文章编号：1000-5773(2005)04-0390-03

第四届超临界流体技术用于能源、环境和电子学国际会议简介*

苏 磊

(西南交通大学高温高压物理研究所,四川成都 610031)

摘要：对第四届超临界流体技术用于能源、环境和电子学国际会议进行了简介和分析,重点介绍了近年来超临界流体技术用于能源、环境和电子学方面的最新进展。

关键词：超临界流体；能源；环境；电子学

中图分类号：TQ028.3 **文献标识码**：D

1 大会概况

“第四届超临界流体技术用于能源、环境和电子学国际会议”(The 4th International Symposium on Supercritical Fluid Technology for Energy, Environment and Electronics Applications)于 2005 年 11 月 20 至 23 日在中国台北市台湾大学召开。本次大会由台湾大学、台湾超临界流体协会、台湾金属工业研究发展中心和台湾工业技术研究院环境与安全卫生技术发展中心主办;同时得到了台湾清华大学、逢甲大学、义守大学等方面的大力支持。来自中、日、韩、俄、美、英、德、奥等国家和地区的代表共约 140 人出席了会议。大会共收到论文 107 篇,其中大会邀请报告 9 篇,口头报告 28 篇,墙报展示 70 篇。

超临界流体技术被誉为“超级绿色”(Super Green)新兴技术,受到各国政府、企业界和学术界的普遍关注。本届会议宗旨是:通过提供“超级绿色”国际会议平台,交流超临界流体技术在能源、环境、材料、医药、化工等领域的最新研究成果,进一步推动超临界流体技术的发展。本届会议交流专题如下:(1) 超临界流体萃取分离技术;(2) 超临界流体清洗技术;(3) 超临界流体在材料领域的应用;(4) 超(近)临界条件下的化学反应;(5) 超临界流体染色技术;(6) 超临界流体技术在废物处理中的应用;(7) 超临界流体技术处理军事废料;(8) 超临界流体动力学模拟;(9) 超临界流体技术的基础理论和产业化应用研究。

大会所收论文约 46%来自中国,其中我国大陆学者论文 26 篇,占 24%,台湾学者 24 篇,占 22%;另外 32%来自韩国,12%来自日本,10%来自其它国家和地区。我国做大会邀请报告的有:中国科学院化学研究所的韩布兴教授(Study on Supercritical Fluides: Thermodynamics, Applications in Chemical Reactions and Material Processing)[1],台湾大学的陈延平教授(Recrystallization and Micronization of Pharmaceuticals Using the Continuous Supercritical Anti-Solvent (SAS) Process)[2]。另外还有美国、韩国、日本和英国的 7 位科学家也做了大会邀请报告。值得注意的是,与前几届大会不同,本届大会的题目增添了“电子学”一词,这主要反映了中国台湾地区在超临界流体技术用于电子学方面研究活跃的新动向。

2 超临界流体技术的最新研究进展

2.1 超临界流体萃取分离技术

超临界流体萃取分离技术是利用处于临界压力和临界温度以上的流体具有特异增加的溶解能力而发展出来的化工分离新技术。从 1978 年德国建成脱除咖啡因的超临界 CO_2 萃取工业化装置到 20 世纪 80 年代中期,被认为是超临界流体萃取技术发展的重要时期。尤其是作为萃取溶剂的超临界 CO_2 兼具气体和液体的特性,溶解能力强,传质性能好,再加之 CO_2 无毒、惰性和无残留等一系列优点,使超临界流体萃取技术在近年得到更为迅猛的发展。

Tang[3] 报道了超临界二氧化碳萃取红葡萄籽中的药用成份的实验研究。这项工作中,重点研究了药用成份的稳定性和最优化技术条件。温度保持 55 ℃,压力保持 40 MPa,酒精和红葡萄籽的质量比为 1.2,浸泡时间保持 90 min,药用成份的萃取量可达 10.64%,纯度可达 95%。最后,和一般传统方法做对比,体现超临界流体技术的强大优势。

Liang[4] 报道了超临界二氧化碳萃取分离异丙醇技术。实验中,压力变化范围是 9.7～15.5 MPa,温度变化范围为 39.3～60.1 ℃。在低压和高温条件下,二氧化碳充当异丙醇的萃取溶剂,在高压和低温条件下,二氧化碳充当抗溶剂。随着二氧化碳角色的转变,残油液的浓度可以大大降低,直至为 0。通过控制二氧化碳角色和增加回流率,可以同时获得高纯的萃取物和剩余液。这项研究为异丙醇废液回收提供了一个非常简单而又低能耗的方法。

2.2 超临界流体清洗技术

机械、电子、化学、医疗以及宇宙航天的精密仪器的清洗一般采用氯氟烃(CFC)系列清洗剂来实现,由于存在危险和对环境不利,1995 年被禁止使用。若采用水系清洗剂,又要引起腐蚀等问题。在这样的背景下,超临界流体作为新的清洗剂为人们所期待,特别是对于 SC-CO_2,它具有不活泼、廉价和可再利用等优点,同时又回避了传统方法引发的问题。

Yoo[5] 报道了进一步发展的二氧化碳光刻胶剥离技术(SCORR 系统)。大量的实验研究表明,通过该系统可以得到满意的清洗效果,完全可以替代传统上半导体生产线上的清洗系统。为了清洗系统实践化,又进一步研究了适当的表面活性剂、添加剂以及新混合干洗试剂的合理配方。该试剂配方可以在 100 ℃、25 MPa 的清洗条件下使用。

Ling[6] 报道了超临界二氧化碳中经过氧化降解去除介电材料蚀刻表面的有机残渣。随着现代电子产业的快速发展,已有的化学清洗方法显得非常无力。作者利用过氧化苯甲酰作为氧化剂降解介电材料蚀刻表面的有机残渣,并采用 XPS、SIMS、SEM 等手段分析器件表面。结果表明:过氧化苯甲酰可以经过随意的断链作用有效的去处材料蚀刻表面的有机残渣,氧化降

* **收稿日期**：2005-12-01；**修回日期**：2005-12-05

作者简介：苏 磊(1977—),男,博士研究生.

解提供了一条去除有机污染物有效绿色途径。

Tan[7]报道了不同操作方式去除蚀刻硅晶片表面的酚醛树脂。研究表明,在清洗过程中,喷嘴和晶片的接触角度保持 30 到 75 度,包含有 DMSO 的超临界二氧化碳是去除蚀刻硅晶片表面的酚醛树脂的有效溶剂。升高温度和压力,去除率将有效得到增加。完全的清洗至少需要 1 min,但是,如果喷嘴和晶片的接触角度为 0°,清洗将不能够彻底。进一步的研究发现,脉冲操作中,在超临界二氧化碳中添加甲酸比添加其它有机溶剂或过氧化氢更加有效。

2.3　超临界流体在材料领域的应用

超临界流体对许多固体具有溶解性,且溶解性可以随压力和温度进行调节,构成了一种新的超细颗粒材料制备技术。具体操作中,有两种方法——快速膨胀法(RESS)和超临界流体抗溶剂法(SAS)。另外,超临界流体中化学法制备纳米材料也具有诱人的前景。

Chen[8]报道了连续的超临界流体抗溶剂过程中药物成份的重结晶和微粉化。研究表明,利用连续的超临界流体抗溶剂过程,可以得到药物成份的微细颗粒,微粒尺寸介于 1～10 μm 之间。

Lee[9]报道了 SAS 和 RESS 法制备药物、塑料和其它有机材料的精细颗粒;超临界水或乙醇中制备金属氧化物颗粒;超临界氧化法制备纳米级催化剂。

Wai[10]报道了超临界二氧化碳体系制备纳米级催化剂。作者研究了超临界二氧化碳体系中纳米级金属颗粒的多种制备方法,讨论了这些金属颗粒的稳定性,又进一步研究了超临界二氧化碳中有这些金属催化剂参与的加氢反应。

Liu[11]报道了超临界二氧化碳-乙醇混合溶液中 $Fe(NO_3)_3$ 分解制备 α-Fe_2O_3-碳纳米管的制备方法。TEM 分析表明,几乎所有的 α-Fe_2O_3-二氧化碳外面包裹着颗粒尺寸大约为 2～3 nm,厚度为 10 nm 的 Fe_2O_3 层。

2.4　超(近)临界条件下的化学反应

大量研究表明:在超(近)临界条件下的化学反应,其反应速率、选择性、催化剂寿命及平衡态位置等多方面的性质都表现出与常规反应有极大的区别。近年来有关超(近)临界条件下化学反应的理论研究和实验研究都倍受关注。

Zhao[12]报道了过渡金属络合物对超临界二氧化碳中柠檬醛的氢化作用的活性和选择性。研究表明,过渡金属络合物的活性顺序为 Pb＞Ru＞Rh＞Ni。$Ru(TPP)_3$ 对不饱醇(香叶醇和橙花醇)具有很高的选择性,$Pb(TPP)_3$ 对部分饱和醛(香茅醛)具有很高的选择性。压力对产品的分布和选择具有很大的影响。当压力从 6 MPa 增加到 16 MPa,对不饱醇(香叶醇和橙花醇)的选择性从 27%增加到 75%,而对香茅醛的选择性从 70%降到 20%。

Funazukuri[13]报道了水热条件下多糖的无催化水解反应。反应温度范围为 180～240 ℃,反应时间为 3～100 min,反应的主要产品为单糖和多聚糖。从葡萄糖和橡胶的水热降解来看,其主要产品的分布呈现出相似的倾向。随着反应时间的增加,多聚糖产量减少,而相应的单糖产量增加。

2.5　超临界流体染色技术

随着水资源的短缺和印染过程中化学药品造成的环境问题日趋严重,以超临界流体作为染色介质的超临界染色新工艺成为众多研究者关注的热点。

Tsai[14]报道了温度 353.2～393.2 K,压力 15～30 MPa 范围内分散蓝 56、分散紫 1 和分散黄 54 在超临界二氧化碳中的溶解度。在同样的操作条件下,溶解度大小遵从黄 54＞紫 1＞蓝 56 的顺序,添加 5%(摩尔分数)的乙醇作为夹带剂,染料溶解度可以有效地增加至原来的 3 倍。最后用 Mendez-Santiago-Teja 方程对溶解度数据进行了关联。

Bao[15]报道了超临界二氧化碳中分散染料的结构对 PET 染色特性的影响。溶解度参数接近纤维的染料将有利于对 PET 的染色。染料的尺寸和形状也将影响染色的效果,小尺寸的染料将有利于 PET 对其的吸收。最后将超临界流体染色与其它染色方式作对比。

2.6　超临界流体技术在废物处理中的应用

超临界流体处理废物一直受到国际上广泛关注,此种方法的优点是被处理物质和氧在超临界水中可以完全混溶,反应过程中反应物成单一流体相,并且在温度足够高时氧化速度极快。研究对象包括有机废水、废泥和军事废料等。

Seidlitz[16]报道了利用超临界流体萃取技术回收废旧轮胎。首先将废旧轮胎造粒,然后利用利用一个全新的超临界二氧化碳处理过程将其转化为有用和有价值的产品。Breitholz[17]报道了超临界水氧化处理医院有机废物。传统上处理医院有机废物采用焚烧的方法,但是,这种方法造成极大的环境污染,迫切需要建立新的处理手段。此项研究中过氧化氢和空气被用作氧化剂,实验温度范围是 400～480 ℃,压力为 30 MPa。结果表明,过氧化氢对废物的降解具有极大的影响。Yu[18]报道了用连续的超临界水氧化装置净化含有乙二醇的废水。实验条件控制在超临界和亚临界区,温度范围是 320～460 ℃,压力范围是 23～27 MPa。乙二醇的去除率受操作温度和废水中乙二醇密度的影响。对于作者当前的设备,最适宜的乙二醇密度是 6%～16%,升高反应温度将有利于乙二醇的去除率的提高。Goto[19]报道了尼龙-6 在超临界和亚临界水中的降解。作者调查了反应温度、压力和材料配比对降解的影响,又详细研究了工业化过程中的反应设计方案。反应温度为 573～673 ℃,压力约为 35 MPa,反应时间为 5～60 min。用高压液相色谱对样品进行分析,检测结果表明,尼龙-6 最终降解为己内酰胺和氨基己酸。

针对超临界流体处理废物工业化成本过高的问题,西南交通大学高温高压物理所开展了以降低成本为目的的实验研究。笔者报道了 BPO 添加剂对超临界水中 PP 高分子材料降解过程的促进作用,并详细调查了不同升温升压过程对 PP 在超临界水中降解效率的影响[20]。

2.7　超临界流体动力学模拟

超临界流体动力学模拟也是吸引众多专家研究的一个热点。大会报道了许多有关超临界流体动力学模拟的文章,动力学模拟必须以大量的实验数据为基础,同时又有效地指导生产实践。

Li[21]报道了超临界萃取有机污染物的动力学模拟过程。作者用适当的动力学模型研究了包含有六氯苯、二氯二苯三氯乙和污染人参代谢物的有机污染物的萃取过程。

2.8　基础理论研究

以上列举了超临界流体技术的一些新进展。但不论是新技术的开发,工艺过程的研究、设计和放大都需要有基础理论、数据测试、相应的模型化以及设计方法的建立等。因此,每届大会都将基础研究工作作为一个重要专题来交流和讨论。

Funazukuri[22]报道了在二氧化碳亚临界区测定二元扩散系数 D_{12} 的方法。Yoo[23]报道了用紫外可见光谱测定超临界二氧化碳中表面活性剂的溶解度等等。

总体看来,出席本次大会的成员仍然以东亚国家为主。报告内容除了强调超临界流体技术在能源、环境和材料等方面的应用外,增加了在电子学领域的应用。

References:

[1] Han B X. Study on Supercritical Fluides: Thermodynamics, Applications in Chemical Reactions and Material Processing [A]. The 4th International Symposium on Supercritical Fluid Technology for Energy, Environment and Electronics Applications [C]. Taipei, 2005.

[2] Chen Y P. Recrystallization and Micronization of Pharmaceuticals Using the Continuous Supercritical Anti-Solvent (SAS) Process [A]. The 4th International Symposium on Supercritical Fluid Technology for Energy, Environment and Electronics Applications [C]. Taipei, 2005.

[3] Tang S K, Li S F. Study on Process for Extraction of Medicinal Ingredients Procyanidins from Red Grape Seeds with Supercritical Carbon Dioxide [A]. The 4th International Symposium on Supercritical Fluid Technology for Energy, Environment and Electronics Applications [C]. Taipei, 2005.

[4] Liang M T, Ho C Y, Chang C J, et al. Separation of Aqueous Isopropanol by Supercritical CO_2 Fractionation [A]. The 4th International Symposium on Supercritical Fluid Technology for Energy, Environment and Electronics Applications [C]. Taipei, 2005.

[5] Yoo K P. Process Development of SCORR for Pattern Wafers [A]. The 4th International Symposium on Supercritical Fluid Technology for Energy, Environment and Electronics Applications [C]. Taipei, 2005.

[6] Ling Y C. A Green Method to Remove Organic Residue from Photoresist Etching via Oxidative Degradation in Supercritical Carbon Dioxide [A]. The 4th International Symposium on Supercritical Fluid Technology for Energy, Environment and Electronics Applications [C]. Taipei, 2005.

[7] Tan C S, Ting Y B. Removal of Photoresist by CO-Based Fluids in Different Operations [A]. The 4th International Symposium on Supercritical Fluid Technology for Energy, Environment and Electronics Applications [C]. Taipei, 2005.

[8] Chang Y P, Su C S, Chen Y P. Recrystallization and Micronization of Pharmaceuticals Using the Continuous Supercritical Anti-Solvent (SAS) Process [A]. The 4th International Symposium on Supercritical Fluid Technology for Energy, Environment and Electronics Applications [C]. Taipei, 2005.

[9] Lee Y W. Formation of Nano Particles in Supercritical Fluids [A]. The 4th International Symposium on Supercritical Fluid Technology for Energy, Environment and Electronics Applications [C]. Taipei, 2005.

[10] Wai C M. Nanoparticle Catalysts for Chemical Synthesis in Supercritical Carbon dioxide [A]. The 4th International Symposium on Supercritical Fluid Technology for Energy, Environment and Electronics Applications [C]. Taipei, 2005.

[11] Liu Z M. Coating Carbon Nanotubes with α-Fe_2O_3 Nanoparticles in Supercritical Carbon Dioxide-Ethanol Solution [A]. The 4th International Symposium on Supercritical Fluid Technology for Energy, Environment and Electronics Applications [C]. Taipei, 2005.

[12] Zhao F Y. Hydrogenation of Citral with Transition Metal Complexes in Supercritical Carbon Dioxide [A]. The 4th International Symposium on Supercritical Fluid Technology for Energy, Environment and Electronics Applications [C]. Taipei, 2005.

[13] Miyazawa T, Misono H, Funazukuri T. Noncatalytic Hydrolysis of Various Polysaccharides under Hydrothermal Conditions [A]. The 4th International Symposium on Supercritical Fluid Technology for Energy, Environment and Electronics Applications [C]. Taipei, 2005.

[14] Tsai C C, Lin H M, Lee M J. Solubility of Disperse Dyes of Blue 56, Violet 1, and Yellow 54 in Supercritical Carbon Dioxide with or without Cosolvent [A]. The 4th International Symposium on Supercritical Fluid Technology for Energy, Environment and Electronics Applications [C]. Taipei, 2005.

[15] Bao P, Dai J J. The effect of the Structure of Disperse Dyes on the Dyeing Properties in Supercritical CO_2 [A]. The 4th International Symposium on Supercritical Fluid Technology for Energy, Environment and Electronics Applications [C]. Taipei, 2005.

[16] Seidlitz H, Lack E. Recycling of Scrap Types with SFE Technology [A]. The 4th International Symposium on Supercritical Fluid Technology for Energy, Environment and Electronics Applications [C]. Taipei, 2005.

[17] Breitholz A, Yoo K P, Arlt W. Supercritical Water Oxidation as Environmentally-Benign Treatment for Organic Hospital Wasters [A]. The 4th International Symposium on Supercritical Fluid Technology for Energy, Environment and Electronics Applications [C]. Taipei, 2005.

[18] Yu J J, Wang H C, Hsiao W C. Decontamination of Wastewater Containing Ethylene Glycol by Continuous Supercritical Water Oxidation [A]. The 4th International Symposium on Supercritical Fluid Technology for Energy, Environment and Electronics Applications [C]. Taipei, 2005.

[19] Iwaya T, Sasaki M, Goto M. Hydrothermal Depolymerization of Nylon 6 in Sub- and Supercritical Water [A]. The 4th International Symposium on Supercritical Fluid Technology for Energy, Environment and Electronics Applications [C]. Taipei, 2005.

[20] Su L, Wu X H. Effect of Increasing Course of Temperature and Pressure on Polypropylene Degradation in Supercritical Water [A]. The 4th International Symposium on Supercritical Fluid Technology for Energy, Environment and Electronics Applications [C]. Taipei, 2005.

[21] Quan C, Li S F. Kinetic Simulation of Supercritical Fluid Extraction of Organic Pollutants [A]. The 4th International Symposium on Supercritical Fluid Technology for Energy, Environment and Electronics Applications [C]. Taipei, 2005.

[22] Kong C Y, Funazukuri T. Measurements of Binary Diffusion Coefficients in Near-Critical Region of Carbon Dioxide by Chromatographic impulse Response Method [A]. The 4th International Symposium on Supercritical Fluid Technology for Energy, Environment and Electronics Applications [C]. Taipei, 2005.

[23] Lee S J, Lim J S, Yoo K P. In-situ Solubility Measurement of Surfactants in Supercritical Carbon Dioxide Using UV-Visible Spectroscopy with Optical Fibers [A]. The 4th International Symposium on Supercritical Fluid Technology for Energy, Environment and Electronics Applications [C]. Taipei, 2005.

Introduction of the 4th International Symposium on Supercritical Fluid Technology for Energy, Environment and Electronics Applications

SU Lei

(*Laboratory of High Pressure Physics, Southwest Jiaotong University, Chengdu* 610031, *China*)

Abstract: The 4th International Symposium on Supercritical Fluid Technology for Energy, Environment and Electronics Applications was introduced in this report. Progresses on supercritical fluid technology for energy, environment and electronics applications in recent years was described, respectively.

Key words: supercritical fluid technology; energy; environment; electronics