

专题论述

超临界流体技术发展及应用概述

何 涛,胡红旗,刘红波,陈鸣才

(中国科学院广州化学所,广东广州 510650)

摘要:综述了超临界流体技术在萃取、化学反应、材料制备等方面的研究进展及超临界流体技术的应用。提出在萃取方面,超临界流体可以克服传统方法带来的环境污染和后处理困难等缺点,还能萃取传统方法难于萃取的热敏性天然产物等;在化学反应方面,用超临界流体可以避免使用有毒有机溶剂,提高反应速度和选择性,而且可以通过改变压力和温度调节反应转化率和产物选择性;在材料制备方面,可以得到与常规方法形态、性能不同的产品。

关键词:超临界流体;萃取;材料制备;化学反应;应用

中图分类号: O512 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002 - 1116(2002)06 - 0005 - 09

物质处于其临界温度 (T_c) 和临界压力 (P_c) 以上状态时,向该状态气体加压,气体不会液化,只是密度增大,具有类似液态的性质,同时还保留气体性能,这种状态的流体称为超临界流体 (Supercritical Fluid, SCF)。超临界流体的密度是气体的几百倍,与液体相当;其粘度仍接近气体,但与液体相比,要小 2 个数量级;其扩散系数介于气体和液体之间——约为气体的 1/100,比液体要大几百倍。早在 1822 年,Cagniard 首次报道了物质的临界现象;1869 年,Andrew 测定了二氧化碳的临界参数;1879 年 Hannay 和 Hogarth 测量了固体在超临界流体中的溶解度;最近二三十年来,由于环保法规的颁布,超临界流体技术得到迅速发展^[1~5]。目前研究较多的超临界流体有超临界二氧化碳 (SC - CO₂)、超临界水、超临界丙烷等。表 1^[5]是部分超临界流体的临界数据。

表 1 一些超临界流体溶剂的临界数据

化合物	沸点/ /	临界点数据		
		临界温度 T_c /	临界压力 P_c /MPa	临界密度 /(g/cm ³)
二氧化碳	- 78.5	31.06	7.39	0.448
氨	- 33.4	132.3	11.28	0.24
甲烷	- 164.0	- 83.0	4.60	0.16
乙烷	- 88.0	32.4	4.89	0.203

续表 1

化合物	沸点/ /	临界点数据		
		临界温度 T_c /	临界压力 P_c /MPa	临界密度 /(g/cm ³)
丙烷	- 44.5	97.0	4.26	0.220
n- 丁烷	- 0.5	152.0	3.80	0.228
n- 戊烷	36.5	196.6	3.37	0.232
n- 己烷	69.0	234.2	2.97	0.234
2,3- 二甲基丁烷	58.0	226.0	3.14	0.241
乙烯	- 103.7	9.5	5.07	0.200
丙烯	- 47.7	92.0	4.67	0.230
二氯二氟甲烷	- 29.8	111.7	3.99	0.558
二氯氟甲烷	8.9	178.5	5.17	0.552
三氯氟甲烷	23.7	196.6	4.22	0.554
一氯三氟甲烷	- 81.4	28.8	3.95	0.580
1,2- 二氯四氟乙烷	3.5	146.1	3.60	0.582
甲醇	64.7	240.5	7.99	0.272
乙醇	78.2	243.4	6.38	0.276
异丙醇	82.5	235.5	4.76	0.270
一氧化二氮	- 89.0	36.5	7.23	0.457
甲乙醚	7.6	164.7	4.40	0.272
乙醚	34.6	193.6	3.68	0.267
苯	80.1	288.9	4.89	0.302
甲苯	110.6	318.0	4.11	0.29
六氟化硫	- 63.8	45.0	3.76	0.74
水	100.0	374.2	22.00	0.344

收稿日期:2002 - 05 - 10

基金项目:广东省自然科学基金(000943)和广东省自然科学基金团队项目(015007)

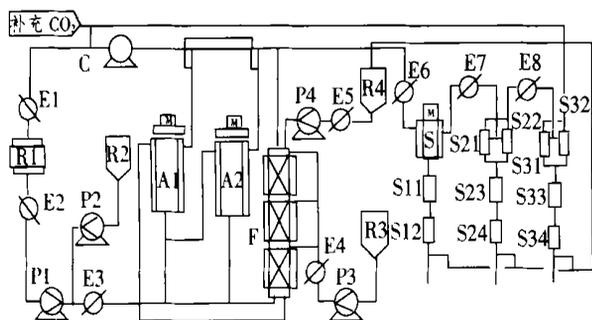
作者简介:何涛(1976 -),男,硕士,从事高分子化学与物理研究;陈鸣才(1954 -),男,福建人,研究员,博士生导师,主要从事高分子改性和超临界流体研究。E - mail:mcchen@mail.gic.ac.cn,电话:020 - 85231381。

由于二氧化碳超临界条件相对容易达到,对它的研究最多也最深入。本文所述包括在超临界萃取、超临界流体中的化学反应和材料制备几个方面的发展和应用,代表着超临界流体技术的发展水平。

1 超临界萃取

自从20世纪60年代Zosel博士首先提出超临界萃取工艺并应用于从咖啡中提取咖啡因^[6]后,超临界萃取在天然香料提取、食品、中草药、精密仪器清洗、金属离子等方面得到广泛的应用。

超临界萃取技术有以下特点:(1)具有广泛的适应性。由于超临界流体溶解特异增高的现象普遍存在,因而可作为一种通用、高效的分离技术。(2)萃取效率高,过程易于调节。通过压力和温度的少量变化可显著改变流体溶解能力,控制分离过程。(3)分离工艺流程简单。只需放气即可,不需要溶剂回收设备,比传统分离工艺简化,而且节省能耗。(4)分离过程可能在接近室温下完成(如SC-CO₂),特别适用于热敏性天然产物的提取。(5)必须在高压下操作,设备及工艺技术要求高,投资比较大。图1为超临界萃取装置工艺流程图。



A1, A2—萃取器; C—尾气回收压缩机; E1, E2—冷却器;
E3, E4, E5, E6, E7, E8—加热器; F—精馏柱; P1—CO₂泵;
P2—夹带剂泵; P3—料泵; P4—回流泵; R1—CO₂储罐;
R2—夹带剂储罐; R3—液体物料储罐; R4—回流罐;
S—分离器; Sxx—旋风分离器

图1 超临界萃取装置工艺流程图

1.1 食品行业

SC-CO₂最早在食品方面工业化,现在萃取工艺较为成熟的有:脱咖啡因^[7]、萃取啤酒花^[8]、小麦胚芽油萃取^[9]、沙棘油萃取^[10]、大豆油萃取^[11]以及辣椒红色素与辣素的分离^[12,13]等。用SC-CO₂从咖啡豆脱除咖啡因、从啤酒花萃取酒花浸膏的大规模工业化装置在德、美、日等地投产。中科院广州化学所和南方面粉厂联合开发的我国第一套SC-CO₂

萃取工业化装置于1994年投产,主要萃取小麦胚芽油。

1.2 中草药萃取

传统的中药提取方法工艺复杂,提取产率低,产生大量废液和废渣,能耗大,严重制约了我国传统医药的发展。由于SC-CO₂在食品方面成功实现工业化,使得SC-CO₂在中草药方面的应用研究倍受瞩目。对于挥发油类,SC-CO₂不仅极大提高收率,还能保持产品原结构;提取后的药渣仍可用于提取其他有效成分。对于各种含氧化合物、色素及生物碱等能获得有效成分的高选择性和高纯度。目前研究较多的有青蒿素^[14]、丹参酮^[15]、厚朴酚^[16]、大蒜油^[17]、银杏黄酮^[18]等。

1.3 天然香料萃取

随着人们环保意识的增强以及对生活质量的要求提高,“绿色”天然添加剂受到人们的重视。SC-CO₂萃取天然香料因此在国内外受到关注,大量的研究报道有关于此,很多已经工业化。主要有鲜花、辛香料等,超过150个品种^[19]。

1.4 电子器件和精密仪器清洗

美国国家能源部洛斯阿拉莫斯国家实验室已经开发出用超临界二氧化碳作为清洗剂的新型环保技术,可以大大减少生产电脑芯片和集成电路时所使用的腐蚀性物质,同时不会产生大量废水。

超临界流体清洗与水清洗相比,有明显优点^[20]:(1)可清洗几何结构复杂的零件;(2)常温操作;(3)不需要干燥时间。可用在精密机械零部件、地质探望仪、光学零部件、医疗器械和材料等领域。

1.5 活性炭再生技术

通常工业上活性炭采用高温再生或化学再生,这两种方法很不经济且存在环境问题。SC-CO₂对非极性物质、中等极性物质有良好的溶解能力,而对活性炭不溶解,这构成该技术的基础。1979年Modell^[21]对SC-CO₂下活性炭吸附酚的再生进行了研究。其后Macnaughton^[22]等在这方面作了大量工作。

1.6 超临界络合萃取

超临界流体萃取与有机溶剂络合作用结合,可以对特殊环境的有害金属离子进行处理^[23]。虽然SC-CO₂的非极性使得金属离子在其中的溶解度有限,但可以加入改性剂或有机配体来增加溶解度。改性剂如甲醇以两种方式增加金属离子溶解度:(1)与金属离子配位以降低其极性;(2)使SC-CO₂成为一种极性溶剂。

1.7 超临界干洗

目前干洗工业使用的清洗剂全氯乙烯对人体健康和环境有害,人们考虑将 SC - CO₂ 作为其替代品。美国 DeSimone 等开发了能很好溶于 CO₂ 的清洗剂,并创建了 MICHEL Technologies 公司,设计制造了 CO₂ 干洗机,其干洗价格与目前市场价相当。有研究表明作为清洗剂,CO₂ 非常有竞争力^[24]。

2 超临界流体中的化学反应

除了超临界萃取,近年来,超临界条件下反应的研究受到广泛的关注,特别是超临界水和超临界二氧化碳条件下的各类反应,更为人们所重视。

2.1 超临界水的化学反应

水的物理化学性质随温度和压力变化很大,例如,液态水的静电常数是 80 左右。但是在超临界区域它能减小到 3 ~ 20,因此非极性的有机化合物可以溶解或混合在超临界水中。高扩散性、低粘度以及在通常条件下不溶解的反应物的完全可混合性,导致了均相和快速反应。此外,对于那些在通常条件下无法进行的酸基催化反应,由于在高温高压下增加了氢离子浓度,从而可以加速这类化学反应的进程^[25]。

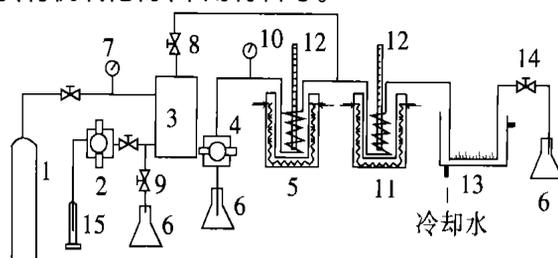
Knopf^[26]等人研究了碳烃化合物(如甲烷)在超临界水中的部分氧化反应。Franck^[27]首先报道了超临界水中的非催化部分氧化。Savage^[28]等人在超临界水和近临界水条件下也检验了甲烷非催化部分氧化生成甲烷的过程。向波涛^[29]等人研究了超临界水中硫代双乙醇的分解反应。

Friedel - Crafts 反应是合成许多重要有机化工产品 and 有机中间体的反应,反应时需要使用多于化学计量几倍的酸,当反应完成后为中和这些酸又需要使用大量的碱,从而产生大量的副产物盐和其他污染物,对环境造成严重污染,而且使成本明显上升。Xu^[30]等人在研究近临界水中叔丁醇脱水反应时观察到意外的结果:在不使用任何酸催化剂的条件下,在 250 °C 的近临界水中异丁烯是唯一产物,而且反应速度很快,30 s 即可达到化学平衡。Kuhlmann^[31]等还对近临界水中一些典型有机反应(包括消除反应、重排反应、水解反应等)进行了较广泛的探索性研究,发现反应速度快,选择性强。

2.2 超临界水氧化的应用

超临界水氧化是一种对有机物废料处理的新技术^[32,33],它的优点是被处理的有机物和氧在超临界

水中可以完全混溶,即反应过程中反应物成单一流体相;并且在温度足够高(400 ~ 600 °C)时,氧化速度非常快,可以在几分钟内将有机物完全转化为 CO₂ 和水。由于这项技术具有工业化前景,一些发达国家已经建立了中试装置(图 2),可以处理的有机物包括:酚类化合物、氯烃类化合物、含氮类化合物、有机氧化物、军用材料等。



1—氧气钢瓶;2—压氧用高压清水泵;3—氧气缓冲罐;
4—打废水用高压柱塞泵;5—预热器;6—锥形瓶;7—压力表;
8—氧气流量控制阀;9—放水阀;10—体系压力表;11—反应器;
12—水银温度计;13—冷却槽;14—出口阀;15—量筒

图 2 超临界水中有有机物氧化分解装置示意图

2.3 超临界二氧化碳中的化学反应

超临界二氧化碳的溶剂性质类似常温常压下的正己烷。

由于能与 H₂ 互溶,在 SC - CO₂ 流体相中,CO₂ 生成甲酸的氢化反应具有很高的反应效率。Jesop^[34]等用 Ru() 化合物催化高浓度氢,反应初速度达到 1 400 mol(甲酸) / [mol(催化剂) · h],比同样条件下有机溶剂中的反应速率高一个数量级。CO₂ 加氢合成有机物的研究对于碳资源的有效利用和环境保护具有重要意义。

烯烃的氢甲酰化反应对于有机合成具有重要的意义,它可以将烯烃转化为醛或酮等重要有机化合物。1991 年 Rathke^[35]等人研究了在 SC - CO₂ 中丙烯在均相 Co 羰基化合物的催化作用下的氢甲酰化反应,发现反应速率比在烃类溶剂中稍低,但正丁醇的选择性高。最近 Kainz^[36]发现 Rh 络合物对 1 - 辛烯氢甲酰反应有催化活性,且线性醛的选择性高。

对于要适当控制氧化程度的部分氧化反应,超临界流体的优越性尤为突出。Dooley 和 Knopfs^[37]研究了 SC - CO₂ 条件下甲苯在酸性催化剂存在下部分氧化生成苯甲醛的反应。张宁等^[38]在 SC - CO₂ 介质中研究氧气对环己烯的催化氧化反应,结果表明在 28 MPa,95 °C 条件下,环己烯的环氧化物的选择性超过 90%,环己烯的转化率达 22.8%。

Diels - Alder 反应是工业化合合成环状化合物的最重要反应之一,在 SC - CO₂ 介质中,D - A 反应不用催化剂也能在较温和条件下自发进行并得到较好的产率。SC - CO₂ 介质有利于间位异构体的生成,其选择性正好与常态反应相反^[39]。

酶催化反应的介质由水基发展到有机溶剂介质是 20 世纪 80 年代以来酶催化科学的重大突破。CO₂ 不仅临界温度低,而且还有对人体无害及化学惰性等优点,因此特别适用于酶催化反应的非水介质。Nakamura^[40]发现在 SC - CO₂ 中处理 24 h 后酶基本保持催化活性。Taniguchi^[41]研究了 9 种商业用酶在 SC - CO₂ 中的稳定性,发现在 20 MPa,35 的超临界条件下处理 1 h 仍相当稳定。曾健青等^[42]曾详细考察各种操作参数对猪胰脂肪酶(PPL)活性的影响。

2.4 超临界二氧化碳中的聚合反应

虽然大部分小分子单体可以溶解于超临界二氧化碳中,而且绝大部分高聚物能在其中溶胀,但是只有两类聚合物,即无定型含氟高聚物和聚有机硅氧烷才能在相对温和的条件下($T < 100$, $P < 35$ MPa)溶于二氧化碳,其他绝大部分聚合物在超临界二氧化碳中难以溶解。叶树集^[43~49]、陶庆胜^[50~53]等对高聚物的溶胀和吸附作了全面研究。

1992 年,DeSimone 在 Science^[54] 上报了以 SC - CO₂ 为溶剂的 1,1 - 二氟全氟辛基丙烯酸酯(FOA)的溶液聚合反应,从而使二氧化碳聚合的研究空前活跃。DeSimone 等^[55]用氟代丙烯酸酯均聚物和氟代丙烯酸酯 - 苯乙烯共聚物作为 MMA 在二氧化碳中的分散剂;Beckman 等^[56]研究了以全氟丙烯酸为稳定剂,用甲基丙烯酸甲酯 - 羟乙基甲基丙烯酸共聚物接枝的 MMA 的分散聚合。除以上所述,还有丙烯腈^[57]、吡咯烷酮丙烯酸甲酯^[58]、羟乙基丙烯酸甲酯^[59]、甲基丙烯酸缩水甘油酯^[60]的单体被成功聚合,这些水溶性聚合物、极性聚合物及功能高分子可以在超临界二氧化碳中进行聚合。胡红旗等对丙烯酸^[61]和苯乙烯^[62]的聚合作了研究;张秀菊研究了水性硅油对丙烯酸聚合的影响^[63]。

由于含氟单体价格昂贵,含硅单体比较便宜,而且含硅高聚物可以通过阴离子聚合而得到相对分子质量分布较窄的产物。近年来对它的研究也逐渐成为热点。聚二甲基硅氧烷(PDMS)及共聚物 PVAc - b - PDMS 已经作为醋酸乙烯聚合物的有效分散剂

用于分散聚合中^[64]。最近 Johnston^[65]报道了关于在二氧化碳中制备水分散性(water - dispersible)高分子的方法。

在超临界二氧化碳中的聚合反应还有 Beckman 等^[66]的丙烯酰胺的反相乳液聚合,DeSimone 等的异丁基乙烯基醚的阳离子聚合^[67],Kennedy 的异丁烯阳离子聚合^[68]。近年来,在超临界二氧化碳中的逐步聚合也令人瞩目,其研究主要集中在聚碳酸酯上^[69]。

2.5 其他超临界物质中的化学反应

Fujimoto 等^[70]考察了用空气作氧化剂异丁烷氧化为叔丁基醇的反应,发现无论是催化反应还是非催化反应,与气态异丁烯的氧化反应相比,超临界异丁烯的氧化反应会导致异丁烷和氧气的转化率提高,同时产物的选择性也有增加。

2.6 废塑料的回收利用

在超临界流体(水或甲醇)条件下,高分子材料可以分解成单体或其他有用成分,包括聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯、聚氨酯、尼龙 - 6、尼龙 - 66、尼龙 - 12、聚乙烯对苯二酸酯等。近年来,这一课题已经成为国际学术研究和工业开发的一个热点^[71~73]。在 290 ~ 400 和 7.3 ~ 40 MPa 条件下,高分子材料中含有的醚键、酯键或酸 - 胺键,在不同流体的超临界或亚临界条件下极易分解,反应时间较短。

3 材料制备

研究表明^[74],材料在超临界流体中与在常用溶剂中制备比较,得到的晶形、颗粒度、抗烧结能力等性质大不相同。在超临界流体中得到小的,高度微晶化的颗粒,而在常用溶剂中则得到团聚或非晶态的颗粒,这些颗粒的粒径分布较宽,对材料的性质是不利的。

通常制备金属薄膜材料采用金属有机化学气相沉积法(MOCVD),它要求有机金属前体具有挥发性高、热稳定性好等特点,但有时这些要求并不能满足,同时有机物的残留对环境有害。现在采用超临界流体化学气相沉积法(SFCVD)^[75]有许多优点:(1)可使用挥发性较低的前体;(2)超临界流体(如 SC - CO₂)的低超临界温度可使用稳定性较差的前体;(3)较高的气相浓度使形成薄膜的速度快;(4)CO₂可循环使用。SFCVD 还可以用于制备合金薄膜。

超临界流体的高扩散系数和低粘度系数特性,

非常适合作为聚合物浸取金属有机络合物或其他络合物的介质^[74]。此外 SC - CO₂ 具有对聚合物良好的溶胀能力从而可以增加络合物的浸取效果。Watkins 等^[76]将(COD) PtMe₂ (COD = 环辛二烯)溶于 SC - CO₂注入甲基丙烯酸和四氟乙烯聚合物中,然后减压在聚合物基体上制得粒径小于 50 nm 的 Pt 纳米材料。

超临界流体对许多固体溶质具有溶解性以及这种溶解性可以随温度和压力调节,构成了一种新的超细颗粒材料制备技术。有两种方式,即快速膨胀(RESS)和抗溶剂法(GAS)。RESS 法^[77]适用于难以粉碎的无机物和陶瓷材料,难以研磨的高分子材料,溶于超临界流体的热敏性有机物;GAS 法^[78]适用于爆炸性物质如奥克托今(HMX),热敏性生物活性物质,不能溶于单一超临界流体的有机物。

4 其他方面的应用

除上述应用,超临界流体技术还涉及许多方面,以至于我们的生活中也能见到其踪影。

4.1 泡沫塑料生产中的发泡剂

用传统的发泡技术得到的产品力学性能随密度线性下降,而用超临界二氧化碳作为发泡剂得到的产品其力学性能并不随密度线性下降。测试表明,在几何尺寸相同时,随着质量减少,劲度仅少量下降。质量减少取决于特定的用途和使用的塑料的类型。由于使用超临界流体作为物理发泡剂,熔体温度大大减小。在极端情况下,同样的熔体温度,注射压力减少了 50%。即便对于流动性性能较差的塑料,可以达到的流径/壁厚比也能提高。由于流动性改善以及内部作用的保压(通过气体压力),对于特定的应用,所需合模力也极大减少。由于内作用气压也承担保压的功能,甚至在流径的末端也可避免凹痕。这种方法也能用于断面厚度薄到 1 mm 的制品。到目前为止,这种加工方法已被用于加工通用塑料(PP、HDPE、PS)、工程塑料(PC、PA、PC/ABS)、高温塑料(聚砜、聚醚酰亚胺)、LCPS 和热塑性弹性体等。陈鸣才等研究了用超临界 CO₂ 制备泡沫材料的方法^[79]。

4.2 粉末涂料行业

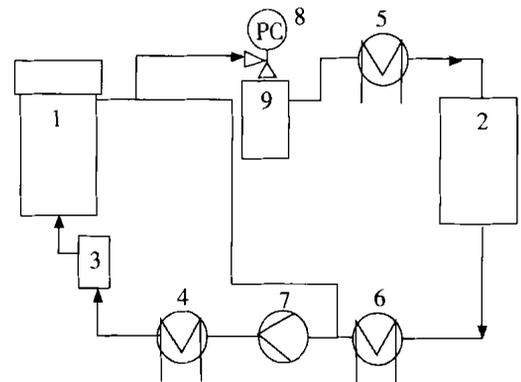
粉末涂料作为无溶剂的绿色涂料的代表与水性涂料一样受到人们的欢迎。美国 Ferro 公司开发的新粉末涂料制造法,称为 VAMP 法(The Vede Advanced Manufacturing Process),它是使用超临界流体

二氧化碳的湿式制造法。超临界流体具有与通常的有机溶剂同样的溶解能力;超临界二氧化碳能溶解涂料用树脂,其溶解能力与庚烷类似,近似于溶媒稀释剂。VAMP 法的制造方法是将粉末涂料用的全部原料投入料箱中,加超临界二氧化碳混合搅拌,使树脂软化,制成膨润的液状涂料。作业条件由 55 °C, 165.2 × 10⁵ Pa 至 86 °C, 206.7 × 10⁵ Pa,充分搅拌后,向常压的容器中排出,得到粉碎的粉末涂料。

超临界二氧化碳还能用于涂料施工,能十分有效地降低粘度并能弥补无气喷涂法的不足而获得高质量的涂层。

4.3 织物印染

1991 年 Schollmeyer 首先报道了 SC - CO₂ 中织物印染的方法。最近关于羊毛媒染染料在 SC - CO₂ 上的应用被报道^[80],而且 SC - CO₂ 染色已经在德国实用化,见图 3。随着各种新型合成纤维的出现及人们对环境的要求,这种方法将不断被人们接受,向更大规模工业化过程发展。



1—染色釜;2—二氧化碳储槽;3—染料槽;4—换热器;
5—压缩机;6—冷却器;7—泵;8—压力控制器;9—分离器

图 3 超临界 CO₂ 流体染色装置和工艺流程

4.4 在医学中的应用

目前制药工业中正在开始应用超临界流体提取(SFE)和色谱(SFC)技术。研究得最广泛的是超临界溶液的迅速膨胀(RESS)过程,另一个不同的过程是气体抗溶剂结晶(GAS)技术,都用于获得微粉化颗粒。另外,用 SC - CO₂ 处理可使骨骼和人血浆脱脂和使病毒失活,从而增加病毒安全性,降低免疫原性,增强耐受性^[81]。

4.5 在生物技术中的应用

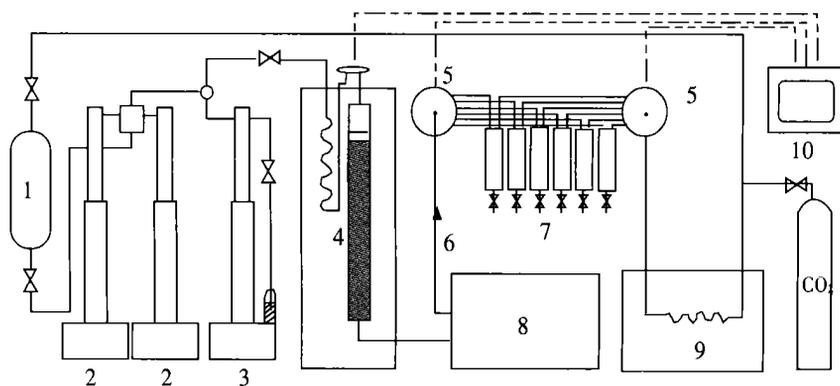
SC - CO₂ 可以代替有机溶剂作非水溶剂,进行酶催化反应,脂溶性反应物和产物可溶于其中,反应速度大大提高。

用超临界水对纤维素进行非催化转化时可以克服传统水解方法反应速度不快、腐蚀性强、产生大量酸性废水等缺点^[81]。

4.6 化学分析

1962年, Klesper等^[82]提出利用超临界流体进行

混合物组分分离和分析的新方法。1981年, Novotny^[83]等将超临界流动相与开管式毛细管柱联用获得成功,建立了超临界流动色谱(参见图4),1987年实现商品化。



1—超临界流体储罐;2—注射泵;3—携带剂泵;4—色谱柱;5—6通道变换阀;
6—返压调节阀;7—采集器;8—紫外检测器;9—冷冻机;10—电脑控制系统

图4 克级制备型超临界流体色谱示意图

5 结语

自20世纪70年代以来,超临界流体技术已经取得长足的进展。由于人们环保意识的加强以及相关法律、法规的颁布实施,各国化学工作者都致力于新的反应和方法来代替传统工艺。而超临界流体技术正以其独特的优点受到关注,并在萃取、化学反应、材料制备等方面得到广泛的应用。超临界萃取技术早已实现工业化,目前的趋势是向大规模、高附加值和套装工艺方向发展;在国内外,超临界流体技术还广泛用于高分子聚合、有机反应、酶催化反应、材料制备等方面,各类报道颇多,有望在不久的将来能形成规模生产,得到实际应用。

超临界流体技术以绿色、环保而受到人们的关注,随着研究的深入它的其他优点也被发现,譬如能提高反应速度和反应选择性、能制备超细颗粒、能杀菌消毒等。相信随着研究的不断深入,它的应用前景也将更加广泛。

参考文献:

- [1] 胡红旗,陈鸣才,等.超临界CO₂的性质及其在分子科学中的应用[J].化学通报,1997,(12):20.
- [2] 王少芬,魏建谟.超临界二氧化碳中的化学反应[J].应用化学,2001,18(2):87~91.
- [3] 肖建平,范崇政.超临界流体技术研究进展[J].化学进

展,2001,13(2):94~101.

- [4] Wells S L, Desimone J M. CO₂ Technology platform: an important tool for environment problem solving[J]. Angew Chem Int Ed, 2001, 40: 518~527.
- [5] 张镜澄.超临界流体萃取[M].北京:化学工业出版社,2000.
- [6] Lee M L, Markides K E. Chromatography with supercritical fluids[J]. Science, 1987, 235: 1342.
- [7] 索尔.诺曼.卡茨.(美国通用食品公司).用超临界流体除去咖啡因的方法[P].CN:1 036 125A.1989.
- [8] Hubert P, Vitzthum O G. Fluidextraktion von Hopfen, Gewrzen und Tabak mit überkritischen Gasen[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 1978, 17: 756~762 (I. E. 710).
- [9] 张镜澄(中科院广州化学所,广州南方面粉厂).超临界(或液体)CO₂萃取和精制小麦胚芽油[P].CN: 1 066 874A.1992.
- [10] 武练增,中科院山西煤化所.超临界CO₂萃取沙棘油[P].CN:1 031 108A.1989.
- [11] Friedrich J P, Pryde E H. Supercritical CO₂ extraction of lipid-bearing materials and characterization of the products[J]. J Am Oil Chem Soc, 1984, 61(2): 223~228.
- [12] 安芸忠德(日三菱化工株式会社,安间香辛料株式会社).天然色素的提取[P].昭61-268 762.1986.
- [13] 赵亚平.超临界CO₂流体提取辣椒精油成分的研究[J].食品工业科技,1996,(4):15~18.
- [14] 葛发欢,李菁,王海波,等.超临界CO₂流体萃取技术在天然产物提取及药物分析中的最新研究进展和前景

- [J]. 中药材, 1995, 18(6): 316.
- [15] 苏子仁, 陈建南, 葛发欢, 等. 应用 SFE- CO_2 提取丹参脂溶性有效成分工艺研究[J]. 中成药, 1998, 20(8): 1~3.
- [16] 邓启焕, 高勇. 第二类超临界流体萃取银杏叶有效成分的实验研究[J]. 中草药, 1999, 30(6): 419.
- [17] 臧志清, 周端美. 超临界二氧化碳连续萃取蒜油的实验研究[J]. 中国粮油学报, 1998, 13(3): 21~23.
- [18] 邓启焕, 高勇. 超临界流体萃取法——毛细管气相色谱法分析厚朴药材中厚朴酚和厚朴酮的含量[J]. 中草药, 1999, 30(6): 419~422.
- [19] Mboyle D A. Extraction of essential oils with carbon dioxide[J]. Flavour and Fragrance J, 1993, (8): 235~247.
- [20] 安芸忠德. 超临界流体高度利用特别研究会报告书[R]. 1995, 2: 145.
- [21] Modell M. Process using supercritical fluid for regenerating synthetic organic polymeric adsorbents and wastewater treatment embodying the same[P]. US:4 061 566, 1977.
- [22] Macnaughton S J, Foster N R. Supercritical adsorption and desorption behavior of DDT on activated carbon using carbon dioxide[J]. Ind Eng Chem Res, 1995, 34: 275~282.
- [23] Laintz K E, Hale C D, Stark P, et al. A Comparison of liquid and supercritical carbon dioxide as an extraction solvent for plating bath treatment[J]. J Anal Chem, 1998, 70(2): 400~404.
- [24] 杨基础, 王涛, 沈忠耀. 环境友好的可调性溶剂: 超临界和近临界流体 - 兼介绍第五界国际超临界流体会议[A]. 第三届全国超临界流体技术学术及应用研讨会论文集[C]. 西安, 2000. 1~6.
- [25] 张镜澄. 超临界流体萃取[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000. 207.
- [26] Dooley K M, Kao C P, Knopf F C, et al. The use of entrainers in the supercritical extraction of soil contaminated with hazardous organics[J]. Ind Eng Chem Res, 1987, 26: 2 058~2 062.
- [27] Frank E U. Non-catalytic partial oxidation in supercritical water[J]. Proc Int Symp Supercritical Fluids, 1991, 91.
- [28] Savage P E, Li R, Santini J. Methane to methanol in supercritical water[J]. J Supercrit Fluids, 1994, (7): 135.
- [29] 向波涛, 王涛, 沈忠耀, 等. 超临界水中硫代双乙醇分解反应的产物分布及过程参数影响[A]. 第三届全国超临界流体技术学术及应用研讨会论文集[C]. 西安: 2000, 287~291.
- [30] Antal, Xu X, Anderson D G M. Mechanism and temperature-dependent kinetics of the dehydration of tert-butyl alcohol in hot compressed liquid water[J]. Ind Eng Chem Res, 1997, 36: 23~41.
- [31] Kuhlmann B, Arnett E M, Siskin M. Classical organic reactions in pure superheated water[J]. J Org Chem, 1994, 59: 3 098~3 101.
- [32] Caruana C M. Photocatalysis aim to make light work for pollution cleanup[J]. Chem Eng Prog, 1995, 91: 10~20.
- [33] Modell M. Processing methods for the oxidation of organics in supercritical water[P]. US:4 338 199, 1982.
- [34] Jessop P G, Ikariya T, Noyori R. Homogeneous catalytic hydrogenation of supercritical carbon dioxide[J]. Nature, 1994, 368: 231~233.
- [35] Rathke J W, Klingler R J, Krause T R. Propylene hydroformylation in supercritical carbon dioxide[J]. Organometallics, 1991, 10: 1 350~1 355.
- [36] Kainz S, Koch D, Baumann W, et al. Perfluoroalkyl-substituted arylphosphanes as ligands for homogeneous catalysis in supercritical carbon dioxide[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 1997, 36: 1 628~1 630.
- [37] Dooley K M, Kao C P, Knopf F C. The Use of entrainers in supercritical extraction of soils contaminated with hazardous organics[J]. Ind Eng Chem Res, 1987, 26: 1 910~1 916.
- [38] 张宁, 李凤仪. 环己烯在超临界 CO_2 介质中的催化氧化[J]. 分子催化, 1999, 13(4): 287~291.
- [39] Ikushima Y, Ito S, Asano T, et al. A diels-alder reaction in supercritical carbon dioxide medium[J]. J Chem Eng Jpn, 1990, 23: 96~98.
- [40] 朱自强. 超临界流体技术——原理和应用[M]. 第一版, 北京: 化学工业出版社, 2000. 615.
- [41] Taniguchi M, Kamihira M, Kobayashi T. Effect of treatment with supercritical carbon dioxide on enzymatic activity[J]. Agric Biol Chem, 1987, 51(2): 593~594.
- [42] 阮新, 曾健青, 张镜澄, 等. 超临界二氧化碳流体在酶催化反应中的应用[J]. 广州化学, 1998, (2): 51~56.
- [43] 叶树集, 陈鸣才, 胡红旗. 超临界 CO_2 渗透技术的研究进展[J]. 化学研究, 1999, (3): 38.
- [44] 叶树集, 陈鸣才, 胡红旗. 超临界 CO_2 溶胀聚合物的研究及其应用[J]. 化学世界, 1999, (8): 395.
- [45] Ye Shuji, Chen Mingcai, Hu Hongqi, et al. Absorption of low molecular weight solutes into polyurethane in supercritical carbon dioxide[J]. Journal of Polymer Science, 2000, 77: 3 162.
- [46] 叶树集, 陈鸣才, 胡红旗, 等. 二氧化碳从它溶胀后的聚合物中的解吸[J]. 化学物理学报, 2000, 13(1): 113.
- [47] 叶树集, 陈鸣才, 胡红旗, 等. 超临界二氧化碳中不同聚合物吸附小分子的比较[J]. 化学物理学报, 2000, 13(5): 605.
- [48] 叶树集, 陈鸣才, 胡红旗, 等. 超临界二氧化碳中聚氨酯对小分子的吸附作用[J]. 物理化学学报, 2000, 16

- (2):145.
- [49] 叶树集,陈鸣才,胡红旗,等.超临界二氧化碳中聚氨酯吸附小分子的影响因素[J].物理化学学报,2000,16(4):345.
- [50] 陶庆胜,陈鸣才,叶树集.超临界 CO₂ 中高聚物引入小分子的研究和应用[J].塑料,2000,(3):4.
- [51] 陶庆胜,陈鸣才.超临界 CO₂ 中聚氨酯吸附香料分子的研究[J].西北大学学报,2000,30(6):112.
- [52] 陶庆胜,陈鸣才,胡红旗,等.超临界 CO₂ 中聚氨酯吸附樟脑的研究[J].功能高分子,2001,14(2):181.
- [53] 陶庆胜,陈鸣才,胡红旗,等.超临界 CO₂ 中聚氨酯吸附药物分子的研究[J].高分子材料与科学,2001,17(5):26.
- [54] Guan Z, DeSimone J M, Elsbend C S. Synthesis of fluoropolymers in supercritical carbon dioxide[J]. Science,1992,257:945~947.
- [55] Kendall J L, Canelas D A, DeSimone J M, et al. Polymerizations in supercritical carbon dioxide[J]. Chem Rev,1999,99(2):543~365.
- [56] Lepilleur C, Beckman E J, Schonemann H, et al. Effect of molecular architecture on the phase behavior of fluoroether-functional graft copolymers in supercritical CO₂ [J]. Fluid Phase Equilibria, 1997,134(1~2):285~305.
- [57] Shiho H, DeSimone J M. Dispersion polymerization of acrylonitrile in supercritical carbon dioxide[J]. Macromolecules, 2000,33(5):1565~1569.
- [58] Carson T, Lizotte J, DeSimone J M. Dispersion polymerization of 1-vinyl-2-pyrrolidone in supercritical carbon dioxide[J]. Macromolecules, 2000,33(6):1917~1920.
- [59] Shiho H, DeSimone J M. Dispersion polymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate in supercritical carbon dioxide[J]. J Polym Sci Part A: Polym Chem,2000,38(20):3783~3790.
- [60] Young J L, DeSimone J M. Frontiers in green chemistry utilizing carbon dioxide for polymer synthesis and applications [J]. Pure Appl Chem, 2000,72(7):1357~1363.
- [61] 胡红旗,陈鸣才,等.超临界 CO₂ 中丙烯酸聚合反应[J].高分子学报,1998,(6):740.
- [62] 胡红旗,陈鸣才,等.超临界 CO₂ 中苯乙烯聚合反应[J].石油化工,1999,28(1):10.
- [63] 张秀菊,陈鸣才,等.水溶性硅油对超临界二氧化碳中丙烯酸聚合反应的影响[J].高分子材料与工程,2000,16(5):26.
- [64] Canelas D A, Betts D E, DeSimone J M, et al. Poly(vinyl acetate) and poly(vinyl acetate-co-ethylene) latexes via dispersion polymerizations in carbon dioxide [J]. Macromolecules, 1998,31(20):6794~6805.
- [65] Yates M Z, Li J, Johnston K P, et al. Ambidextrous surfactants for water-dispersible polymer powders from dispersion polymerization in supercritical CO₂ [J]. Macromolecules, 1999,32(4):1018~1026.
- [66] Adamsky F A, Beckman E J. Inverse emulsion polymerization of acrylamide in supercritical carbon dioxide[J]. Macromolecules, 1994,27:312~314.
- [67] Clark M R, DeSimone J M. Cationic polymerizations in carbon dioxide[J]. Macromolecules, 1995,28:3002~3004.
- [68] Perneckner T, Kennedy J P. Carbocationic polymerizations in supercritical carbon dioxide 1. Exploratory experiments with isobutylene[J]. Polym. Bull,1994,32:537.
- [69] Gross S M, Gvens R D, DeSimone J M, et al. Synthesis and swelling of poly(bisphenol a carbonate) using supercritical CO₂[J]. Macromolecules, 1998,31(25):9090~9092.
- [70] Fan L, Nakayama Y, Fujimoto K. Air oxidation of supercritical phase isobutane to tert-butyl alcohol[J]. Chem Commun,1997,13:1179~1180.
- [71] Nakahara M, Tannah T, Waka C, et al. C-13-NMR Evidence for hydrogen supply by water for polymer cracking in supercritical water[J]. Chem Lett,1997,(2):163~164.
- [72] Tagaya H, Suzuki Y, Kadokawa J, et al. Decomposition of model compounds of phenol resin waste with supercritical water[J]. Chem Lett, 1997,(1):47~48.
- [73] Watanabe M, Hirakoso H, Sawamoto S, et al. Polyethylene conversion in supercritical water[J]. J Supercrit Fluids,1998,13:247~252.
- [74] Darr J A, Pliakoff M. New directions in inorganic and metal-organic coordination chemistry in supercritical fluids[J]. Chem Rev,1999,99:495~541.
- [75] Hansen B N, Hybertson B M, Barkeley R M, et al. Supercritical fluid transport-chemical deposition of films [J]. Chem Mater,1992,(4):749~752.
- [76] Watkins J J, McCarthy T J. Polymer/Metal nanocomposite synthesis in supercritical CO₂ [J]. Chem Mater,1995,(7):1991~1992.
- [77] Matson D W, Fulton J L, Petersen R C, et al. Rapid expansion of supercritical fluid solutions; solute formation of powders, thin films and fibers[J]. Ind Eng Chem Res, 1987,26:2298~2306.
- [78] Yilgor I, McGrath J E, Krukonis V J. Novel supercritical fluid techniques for polymer fractionation and purification. 2. fractionation and characterization of functional siloxane oligomers[J]. Polym Bull, 1984,12:499~506.
- [79] 陈鸣才,陶庆胜(中科院广州化学所).泡沫材料的制备方法[P].申请号01107678.X.
- [80] Akgerman A, Guzel B. Natural fibers mordant dyeing from

- supercritical fluids, proceedings of 5th meeting on supercritical fluids - materials and natural products processing [J]. Nice France, 1998, 351 ~ 356.
- [81] 杨基础, 沈忠耀. 超临界流体技术最新进展——从第四届国际超临界流体会议谈起[A]. 第二届全国超临界流体技术学术及应用研讨会论文集[C]. 广州: 1998. 1 ~ 8.
- [82] Klesper E, Corwin A H, Turner D A. High pressure gas chromatography above critical temperature [J]. J Org Chem, 1962, 27: 700 ~ 701.
- [83] Novotny M, Frauco M, Donald W. Characterization of the basic fraction of marijuana smoke by capillary gas chromatography/ mass spectrometry [J]. Anal Chem, 1981, 53: 1 929 ~ 1 935.

Development and Application of Supercritical Fluid Technology

HE Tao, HU Hong-qi, LIU Hong-bo, CHEN Ming-cai

(Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Science, Guangzhou 510650, China)

Abstract: This review summarized the use of supercritical fluid (SCF) for extraction, chemical reaction and material preparation. As far as be concerned, supercritical fluid extraction (SFE) can overcome the deficiency of conventional methods, for instance the environmental pollution, difficulty in post-treatment and extraction of thermosensitive materials. In the field of chemical reaction, SCF exhibits many advantages such as avoiding use of harmful organic solvent, elevating the speed and selectivity of reaction, and adjusting the conversion of reactant and selectivity of product through changing pressure and temperature. Finally, the products with special properties will be obtained by use of the new technique in material preparation.

Key words: supercritical fluids; extraction; material preparation; chemical reaction

2002 年全国精细化工有机中间体学术交流会在南京召开

由中国化工学会精细化工专业委员会主办,江苏省药物中间体工程技术研究中心承办,江苏省化学化工学会、《精细化工》编辑部、《精细化工中间体》编辑部、南京理工大学化工学院、江苏石油化工学院协办的“2002 年全国精细化工有机中间体学术交流会”于 10 月 17 日 ~ 19 日在南京理工大学召开。会议收到全国各地高校、科研院所、企事业单位的专家和学者撰写的研究论文 69 篇,出版了论文集。会议得到了江苏省科技厅、南京市科技局的大力支持。来自北京、广州、江苏、安徽、浙江、湖北、山东等省、

市、自治区的 63 名代表参加了学术交流会。

大会总结和交换了近两年来全国精细化工有机中间体领域,特别是药物中间体方面的最新进展和研究成果。会议中,有关基因药物和抗生素药物中间体方面的研究报告引起了与会者极大兴趣。参加会议的不仅有国内著名的教授、专家、学者,而且有一大批博士生、硕士生的研究成果在大会上进行了交流,体现了精细化工有机中间体行业后继有人、人才辈出的良好局面。会议期间还进行了科技信息发布和技术交流活动。(金序兰)

《江苏化工》杂志入选首届江苏期刊方阵优秀期刊

江苏省新闻出版局、江苏省科学技术厅于 2002 年 6 月开展第四届江苏省期刊质量评估分级和组建江苏期刊方阵的活动。在全省 395 种参评期刊中,共有 110 种期刊进入首届江苏期刊方阵,其中《江苏化工》被评为江苏省一级期刊并入选首届江苏期刊方阵优秀期刊。

《江苏化工》编辑部