

国家自然科学基金资助出版

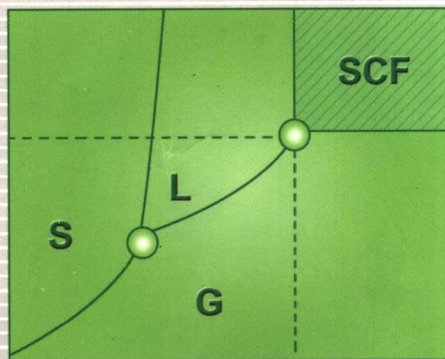
绿色化学化工丛书

超临界流体科学与技术

Supercritical

*Fluid
Science & Technology*

韩布兴 等编著



中国石化出版社

内 容 提 要

超临界流体科学和技术与多学科相互交叉渗透。本书主要介绍超临界流体的概念与特性,超临界流体热力学与分子间相互作用,超临界二氧化碳-微乳液体系,超临界流体中的化学反应,超临界流体在材料领域中的应用,超临界流体萃取分离,超临界流体色谱技术,超临界二氧化碳印染、喷涂、清洗,超临界二氧化碳-离子液体混合体系的性质和应用等。

本书可供绿色化学化工、石油化工、精细化工、有机合成、化学工程及材料、制药、食品、环境保护、印染等领域的科技人员,以及相关高等院校的师生阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

超临界流体科学与技术/韩布兴等编著.

—北京:中国石化出版社,2005

(绿色化学化工丛书)

ISBN 7-80164-681-9

I. 超… II. 韩… III. 超临界流体-应用
IV. O351.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 141610 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](http://www.sinopec-press.com)

E mail press@sinopec.com.cn

北京精美实华图文制作中心排版

河北天普润印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

787×1092 毫米 16 开本 21 75 印张 4 插页 423 千字

2005 年 4 月第 1 版 2005 年 4 月第 1 次印刷

定价:58.00 元

发展绿色化学
造福全人类

张存浩

〇七年十月

张存浩院士题词

宣传绿色化学化工
推动化学工业可持续发展

闵恩泽
二〇〇四年
十月二十日

闵恩泽院士题词

化学是人类财富的创造者
也是环境污染的清除者

朱清时

2004年12月6日

朱清时院士题词

序 一

1987年联合国环境与发展委员会主席、挪威首相 Mrs. Gro Harlem Bruntland 夫人发表了名为《我们共同的未来》的报告，对“可持续发展 (Sustainable Development)”作出以下定义：

“Sustainable development is development that meets the needs of the present without compromising the ability of future generations to meet their own needs.”

亦即，可持续发展所定义的应是这样一种发展，它既满足当代人的需要，又不对后代人满足其需要的能力构成危害。

可持续发展的思想和观念，曾被称为是人类一个世纪以来最深刻的警醒，目前已广为世界各国接受。这一观念的形成，应首先归功于著名的环境运动先驱者、生物学家 Rachel Carson。她于1962年出版了随即引起轩然大波的著作《SILENT SPRING》，描绘了农药污染世界并使生态环境毁灭，造成“鸟语不再，惟余空山”的可怕景象，引发了人类对于发展观念的争论。Carson 一度备受主要来自化学工业界对她的学术观点乃至人身的攻击和诋毁。正因如此，她对人类社会的贡献不但被载入史册，而且更受到人们永远的怀念。

由此可见，可持续发展观念形成的根源可溯及化学与化工。化学工作者对此自应有更深切的体念。近年来，人们把绿色化学的观念进一步发展成为“绿色与可持续化学”(Green and Sustainable Chemistry)，以强调化学化工不仅涉及环境，而且直接与可持续发展的多个方面相关。可持续发展观念是以经济、资源、环境、社会等要素的一体化为其特征。绿色与可持续化学作为可持续发展的工具之一，其定义可以取自1998年国际经济合作与发展组织(OECD)以“Sustainable Chemistry”为主题的研讨会：

“Within the broad framework of Sustainable Development, we should strive to maximise resource efficiency through activities such as energy and non-renewable resource conservation, risk minimisation, pollution prevention, minimisation of waste at all stages of a product life-cycle, and the development of products that are durable and can be re-used and recycled. Sustainable Chemistry strives to accomplish these ends through the design, manufacture and use of efficient and effective, more environmentally benign chemical products and processes.”

从这一目前已得到人们认可的定义可以看到，在可持续发展大框架之内的绿色化学化工，无疑对经济、资源、环境，乃至构筑循环经济这一良性经济发展模式，都具有重要的意义。

希望《绿色化学化工丛书》的出版，能在其中贡献一份绵薄的力量。是以为序。

何鸣元

2004年11月18日

序 二

绿色化学又称环境无害化学、环境友好化学或者清洁化学。绿色化学是化学家通过对化学规律的进一步认识，发展新的技术，避免和减少那些对人类健康、社区安全、生态环境有毒有害的原料、催化剂、溶剂和试剂的使用和有害的产物、副产物等的产生。绿色化学的理想是实现生态环境与化学和化工生产的协调发展。其主要特征在于采用“原子经济”反应，即原料中的每一原子进入产品，不产生任何废物和副产品，实现废物的“零排放”；也不采用有毒、有害的原料、催化剂和溶剂，并生产环境友好的产品。从科学的观点看，绿色化学的要求将导致化学学科基础性的变革。

绿色化学与环境治理是不同的概念。环境治理强调对已被污染的环境进行治理，使之恢复到被污染前的面目，而绿色化学则强调从源头上阻止污染物生成的新策略，即所谓污染预防。应该看到，绿色化学是一个发展的概念，它是从源头减少污染开始逐渐趋于完全无污染的发展过程。真正实现完全绿色化学要经历长期的、深入的研究工作。

绿色化学是化学化工发展的新阶段，它利用近代科学和技术的巨大进展和最新成就，在继续生产人类社会所需要的大量新物质、新产品的同时，又满足在生产过程中充分利用原料并确保生产出的物质不污染环境。因此，绿色化学是发展生态经济和工业的关键，是实现可持续发展战略的重要组成部分。

绿色化学是国际科学研究的热点和前沿，是我国基础科学发展的优先领域。它是经济和社会可持续发展战略的重要组成部分，是解决21世纪环境和资源问题的根本出路之一。国家自然科学基金委员会化学科学部一贯高度重视绿色化学的研究和发展，1997年国家自然科学基金

基金委员会与中国石油化工集团公司联合资助了“九五”重大基础研究项目“环境友好石油化工催化化学与化学反应工程”；1999年国家自然科学基金委员会设立了“用金属有机化学研究绿色化学中的基本问题”的重点项目；同年12月国家自然科学基金委员会召开了《绿色化学的基本科学问题》的九华论坛会；2000年把绿色化学作为“十五”优先资助领域。近年来国家自然科学基金在该领域的支持不断增强，基础研究的队伍逐步壮大，取得了一批重要成果，受到了广大科技界和社会各界的关注。

为了增加科技界和公众对绿色化学化工最新进展的了解，促进绿色化学化工的发展，国家自然科学基金委员会化学科学部与中国石化出版社共同组织国内在绿色化学化工领域从事研究的有关专家，编著出版《绿色化学化工丛书》。希望该丛书的出版对我国的经济社会、资源能源的可持续发展和人类活动与环境协调发展做出贡献。

国家自然科学基金委员会化学科学部

梁文平

2004年11月8日

前 言

长期以来，化学工业为人类社会的进步做出了巨大的贡献。同时，许多化学化工过程却造成了严重的环境污染。为了实现社会的可持续发展，21世纪的化学工业必将通过调整自身的产业结构，研究开发“环境友好”的新工艺和新技术。“绿色技术”已成为21世纪化工技术的研究热点。

在化学工业中需要使用大量的溶剂作为反应介质、分离过程的溶剂、一些过程的助剂等，其中很多是挥发性的有机物质，易燃或有毒、对环境有害。这些溶剂的使用不仅造成了原料的浪费，也是重要的环境污染源之一。针对减少使用挥发性溶剂对环境的污染，目前提出了多种解决方案，如无溶剂合成、水作为溶剂、采用超临界流体作为溶剂、用离子液体作为溶剂等。

超临界流体是温度和压力同时高于其临界值的流体。这类流体具有许多特性，如具有很强的溶解低挥发性物质的能力，表面张力为零，黏度低，扩散系数大，其物理化学性质随温度和压力变化十分敏感等。因此，其性质可以通过改变温度和压力进行连续调节，特别是在临界点附近，温度和压力的微小变化会显著地影响流体的性质，如密度、黏度、介电常数、扩散系数和溶剂化能力等。超临界流体中存在特殊的分子间相互作用与聚集，少量共溶剂(夹带剂)可以有效地改变体系的相平衡性质和化学反应性质等。

近年来，超临界流体科学与技术受到高度重视。国内外相继成立了相关的学术组织，国际和地区性的会议定期召开。世界上许多国家都投入了大量人力和物力开展相关研究，并建立了多个超临界流体中心。这一方面是由于超临界流体具有许多特殊性，还有许多重要的科学问题有待进一步研究和解决。这些问题的解决不但将推动超临界流体理论的发展，而且将有效地促进其他相关学科的发展。另一方面，超临界流体技术在萃取分离、化学反应工程、材料科学、环境保护、食品、医药、分析技术、微电子技术等许多领域有广泛的应用前景。超临界流体的特性决定了超临界流体技术具有许多特性。随着超临界流体技术问题的不断解决和新技术、新工艺的开发，超临界流体技术的应用将越来越广泛，并将解决一些现有其他技术难以或无法解决的难题。这类绿色技术的发展和广泛应用必将产生巨大的经济效益、社会效益和环境效益。

迄今为止，人们对超临界流体的性质和在各方面的应用已经进行了大量的研究，并且不断取得新的进展，一些技术已经得到应用。文献中除大量研究性论文

和综述性文章外，还有一些中外文专著。鉴于有关基础理论在一些专著中已有介绍，本书对其他专著中叙述较多的成熟理论将不再进行详细介绍，而着重对一些专题进行讨论，特别是对最近的一些成果进行归纳和总结，并对未来的发展趋势提出我们的一些观点。希望对有关的科技人员、教师和研究生具有一定的参考价值。

应该指出的是，超临界流体科学和技术与化学、物理学、地学等多门学科和领域相互交叉渗透，本书主要介绍一些与化学化工相关的专题。本书的第一、二、三章由中国科学院化学研究所张建玲博士编写，第四章由华南理工大学江焕峰教授编写，第五、七、九章由中国科学院化学研究所刘志敏博士编写，第六章和第十一章由中国科学院化学研究所姜涛博士编写，第八章由中国科学院化学研究所吴卫泽博士编写，第十章由中国人民大学化学系牟天成博士编写。中国科学院化学研究所韩布兴研究员负责本书的整体设计、统稿工作，并参加或参与各章的编写。

由于本书的篇幅所限，对国内外许多学者的成果无法进行一一介绍。同时，由于我们的知识范围和水平所限，书中难免有错误和疏漏，敬请广大读者给予批评指正。

编著者

2004年11月

目 录

第一章 超临界流体的概念与特性

1.1 超临界流体的概念	(1)
1.2 超临界二氧化碳的性质	(2)
1.2.1 密度	(2)
1.2.2 扩散系数和黏度	(3)
1.2.3 极性	(4)
1.2.4 表面张力	(4)
1.3 超临界水的性质	(5)
1.4 混合超临界流体	(6)
1.4.1 混合流体的相图	(7)
1.4.2 混合超临界流体的性质	(9)
参考文献	(14)

第二章 超临界流体热力学与分子间相互作用

2.1 物质在超临界流体中的溶解度	(16)
2.1.1 超临界流体对物质的溶解现象	(16)
2.1.2 溶解度测定方法	(16)
2.1.3 压力和温度对溶解度的影响	(17)
2.1.4 共溶剂对溶解度的影响	(18)
2.1.5 溶解度的关联与计算	(19)
2.2 分子聚集与分子间相互作用	(22)
2.2.1 超临界流体中的分子聚集现象	(22)
2.2.2 超临界流体的分子间相互作用	(23)
2.2.3 偏摩尔体积研究	(24)
2.2.4 光谱研究	(26)
2.3 超临界流体的比热容	(32)
2.3.1 纯超临界流体的比热容	(32)
2.3.2 混合超临界流体的比定容热容	(32)

2.4 溶质在超临界流体中的溶解热	(35)
2.4.1 溶质在纯超临界流体中的溶解热	(35)
2.4.2 共溶剂对溶质溶解热的影响	(37)
2.4.3 共溶剂对溶解度的影响机理	(38)
2.5 小结	(42)
参考文献	(42)

第三章 超临界二氧化碳 - 微乳液体系

3.1 超临界二氧化碳微乳液	(49)
3.1.1 表面活性剂的设计和选择	(50)
3.1.2 超临界二氧化碳微乳液的组成	(51)
3.1.3 超临界二氧化碳微乳液的相态	(52)
3.1.4 超临界二氧化碳微乳液的性质	(53)
3.1.5 超临界二氧化碳微乳液的应用	(56)
3.2 二氧化碳膨胀的微乳液	(61)
3.2.1 二氧化碳对微乳液体积和相态的影响	(61)
3.2.2 二氧化碳对微乳液中水的增溶作用	(62)
3.2.3 二氧化碳膨胀的微乳液的性质	(63)
3.2.4 二氧化碳膨胀的微乳液的应用	(69)
3.3 二氧化碳诱导形成的微乳液	(72)
3.3.1 嵌段共聚物微乳液形成的研究	(72)
3.3.2 嵌段共聚物的结构对微乳液的影响	(73)
3.3.3 嵌段共聚物微乳液的应用	(74)
参考文献	(75)

第四章 超临界二氧化碳中的化学反应

4.1 二氧化碳及超临界二氧化碳中化学反应的特性	(80)
4.1.1 二氧化碳与超临界二氧化碳	(80)
4.1.2 超临界二氧化碳中化学反应的特殊现象	(80)
4.1.3 超临界二氧化碳条件下化学反应的特点	(81)
4.2 超临界二氧化碳中化学反应装置	(81)
4.2.1 间歇式反应装置	(81)
4.2.2 连续性反应装置	(82)
4.3 超临界二氧化碳中的化学反应	(83)
4.3.1 氧化反应	(83)
4.3.2 不对称加氢反应	(86)

4.3.3 二氧化碳作为反应底物的化学反应	(90)
4.3.4 烷基化反应	(92)
4.3.5 羰基化反应	(93)
4.3.6 酶催化反应	(98)
4.3.7 聚合反应	(100)
4.3.8 碳-碳键合成反应	(103)
4.3.9 耦合介质中的化学反应	(106)
4.4 小结	(107)
参考文献	(108)

第五章 超(近)临界水中的化学反应

5.1 超(近)临界水中的有机化学反应	(113)
5.1.1 超临界水中的氧化反应	(113)
5.1.2 超(近)临界水中的还原反应	(119)
5.1.3 超(近)临界水中的水解、水合及脱水反应	(121)
5.1.4 其他有机反应	(126)
5.2 超(近)临界水中生物质的转化反应	(128)
5.2.1 超(近)临界水中葡萄糖的转化反应	(128)
5.2.2 超(近)临界水中纤维素的转化反应	(131)
5.3 超(近)临界水中的无机化学反应	(132)
5.3.1 超(近)临界水中硝酸盐的分解	(132)
5.3.2 超(近)临界水中乙酸盐的分解	(134)
5.3.3 超(近)临界水中的其他无机反应	(137)
5.4 超(近)临界水中的聚合物降解反应	(139)
5.5 小结	(141)
参考文献	(141)

第六章 超临界态化学反应热力学和动力学

6.1 共溶剂对化学反应的影响	(144)
6.1.1 共溶剂改性的二氧化碳中的异构化平衡	(144)
6.1.2 共溶剂改性的超临界二氧化碳中偶氮二异丁腈的 热分解反应动力学	(146)
6.1.3 超临界二氧化碳中氧化苯甲醇的反应	(149)
6.1.4 共溶剂氟苯、甲苯对在超临界二氧化碳中氧化环己醇 反应的影响	(150)

❖	
6.1.5	超临界二氧化碳中氧化环己烷的反应 (151)
6.1.6	近临界区共溶剂对萘的三重态猝灭反应速率常数的影响 (151)
6.2	二元混合溶剂的相行为对化学反应的影响 (152)
6.2.1	乙酰乙酸乙酯的异构化平衡反应 (152)
6.2.2	混合流体中偶氮二异丁腈热分解动力学 (153)
6.3	反应体系的相行为及其对化学反应的影响 (155)
6.3.1	化学反应体系的相行为研究 (156)
6.3.2	反应体系的相行为对化学反应的影响 (160)
6.4	小结 (171)
	参考文献 (171)

第七章 超临界流体在材料领域中的应用

7.1	超临界流体在超细微粒制备中的应用 (174)
7.1.1	超临界溶液快速膨胀技术的基本原理和应用 (175)
7.1.2	超临界流体抗溶剂技术的基本原理和应用 (183)
7.1.3	超临界流体中化学法制备纳米材料 (186)
7.2	超临界流体在多孔材料制备中的应用 (193)
7.2.1	聚合物多孔材料 (193)
7.2.2	有机小分子多孔材料 (196)
7.2.3	无机纳米多孔材料 (198)
7.2.4	有序介孔膜 (200)
7.3	超临界流体在复合材料制备中的应用 (202)
7.3.1	聚合物复合材料 (202)
7.3.2	无机物/无机物复合材料 (207)
7.4	小结 (214)
	参考文献 (214)

第八章 超临界流体萃取分离技术

8.1	超临界流体萃取分离的基本原理 (219)
8.2	超临界流体萃取分离的实验方法与设备 (220)
8.2.1	静态法 (220)
8.2.2	半连续法 (220)
8.2.3	连续法 (221)
8.3	影响超临界流体萃取效率的主要因素 (222)
8.4	超临界流体萃取技术的主要特点 (223)

8.5 超临界流体萃取技术的主要应用	(224)
8.5.1 超临界流体萃取技术在食品工业中的应用	(224)
8.5.2 超临界流体萃取天然香料、精油等有效成分	(227)
8.5.3 超临界流体萃取药物有效成分	(229)
8.5.4 超临界流体萃取技术在石油、煤炭工业中的应用	(234)
8.5.5 超临界流体萃取技术在环境污染治理中的应用	(237)
8.5.6 超临界流体萃取技术在核废料处理中的应用	(238)
8.5.7 超临界流体从水溶液中提取金属离子	(239)
8.5.8 超临界流体从水溶液中萃取有机物	(242)
8.5.9 废水处理	(242)
8.5.10 其他应用	(243)
8.6 超临界流体萃取的机理和动力学	(244)
8.6.1 影响超临界流体萃取过程的因素	(245)
8.6.2 超临界流体萃取过程的机理	(246)
8.6.3 超临界流体萃取的动力学模型	(247)
8.7 小结	(255)
参考文献	(255)

第九章 超临界流体色谱技术

9.1 超临界流体色谱的组成	(262)
9.1.1 超临界流体色谱的结构	(262)
9.1.2 超临界流体色谱的分离原理	(262)
9.1.3 超临界流体色谱的流动相	(264)
9.1.4 固定相	(266)
9.1.5 超临界流体色谱的检测系统	(269)
9.2 超临界流体色谱的应用	(269)
9.2.1 分析型超临界流体色谱	(270)
9.2.2 制备型超临界流体色谱	(273)
9.2.3 超临界流体色谱在热力学研究方面的应用	(274)
9.3 小结	(278)
参考文献	(278)

第十章 其他超临界流体技术

10.1 超临界染色	(282)
10.1.1 超临界染色的基本原理	(282)

❖ ❖

- 10.1.2 超临界染色的工艺和设备 (282)
- 10.1.3 超临界染色技术的发展及应用 (283)
- 10.1.4 超临界染色的优点及存在的问题 (285)
- 10.2 超临界喷涂 (286)
 - 10.2.1 超临界喷涂的基本原理 (286)
 - 10.2.2 超临界喷雾涂料的组成及相行为 (286)
 - 10.2.3 超临界喷涂的机理、工艺及设备 (287)
 - 10.2.4 超临界流体喷涂的商业应用 (289)
 - 10.2.5 超临界喷涂的优点及存在的问题 (289)
- 10.3 超临界清洗 (291)
 - 10.3.1 超临界二氧化碳清洗的基本原理 (291)
 - 10.3.2 超临界清洗的工艺和设备 (292)
 - 10.3.3 超临界二氧化碳清洗在微电子领域的应用研究 (292)
- 10.4 小结 (299)
- 参考文献 (299)

第十一章 超临界二氧化碳 - 离子液体混合体系

- 11.1 离子液体 - 二氧化碳体系的相行为 (305)
 - 11.1.1 二氧化碳在离子液体中的溶解度 (305)
 - 11.1.2 共溶剂对离子液体在二氧化碳中溶解度的影响 (306)
 - 11.1.3 二氧化碳对离子液体性质的影响 (308)
 - 11.1.4 离子液体 - 二氧化碳 - 甲醇三元体系的相行为 (309)
 - 11.1.5 离子液体 - 二氧化碳 - 水三元体系的相行为 (313)
- 11.2 超临界二氧化碳 - 离子液体在分离中的应用 (315)
- 11.3 超临界二氧化碳 - 离子液体中的化学反应 (317)
 - 11.3.1 二氧化碳 - 离子液体两相体系中金属催化的有机反应 (318)
 - 11.3.2 离子液体存在时二氧化碳直接参与的反应 (322)
 - 11.3.3 二氧化碳 - 离子液体中的电化学合成 (322)
 - 11.3.4 酶催化反应 (327)
 - 11.3.5 其他反应 (328)
- 11.4 小结 (328)
- 参考文献 (328)