

超临界流体技术丛书

超临界流体 与新材料制备

CHAOLINJIE LIUTI

YU XINCAILIAO ZHIBEI

廖传华 柴本银 主编

中国石化出版社
[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

TB3

0022

2

超临界流体技术丛书

超临界流体 与新材料制备

廖传华 柴本银 主编

中国石化出版

内 容 提 要

本书概述了用于材料制备过程的超临界流体技术的工艺流程、设备特性及其主要应用范围,详细介绍了超临界流体技术制备超细微粒的主要设备及其应用实例,最后阐述了超临界流体反应技术的特性及其在分子科学中的应用实例,本书系统科学,通俗易懂,可供有意于超临界 CO_2 流体萃取技术应用的材料制备与合成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

超临界流体与新材料制备/廖传华,柴本银主编.
—北京:中国石化出版社,2007
(超临界流体技术丛书)
ISBN 978-7-80229-309-0

I. 超… II. ①廖…②柴… III. 超临界-萃取-应用-材料-制备 IV. TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 054385 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 5.875 印张 129 千字

2007 年 7 月第 1 版 2007 年 7 月第 1 次印刷

定价:15.00 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的最研究成果，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。

超临界流体技术在材料科学中的应用主要体现在超细颗粒制备和高分子材料制备两个方面。

超临界流体结晶技术是利用超临界流体特有的高膨胀能力和有机溶剂萃取能力及 CO_2 的反萃取能力,通过温度和压力调节来制备超细微粒的方法。由于其操作简单、流程短、无后续污染、可控制粒度尺寸分布等诸多优点,正得到日益广泛的重视和应用。

高分子材料是在超临界高温高压条件下实现聚合反应的,许多在临界区附近的聚合反应的聚合度随压力的升高而增大,温度也随之提高,高分子材料开始发生分解聚合。在聚合反应中,高分子化合物从超临界溶液中分离出来,聚合完成后,用降低压力和温度的方法使高分子材料分离。以超临界 CO_2 为反应介质的聚合技术,已经广泛应用在高性能高分子材料的制备中。

本书介绍了超临界流体结晶技术的基本原理及其在超细颗粒制备中的应用情况和超临界流体技术在高分子材料加工中的应用

情况,旨在对工程应用有一个全面的介绍。

全书由南京工业大学廖传华和山东省科学院柴本银主编,参加编写的人员有南京工业大学黄振仁、山东省科学院史勇春等。全书由廖传华负责统稿。

由于时间仓促,作者水平有限,错误或疏漏之处在所难免,恳请读者不吝赐教,不胜感谢。

本课题的研究工作先后得到了南京化工大学青年科技基金、江苏省教委自然科学基金(99KJD530003)、南京工业大学青年基金、济南市高新区重点项目等基金的资助,在此谨致以最衷心的感谢。

编 者

目 录

第 1 章 概述	(1)
第 2 章 快速膨胀工艺	(4)
2.1 RESS 工艺的原理	(4)
2.2 RESS 工艺制备微细颗粒的影响因素	(10)
2.2.1 影响参数	(11)
2.2.2 共溶剂的影响	(15)
2.2.3 实验装置	(16)
2.3 RESS 工艺的应用	(17)
2.3.1 聚合物方面的应用	(17)
2.3.2 药物微粒方面的应用	(19)
2.3.3 有机物方面的应用	(20)
2.3.4 无机物及陶瓷材料方面的应用	(21)
参考文献	(23)
第 3 章 气体抗溶剂工艺	(27)
3.1 GAS 工艺的原理	(27)
3.2 GAS 工艺过饱和度与沉析颗粒尺寸	(30)
3.2.1 溶液的过饱和度	(30)
3.2.2 成核速率方程	(32)
3.3 GAS 工艺流程及实验装置	(33)
3.3.1 工艺流程	(33)
3.3.2 实验装置	(35)

参考文献	(38)
第 4 章 超临界流体干燥	(41)
4.1 超临界流体干燥技术的研究进展	(42)
4.2 超临界流体干燥技术的机理	(45)
4.2.1 分子聚集理论	(45)
4.2.2 超临界流体的溶解能力和溶解度的计算	(46)
4.2.3 气液相变关系	(47)
4.2.4 固体凝胶的干燥过程分析	(47)
4.2.5 超临界流体干燥过程的热力学计算	(48)
4.3 超临界流体干燥的工艺过程与设备	(49)
4.3.1 工艺过程	(49)
4.3.2 设备	(51)
4.3.3 控制技术 & 注意点	(52)
4.4 超临界流体干燥过程的影响因素	(53)
4.4.1 超临界压力的影响	(54)
4.4.2 加热速度的影响	(54)
4.4.3 超临界温度的影响	(54)
4.5 超临界流体干燥技术的应用	(55)
参考文献	(58)
第 5 章 其他超临界流体结晶工艺	(61)
5.1 PGSS 工艺	(61)
5.2 SAS 工艺	(63)
5.3 CPF 工艺	(66)
5.4 SRC 工艺	(68)
5.5 超临界流体中化学法制备颗粒	(69)
5.5.1 超临界流体的热分解	(69)
5.5.2 超临界条件下的水热合成	(69)
5.6 ASES(PCA)工艺	(71)

5.7	SEDS 工艺	(72)
5.8	各种超临界流体制备微细颗粒方法的比较	(74)
	参考文献	(75)
第 6 章	超临界流体技术制备超细微粒的设备	(77)
6.1	RESS 工艺制备超细微粒的装置	(77)
6.2	SAS 工艺制备超细微粒的装置	(79)
6.2.1	SAS 液体分批操作	(79)
6.2.2	SAS 连续操作	(80)
6.3	GAS 工艺制备超细微粒的装置	(80)
	参考文献	(85)
第 7 章	超临界流体技术在超细颗粒制备方面的应用实例	(87)
7.1	RESS 技术制备超细粉体	(87)
7.1.1	RESS 工艺制备灰黄霉素微细颗粒	(88)
7.1.2	RESS 工艺制备二氧化硅超细微粒	(90)
7.1.3	RESS 工艺制备植物甾醇微粒	(91)
7.2	RESS 工艺制备纳米胶囊	(92)
7.2.1	理论研究	(92)
7.2.2	应用研究	(93)
7.3	GAS 工艺制备微细颗粒	(94)
7.3.1	GAS 工艺制备胰岛素微粒	(94)
7.3.2	GAS 工艺制备柠檬酸微细晶体	(95)
7.3.3	GAS 工艺制备环四亚甲基四硝胺	(97)
7.3.4	GAS 工艺制备对苯二酚超细颗粒	(98)
7.3.5	GAS 工艺制备尼莫地平微粒	(99)
7.3.6	GAS 工艺制备银杏提取物超细颗粒	(100)
7.4	SCFD 工艺制备纳米颗粒	(101)
7.4.1	SCFD 工艺制备纳米硼酸钙	(101)

7.4.2	SCFD 工艺制备纳米氧化铁微粒	(104)
7.4.3	SCFD 工艺制备氧化锌纳米微粉	(105)
7.4.4	SCFD 工艺制备二氧化钛纳米微粉	(106)
7.5	其他超临界结晶工艺在颗粒制备中的应用	(108)
7.5.1	PCA 工艺制备扑热息痛微细颗粒	(108)
7.5.2	超临界丙烷的抗溶剂沉淀法制备纳微沥青颗粒	(109)
7.5.3	重油超临界流体萃取与萃余相 RESS 耦合制备 沥青微粒	(114)
7.5.4	超临界 CO ₂ 喷雾干燥法制备阿莫西林缓释靶向 粘附微粒	(115)
	参考文献	(117)
第 8 章	超临界流体反应技术	(121)
8.1	性能优异、环境友好的超临界 CO ₂ 反应溶剂	(121)
8.2	均相反应	(123)
8.3	非均相反应	(124)
8.3.1	固体催化剂的再生	(124)
8.3.2	产物反应分离	(125)
8.3.3	产物选择性反应	(125)
8.4	溶胀聚合反应	(126)
	参考文献	(127)
第 9 章	超临界流体反应技术在高分子科学中的应用	(128)
9.1	超临界 CO ₂ 流体的性质	(129)
9.2	超临界 CO ₂ 流体中的聚合反应	(132)
9.2.1	自由基聚合	(133)
9.2.2	乙烯的聚合	(134)
9.2.3	阳离子聚合	(135)
9.3	超临界 CO ₂ 流体作为聚合反应的介质	(136)

9.3.1	均相溶液聚合	(137)
9.3.2	非均相聚合	(138)
9.4	超临界 CO ₂ 流体技术在高分子加工中的应用	(147)
9.4.1	超临界 CO ₂ 流体对高聚物的渗透性	(147)
9.4.2	超临界 CO ₂ 流体协助渗透技术	(148)
9.4.3	超临界 CO ₂ 流体溶胀聚合技术	(150)
9.5	超临界 CO ₂ 流体在高分子科学中的其他应用	(153)
9.5.1	超临界 CO ₂ 流体对聚丙烯酸的提纯	(153)
9.5.2	超临界 CO ₂ 流体在聚合物加工中的其他应用	(154)
9.5.3	高分子的分级	(155)
9.5.4	添加剂载体	(157)
9.6	超临界流体技术在高分子材料加工中的应用实例	(157)
9.6.1	超临界条件下的乙烯聚合	(158)
9.6.2	超临界 CO ₂ 合成聚丙烯腈	(160)
9.6.3	超临界 CO ₂ 制备环烯烃共聚物微孔材料	(161)
9.6.4	超临界 CO ₂ 中丙烯酸与乙烯基吡咯烷酮的共聚	(162)
9.6.5	超临界 CO ₂ 合成丙烯酸含氟共聚物	(164)
9.6.6	超临界 CO ₂ 合成 TiO ₂ 介孔材料	(165)
9.6.7	超临界 CO ₂ 诱导聚碳酸酯结晶	(166)
参考文献		(168)

第 1 章 概 述

超临界流体技术是一门综合性技术，它涉及化学、化学工程、机械工程、热力学、材料学、自动控制等方面的知识和技术。近 10 年来，超临界流体技术的开发研究，吸引了国内外大批学者。超临界 CO_2 流体技术作为一种新方法，除了在萃取方面的应用外，在其他领域中的应用也获得了重要的进展，如新材料制备等。超临界流体技术在新材料制备领域中的应用主要体现在超细微粒制备和高分子材料制备两个方面。

超细微粒，特别是纳米级粒子的制备，在当前的高新技术中已成为一个热门领域，在材料、化工、轻工、冶金、电子、生物医学等领域得到广泛应用。超细粒子的制备方法有多种，一般是由溶质从过饱和的溶液中沉积出来，形成结晶的或无定形的粉体。通常用蒸发、加热或冷却，或添加另一种组分到溶液中去以降低溶质的溶解度，也有通过化学反应产生不溶性化合物来导致过饱和现象的产生。若其他条件不变，固体粒子的成核、生长和聚集的速率与溶液的过饱和速率的关系十分密切，因此，采用加热或冷却的方法进行结晶时，溶液的导热率就很关键，因为导热率决定溶液中温度梯度传播速率。

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操作温度和压力而进行调节，因此构成了一种新的超细颗粒制备技术^[1]。高压和超临界流体的压力变化作用，会产生像液滴破碎和剧烈混合这样的机械效应，这为制备具有特殊形态和性质的纯物质或复合物的微细颗粒或粉体提供了新的可能性。由于超临界流体特殊的热力学性质和流体力学性质，及其与物料的良好互

混或互溶性，超临界流体会产生如下一些特殊效应^[2]：

1) 物质在超临界流体中的溶解度对压力的变化非常敏感，这使溶解于超临界流体的溶质在节流膨胀后，溶解度在极短的时间内迅速降低，形成极大的过饱和度，从而形成无数来不及长大的晶核；

2) 超临界流体的溶解作用使溶剂体积增大，体系的内聚能显著降低，从而溶剂的溶解能力降低，使溶质形成结晶或无定型沉淀析出；

3) 超临界流体在溶剂中的溶解和膨胀作用，会形成高速喷射，从而产生很细的液滴；由于膨胀喷射的高度扰动，使液体与添加物充分混合；

4) 由于节流膨胀和直接传热，体系温度迅速降低，这使因喷雾形成的液滴会迅速固化，这也会形成很高的过饱和度，非常有利于原本难于结晶的物质的微细化；使不能互混的液态混合物易于凝结和微细化，也会减少挥发性化合物的损失；

5) 超临界流体使体系的熔融温度降低，这使在液体中反应和/或不互混的化合物易于混合和溶解；

6) 超临界流体的快速溶解，使体系黏度和表面张力减小，这使在通常的液体中形成结晶的化合物的溶解度快速减小；使黏度很高的液态化合物易于通过静态混合器混合或溶解；使含有很宽黏度范围内的液体的气体易于形成喷雾。

超临界流体结晶技术是利用超临界流体特有的高膨胀能力和有机溶剂萃取能力及 CO_2 的反萃取能力，通过温度和压力的调节来制备超细微粒的方法。在超临界情况下，降低压力可以导致过饱和的产生，而且可以达到高的过饱和速率，固体溶质可从超临界溶液中结晶出来。由于这种过程在准均匀介质中进行，能够更准确地控制结晶过程，能够生产出平均粒径很小的细微粒子，因此引起了许多研究者的重视。该方法分为快速膨胀过程 (RESS 工艺)、气体抗溶剂再结晶过程 (GAS 工艺或 SAS 工艺)、气体饱和溶液造粒过程 (PGSS 工艺)、超临界结晶干燥

过程(SCFD 工艺)和 CPF 工艺、SRC 工艺、PAC 工艺、SEDS 工艺、SCW 工艺等^[3,4]。

高分子材料制备是指利用超临界流体反应技术，以超临界流体为反应介质，或在超临界条件下实现小分子物质的聚合反应而生产高分子材料，或是利用超临界流体的特殊性质对高分子材料进行改性。

第 2 章 快速膨胀工艺

快速膨胀工艺即 RESS (Rapid Expansion of Supercritical Solution)。Haanay 和 Hogarth^[5]早在 1879 年就发现了通过超临界流体的减压可以析出超细微粒的现象, 但真正将 RESS 工艺用于制备超细微粒是 Krukoniš^[6]在 1984 年开始实现的, RESS 工艺与传统方法如研磨、气相沉积、液相沉积、喷雾造粒等相比, 所制备的颗粒具有粒径小、粒度均匀、颗粒成分不易被破坏和产品纯度高等诸多优点。该技术可用于制备精细陶瓷前驱体、催化剂颗粒、磁性材料、感光材料、聚合物微球、涂料粉剂和药物微粒等。RESS 工艺的溶剂体系有 CO_2 、 C_2H_4 、 C_2H_6 、 CHF_3 、 C_5H_{12} 等, 其中以 CO_2 应用最为广泛。

2.1 RESS 工艺的原理

Matson 等^[7,8]于 1987 年成功做了一批无机物和有机物在超临界流体中膨胀成微粒的实验, 从此开始把这种经过微细喷嘴的快速膨胀过程称为 RESS 工艺。RESS 工艺制备超细微粒利用了溶质的溶解度随超临界流体密度变化的关系。作为一种溶剂, 超临界流体的溶解度在不同的温度和压力下随其热力学参数的变化而大大地改变。当流体从超临界状态迅速膨胀至低压、低温的气体状态, 溶质的溶解度急剧下降, 这个转变使溶质的过饱和度骤然升高, 当溶液以单相喷出时, 析出大量微核, 并在极短的时间内快速生长, 形成粒度均匀的亚微米以至纳米级微细颗粒, 如图 2-1 所示^[9]。所以只要能形成超临界溶液的溶剂-溶质系统都可进

行 RESS 过程。在 RESS 过程中，压力一般是溶剂临界压力的 3 ~ 7 倍，此时的超临界溶液的密度接近液体的密度。若能适当选择膨胀前的流体参数，确保膨胀后成为单相的低密度气体，就能使 RESS 过程顺利进行。因此过程条件的选择十分重要，这对所得的晶体的尺寸、形态结构以及尺寸分布都有影响。对于不同的溶质，要用不同的超临界流体作溶剂。RESS 过程研究中已用过的超临界流体有 CO_2 、乙烯、丙烯、丙烷、戊烷、 CHF_3 、乙醇和水等。

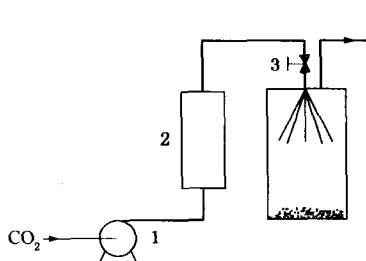


图 2-1 RESS 技术简图

1—高压泵；2—高压溶解釜；
3—减压阀

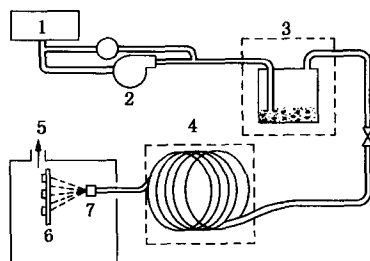


图 2-2 RESS 过程的流程示意图

1—溶剂；2—泵；3—高压釜；
4—加热器；5—排气；6—富集面；
7—喷嘴

图 2-2 为 RESS 过程的流程示意图，由 4 个部分组成：溶液供应、泵压系统、溶液加热（加热到超过其临界温度）部件和用于超临界溶液膨胀的喷嘴、产品收集室等。构成 RESS 过程特色的部件是喷嘴。作为膨胀部件的喷嘴是由长度很短（ $< 5\text{mm}$ ）， $60\mu\text{m}$ 内径的不锈钢毛细管制成，用银焊将其焊在外径为 1.58mm 的短不锈钢管内，再用合适的连接管将其与加热部件相连接。由于在临界点附近，超临界流体的物性对温度和压力的变化非常敏感，因此改变温度和压力可以显著地改变它的溶解能力。RESS 工艺便是先将溶质溶解在超临界流体当中，然后使超临界流体在非常短的时间内（ $10^{-8} \sim 10^{-5}\text{s}$ ）通过一个喷嘴进行减压膨胀，并形成