献

- [1] 李会鹏,元玉台,秦树仁,王昕,王仙体. 抚顺石油学院学报, 1998,18(1):21~25
- [2] Nakamura K. Proceedings of the 3rd International Symposium on SCF. Strasbourg, France, 1994
- [3] Laidler K J. Chemical Kinetics, New York: Mcgraw-Hill,

- 1965
- [4] Eckert C A. *Annu Rev Phys Chem*, 1972,23:239
- [5] Ehrlich P. J. *Macromol Sci Chem*, 1971,A5:1259
- [6] Ehrlich P, Wu P C. *AICHZ*, 1973,(19):540
- [7] Eckert C A, et al. *Fluid Phase Equilibrium*, 1983,(14):167
- [8] Tiltscher H, et al. *Angew Chem Int*, 1981,20:892
- [9] Williams D F. *Chem Eng Sci*, 1981,(36):1769
- [10] Subramanlam B, Mchugh M A. *Ind Eng Chem Process Des Dev*, 1986,(25):1~12
- [11] Pickel K H, Steiner K. *Proceedings of the 3rd International Symposium on SCF*. Strasbourg, France, 1994
- [12] Squires T G, et al. *Fluid Phase Equilibrium*, 1983,(10):261
- [13] Gribando Luis. *Fluid Phase Equilibrium*, 1991,62(3):225~238
- [14] Ecohomou Ioannis G. *AICHZ*, 1990,36(12):1920~1925
- [15] Iwai Y, Koga Y, Mori Y. *Proceedings of the 3rd International Symposium On Supercritical Fluids*. Strasbourg, France, 1994
- [16] Johnston Keith P, Kim Sunwook. *ACS Symp Ser*, 1989,(406):52~70
- [17] 向波涛等. 全国超临界流体技术及应用研讨会论文集, 1996:189
- [18] Shaw Rw, Brill T B. *C&EN*, 1991,69(51):26~39
- [19] Modell M. *US 4338199*, 1982
- [20] Penning R T, Vickers A G, Shah B R. *Hydrocarbon Processing*, 1982,61(5):145~150
- [21] Nelson S R. *Chem Eng Prog*, 1985,(3):63~68
- [22] Zhao Dezhi, Cao Zhubin. and Guo Daguang. *Processings of the 3rd International Symposium on Supercritical Fluids*. Strasbourg, France, 1994
- [23] 贾生盛等. 石油炼制, 1988,(12)
- [24] 程健等. 石油学报(石油加工), 1993,9(1):106~110
- [25] 徐春明等. 石油炼制与化工, 1997,28(4):60~63
- [26] 彭春兰等. 石油学报(石油加工), 1989,5(2):61~68
- [27] 龙军等. 化工学报, 1988,(2):190
- [28] 龙军等. 石油学报(石油加工), 1989,5(1):1~8
- [29] 彭春兰等. 石油炼制, 1986,(12):43~46
- [30] 郑中平, 范耀华. 石油大学学报(自然科学版), 1989,13(2):89~95
- [31] 朱晓蒙等. 石油学报(石油加工), 1995,11(2):32~36
- [32] *Eur Pat Appl. Ep 423960*
- [33] Baldwin R M, Manley J A. *Fuel Processing Technology*, 1988,17(3):201~207
- [34] Li L, et al. *Water Environmental Research*, 1993,63:250~255
- [35] Ringhard P H, Kopfler F C. Presented at the 186th national meeting of the American Chemical Society, Washington D C, September, 1983
- [36] 卢子扬等. 全国超临界流体技术学术及应用研讨会论文集, 1996
- [37] 于恩平. 北京化工学院学报, 1994,(4):11~14
- [38] 程健. 世界石油科学, 1993,(1):70~78
- [39] Knez E, et al. *Proceedings of the 1st International Symposium on Supercritical Fluids*, Nice, France, 1998
- [40] Epping C P, et al. *EPA-600/2-82-067*, Washington D C, 1981
- [41] 陈楚良. 上海环境科学, 1994,13(4):19~21
- [42] 宋启煌等. 现代化工, 1996,(11):16~19
- [43] 张莘民. 上海环境科学, 1994,13(6):12~16
- [44] France J E. *HRC & CC*, 1988,11(10):692~696
- [45] 黄威冬等. 色谱, 1992,11(2):61~63
- [46] Joseph M Levy, et al. *Chromatographic Science*, 1989,27:341~346
- [47] Ding Zhongyi, et al. *Ind Eng Chem Res*, 1996,35:3257~3279
- [48] 贾金平等. 化学世界, 1998,(1):3~6
- [49] 赵朝成等. 全国超临界流体技术学术及应用研讨会论文集, 石家庄, 1996
- [50] Shanableh, et al. *Arab Gulf J Sci Res*, 1996,14(3):543~556
- [51] Glanz James, et al. *Research & Development*, 1992,34:98~100
- [52] Takahashi Y, et al. *Adv Space Res*, 1991,99(8)
- [53] 王涛等. 全国超临界流体技术学术及应用研讨会论文集, 石家庄, 1996
- [54] Ding Zhongyi, et al. *Environmental Science and Technology*, 1995,29(11):2748
- [55] Modell M, et al. *Chemical Week*, 1982,(4):21~26

APPLICATION OF SUPERCRITICAL FLUID TECHNOLOGY IN PETROCHEMICAL INDUSTRY AND ENVIRONMENTAL PROTECTION

Qi Yutai¹, Li Huipeng¹, Zhao Shengli¹, Qin Shuren¹, Wang Fengxiu², Wang Xianti², Zhou Ding³

(1. *Fushun Petroleum Institute, Fushun 113001;*

2. *Fushun Research Institute of Petroleum and Petrochemicals;* 3. *Harbin Institute of Technology)*

Abstract

Characteristics of supercritical fluid and its influence on chemical reactions were introduced. A review was given on the application of the supercritical fluid technologies mainly including the

supercritical fluid extraction, the supercritical fluid chemical reaction, the supercritical fluid chromatography and supercritical water oxidation in petrochemical industry and environmental protection. The present researches and the developments of the supercritical fluid science and technology were also discussed.

Key Words: supercritical fluid extraction; supercritical fluid chromatography; petrochemical industry; environmental protection