

专题论坛

——关于化学热力学和动力学发展方向的讨论

编者按 科学的发展史中,一个重要的特点就是人们对事物的认识越来越细化,越来越深入,研究和阐述越来越专门化。对应这种情况,通过不断的分化和融合产生越来越多新的学科。在早期科学史中,物质科学的基本科学就是物理学和化学,他们的基础地位几百年没有改变。那些越来越快萌生的新学科无论如何也不能够离开这些基础,不过这并不意味着它们的内容一成不变,因为新学科的建立也向这些基础提出挑战,促使它们发展。但是不可不注意到,在新学科的建立变得越来越快的时候,这些基础的学科内容往往被忽略。这并不是因为它们推动科学发展的生命力衰退了,而是我们忽视了它们永不衰减的推动力。这种力量与发挥它们自身生长的潜力有关。

化学作为研究物质变化的科学,它有一个最根本的内容是反应化学,而反应化学最根本的基础是反应的热力学和动力学。尽管上个世纪后期微观动力学和非平衡态热力学曾经成为热点,但是应该看到由于我们的科学界往往趋于跟踪和追求当前的热点问题而忽视了这些方面的发展。实际上,化学热力学和化学动力学在解决生命科学、材料科学和环境科学等方面遇到的问题时潜力巨大。比如,层次热力学就是一个值得研究的问题。当反应物从宏观物相逐渐变小到纳米粒子时,它们参与的反应热力学和动力学行为如何改变?从分子热力学到线粒体热力学到细胞热力学这是化学与细胞生物学结合的一个重要方向。再如,研究外源性物质进入细胞后在各个位点间的移动、结合、转化的动力学以及研究它的代谢过程的动力学基础上,可以建立动态模型,推测某一环节发生变化造成的结果。有了热力学的指导,材料合成才有了理论基础,才能够更好地避免盲目性。鉴于此,我们计划针对这方面应该研究的问题展开讨论。

希望广大读者对我国的化学热力学和动力学发展方向投寄讨论稿。

超临界流体化学热力学^{*}

姜 涛 韩布兴^{**}

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

摘 要 本文简要介绍了超临界流体的基本概念和性质,评述了化学热力学在超临界萃取、超临界态化学反应、超临界流体制备材料等方面的作用和研究进展,讨论了二氧化碳-离子液体两相体系的热力学行为。

关键词 超临界流体 化学热力学 相行为 共溶剂 离子液体

中图分类号: O642 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-281X(2006)05-0657-13

收稿: 2005 年 9 月

* 国家自然科学基金项目资助 (No. 20473105, 20332030)

** 通讯联系人 e-mail: hanbx @iccas. ac. cn

Chemical Thermodynamics of Supercritical Fluids

Jiang Tao Han Buxing^{*,*}

(Institute of Chemistry, Chinese Academy of Science, Beijing 100080, China)

Abstract The concept and characteristics of supercritical fluids are briefly introduced. The chemical thermodynamics related with supercritical fluid extraction, the chemical reactions in supercritical fluids, and material processing using supercritical fluids are reviewed. Thermodynamics of carbon dioxide/ionic liquid biphasic systems are also discussed.

Key words supercritical fluids; chemical thermodynamics; phase behavior; cosolvents; ionic liquids

化学热力学是物理化学的主要分支学科之一,其主要特点是原理具有普适性和高度的可靠性。对于任何体系,化学热力学性质是判断其稳定性和变化方向及程度的依据。也就是说,热平衡、相平衡、化学平衡、分子构象的稳定性、分子间的聚集与解离平衡等许多重要问题都需用化学热力学的原理和方法进行判断和研究。

化学热力学是一个具有多年历史并充满生机和活力的学科。化学热力学的研究范畴决定了它与化学乃至化学学科以外的其它学科的交叉渗透,以及与资源、环境、生命科学、材料科学等重大领域的交叉渗透。在整个科学和技术发展过程中,化学热力学与其它学科的发展相互促进,正在发挥着其它学科不能取代的重要作用。科学技术的不断发展对化学热力学理论不断提出新的和更高的要求,这主要表现在两个方面:一是一些新的化学热力学问题的出现,二是迫切需要解决一些多年来一直没有解决的重要化学热力学难题。与此同时,科学技术的发展为一些重要化学热力学问题的解决创造了有利的条件,为化学热力学的发展创造了新的机遇。

近年来,人们对超临界流体技术的应用和超临界流体性质的研究越来越重视^[1-7]。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已经得到应用,并且具有极其广阔的应用前景。本文将简要讨论化学热力学与超临界流体科学与技术的交叉与渗透的部分内容,以及化学热力学在超临界流体科学与技术发展中的重要作用。

1 超临界流体的概念与特性

图 1 为纯物质的压力-温度相图,图中的临界点(critical point)是指相图中汽液平衡线向高温延伸时汽液界面恰好消失的那个点,此处所对应的温度和

压力即为临界温度(critical temperature, T_c)和临界压力(critical pressure, P_c)。当流体的对比压力(流体压力与其临界压力之比, P_r)和对比温度(流体温度与其临界温度之比, T_r)同时大于 1 时,流体就处于超临界状态(简称 SC 状态),即流体的温度和压力同时超过其临界温度和临界压力时流体所处的状态,图 1 中的阴影部分就是通常所说的超临界区。

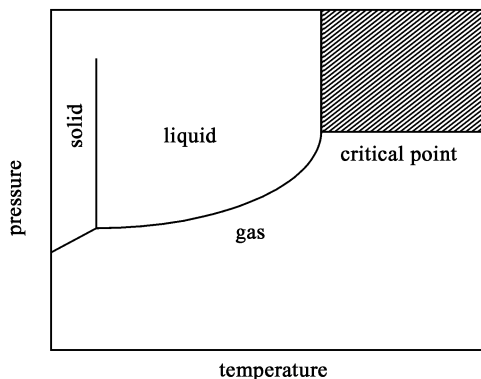


图 1 纯物质的压力-温度相图

Fig. 1 Pressure-temperature phase diagram of pure substances

超临界流体兼有气体和液体的一些特性,许多性质介于气体和液体的性质之间^[7,8],超临界流体的密度接近液体的密度,粘度和扩散系数等与气体的接近,这使得它们既有强的溶解能力,又有强的扩散能力。这些性质如密度、粘度、扩散系数、介电常数、溶剂化能力等,可以在一定范围内通过压力和温度进行调节,在其临界点附近这种调节作用尤为显著^[9]。在应用超临界流体时,常常通过调节体系的温度和压力或加入少量共溶剂来控制体系的热力学性质、传热系数、传质系数和化学反应性质(反应速率、选择性和转化率)等。

超临界流体具有高度可压缩性,但压缩超临界流体时并不能产生液相,只能增加其密度。在临界

点附近,由于分子间相互作用的特殊性,超临界流体会出现局域密度的不均匀性和局域组成的不均匀性。另外,超临界流体表面张力接近零并有优良的传质性能,使得其向多孔物质中的渗透特别容易,这种特性已被广泛用于多种材料的制备。

超临界二氧化碳和超临界水是应用最广泛的超临界流体。超临界二氧化碳($T_c = 31.1^\circ\text{C}$, $P_c = 7.38\text{MPa}$, $\rho_c = 0.448\text{g/cm}^3$)除具有超临界流体的一般性质外,还具有无毒、无害、不燃烧、无污染、容易分离、容易回收和可循环利用等特点,被认为是环境友好的绿色溶剂。超临界水^[10,11] ($T_c = 374.1^\circ\text{C}$, $P_c = 21.83\text{MPa}$, $\rho_c = 0.315\text{g/cm}^3$)是另一种绿色溶剂,但水也常在亚临界条件下使用,此时又被称为亚临界水。超(亚)临界水的性质不同于常态水和水蒸汽,其性质如介电常数、溶解能力、粘度等随着温度和压力的变化十分敏感,通过调节温度和压力,可以使水具有不同的性质,从而得到极性和溶解能力等性质相差悬殊的介质。如常态下水的极性很强,而超临界水的极性与一些非极性或弱极性物质相当^[12]。

2 物质在超临界流体中的溶解度

2.1 溶解度的测定方法

在观察到临界点后不久,人们就发现了物质在超临界流体中的溶解现象。物质在超临界流体中的溶解度数据是超临界流体应用的重要前提。多年来,关于溶解度的实验和理论研究一直是超临界流体领域研究的一个重点。超临界流体技术充分利用流体在超临界态时溶解度的大幅度变化,实现一般情况下难以实现的过程。明确超临界体系的相行为,有助于深入理解超临界过程的优势。目前,文献中已报道了大量的溶解度数据,获得溶解度数据的途径主要有实验测定^[14,15]和热力学计算方法^[16,17]。实验方法主要包括动态法^[18-20]、静态法^[21-24]和色谱法。

2.2 影响溶解度的因素

与气体和液体相比,超临界流体的密度对温度和压力的变化十分敏感,如二氧化碳的密度可在 $0.1\sim 1\text{g/cm}^3$ 之间变化,且其溶解能力在一定压力范围内与密度的变化密切相关,所以可以通过对温度和压力的调控来改变物质的溶解度,特别是在临界点附近,温度和压力的微小变化往往引起溶质的溶解度发生几个数量级的突变。一般情况下,温度相同时,压力越高溶解度越大。

二氧化碳的低介电常数和低极化率致使它对分

子量较大或极性较强的物质的溶解能力较弱,应用中常常向超临界二氧化碳中加入少量能够与之互溶的另一种溶剂以增强二氧化碳的溶解能力,这种溶剂被称为共溶剂、夹带剂或携带剂。共溶剂的引入大大拓宽了超临界流体的应用范围,有关内容将在此节后讨论。

共溶剂效应是超临界流体热力学研究的重要内容之一,关于共溶剂对溶质在超临界流体中的溶解度的影响已有大量研究报道^[25-28],此文不作详细介绍。一般来讲,与纯二氧化碳相比,加入共溶剂后,溶质在超临界二氧化碳中的溶解度会增大,且共溶剂浓度越高,溶质的溶解度越大^[29]。共溶剂增加溶质的溶解度的作用机理相当复杂,目前还没有一种理论可以合理地解释超临界流体中的共溶剂效应。人们测定物质在超临界流体中溶解度的同时,已经用谱学和计算机模拟等方法从多种角度研究了此现象,认为超临界流体的密度和溶质、溶剂分子间相互作用是影响其溶剂化能力的主要因素,加入共溶剂使超临界流体的密度增加是使其溶解能力增强的原因之一^[30]。一些研究发现,共溶剂极性^[31]和氢键相互作用^[32]等对溶质的溶解度有很大影响,但共溶剂效应并不一定随共溶剂极性的增大而增加。非极性共溶剂可提高非极性溶质的溶解度^[33],极性共溶剂对极性溶质的溶解度影响较大,而对非极性溶质的溶解度影响较小^[34]。最近的研究表明,对于一些体系,共溶剂使溶解度增加是由于共溶剂使溶解熵增加的缘故^[35]。

2.3 溶解度的理论计算

在有些情况下,很难测得或全部测得溶质的溶解度,对超临界流体中溶质溶解度的关联和预测显得尤其重要。Chrastil 方程^[36]把溶解度视为温度和密度的函数,是较常用的关联超临界流体中溶解度的方程,可以对溶解度数据进行粗略拟合^[37,38],Zhong 等^[39]将溶质周围溶剂分子的局域密度引入该方程,在计算溶解度的同时,可以得到局域密度和聚集数。计算溶解度较精确的方法是用状态方程,处理方式与在其他流体中的相同,即假设两相温度、压力相同,并达到热力学平衡,此时每一组分的逸度相等。常用的是立方状态方程,如 Soave-Redlich-Kwong 状态方程^[40]、Peng-Robinson 状态方程^[41]。选择合适的混合规则十分重要,已经提出了若干种混合规则^[42-44]。目前所有状态方程对近临界区流体性质的描述都较差,如何较准确地预测溶质在临界点附近超临界流体中的溶解度是一个十分重要的问题。

3 超临界流体萃取中的化学热力学

超临界流体萃取分离技术是应用较早的超临界流体技术,此技术有许多显著的优点,已广泛应用于医药、食品、环保和能源等领域。

溶解度的大小是决定能否有效萃取分离的主要因素之一。因此,物质在超临界流体中溶解度和共溶剂对溶解度的影响是超临界萃取领域基础研究的重要内容。超临界二氧化碳易分离、无残留,是应用最广的萃取剂,但其非极性特征限制了超临界二氧化碳萃取在更多方面的应用,因为许多基质的有效成分都含有大量极性基团,如皂甙、生物碱、醇、黄酮、香豆素、木质素、醌等。在这种情况下,如何选择合适的共溶剂非常重要。

一些研究表明,以乙醇作共溶剂(一般在摩尔含量 5 % 以下),可以从磷脂混合物中选择性地分离磷脂^[45];从小麦粉中萃取极性酯,并且萃取效率随共溶剂含量的增加而提高^[46];可以提高白术中挥发油的有效成分—榄香烯的提取率^[47]。乙醇或甲醇也是提取其他极性大、分子量适中成分的有效共溶剂。对于那些极性大、分子量的亲水性物质的萃取,加入共溶剂仍难以进行,利用超临界流体包水微乳液可部分解决这一问题^[48-50]。

超临界萃取在煤炭和石油加工方面也有应用,采用的萃取剂主要包括水^[51-53]、苯、甲苯^[54]、二甲苯^[55]、醇类^[56]、轻烃^[57-59]等,其他溶剂如十氢化萘、四氢萘、苯胺、吡啶、二噁烷、四氢呋喃等也有少量报道。由于萃取剂本身具有较强溶解能力,此方面的研究较少涉及共溶剂。

在共溶剂和络合剂存在条件下,用超临界二氧化碳可以除去污染物中的砷、汞、铅和铜等重金属离子^[60,61];用不同螯合剂和超临界二氧化碳可以萃取核废料中的铀、钚等镧系、锕系的金属离子和其它金属离子^[62],常用的螯合剂有磷酸三丁酯类、三丁基氧膦类、-二酮类、氟化的-二酮类(包括六氟乙酰丙酮(HFA)、噻吩甲酰三氟丙酮(TTA)、冠醚等^[63]。但对于大多数萃取而言,即使使用络合剂,金属离子在超临界流体中溶解度也比较低^[64,65]。虽然含氟的络合剂能较大幅度地提高金属络合物的溶解度,但价格都比较昂贵。

用超临界二氧化碳亦可以从水中回收金属离子^[66-71]。从水溶液中萃取金属离子是一个复杂的过程^[72],此过程包含一系列的化学平衡和螯合平衡。离子在超临界相和水相的分配系数及萃取各步

的平衡常数是萃取效率的主要决定因素,但从根本上讲,萃取效率受温度、压力、浓度、密度等因素的影响。例如,二氧化碳萃取 Cu^{2+} 的效率随超临界二氧化碳的密度增加而增加^[73]。

工业废水中含有许多有害的物质,如酚类化合物、醇、酸、有机硫化物、有机氮化合物、卤代芳香族化合物、染料等,用超临界萃取技术可从废水中萃取有机物^[74-76]。此过程的关键热力学参数是有机物在二氧化碳相和水相的分配系数,温度和压力对分配系数都有影响^[77]。

4 超临界态化学反应热力学

超临界流体中的化学反应有许多特点和优点,此方面的研究已有许多报道,并有一些综述文章^[11,78,79],但这方面还有许多问题有待研究,其中许多与体系的热力学性质相关。

4.1 共溶剂对化学反应的影响

在超临界流体中加入少量共溶剂会显著改变其性质^[80,81],在反应体系中加入共溶剂,对化学反应的热力学性质也有影响。乙酰乙酸乙酯异构化反应平衡常数对溶剂的性质十分敏感^[82-84]。在共溶剂改性的二氧化碳中,乙酰乙酸乙酯的酮式-烯醇式异构平衡常数随共溶剂极性增大而减小^[84]。压力对异构平衡也有影响:在低压区,异构平衡常数随压力的增加明显减小,但在远离分相点的高压区,异构平衡常数受压力的影响甚微。这可能与超临界流体的许多性质在临界区域对压力非常敏感有关。结合相平衡数据进行混合流体中有关化学平衡的研究,可以更进一步地了解在流体的不同相态区(即临界区、超临界区及亚临界区)化学平衡的变化规律,为选择合适的条件、优化反应提供有用的信息。

对二氧化碳介质中苯甲醇的氧化反应研究表明^[85],加入共溶剂甲苯或氟苯后,在保持苯甲醛较高选择性的同时,大幅度提高了苯甲醇的转化率。对于在压缩二氧化碳中氧气氧化环己醇生成环己酮的反应^[86],也得到了类似的结果。一般而言,含氟化合物在超临界二氧化碳中具有较高的溶解度^[87],这样可以更显著地改变反应体系中的分子间相互作用。因此,以氟苯为共溶剂时,无论醇的转化率还是醛的选择性均高于甲苯共溶剂。

Hou 等^[88]以 MnAPO-5 分子筛为催化剂,研究了丁酸对超临界二氧化碳中氧气氧化环己烷反应的影响,发现在超临界二氧化碳中加入少量丁酸可以明显提高转化率,这与超临界流体中局域组成增加密

切相关。Aizawa 等^[89]研究了超临界二氧化碳中共溶剂对蒽的三重态猝灭反应速率常数的影响,乙腈共溶剂浓度低于 2 % 时,在低压下仍可观察到速率常数的突变,但共溶剂浓度高于 2 % 时,未发现速率常数变化,说明加入共溶剂抑制了速率的提高。

4.2 反应体系的相行为及其对化学反应的影响

虽然已发现超临界态化学反应有许多奇特现象,但用目前的理论还很难给出令人满意的解释。将一些反应体系的相行为和不同相态区化学反应性质有机结合起来进行研究,是探讨超临界态化学反应特殊性本质的有效方法。

超临界态化学反应体系的相态有其特殊性,除组分比较多(包括反应物、生成物、介质和催化剂等)外,体系的相态随着反应的进行不断变化^[90,91]。反应体系相行为的研究逐渐引起了人们重视^[92,93],已研究的反应体系也不断增多,如氢化反应^[94,95]、氢甲酰化反应^[96]、酯化反应、酯交换反应、氧化反应^[92,93]等。研究相行为的方法也不断增多并逐步改进,从最初的流动法^[97,98]、声学测定法^[99]、相平衡数据法^[100]等发展到现在的光纤探测法^[101]和传感器检测法^[102,103],后两种方法对于高温复杂体系的相行为研究有一定的优势。准确掌握所研究体系的相行为,对选择合适的反应条件,有目的地对化学反应进行调控,充分发挥超临界流体的作用是十分必要的。

研究表明,超临界态化学反应体系的相行为确实对化学反应的性质有影响。在 35 °C 下^[104,105],研究乙酰乙酸乙酯在不同相态区的二氧化碳 + 乙醇及二氧化碳 + 正戊烷混合流体中的异构平衡反应,通过比较不同相态区的结果,发现在混合流体的临界点附近,异构平衡常数随压力的变化幅度比在临界流体及亚临界流体中的更显著;在温度一定的情况下,当混合流体的组成与临界组成相差较大时,压力对平衡的调节作用不再明显,特别是在远离分相点的高压区,几乎没有什么影响。Lu 等^[106]认为,异构平衡常数与溶剂的介电常数及溶剂的密度密切相关,并且异构平衡常数随着溶剂的介电常数及密度的增大而减小。以上对乙酰乙酸乙酯异构反应的研究表明,在压力接近临界点或泡点时,无论混合溶剂的密度还是介电常数的变化都有利于异构平衡常数的增大,并且由于在分相点附近密度(及介电常数)显著减小,导致异构平衡常数在分相点附近急剧增大。

在不同相区研究二氧化碳中乙酸和乙醇的酯化反应平衡^[107]表明,在两相区转化率随压力的升高而

增加,在临界点达到最高,当压力超过临界压力时转化率降低。在超临界区,体系处于均相,表观平衡常数与等温压缩系数和流体的聚集程度密切相关。压力较高时,反应体系中的分子缔合不明显,平衡常数接近无二氧化碳时的值。由二氧化碳和甲醇合成碳酸二甲酯体系的相行为和反应性质的研究也表明^[108],在不同相态区反应的转化率不同,在临界点处最高。

酯交换反应是系统研究临界点、露点和泡点附近相态对反应平衡影响的理想反应类型。在详细研究乙酸乙酯和丁醇在高压二氧化碳中酯交换反应相行为的基础上,在反应体系的超临界区和亚临界区研究了压力和初始组成对反应平衡常数的影响^[109]。结果表明,在近临界区的分相点附近,平衡常数随压力变化十分明显。而远离分相点时,压力对平衡转化率影响不大。特别是当压力接近反应体系的露点和临界点时,平衡常数明显增大;而当压力接近泡点时平衡常数却明显降低,即在亚临界区和超临界区压力对平衡常数的影响正好相反。这一现象表明,在近临界区化学反应的研究和应用需进一步考虑相态区的影响。用 Peng-Robinson 状态方程,结合热力学理论可以很好地预测远离临界区的平衡常数。而在近临界区,预测值和实验值之间的差别很大,甚至在一些条件下随压力的变化趋势相反。这主要归因于在近临界区域体系中特殊的分子间相互作用。

为了研究反应系统的相行为对环己烷在 MnAPO-5 分子筛上选择性氧化反应的影响,通过控制反应混合物的密度,分别在两相区、超临界区和近临界区进行反应研究。当反应在两相区进行时,转化率较高。主要原因之一是反应物和催化剂在液相的接触较好,也就是说反应主要在液相进行。在均相区,转化率也随着密度的增加而降低,主要原因可能是二氧化碳的浓度随反应体系密度提高而增加,更多的活性中心被二氧化碳占据。

以 H₂ 分子筛为催化剂,对比研究了苯与丙烯分别在超临界相和近临界液相的烷基化反应^[110]。在 272 °C 下,在近临界区,异丙苯收率较高(16.7 %),且催化剂在较长时间内保持稳定,54h 后收率开始下降;在超临界区,异丙苯收率也较高(14.7 %),36h 后收率开始下降;而在气相区,异丙苯收率低,且催化剂寿命较短。

总之,共溶剂、分子间相互作用和反应体系的相行为等热力学性质对超临界条件下的化学反应有重要影响,使超临界态化学反应呈现了不同特性,虽然

已发现了一些独特现象,但现有理论在解释近临界区的化学反应的一些结果时,并不令人满意,甚至不能解释。因此,在研究和发现有关超临界态化学反应的新现象的同时,加强超临界态化学反应热力学方面的研究,建立和发展相关概念和理论势在必行。

5 超临界流体制备材料中的化学热力学

近年来,超临界流体技术已经逐步渗透到材料科学的各个领域,基于超临界流体自身的特性,形成了一些富有特色的材料制备方法^[111-113],如快速膨胀法、抗溶剂法和压缩抗溶剂法等。就所制备的材料来看,已经涉及到微细颗粒、微孔材料、复合材料等。利用超临界流体制备材料可以直接以超临界流体为溶剂,通过不同化学反应制备一系列材料。能否使用此方法的关键是前驱物在流体中的溶解度,使用无机盐类前驱物时,多以氨^[114,115]、醇^[116-118]、胺、水及其与其他溶剂的化合物为介质,也可以加入一些添加剂以提高前驱物的溶解度;使用有机金属为前驱物时,则可使用一些非极性的介质,如二氧化碳^[119]、烷烃^[120-122]等。制备材料所涉及的化学反应包括聚合^[123]、氧化、还原、分解^[124]等,其中以氢气为还原剂可以充分利用氢气与超临界流体互溶的优点^[125,126]。

5.1 颗粒制备

超临界流体技术制备微细颗粒的方法主要有快速膨胀法^[127]、抗溶剂法^[128]和压缩抗溶剂法等。

快速膨胀法是将溶质溶解于超临界流体,溶液通过一个特制的喷嘴快速膨胀。由于在很短时间内溶液变成高度过饱和溶液,形成大量的晶核,因而生成微小的、粒度均匀的颗粒,并且颗粒的性质可以用温度、压力、喷嘴口径大小、流体喷出速度等调节。

超临界溶液快速膨胀理论研究^[129]以热力学为基础,考虑溶解度的变化及超临界流体的非理想性的影响,应用均相成核理论,研究预膨胀温度和压力与粒径之间的关系。理论计算表明,溶质在超临界流体中不同的相行为、表面张力、溶质分子的体积等都会对成核速率产生很大的影响^[130]。到目前为止,超临界快速膨胀过程的理论研究有限,还需进行深入探索。超临界溶液快速膨胀技术最常用的溶剂为二氧化碳,其他超临界流体如丙烷、戊烷、丙酮和三氟甲烷等也有使用。实际应用中,为降低成本,常常向超临界流体中加入共溶剂,以提高溶质的溶解度。

超临界流体抗溶剂技术的基础是许多物质可溶于有机溶剂,但不溶于气体或某些超临界流体。同

时,在高压下 CO_2 等气体在许多有机溶剂中的溶解度很大,使溶剂的体积膨胀。因此气体或超临界流体溶解后,将使溶剂溶解溶质的能力降低,进而在适当条件下使溶质部分或全部沉淀析出,此过程称为抗溶剂过程。

研究超临界流体抗溶剂过程的相平衡性质,准确掌握抗溶剂过程的体积膨胀、溶解度等热力学性质的变化规律有助于优化该过程的有关参数,建立合理的热力学模型^[131-133]。在此基础上,通过调节压力、温度、气体的溶解速度等改变在抗溶剂过程中析出产物的粒度大小、晶型等性质^[134-136]。抗溶剂技术可以制备药物-聚合物混合物微球,还可以制备颗粒均匀、不同形态的产品,并且产品的性质可以较容易地控制和调节。

压缩抗溶剂法与抗溶剂法类似,是将含有某种溶质的溶液喷入超临界流体中,溶剂与超临界流体互溶后,其溶解溶质的能力降低,因此溶质部分或全部沉淀出来。此技术已成功地应用于微球制备及多微孔纤维和空心纤维的制备,以及药物分子与聚合物共沉淀等方面,取得了良好的效果。

5.2 孔材料和复合材料

孔材料比表面高,在分离、吸附、催化等方面有较多应用。超临界流体技术可用于制备聚合物孔材料,二氧化碳在聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚乙烯醋酸酯等聚合物中有较高溶解度,高压下二氧化碳溶在聚合物中后,减压使二氧化碳处于过饱和状态,产生大量气核,最后得到孔材料^[137]。此过程为一物理过程,可通过改变过程参数,达到相分离,从而制得不同性质的聚合物微孔材料^[138,139]。

复合材料是由两种或多种性质不同的材料通过物理和化学复合组成的具有两个或两个以上相态结构的材料^[7]。在实际生产中,常常需要将一些小分子物质嵌入到固体中去。超临界流体具有传质速度快、溶解能力强、表面张力为零、能溶胀聚合物等特性,利用这些性质可容易地携带溶解的物质进入孔材料内部。压力降低后,大部分溶质留在微孔中,而超临界流体不残留在微孔中,因此可以实现多微孔固体的插嵌。

目前,已经利用超临界流体制备了一系列聚合物复合材料,成功地将不同的添加剂与高分子混合,实现了高分子材料的改性或功能化,制得有机小分子/高分子功能材料^[140]、高分子/高分子复合材料^[141-144]、无机物/高分子复合材料^[145,146]等。利用

此方法,可将香料、防害虫药物和其它药物嵌入高分子载体,还可以将单体和引发剂与高分子混合,而后单体在高分子基体内聚合形成高分子共混物,制备一些通常条件下难以制备的高分子共混物。

超临界流体技术也可制备无机复合材料。将铂、钽或钼的有机金属前驱物溶在超临界二氧化碳中,可在固体表面沉积金属薄膜^[147,148],还可在碳纳米管外壁沉积目标物质^[149-152]。利用超临界流体的高扩散性和零界面张力,可容易地将目标物填充入孔材料,制备一系列其他技术难以制得的碳纳米管复合物^[153,154]以及其他孔材料复合物^[155]。

综上所述,超临界流体技术为多种材料的制备提供了新方法,利用超临界流体的特性制备现有方法很难制得或无法得到的材料,赋予材料一些特殊的结构或功能,逐步形成一些制备材料的特殊方法。在这些方法中,都涉及热力学问题,如前驱物在超临界流体中的溶解度及其在流体相和基体相之间的分配系数等,这方面的实验^[156,157]研究有报道,但还远远不够,需要做深入系统的工作,尤其需要加强理论方面的研究。

6 超临界二氧化碳/离子液体体系化学热力学

离子液体是另一类绿色溶剂,在室温下蒸气压接近零、不燃烧、液程宽、能溶解大量有机物和无机物,其性质在亲水性和疏水性之间可调^[158-160]。二氧化碳和离子液体本身都具有各自的特殊性,且极性和挥发性相差很大,两者的结合增加了一些其自身都不具备的性质,使这类二元混合体系具有广阔的应用前景。自 1999 年二氧化碳/离子液体体系的研究首次报道以来^[161],许多研究者对二氧化碳/离子液体体系相行为及在化学反应等方面的应用进行了探索,但这方面的研究刚刚开始。

6.1 二氧化碳在离子液体中的溶解度

Brennecke 等^[161]研究发现,超临界二氧化碳在离子液体中溶解度很大,而离子液体在超临界二氧化碳中的溶解度极低,可以忽略。离子液体在二氧化碳中极难溶解,一方面与其蒸气压接近零有关,另一方面与二氧化碳溶解离子的能力差有关。大量二氧化碳溶解在离子液体中使其体积膨胀,增加二氧化碳的量,体积膨胀也增加,与传统有机溶剂相比,加入二氧化碳后离子液体的体积膨胀要小得多,这也是在较高二氧化碳浓度时离子液体仍能保持其溶剂强度的原因所在^[162]。二氧化碳在离子液体中的

溶解度随压力升高而增加,在一定条件下,溶解度与离子液体的性质有关^[163,164]。

实验^[165]和计算机模拟^[166]及光谱研究^[167]的结果都表明,在二氧化碳和离子液体的相互作用中阴离子起主要作用。如二氧化碳可与阴离子 PF_6^- 和 BF_4^- 形成弱的路易斯酸碱络合物,且与 BF_4^- 的作用更强;二氧化碳在含氟阴离子的离子液体中的溶解度较大^[163,168]。最近 Kanakubo 等^[169]用 XRD 方法提供了实验证据,证实二氧化碳-Bmim PF_6 体系中,二氧化碳分子优先与 PF_6^- 发生作用。阳离子对二氧化碳的溶解度也有影响。如果把咪唑环上烷基中的氢用氟代替,那么,相应离子液体的溶解性会明显提高。改变咪唑环上的烷基对二氧化碳在这类离子液体中的溶解度也有影响。一般地,烷基侧链越长,二氧化碳溶解度越大^[166,168,170]。和烷基侧链相比,芳香侧链则使溶解度降低。Peters 等^[171,172]建立了甲基烷基咪唑上烷基链长度与二氧化碳溶解度的关系。Lee 等^[173]则用状态方程计算了二氧化碳在以 PF_6^- 、 BF_4^- 、 Ti_2N^- 为阴离子的不同咪唑基离子液体中的溶解度和密度,计算值和实验值吻合良好。根据二氧化碳在离子液体中的溶解度数据,可进一步研究体系的热力学函数,如标准生成焓、标准吉布斯自由能、标准熵等^[165,174]。

最近的研究表明,二氧化碳可以提高一些低溶解度反应气体(如氧气和甲烷)在离子液体 Hmim Ti_2N 中的溶解度,也可以用来提高烯烃和其他非极性化合物在离子液体中的溶解度^[175]。

共溶剂对离子液体在超临界二氧化碳中的溶解度也有影响^[176]。通常条件下,离子液体在二氧化碳中的溶解度低到可以忽略。如在 40、15MPa 时,测得 Bmim PF_6 在二氧化碳中的溶解度为 3.2×10^{-7} ^[176]。当在二氧化碳中加入摩尔分数超过 0.1 的极性共溶剂(如乙醇、丙酮等)后,离子液体在二氧化碳中的溶解度会随共溶剂浓度的增加而大幅度增加。以非极性的正己烷为共溶剂时,对离子液体在二氧化碳中的溶解度的影响很小,即使正己烷浓度超过 30%,效果也不明显。在实际应用中,多数体系都比较复杂,其中一些组分可起到共溶剂的作用,因此,溶解在二氧化碳中的离子液体是否可以忽略取决于具体体系。

6.2 二氧化碳对离子液体性质的影响

二氧化碳对离子液体的许多性质有很大影响。Liu 等^[177]在 0—12.9MPa, 40、50 和 60 条件下

研究了二氧化碳对 BmimPF₆ 粘度的影响。研究表明富离子液体相的粘度随二氧化碳压力升高明显降低,且温度越低粘度降低的幅度越大。因此,尽管纯离子液体的粘度随温度升高而降低,但高压时温度对二氧化碳-离子液体混合物粘度的影响可以忽略。Lu 等^[178] 在 30—50 °C, 0—23.0 MPa 范围内研究了溶解的二氧化碳对 BmimPF₆ 性质的影响。离子液体的极性和二氧化碳的溶解无关,无论有无二氧化碳溶解,PF₆⁻ 离子液体的极性都略低于二甲基亚砜和水,而明显高于乙腈、丙酮和甲醇的极性。压缩二氧化碳对离子液体电导率也有影响^[179]。BmimPF₆ 离子液体的电导率随二氧化碳压力的提高而增加,在二氧化碳压力较高时,增加变缓。温度越高,离子液体的导电性越强。

6.3 二氧化碳/离子液体/溶剂体系相行为研究

混合体系的相行为与温度、压力和体系总组成密切相关,在一些条件下体系以单相存在,而在另外一些条件下则以多相共存。对于 BmimPF₆-甲醇-二氧化碳三元体系^[180],在 40 °C、6.95—8.21 MPa 范围内,当离子液体浓度较低时,体系中有三相共存,即富离子液体相、富甲醇相和富二氧化碳相。当离子液体浓度高时,在整个压力范围内只有一个液相,即体系中最多有两相。7.6 MPa 时,仅在 35—44.5 °C 的范围内存在三相区。

对于含水的三元体系 BmimBF₄-水-二氧化碳^[181],一定温度下,体系只在某些压力下存在三相,而在其它条件下存在两相或一相。20 °C 时,压力在 3.0 MPa 以下二氧化碳不能引起 BmimBF₄-水体系的相分离,在整个浓度范围内体系中存在两相。5.0 MPa 时,在整个浓度范围内,温度高于 25 °C 时体系存在两相。在合适的温度和浓度范围内,体系中也存在三相。此外,温度和压力对不同相区的组成有显著影响,在此不作详细讨论。

通过二氧化碳压力的变化引起混合体系相态变化,从而达到分离的目的或为化学过程提供有利的相态条件,有潜在的应用前景。已有关于二氧化碳-BmimPF₆-甲醇^[182]、二氧化碳-BmimPF₆-乙醇-水^[183]、二氧化碳-离子液体-水^[184]体系的研究报道。仅通过调节二氧化碳压力即可有效分离有机溶剂中的离子液体,或将这种特殊的相变化用于反应/分离循环,或将反应控制在不同相区,都是颇具吸引力的选择。

有关超临界二氧化碳和离子液体两相体系中化

学反应热力学亦有研究^[185—187]。总之,二氧化碳和离子液体这两种绿色介质的结合为环境友好化学的研究提供了新选择。有关体系的热力学研究还需进一步开展大量工作,为这类具有特殊性质的混合介质在化学反应、分离工程等领域的应用提供理论支持。

7 超临界流体色谱中的化学热力学

近年来,随着色谱技术的不断突破与完善,超临界流体色谱得到迅速发展,并日趋成熟。由于具备了效率高、成本低的优点,在科研和实际生产中得到广泛应用,已经涉及到制药、精细化工、石油化工、环境保护、天然产物合成与分离、各种检测等许多领域的各类物质的分析^[188—191]。

与其它色谱类似,超临界流体色谱也具有流动相和固定相,但它以超临界或亚临界流体为流动相,分配系数小的物质首先离开色谱柱,分配系数大的物质较晚离开色谱柱。混合物的各组分在色谱分析中的分离情况主要受各组分分配系数差别大小的影响,这是热力学问题,是决定能否有效分离混合物中各组分的基本条件^[192—196]。

超临界流体色谱不仅是一种重要的分析工具,也是超临界流体热力学的一种有效研究手段,应用超临界流体色谱的基本热力学参数如色谱保留值及其随色谱条件的变化和热力学的基本关系就可以得到一系列热力学参数^[197]。此方法已被用于研究溶解度、偏摩尔体积、偏摩尔焓、分配系数等热力学性质。如可通过测定溶质的超临界流体色谱保留值得到溶质在超临界流体中的溶解度^[198];通过测定一定温度下溶质保留值随压力的变化得到无限稀条件下溶质的偏摩尔体积^[199,200];通过测定一定压力下溶质保留值随温度的变化得到无限稀时溶质的偏摩尔焓^[201]。

8 其 它

用超临界二氧化碳代替水进行纺织品染色^[202—205],用超临界二氧化碳部分取代有机溶剂进行喷涂^[206—209],用超临界二氧化碳对电子器件、精密仪器进行清洗^[210—213]等是新型的环境友好技术,并有一些其它优点。有关体系的热力学性质是应用该技术的基础,也是该领域研究较早的课题,人们已开展了不少相关的工作^[214—219]。由于本文的篇幅所限,在此不作详细介绍。应该指出的是,这些技术涉及的热力学问题比较复杂,目前的研究还远远不够。

积累更多的实验数据、建立有关热力学模型是有待进一步加强的重要工作。

9 展 望

总之,超临界流体科学与技术是十分重要的研究领域,它与化学、材料科学、物理、地学、生物技术等多学科领域相互交叉渗透。超临界流体技术是具有许多特点的绿色技术,在 21 世纪,超临界流体技术将得到越来越广泛的应用,并将解决一些现有技术无法解决的难题。同时,超临界流体技术这类绿色技术的发展和运用必将产生巨大的经济效益、环境效益和社会效益。超临界流体技术远没有发挥其应有的作用,主要是因为超临界流体体系具有许多特殊的性质,还有许多重要的科学问题有待进一步研究和解决,其中一些关键问题是化学热力学问题。开展超临界流体化学热力学研究不仅能够促进化学热力学和超临界流体理论的发展,而且将有效地促进超临界流体技术的发展。

参 考 文 献

- [1] McHugh M A, Krukonis V J. *Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice*. Boston: Butterworth-Heinemann, 1994
- [2] McHardy J, Sawan S P. *Supercritical Fluid Cleaning: Fundamentals Technology and Applications*. New Jersey: Westwood, 1998
- [3] Clifford T. *Fundamentals of Supercritical Fluids*. Oxford University Press, 1999
- [4] Jessop P G, Leitner W. *Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids*. Weinheim: John Wiley & Sons, 1999
- [5] 朱自强 (Zhu Z Q). 超临界流体技术——原理和应用 (Supercritical Fluid Technology: Principles and Applications). 北京 (Beijing): 化学工业出版社 (Chemical Industry Press), 2000
- [6] Kiran E, Debenedetti P G, Peters C J. *Supercritical Fluids Fundamentals and Applications*. Dordrecht: Kluwer, 2000
- [7] 韩布兴 (Han B X). 超临界流体科学与技术 (Sciences and Technologies of Supercritical Fluids). 北京 (Beijing): 中国石化出版社 (China Petrochemical Press), 2005
- [8] Taylor L T. *Supercritical Fluid Extraction*. New York: John Wiley & Sons, 1996
- [9] Chaudhary A K, Beckman E J, Russell A J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117: 3728—3733
- [10] Siskin M, Katritzky A R. *Chem. Rev.*, 2001, 101: 825—835
- [11] Savage P E. *Chem. Rev.*, 1999, 99: 603—621
- [12] Kritzer P, Dinjus E. *Chem. Eng. J.*, 2001, 83(3): 207—214
- [13] Knox D E. *Pure Appl. Chem.*, 2005, 77(3): 513—530
- [14] Aim K, Fermeglia M. in *The Experimental Determination of Solubilities* (eds. Hefter G H, and Tomkins R P T). Chichester: John Wiley & Sons, 2003. 493—555
- [15] Dohrn R, Brunner G. *Fluid Phase Equilib.*, 1995, 106(1/2): 213—282
- [16] Ashour I, Almehaideb R, Fateen S E, et al. *Fluid Phase Equilib.*, 2000, 167: 41—61
- [17] Prausnitz J M, Lichtenthaler R N, de Azevedo E G. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, 3rd ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1999
- [18] Huang Z, Kawi S, Chiew Y C. *J. Supercrit. Fluids*, 2004, 30(1): 25—39
- [19] Wang J, Chen J, Yang Y. *Fluid Phase Equilib.*, 2004, 220(2): 147—151
- [20] Ruivo R, Paiva A, Simoes P. *J. Supercrit. Fluids*, 2004, 29: 77—85
- [21] Matias A A, Nunes A V M, Casimiro T, Duarte C M M. *J. Supercrit. Fluids*, 2004, 28: 201—206
- [22] Weinstein R D, Muske K R, Moriarty J, Schmidt E K. *J. Chem. Eng. Data*, 2004, 49: 547—552
- [23] Sue K, Mizutani T, Usami T, Arai K, Kasai H, Nakanishi H. *J. Supercrit. Fluids*, 2004, 30: 281—285
- [24] Shamsipur M, Ghiasvand A R, Yamini Y. *J. Chem. Eng. Data*, 2004, 49(5): 1483—1486
- [25] Cháfer A, Fornari T, Berna A, Ibañez E, Reglero G. *J. Supercrit. Fluids*, 2005, 34(3): 323—329
- [26] Kopeck U, Mohamed R S. *J. Supercrit. Fluids*, 2005, 34(2): 209—214
- [27] Elizalde-Solis O, Galicia-Luna L A. *Fluid Phase Equilib.*, 2005, 230(1/2): 51—57
- [28] Jin J S, Zhang Z T, Li Q S, Li Y, Yu E P. *J. Chem. Eng. Data*, 2005, 50(3): 801—803
- [29] Mu T C, Zhang X G, Liu Z M, et al. *Chem. Eur. J.*, 2004, 10(2): 371—376
- [30] Van Leer R A, Paulaitis M E. *J. Chem. Eng. Data*, 1980, 25(3): 257—259
- [31] Van Alsten J G, Eckert C A. *J. Chem. Eng. Data*, 1993, 38(4): 605—610
- [32] Knutson B L, Sherman S R, Bennett K L, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, 36(3): 854—868
- [33] Dobbs J M, Wong J M, Johnston K P. *J. Chem. Eng. Data*, 1986, 31(3): 303—308
- [34] Dobbs J M, Johnston K P. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1987, 26(7): 1476—1482
- [35] Zhang X G, Han B X, Hou Z S, Zhang J L, Liu Z M, Jiang T, He J, Li H P. *Chem. Eur. J.*, 2002, 8(22): 5107—5111
- [36] Chrastil J. *J. Phys. Chem.*, 1982, 86(15): 3016—3021
- [37] Duarte A R C, Coimbra P, de Sousa H C, Duarte C M M. *J. Chem. Eng. Data*, 2004, 49(3): 449—452
- [38] Pereira P J, Coto B, Mendiña C, de Azevedo E G, da Ponte M N. *Fluid Phase Equilib.*, 2004, 216(1): 53—57
- [39] Zhong M H, Han B X, Ke J, Yan H K, Peng D Y. *Fluid Phase Equilib.*, 1998, 146(1/2): 93—102
- [40] Soave G. *Chem. Eng. Sci.*, 1972, 27(6): 1197—1203
- [41] Peng D Y, Robinson D B. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1976, 15(1): 59—64

- [42] Lee M J, Lin M D. J. Chem. Eng. Jpn., 1992, 25(3): 263—269
- [43] Wong D S, Orbey H, Sandler S I. Ind. Eng. Chem. Res., 1992, 31(8): 2033—2039
- [44] Mukhopadhyay M, Rao G V R. Ind. Eng. Chem. Res., 1993, 32(5): 922—930
- [45] Teberikler L, Koseoglu S S, Akgerman A. J. Food Lipids, 2003, 10(3): 203—218
- [46] Ram M S, Chung O K. 11th International Symposium & Exhibit on Supercritical Fluid Chromatography, Extraction & Processing, Pennsylvania, USA. 2004
- [47] 陈淑莲(Chen S L), 游静(You J), 王国俊(Wang G J). 色谱(Chinese J. Chromatogr.), 2001, 19(2): 179—181
- [48] Ihara T, Suzuki N, Maeda T, et al. Chem. Pharm. Bull., 1995, 43(4): 626—630
- [49] Jimenez-Carmona M M, de Castro M D L. Anal. Chem., 1998, 70(10): 2100—2103
- [50] Johnston K P, Harrison K L, Clarke M J, et al. Science, 1996, 271(5249): 624—626
- [51] Aida T M, Sato T, Sekiguchi G, et al. Fuel, 2002, 81(11/12): 1453—1461
- [52] Sinag A. Energy Sources, 2004, 26(9): 885—890
- [53] Sinag A, Canel M. Energy Sources, 2004, 26(8): 739—749
- [54] Demirbas A. Energy Sources, 2004, 26(10): 933—939
- [55] 薛文华(Xue W H), 陈受斯(Chen S S), 武练增(Wu L Z)等. 燃料化学学报(J. Fuel Chem. Technol.), 1993, 21: 279—287
- [56] Jezko J, Gray D, Keishaw J R. Fuel Process. Technol., 1982, 5: 229—239
- [57] 王仁安(Wang R A), 胡云翔(Hu Y X), 许志明(Xu Z M)等. 石油学报: 石油加工(Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)), 1997, 13(1): 53—59
- [58] Subramanian M, Hanson F V. Fuel Process. Technol., 1998, 55: 35—53
- [59] 程键(Cheng J), 范耀华(Fan Y H), 战玉富(Zhan Y F)等. 石油学报: 石油加工(Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)), 1993, 9(1): 106—111
- [60] Cui H Y, Wang T, Shen Z Y. Ind. Eng. Chem. Res., 2001, 40(16): 3659—3663
- [61] Kersch C, Woerlee G F, Witkamp G J. Ind. Eng. Chem. Res., 2004, 43(1): 190—196
- [62] 王少芬(Wang S F), 魏建谋(Wei J M). 应用化学(Chinese J. Appl. Chem.), 2003, 20(5): 409—414
- [63] Wu H, Lin Y, Wai C M. Anal. Chem., 1996, 68(22): 4072—4075
- [64] Darr J A, Poliakoff M. Chem. Rev., 1999, 99(2): 495—542
- [65] Wai C M, Wang S F. Anal. Chem., 1996, 68(19): 3516—3519
- [66] Erkey C. J. Supercrit. Fluids, 2000, 17(3): 259—287
- [67] Laintz K E, Hale C D, Stark P, et al. Anal. Chem., 1998, 70(2): 400—404
- [68] Yazdi A V, Beckman E J. Ind. Eng. Chem. Res., 1997, 36(6): 2368—2374
- [69] Murphy J M, Erkey C. Environ. Sci. Technol., 1997, 31(6): 1674—1679
- [70] Wang S, Elshani S, Wai C M. Anal. Chem., 1995, 67(5): 919—923
- [71] Li J, Beckman E J. Ind. Eng. Chem. Res., 1998, 37(12): 4768—4773
- [72] Murphy J M, Erkey C. Ind. Eng. Chem. Res., 1997, 36(12): 5371—5376
- [73] Laintz K E, Wai C M, Yonker C R, et al. Anal. Chem., 1992, 64(22): 2875—2878
- [74] Eskilsson C S, Agren A, Mathiasson L, et al. Liquid Chromatogr. Related Technol., 2004, 27(18): 2871—2888
- [75] Yu J J, Chiu K H. Supercritical Carbon Dioxide: Separation and Processes, ACS Symposium Series, 2003, 860: 157—171
- [76] 游静(You J), 陈云霞(Chen Y X), 王国俊(Wang G J). 分析化学(Chinese J. Anal. Chem.), 1999, 27(3): 337—341
- [77] Meredith S, Curren R, Burk C. J. Chem. Eng. Data, 1998, 43(6): 978—982
- [78] Beckman E J. J. Supercrit. Fluids, 2004, 28(2/3): 121—191
- [79] Baiker A. Chem. Rev., 1999, 99(2): 453—474
- [80] Eckert C A, Chandler K. J. Supercrit. Fluids, 1998, 13: 187—195
- [81] Guan B, Liu Z M, Han B X, Yan H K. J. Supercrit. Fluids, 1999, 14(3): 213—218
- [82] Keum S R, Hur M S, Kazmaier P M, Buncel E. Can. J. Chem., 1991, 69(12): 1940—1947
- [83] Yamasaki K, Kajimoto O. Chem. Phys. Lett., 1990, 172(3/4): 271—274
- [84] Li H P, Zhang H F, Liu J, Han B X. Chinese Chem. Lett., 2001, 12(4): 351—352
- [85] 常雁红(Chang Y H). 博士后研究报告(Report of Postdoctoral Research). 中国科学院化学研究所(Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences), 2003
- [86] Chang Y H, Jiang T, Han B X, Gao L, Zhang R, Liu Z M, Wu W Z. Ind. Eng. Chem. Res., 2003, 42(25): 6384—6388
- [87] Cooper A I, Londono J D, Wignall G, McClain J B, Samulski E T, Lin J S, Dobrynin A. Nature, 1997, 389(6649): 368—371
- [88] Hou Z S, Han B X, Gao L, Liu Z M, Yang G Y. Green Chem., 2002, 4(5): 426—430
- [89] Aizawa T, Janttarakeeree S, Ikushima Y, Saitoh N, Arai K, Smith R L Jr. J. Supercrit. Fluids, 2003, 27(3): 247—253
- [90] Kordikowski A, Robertson D G, Aguiar-Ricardo A I, Popov V K, Howdle S M, Poliakoff M. J. Phys. Chem., 1996, 100(22): 9522—9526
- [91] Corazza M L, Cardozo L, Antunes O A C, Dariva C. Ind. Eng. Chem. Res., 2003, 42(13): 3150—3155
- [92] Stradi B A, Stadtherr M A, Brennecke J F. J. Supercrit. Fluids, 2001, 20(1): 1—13
- [93] Stradi B A, Kohn J P, Stadtherr M A, Brennecke J F. J. Supercrit. Fluids, 1998, 12(2): 109—122
- [94] Ke J, George M W, Poliakoff M, Han B X, Yan H K. J. Phys. Chem. B, 2002, 106(17): 4496—4502

- [95] Gao L, Hou Z S, Zhang H F, He J, Liu Z M, Zhang X G, Han B X. J. Chem. Eng. Data, 2001, 46(6): 1635—1637
- [96] Jiang T, Hou Z S, Han B X, Gao L, Liu Z M, He J, Yang G Y. Fluid Phase Equilibr., 2004, 215(1): 85—89
- [97] Rosenthal D J, Gude M T, Teja A S, MendezSantiago J. Fluid Phase Equilibr., 1997, 135(1): 89—95
- [98] Wilson L C, Wilding W V, Wilson H L, Wilson G M. J. Chem. Eng. Data, 1995, 40(4): 765—768
- [99] Ke J, Han B X, George M W, Yan H K, Poliakoff M. J. Am. Chem. Soc., 2001, 123(16): 3661—3670
- [100] Higashi Y, Ikeda T. Fluid Phase Equilibr., 1996, 125(1/2): 139—147
- [101] Avdeev M V, Kononov A N, Bagratashvili V N, Popov V K, Tsykina S I, Sokolova M, Ke J, Poliakoff M. Phys. Chem. Chem. Phys., 2004, 6(6): 1258—1263
- [102] Ke J, King P J, George M W, Poliakoff M. Anal. Chem., 2005, 77(1): 85—92
- [103] Ke J, Oag R M, King P J, George M W, Poliakoff M. Angew. Chem. Int. Ed., 2004, 43(39): 5192—5195
- [104] Li H P, Liu J, Zhang X G, Han B X, Liu Z M, He J, Gao L. Fluid Phase Equilibr., 2002, 200(1): 111—119
- [105] Li H P, Zhang X G, Han B X, Liu J, He J, Liu Z M. Chem. Eur. J., 2002, 8(2): 451—456
- [106] Lu J, Han B X, Yan H K. Phys. Chem. Chem. Phys., 1999, 1(14): 3269—3276
- [107] Hou Z S, Han B X, Zhang X G, Liu Z M. J. Phys. Chem. B, 2001, 105: 4510—4513
- [108] Hou Z S, Han B X, Liu Z M, Jiang T, Yang G Y. Green Chem., 2002, 4: 467—471
- [109] Gao L, Wu W Z, Hou Z S, Jiang T, Han B X, Liu J, Liu Z M. J. Phys. Chem. B, 2003, 107(47): 13093—13099
- [110] Meng X Y, Qin Z F, Zhang Y, Dong M, Wang J Q. Catal. Lett., 2002, 83(3/4): 265—269
- [111] Marr R, Gamse T. Chem. Eng. Proc., 2000, 39(1): 19—28
- [112] Shariati A, Peters C J. Curr. Opin. Solid State Mater. Sci., 2003, 7(4/5): 371—383
- [113] Yeob S D, Kiran E. J. Supercrit. Fluids, 2005, 34(3): 287—308
- [114] Young D M, Schimek G L, Kolis J W. Inorg. Chem., 1996, 35(26): 7620—7625
- [115] Desmoulin S, Krawiec S, Aymonier C, Loppinet-Serani A, et al. J. Mater. Chem., 2004, 14(2): 228—232
- [116] Lu C H, Lo S Y, Wang Y L. Mater. Lett., 2002, 55(1/2): 121—125
- [117] Holmes J D, Ziegler K J, Doty R C, Pell L E, Johnston K P, Korgel B A. J. Am. Chem. Soc., 2001, 123(16): 3743—3748
- [118] Kim T H, Lim D Y, Yu B S, Lee J H, Goto M. Ind. Eng. Chem. Res., 2000, 39(12): 4702—4706
- [119] Sui R H, Rizkalla A S, Charpentier P A. J. Phys. Chem. B, 2004, 108(32): 11886—11892
- [120] Holmes J D, Johnston K P, Doty R C, Korgel B A. Science, 2000, 287(5457): 1471—1473
- [121] Pell L E, Schricker A D, Mikulec F V, et al. Langmuir, 2004, 20(16): 6546—6548
- [122] Lee D C, Mikulec F V, Korgel B A. J. Am. Chem. Soc., 2004, 126(15): 4951—4957
- [123] Cooper A I, J. Mater. Chem., 2000, 10(2): 207—234
- [124] Pessey V, Garriga R, Weill F, et al. Ind. Eng. Chem. Res., 2000, 39(12): 4714—4719
- [125] Fernandes N E, Fisher S M, Poshusta J C, et al. Chem. Mater., 2001, 13(6): 2023—2031
- [126] Blackburn J M, Long D P, Watkins J J. Science, 2001, 294(5540): 141—145
- [127] Thakur R, Gupta R B. Ind. Eng. Chem. Res., 2005, 44(19): 7380—7387
- [128] Reverchon E. J. Supercrit. Fluids, 1999, 15(1): 1—21
- [129] 吁志强 (Yu Z Q), 陈纪忠 (Chen J Z). 化学反应工程与工艺 (Chem. Reaction Eng. Technol.), 2002, 18(4): 344—352
- [130] Türk J. J. Supercrit. Fluids, 2000, 18(3): 169—184
- [131] Kordikowski A, Schenk A P, van Nielen R M, Peters C J. J. Supercrit. Fluids, 1995, 8(3): 205—216
- [132] Liu Z M, Li D, Yang G Y, Han B X. J. Supercrit. Fluids, 2000, 18(2): 111—119
- [133] Dixon D J, Johnston K P. AIChE J., 1991, 37(10): 1441—1449
- [134] Chou Y H, Tomasko D L. The 4th International Symposium on Supercritical Fluids. Sendai Japan, 1997, May, 11—14. Nancy: ISASF, France, 1997. 55
- [135] Yeo S D, Lim G B, Debenedeni P G. Biotech. Bioeng., 1993, 41(3): 341—346
- [136] Chang M C J, Randolph A D, Crafr N E. Biotech. Prog., 1991, 7(3): 275—278
- [137] 王进 (Wang J), 程兴国 (Cheng X G), 袁明君 (Yuan M J), 何嘉松 (He J S). 高分子通报 (Polymer Bull.), 2001, 6: 8—17
- [138] Krause B, Koops G H, van der Vegt N F A, et al. Adv. Mater., 2002, 14(15): 1041—1046
- [139] Cooper A I. Adv. Mater., 2003, 15(13): 1049—1059
- [140] Howdle S M, Watson M S, White M J, et al. Chem. Commun., 2001, 109—110
- [141] Liu Z M, Dong Z X, Han B X, Wang J Q. Chem. Mater., 2002, 14(11): 4619—4623
- [142] Li D, Han B X, Liu Z M, Zhao D L. Polymer, 2001, 42(6): 2331—2337
- [143] Kung E, Lesser A J, McCarthy T J. Macromolecules, 2000, 33(22): 8192—8199
- [144] Muth O, Hirth T, Vogel H. J. Supercrit. Fluids, 2000, 17(1): 65—72
- [145] Nazem N, Taylor L T, Rubira F. J. Supercrit. Fluids, 2002, 23(1): 43—57
- [146] Shenoy S L, Kaya P, Erkey C, Weiss R A. Synth. Met., 2001, 123(3): 509—514
- [147] Hunde E T, Watkins J J. Chem. Mater., 2004, 16(3): 498—503
- [148] Long D P, Blackburn J M, Watkins J J. Adv. Mater., 2000, 12(12): 913—915

- [149] Dai X H, Liu Z M, Han B X, et al. Chem. Commun., 2004, 19: 2190—2191
- [150] Fu L, Liu Z M, Liu Y Q, et al. Adv. Mater., 2004, 16(4): 350—352
- [151] Fifield L S, Dalton L R, Addleman R S, et al. J. Phys. Chem. B, 2004, 108(25): 8737—8741
- [152] Ye X R, Lin Y H, Wang C M, Engelhard M H, Wang Y, Wai C M. J. Mater. Chem., 2004, 14(5): 908—913
- [153] Liu Z M, Dai X H, Xu J, et al. Carbon, 2004, 42(2): 458—460
- [154] Chang J Y, Ghule A, Chang J J, et al. Chem. Phys. Lett., 2002, 363: 583—590
- [155] Wakayama H, Setoyama N, Fukushima Y. Adv. Mater., 2003, 15(9): 742—745
- [156] Li D, Han B X. Macromolecules, 2000, 33(12): 4555—4560
- [157] Morley K S, Marr P C, Webb P B, et al. Mater. Chem., 2002, 12(6): 1898—1905
- [158] Wasserscheid P, Keim W. Angew Chem. Int. Ed., 2000, 39(21): 3773—3789
- [159] Earle M J, Seddon K R. Pure Appl. Chem., 2000, 72(7): 1391—1398
- [160] Zhao D B, Wu M, Kou Y, Min E. Catal. Today, 2002, 74(1/2): 157—189
- [161] Blanchard L A, Hancu D, Bechman E J, Brennecke J F. Nature, 1999, 399(6731): 28—29
- [162] Fredlake C P, Muldoon M J, Aki S N V K, Welton T, Brennecke J F. Phys. Chem. Chem. Phys., 2004, 6(13): 3280—3285
- [163] Blanchard L A, Gu Z Y, Brennecke J F. J. Phys. Chem. B, 2001, 105(12): 2437—2444
- [164] Costantini M, Toussaint V A, Shariati A, Peters C J, Kikic I. J. Chem. Eng. Data, 2005, 50(1): 52—55; and the literatures therein
- [165] Anthony J L, Anderson J L, Maginn E J, Brennecke J F. J. Phys. Chem. B, 2005, 109(13): 6366—6374
- [166] Cadena C, Anthony J L, Shah J K, Morrow T I, Brennecke J F, Maginn E J. J. Am. Chem. Soc., 2004, 126(16): 5300—5308
- [167] Kazarian S G, Briscoe B J, Welton T. Chem. Commun., 2000, 2047—2048
- [168] Aki S N V K, Mellein B R, Saurer E M, Brennecke J F. J. Phys. Chem. B, 2004, 108(52): 20355—20365
- [169] Kanakubo M, Umecky T, Hiejima Y, Aizawa T, Nanjo H, Kameda Y. J. Phys. Chem. B, 2005, 109(29): 13847—13850
- [170] Shariati A, Peters C J. J. Supercrit. Fluids, 2005, 34(2): 171—176
- [171] Shariati A, Gutkowski K, Peters C J. AIChE J., 2005, 51(5): 1532—1540
- [172] Kroon M C, Shariati A, Costantini M, Spronsen J, Witkamp G J, Sheldon R A, Peters C J. J. Chem. Eng. Data, 2005, 50(1): 173—176
- [173] Kim Y S, Choi W Y, Jang J H, Yoo K P, Lee C S. Fluid Phase Equilibr., 2005, 228: 439—445
- [174] Zhang S J, Chen Y H, Ren R X F, Zhang Y Q, Zhang J M, Zhang Z P. J. Chem. Eng. Data, 2005, 50(1): 230—233
- [175] Hert D G, Anderson J L, Aki S N V K, Brennecke J F. Chem. Commun., 2005, (20): 2603—2605
- [176] Wu W Z, Zhang J M, Han B X, Chen J W, Liu Z M, Jiang T, He J, Li W J. Chem. Commun., 2003, 1412—1413
- [177] Liu Z M, Wu W Z, Han B X, Dong Z X, Zhao G Y, Wang J Q, Jiang T, Yang G Y. Chem. Eur. J., 2003, 9(16): 3897—3903
- [178] Lu J, Liotta C L, Eckert C A. J. Phys. Chem. A, 2003, 107(19): 3995—4000
- [179] Zhang J M, Yang C H, Hou Z S, Han B X, Jiang T, Li X H, Zhao G Y, Li Y F, Zhao D B, Kou Y. New J. Chem., 2003, 27(2): 333—336
- [180] Zhang Z F, Wu W Z, Liu Z M, Han B X, Gao H X, Jiang T. Phys. Chem. Chem. Phys., 2004, 6(9): 2352—2357
- [181] Zhang Z F, Wu W Z, Gao H X, Han B X, Wang B, Huang Y. Phys. Chem. Chem. Phys., 2004, 6(21): 5051—5055
- [182] Scurto A M, Aki S N V K, Brennecke J F. J. Am. Chem. Soc., 2002, 124(35): 10276—10277
- [183] Najdanovic-Visak V, Serbanovic A, Esperanca J M S S, Guedes H J R, Rebelo L P N, da Ponte M N. Chem. Phys. Chem., 2003, 4(5): 520—522
- [184] Scurto A M, Aki S N V K, Brennecke J F. Chem. Commun., 2003, 572—573
- [185] Gao L, Jiang T, Zhao G Y, Mu T C, Wu W Z, Hou Z S, Han B X. J. Supercrit. Fluids, 2004, 29(1/2): 107—111
- [186] Zhang Z F, Wu W Z, Han B X, Jiang T, Wang B, Liu Z M. J. Phys. Chem. B, 2005, 109(33): 16176—16179
- [187] Zhao G Y, Jiang T, Wu W Z, Han B X, Liu Z M, Gao H X. J. Phys. Chem. B, 2004, 108(34): 13052—13057
- [188] Berger C, Perrut M. J. Chromatogr., 1990, 505(1): 37—43
- [189] Choo Y M, Ng M H, Ma A N, Chuah C H, Hashim M A. Lipids, 2005, 40(4): 429—432
- [190] Majewski W, Valery E, Ludemannr Hombourger O. J. Liq. Chromatogr. Related Technol., 2005, 28(7/8): 1233—1252
- [191] Berger T A. J. Chromatogr. A, 1997, 785(1/2): 3—33
- [192] Geiser F, Schultz M, Betz L, Shaimi M, Lee J, Champion W. J. Chromatogr. A, 1999, 865(1/2): 227—233
- [193] Pyo D, Lim C. Bull. Korean Chem. Soc., 2005, 26(2): 312—314
- [194] Taylor L T. J. Chromatogr. Sci., 1997, 35(8): 374—382
- [195] Hanson M. Chromatogr., 1995, 40(1/2): 58—68
- [196] Zou W, Dorsey J G, Chester T L. Anal. Chem., 2000, 72(15): 3620—3626
- [197] Roth M. J. Chromatogr. A, 2004, 1037(1/2): 369—391
- [198] Tuma D, Wagner B, Schneider G M. Fluid Phase Equilibr., 2001, 182: 133—143
- [199] Funazukuri T, Kong C Y, Kagei S. J. Supercrit. Fluids, 2003, 27(1): 85—96
- [200] Funazukuri T, Kong C Y, Kagei S. Fluid Phase Equilibr., 2003, 206: 163—178
- [201] Spicka B, Cortesi A, Ferneglia M, et al. J. Supercrit. Fluids, 1994, 7(3): 171—176
- [202] Jun J H, Sawada K, Ueda M. Dyes Pigments, 2004, 61(1): 17—22

- [203] Sawada K, Takagi T, Ueda M. Dyes Pigments, 2004, 60 (2) : 129—135
- [204] 蒋勇(Jiang Y), 董肇之(Dong Q Z), 杨玉英(Yang Y Y). 合成纤维工业(China Synth. Fiber Ind.), 2003, 26(6) : 18—20
- [205] 韦朝海(Wei Z H), 吴锦华(Wu J H), 季平(Ji P), 吴起飞(Wu Q F). 化工进展(Chem. Industry Eng. Prog.), 2003, 22 (4) : 341—344
- [206] Hay J N, Khan A. J. Mater. Sci., 2003, 37(22) : 4841—4850
- [207] Chernyak Y, Henon F, Harris R B, et al. Ind. Eng. Chem. Res., 2001, 40(26) : 6118—6126
- [208] 魏子栋(Wei Z D), 谭君(Tan J), 殷菲(Yin F). 电镀与精饰(Plating and Finishing), 2000, 22(2) : 1—5
- [209] 林春绵(Lin C M). 浙江工业大学学报(J. Zhejiang Univ. Tech.), 1995, 23(3) : 242—247
- [210] 杨海鸥(Yang H O), 杨基础(Yang J C). 精细石油化工(Speciality Petrochemicals), 2003, 5 : 32—36
- [211] 李志义(Li Z Y), 刘学武(Liu X W). 机械制造(Machinery), 2004, 42(3) : 53—54
- [212] Zhang X G, Pham J Q, Martinez H J, et al. J. Vac. Sci. Technol. B, 2003, 21(6) : 2590—2598
- [213] Kirby C F, McHugh M A. Chem. Rev., 1999, 99(2) : 565—602
- [214] 鲍萍(Bao P), 戴瑾瑾(Dai J J). 第五届全国超临界技术学术及应用研讨会论文集(The 5th National Symposium on Supercritical Fluids). 青岛(Qingdao), 2004
- [215] Park M W, Bae H K. J. Supercrit. Fluids, 2002, 22 (1) : 65—73
- [216] Swidersky P, Tuma D, Schneider G M. J. Supercrit. Fluids, 1996, 9(1) : 12—18
- [217] Maeda S, Mishima K, Matsuyama K, et al. J. Chem. Eng. Data, 2001, 46(3) : 647—650
- [218] Lee J W, Park M W, Bae H K. Fluid Phase Equilibr., 2000, 173(2) : 277—284
- [219] Guzel B, Akgerman A. J. Chem. Eng. Data, 1999, 44 (1) : 83—85

www.cnki.net