

超临界流体技术丛书

超临界流体

CHAOLINJIE LIUTI

与绿色化工

YU LUSE HUAGONG

廖传华 王重庆 主编

中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

X78
16-1
2

超临界流体技术丛书

超临界流体 与绿色化工

廖传华 王重庆 主编

中国石化出版社

内 容 提 要

本书简要介绍了绿色化学过程的定义与发展,阐述了超临界 CO₂ 流体不同类型的反应与技术,详细介绍了超临界流体技术在石油化工工业、化学合成工业、煤炭化学工业、高分子工业、生物化学工业、印染工业及纤维素水解等领域中的应用实例,本书系统科学,通俗易懂,可供有意于超临界 CO₂ 流体萃取技术应用的石油、化工、煤炭、高分子、生物化学、印染等行业的科技工作者使用,也可作为大专院校教师、研究生和高年级本科生的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

超临界流体与绿色化工/廖传华,王重庆主编.
—北京:中国石化出版社,2007
(超临界流体技术丛书)
ISBN 978-7-80229-306-9

I. 超… II. ①廖… ②王… III. 萃取-应用-
化学工业-无污染技术 IV. X78

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 054386 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail: press@sinopec.com.cn

中国石化出版社图文中心排版

河北天普润印刷厂印刷

全国各地新华书店经销

*

850 × 1168 毫米 32 开本 6.875 印张 148 千字
2007 年 7 月第 1 版 2007 年 7 月第 1 次印刷
定价:18.00 元

序

利用溶质在超临界流体中溶解度的特异性质发展起来的超临界流体技术，被认为是一种清洁和高效的绿色化学过程，与新的分离、反应过程的开发密切相关，有着巨大的潜在应用价值。虽然早在一百多年前超临界流体就被人们所注意，但直到 20 世纪 70 年代前后才真正开始在理论和应用方面取得迅速的发展。尤其是近 20 年来，超临界流体的理论研究深度和应用范围都得到了显著的提高和扩展。目前的研究工作已深入到超临界流体萃取、超临界流体中化学反应、超临界流体超细技术、超临界流体清洗技术、超临界流体印染技术等诸多方面，而且开始渗透到新材料和生物技术等高新技术领域。

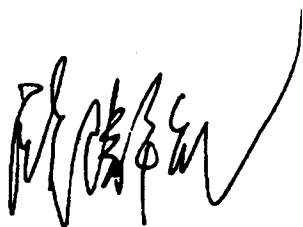
随着科学技术的发展，超临界流体技术发展的一些难题逐渐得到了解决，超临界流体技术已由理论研究向工业应用方向发展，在食品、医药、石油化工、香料香精、化妆品及环境保护等行业均得到了不同程度的应用，正逐渐渗透到有关材料、生物技术、电力、制造、仪器仪表等高新技术领域，并且还将在其他科学技术领域的进步中发挥出更大的作用。

近 20 年来，我国在这方面也进行了不少工作并取得了快速的发展和提高，形成了一支从事科研、生产和教学的科技队伍，研究范围已从当初的超临界流体萃取分离扩展到超临界流体反应、超临界流体超细技术、超临界流体清洗技术等领域，在工程技术研究、产业化开发等方面的研究也越来越深入。

进入 21 世纪以来，科学技术的发展强调了可持续发展战略和绿色化学概念，并日益得到普遍的重视，可持续发展的超临界流体技术具有更为广阔的发展空间。为此，南京工业大学和山东省科学院在联合成立的南京工业大学—山东省科学院超临界流体技术工程研究中心的基础上，共同编写了这套《超临界流体技术丛书》，以通俗易懂的语言，深入浅出地介绍了超临界流体萃取技术、超临界流体反应技术、超临界流体结晶技术等最新研究成果，以使广大读者可方便地了解这项技术的进展情况、可应用的场合，以及在某些场合的应用潜力。

相信该丛书对促进我国超临界流体技术领域取得更好的成果，为国民经济的建设作出更好、更多的贡献将会起到积极的作用。

南京工业大学校长
中国工程院院士



前 言

随着科学技术的发展，超临界流体技术的一些难题逐渐得到了解决。经过近30年来的发展，不论在基础理论或应用都取得了许多进展。该技术作为一种共性技术，正逐渐渗透到有关材料、生物技术、环境污染控制等高新技术领域，被认为是一种“绿色、可持续发展技术”，其理论及应用研究受到越来越多的重视并逐步深入，在食品、医药、石油化工、材料科学、香料香精化妆品、生物工程、环境保护等行业均得到了不同程度的应用。

化学工业的发展对人类寿命的延长、食品的供给、生活质量的提高起着关键作用，同时许多化学品的生产和使用也对生态环境造成了严重的破坏。面对日益恶化的生存环境，传统的先污染后治理方案往往难于奏效，因为不仅浪费大量的资源和能源，而且在解决一个问题的同时又会带来新的问题。20世纪90年代后期绿色化学的兴起，为人类解决化学工业对环境污染问题、实现经济和社会的可持续发展提供了有效的手段。短短几年，在绿色化学领域取得了很大的成就，绿色化学现在已成为当前化学研究的热点和前沿，而且是21世纪化学发展的重要方向之一。

本书本着实用性和可应用性的原则，详细介绍了超临界流体技术在石油化学工业、化学合成工业、煤炭化学工业、高分子工业、生物化工、印染及纤维素水解等工业领域中的应用情况，旨在指导各种实验和工业生产，以进一步拓宽超临界流体技术在绿色化工过程中的应用范围。

本书由南京工业大学廖传华和王重庆共同主编，全书由廖传华统稿。参加编写的人员有：南京工业大学朱廷凤、周勇军、柴本银，山东省科学院史勇春、柴本银等。另外，本课题的研究和本书的编写工作先后得到了南京化工大学青年科技基金、南京工业大学青年基金、江苏省教委自然科学基金、济南市高新区重点项目等的大力支持，在此表示衷心的感谢。

超临界 CO₂ 流体萃取技术的应用领域很广，技术内容复杂，需要从期刊文献中获取主要素材，因此对各种应用介绍的内容和深度很难统一，限于我们的能力，书中难免有遗漏，不足之处敬请指正。

编者

目 录

第 1 章 概论	(1)
1.1 绿色化学的出现与兴起	(1)
1.2 绿色化学与技术的发展	(3)
1.3 传统溶剂的理想替代——超临界 CO ₂	(6)
1.3.1 传统挥发性有机溶剂的危害	(6)
1.3.2 无毒无害的溶剂——超临界 CO ₂	(7)
1.4 超临界 CO ₂ 在绿色化学过程中的应用	(8)
1.4.1 改善喷漆环境的超临界 CO ₂ 喷漆技术	(8)
1.4.2 不破坏臭氧层的聚苯乙烯泡沫塑料生产 技术	(10)
1.4.3 减轻空气和水源污染的超临界 CO ₂ 精密 清洗	(11)
1.4.4 性能优异、环境友好的超临界 CO ₂ 反应 溶剂	(12)
1.4.5 超临界 CO ₂ 实际应用的技术和经济性	(14)
参考文献	(14)
第 2 章 超临界流体反应技术	(15)
2.1 均相反应	(16)
2.2 非均相反应	(17)

2.2.1	固体催化剂的再生	(17)
2.2.2	产物反应分离	(19)
2.2.3	产物选择性反应	(19)
2.3	多相催化反应	(20)
2.3.1	F-T合成	(20)
2.3.2	烃类异构化	(20)
2.3.3	异构烷烃与烯烃的烷基化反应	(20)
2.3.4	CO加氢合成甲醇、异丁醇	(21)
2.4	金属有机反应	(21)
2.5	超临界 CO ₂ 的加氢反应	(22)
2.6	酶催化反应	(24)
2.7	物料的转化和分解反应	(28)
2.7.1	煤炭转化	(28)
2.7.2	废纤维与废聚合物分离	(29)
2.8	氧化反应	(29)
2.8.1	超临界水氧化反应	(29)
2.8.2	超临界水/甲烷氧化制取甲醇	(31)
2.8.3	甲苯及环己烷的催化氧化反应	(31)
2.8.4	1-己烯的水氧化反应	(31)
2.8.5	超临界丙烷催化羟基化反应	(31)
2.9	溶胀聚合反应	(32)
	参考文献	(33)

第3章 超临界流体技术在石油化学工业中的应用

3.1	热力学基础研究	(36)
3.1.1	相行为及相平衡	(36)
3.1.2	传递性质	(38)

3.2	超临界流体萃取技术在石油组分分离中的应用	… (38)
3.2.1	应用概述	… (38)
3.2.2	超临界流体萃取分馏仪	… (43)
3.2.3	超临界丙烷精密分离渣油	… (50)
3.2.4	超临界流体技术制备沥青颗粒	… (54)
3.2.5	超临界丙烷催化转化异丙醇和正丙醇	… (60)
	参考文献	… (62)
第 4 章	超临界流体技术在化学合成工业中的应用	… (65)
4.1	超临界流体技术水解乙酸甲酯	… (65)
4.2	超临界 CO ₂ 中溴化钨催化炔烃环三聚反应	… (67)
4.3	近临界水中合成苯叉乙酰苯	… (68)
4.4	超临界 CO ₂ 中合成碳酸二甲酯	… (69)
4.5	超临界 CO ₂ 中乙酸乙酯和正丁醇之间的酯交换 反应	… (71)
4.6	超临界 CO ₂ 离子液体两相体系中 1-己烯的氧化 反应	… (72)
4.7	超临界 CO ₂ 中 1-己烯加氢甲酰化反应及相 行为	… (74)
4.8	超临界 CO ₂ 中脂肪酶催化亚麻油水解反应	… (75)
4.9	超临界 CO ₂ 中脂肪酶催化亚麻油醇解反应	… (77)
4.10	超临界 CO ₂ 中苯甲醛、苯胺和苯乙酮的曼尼希 反应	… (79)
	参考文献	… (81)
第 5 章	超临界流体技术在煤炭化学工业中的应用	… (83)
5.1	煤的超临界流体萃取脱硫	… (83)

5.2	煤的超临界流体液化	(85)
5.3	超临界流体液化煤工艺的应用	(91)
5.3.1	褐煤的超临界流体萃取	(91)
5.3.2	超临界水工艺萃取褐煤和烟煤	(91)
5.3.3	大雁褐煤超临界水萃取	(96)
5.3.4	超临界水 - CO 体系液化煤的萃取分离	(101)
5.4	低价煤在超临界水中制取富氧气体	(102)
	参考文献	(104)
第 6 章	超临界流体反应技术在高分子工业中的应用	(106)
6.1	超临界 CO ₂ 流体的性质及其优越性	(107)
6.1.1	惰性	(107)
6.1.2	溶解能力可调节	(107)
6.1.3	对高聚物的溶胀和扩散	(108)
6.1.4	产物易纯化	(109)
6.1.5	控制反应速度	(109)
6.2	超临界 CO ₂ 流体中的聚合反应	(109)
6.2.1	自由基聚合	(110)
6.2.2	乙烯的聚合	(112)
6.2.3	阳离子聚合	(113)
6.3	超临界 CO ₂ 流体作为聚合反应的介质	(113)
6.3.1	均相溶液聚合	(115)
6.3.2	非均相聚合	(116)
6.4	超临界流体技术在高分子工业中的应用实例	(124)
6.4.1	超临界条件下的乙烯聚合	(125)
6.4.2	超临界 CO ₂ 合成聚丙烯腈	(127)
6.4.3	超临界 CO ₂ 制备环烯烃共聚物微孔材料	(128)

6.4.4 超临界 CO ₂ 中丙烯酸与乙烯基吡咯烷酮的 共聚	(129)
6.4.5 超临界 CO ₂ 合成丙烯酸含氟共聚物	(131)
6.4.6 超临界 CO ₂ 合成 TiO ₂ 介孔材料	(132)
6.4.7 超临界 CO ₂ 诱导聚碳酸酯结晶	(133)
参考文献	(135)

第7章 超临界流体技术在生物化工中的应用	(140)
7.1 超临界 CO ₂ 流体萃取在生物技术中的应用	(141)
7.1.1 生物物质溶解度研究的特点	(141)
7.1.2 超临界流体萃取在生物技术中的应用实例 ..	(141)
7.2 超临界 CO ₂ 流体技术在酶催化反应中的应用	(149)
7.2.1 酶在超临界 CO ₂ 流体中的稳定性	(150)
7.2.2 共溶剂的影响	(152)
7.2.3 超临界 CO ₂ 流体与有机溶剂中酶反应的 比较	(153)
7.2.4 应用实例	(155)
7.3 超临界 CO ₂ 流体萃取技术在抗生素溶剂脱除的 应用	(161)
7.3.1 超临界 CO ₂ 流体萃取法的脱溶剂效果	(161)
7.3.2 萃取条件和残留溶剂量	(162)
7.3.3 夹带剂的作用	(163)
7.4 微生物在超临界 CO ₂ 流体中的活性	(163)
7.5 超临界 CO ₂ 流体技术在细胞破壁中的应用	(164)
7.6 超临界 CO ₂ 流体灭菌技术的应用	(165)
7.6.1 超临界 CO ₂ 流体技术进行生物制品灭菌的 优越性	(165)

7.6.2	超临界 CO ₂ 流体灭菌的机理	(166)
7.6.3	超临界 CO ₂ 灭菌装置及灭菌条件	(166)
7.6.4	超临界 CO ₂ 灭菌效果的影响因素	(167)
7.6.5	酶制品的灭菌	(171)
7.6.6	家畜血制成粉末的灭菌	(171)
7.6.7	结束语	(172)
	参考文献	(173)

第 8 章	超临界 CO₂ 流体染色技术	(179)
8.1	超临界 CO ₂ 流体染色技术的基本原理	(180)
8.2	超临界 CO ₂ 流体染色的特点	(181)
8.3	国内外研发现状及进展	(182)
8.4	超临界 CO ₂ 流体对纤维性能和特性的影响	(183)
8.4.1	CO ₂ 在纤维聚合物上的增塑效果	(183)
8.4.2	聚酯纤维的收缩性能	(184)
8.4.3	热机械性能	(184)
8.5	超临界 CO ₂ 流体染色的染料	(185)
8.5.1	染料在超临界 CO ₂ 中的溶解度	(185)
8.5.2	染料在纤维与 CO ₂ 之间的分布	(185)
8.6	超临界流体染色工艺基础研究	(187)
8.6.1	合成纤维在超临界流体中的塑性化特性	(187)
8.6.2	超临界流体染色工艺过程的相平衡特性	(187)
8.6.3	超临界染色工艺过程的传递特性	(188)
8.7	超临界 CO ₂ 流体染色工艺和设备	(189)
8.7.1	超临界 CO ₂ 流体染色的设备	(189)
8.7.2	超临界 CO ₂ 染色的工艺	(189)
8.7.3	超临界 CO ₂ 染色设备的优化	(190)

8.7.4 超临界 CO ₂ 染色工艺参数	(191)
8.8 天然纤维的超临界 CO ₂ 流体染色	(191)
8.9 超临界 CO ₂ 染色存在的问题和发展方向	(193)
参考文献	(194)
第9章 纤维素超临界水解反应	(196)
9.1 废弃物转化制氢实验	(197)
9.2 纤维素水解转化制备葡萄糖	(199)
9.2.1 纤维素超临界水解反应	(200)
9.2.2 纤维素超临界水解反应设备	(200)
9.2.3 纤维素超临界水解结果	(201)
9.2.4 纤维素超临界水解技术的展望	(203)
参考文献	(203)

第 1 章 概 论

绿色化学又称环境无害化学、环境友好化学、清洁化学，而在其基础上发展起来的技术称为绿色技术，环境友好技术或清洁生产技术，其核心是利用化学原理从源头上减少或消除化学工业对环境的污染。20 世纪化学工业的发展对人类寿命的延长、食品的供给、生活质量的提高起着关键作用，同时许多化学品的生产和使用也对生态环境造成了严重的破坏。面对日益恶化的生存环境，传统的先污染后治理方案往往难以奏效，因为不仅浪费大量的资源和能源，而且在解决一个问题的同时又会带来新的问题。20 世纪 90 年代后期绿色化学的兴起，为人类解决化学工业对环境污染问题、实现经济和社会的可持续发展提供了有效的手段。短短几年，在绿色化学领域取得了很大的成就，绿色化学现在已成为当前化学研究的热点和前沿，而且是 21 世纪化学发展的重要方向之一。目前在这方面的研究主要是围绕化学反应、原料、催化剂、溶剂和产品的绿色化展开的^[1-3]。

1.1 绿色化学的出现与兴起

回顾世界环境治理的历史，可以说环保的治理经历了三个时期：

20 世纪中期，对化学物质的毒性的时间性(Chronic toxicity)、生物聚集作用(bioaccumulation)和致癌性(carcinogenicity)尚无认识，对废水、废气和废渣的排放没有立法来限制，人们普遍认为只要把废水、废渣和废气稀释排放就可以无害，这时期的环保对

策可以称为“稀释废物来防治环境污染”。

后来由于对化学品的环境危害有了更多的了解，环保法规就开始限制废物的排放量，特别是废物排放的浓度，这时期的环保对策就进入了“管制与控制”的时代。由于环保法规日益严格，对一些废水、废气和废渣不得不进行后处理才能进行排放，于是就开发了一系列废物的后处理技术，如中和废液、洗涤排放废气、焚烧废渣等。

1990年美国通过了《污染防治条例》[the Pollution Prevention Act(PPA)]，成为美国全国环境保护的政策，宣称环境保护的首选对策是在源头防止废物的生成，可避免对化学废物的进一步处理与控制。这就开辟了环境保护的第三个时期，也就是在继续对环境污染废物进行后处理的同时，要大力加强从源头消除污染。

绿色化学就是从源头消除污染的一项措施，其内容包括新设计或者重新设计化学合成、制造方法和化工产品来根除污染源，是最为理想的环境污染防止方法。

P. T. Anastas 和 J. C. Waner^[4]曾提出来绿色化学的 12 条原则：

- 1) 防止废物的生成比在其生成后再处理更好；
- 2) 设计的合成方法应使生产过程中所采用的原料最大量地进入产品之中；
- 3) 设计合成方法时，只要可能，不论原料、中间产物和最终产品，均应对人体健康和环境无毒、无害(包括极小毒性和无毒)；
- 4) 化工产品设计时，必须使其具有高效的功能，同时也要减少其毒性；
- 5) 应尽可能避免使用溶剂、分离试剂等助剂，如不可避免，也要选用无毒无害的助剂；
- 6) 合成方法必须考虑过程中能耗对成本与环境的影响，应设法降低能耗，最好采用在常温常压下的合成方法；
- 7) 在技术可行和经济合理的前提下，原料要采用可再生资源

源代替消耗性资源；

8) 在可能的条件下，尽量不用不必要的衍生物(derivatization)，如限制性基团、保护/去保护作用、临时调变物理/化学工艺；

9) 合成方法中采用高选择性的催化剂比使用化学计量(stoichiometric)助剂更优越；

10) 化工产品要设计成在其使用功能终结后，它不会永存于环境中，要能分解成可降解的无害产物；

11) 进一步发展分析方法，对危险物质在生成前实行在线监测和控制；

12) 选择化学生产过程的物质，使化学意外事故(包括渗透、爆炸、火灾等)的危险性降低到最小程度。

这 12 条原则目前为国际化学界所公认，它也反映了近年来在绿色化学领域中所开展的多方面的研究工作内容，同时也指明了未来绿色化学的发展方向。

1.2 绿色化学与技术的发展

绿色化学是近 10 年才产生和发展起来的，它涉及化学的有机合成、催化、生物化学、分析化学等学科，内容广泛。美国化学界已把“化学的绿色化”作为 21 世纪化学进展的主要方向之一，美国“总统绿色化学挑战奖”(the Presidential Green Chemistry Challenge Awards)则代表了在绿色化学领域取得的最高水平和最新成果。

绿色化学的核心内容之一是采用“原子经济”反应，而反应的“原子经济性”概念最早是由美国 stanford 大学的 B. M. Trost 教授提出的，针对一般仅用经济性来衡量工艺是否可行的传统作法，他明确指出应用一种新的标准来评估化学工艺过程，即选择性和原子经济性两个概念，后者是考虑在化学反应中究竟有多少原料的原子进入到了产品之中。这一标准既要求尽可能地节约那些一