

国外动态

制造长碳纳米管的简单方法

美国伦塞勒工学院 (Rensselaer Polytechnic Institute, RPI) 研究成功一种制造发束样长达约 20 cm 的连续碳纳米管的新方法, RPI 的这一研究是与北京清华大学合作进行的。RPI 的材料科学教授 Pulickel Ajayan 报道说, 在存在氢和噻吩的情况下正己烷高温热解时, 一种化学气相沉积 (CVD) 技术可生产出有序的单壁碳纳米管束。关于此法及详细介绍可参看 [Science, 2002, 296: 884]。

他指出: “碳纳米管一般长仅几微米, 不适合任何用途。我们已研制成接近整齐的长达 20 cm 的纳米管束。这些纳米管的结构十分有序, 并且在生长过程中能自组合, 像煮熟的通心粉。”这是朝研制出电器用的微电缆或人造肌肉的机器人电化学促动器这样一些产品的目标迈出的第一步。 CEP, 2002, 98(7): 25

生长纳米导线的新方法

美国路易斯维尔 (Louisville) 大学发明一种低温技术, 可以大批量生长出纳米粗细的导线, 这样就能比较容易地控制导线的尺寸和组成。一层锗薄膜铺展在一固体表面, 暴露在处于激发状态的一种气体中; 控制反应器的化学条件, 使得有可能生成多个核, 生长出多支导线。这些研究人员已用实验证实了该法, 使用了硅、碳、氧化锗和氮化锗纳米导线。

化学工程学教授 Mahandra Sunkara 说, 这一技术是新颖的, 因为此技术使用低熔点金属 (如锗) 研制出导体结构, 利用气相化学法控制导线的尺寸。

CEP, 2002, 98(7): 26

制造更多更好纳米管的方法

美国杜克 (Duke) 大学的化学家采用改变分子配方的方法制造数量较多的单壁纳米管。此外, 他们正在将纳米管直接生长在半导体性二氧化硅的表面。

现在用电弧、激光器或气相合成较容易地制造粉末状的纳米管。然而, 为供纳米电子学使用而改性需要经高温或酸提纯, 然而已知这一技术会引起缺陷。

该研究组用铁和钨种粒的方法制成纳米管。此法目前在化学气相沉积

(CVD) 室内进行, 在化学气相沉积室内受热和催化剂的作用使烃分解。使用由一氧化碳和氢的混合原料气可大大增加生长的纳米管的数量, 相当于用作催化剂种粒的 15% ~ 20%, 而用通常的甲烷原料法仅生产出 5%。

为制造纳米管传感器, 必须再加上一些分子, 同时不得破坏器件的电子性能, 这要求避免生成共价键。为达此目的, 在纳米管表面加上了一氨基丙基三甲氧基硅烷 (APTES)。在 APTES 整个表面上生长出一层二氧化硅 (非共价半导体材料, 能与导体形成化学键)。APTES 使二氧化硅层与纳米管表面精确包覆。

CEP, 2002, 98(16): 23

金属与陶瓷喷镀金属层的技术

美国一家总部设在圣巴巴拉 (Santa Barbara) 的 Inovati 公司已成功地研究出一种低压金属沉积技术。此技术称为动力金属化法 (KM), 能往金属表面沉积多种不同金属成为致密镀层, 而不需做表面预处理。铜、不锈钢、镍、铬、铅、钴、钛、铈和其他金属都能沉积到这些金属上, 合金也能沉积。这些镀层还能喷镀在陶瓷上。

Inovati 公司的 Ralph Tapporn 博士和 Howard Gabel 研制出专用设备, 用惰性气体将金属粉末喷镀到底材上, 因此避免沉积引起氧化物的生成。此法申请了有关专利。

KM 用一两相收敛发散沉积喷嘴, 加速惰性气体载气中所含的金属粒子, 金属粒子由于摩擦而带电荷, 惰性气体通常是氦。另外还用一动力偶合碎片回收装置捕集表面污染物, 并加速气体的回收重用。

当金属粒子加速到高速, 带电荷粒子就以 80° 的垂直角度射向底材即心棒或射入模具中。高速粒子的碰撞引起粒子变形, 粒子表面增加大约 400%, 从而产生不含氧化物的新表面, 当这些活性表面相互接触时, 就会产生纯金属键。

然而, KM 还可用于产生独立的形状, 但是, 要用重复通过涂覆枪使薄膜层逐渐堆积的方法制成。涂覆枪用计算机控制定位系统, 操纵涂覆枪的通过, 形成上述形状。首先, 这一部分的描述作为一个计算机辅助设计 (CAD) 程序产生, 然后转变成立体光刻程序 (GCode)。在这之后, GCode 用于控制定位系统。此

同一方法还可将此过程转变成减去工具, 将纯耐磨粉体例如 SiC 喷涂。

据 Inovati 公司称, KM 的原料是粉末金属, 因为是在远低于其熔点的温度沉积 (镀覆) 的, 镀层具有很细小的粒晶, 并且可避免被镀物件热变形。这在喷镀的纳米粉末和非晶态金属时特别重要。在前一种情况下, 热会促使晶粒生长, 在后一种情况, 会引起结晶化。

KM 已用于喷涂极细小晶粒粉末和非晶态铝。它还曾喷涂镍、铬、铈和铜合金, 同时保留了很细小的微结构, 这样一套工作是热喷涂 (如 HVOF) 不允许的。此外, KM 是直接喷涂法, 不需掩蔽工件。

用作载体的气体, 一般使用氦, 因为氦是惰性气体并能以极高速运送粉末。其他气体可与氦混合以增强沉积。

由喷嘴至底材的喷投距离一般为 1.25 cm, 喷嘴必须用耐磨材料 (例如陶瓷) 制成, 喷嘴必须内部作成特殊形状, 以得到喷涂动力的最佳组合。可以用成组的多个喷嘴, 如需喷镀大面积或多个工件, 也可用一个喷嘴, 此单一喷嘴可有很大直径。

与桑迪亚实验室的冷喷镀法相比, Inovati 公司已研制出许多喷镀手段和沉积参数, 因此是第一种设法产生喷雾和极高可靠沉积物的冷镀法。桑迪亚实验室的专利方法只限于低于其热熔点温度喷镀粉末, 并且需要所有粉末要用超声波喷嘴喷镀。 Materials World, 2002, 10(9): 10

有机半导体与金属的连接法

美国科内尔 (Cornell) 大学正在研发一种将金属丝连接到有机半导体上的技术。这一技术可能使计算机变得更小、更便宜。

有机半导体能以较低的成本制造电子器件, 但是这些器件变得越来越小, 使得与它们连接越来越困难。当金属与有机物接触时, 金属原子往往扩散进有机材料中, 从而使接头变脏。

James R. Engstrom 教授等正在研究当有机膜沉积到金属上 (或者在某些场合沉积到绝缘体上) 时, 最重要的是正好相反, 即金属膜沉积到有机物上时接头形成的化学过程。他们将使用自组合法将金属或绝缘体底材掩盖形成一种图形, 例如连接电路元件的导线图形, 并将有机材料薄膜沉积到未掩盖的区域。在这以后, 他们将检查其他的化学反应, 在

这些反应中,金属薄膜沉积到有机层的上面,形成与有机层接触的另一接头。

他们计划试验各种不同金属和金属氮化物层作这些触头。一种方法将是“预制”,即合成既含金属又含有机物的分子,在这样的分子结构中已制成了有机/无机界面。

CEP,2002,98(10):22

锂电池的重大进展

锂金属氧化物今日用作大多数可再充电电池的正极(锂贮存电极例如 Li-CoO₂)。LiCoO₂ 价格昂贵,促使科学家寻找较便宜的替代品。几年前,他们终于发现了磷酸锂铁(LiFePO₄)中的一种替代品,这是一种无毒、环境较友好的替代品。遗憾的是,LiFePO₄ 因其电子导电性极低而受到阻碍。现在,美国麻省理工学院材料科学工程系江叶明(译音)教授率领的研究小组已揭示,LiFePO₄ 的导电率用金属离子如 Mg²⁺ 或 Nb⁵⁺ 掺杂可以令人惊奇地提高,提高 8 个数量级。这批研究人员指出,这种掺杂的 LiFePO₄ 的导电率超过 LiCoO₂ 和另一种已知的阴极材料 LiMn₂O₄ 的导电率,这种情况出现于锂化(放电)状态。他们采用通常的电池设计,可以研制成迄今最大功率密度的锂电池。

C&EN,2002,80(39):25

“超级”分子筛

美国伊利诺斯(Illinois)大学已合成一种超级分子筛,据称这种分子筛对水的结合力大于沸石对水的结合力。这种纳米多孔材料是由金属卟啉组成的。这种材料是面包状分子,其中部分孔洞能结合金属。

这些研究人员在研究中加热一种特殊卟啉酸与氯化钴,加热升温到 200℃,制成一种称为 PIZA-1(卟啉 Illinois 沸石类似物 1 号)的化合物。该大学的化学教授 Kenneth Suslick 说,PIZA-1 已显示一种脱除有机溶剂的水分的卓越性能即分子筛的性能,金属卟啉还有用作专用择形催化剂的潜在用途。

Chemical Engineering,2002,109(11):19

欧盟决定提升氢的地位

据欧盟(EU)研究委员会主席 Philippe Busquin 说,欧盟将组建一个关于氢高级小组,其目标是加强氢和燃料电池技术的开发和应用。该小组将包括来自欧洲主要研究中心的代表,还包括燃

料电池系统和零部件生产者的代表以及能源公司、供电局、汽车公司和公共交通的代表。

该小组将检查这些技术在将来可能起的作用,并制定 EU 水平上的氢技术的一贯战略,这样的水平可能导致 EU 建立真正氢工业平台。

Busquin 说:“在化石燃料文明里,我们一直力图促进经济增长需要,同时保证经济增长不会对环境产生很大的冲击。大量使用氢作能量载体,这一矛盾将可得到缓解。”

Busquin 补充说,为使各成员国提出的各种倡议趋于协调和相互包容,需要在 EU 水平上的努力,他相信该高级小组将会帮助达到这一目标。

ECN,2002,77(2021):29

改性 TiO₂ 能更有效地裂解水

为用作裂解水制氢供给燃料电池的电极材料,对 n 型 TiO₂ 一直进行了约 30 年的研究。然而,n 型 TiO₂ 是一不良的日光吸收剂,这使得其效率低于电化学法制氢的最佳效率。例如,用金属掺杂 n 型 TiO₂ 以降低其带隙 3.0 eV,这种企图一直未取得成功。美国杜肯(Duquesne)大学化学副教授 Shahed U. M. Khan 等报道了一种化学改性 n 型 TiO₂,其带隙为 2.32 eV,能有效地吸收很宽光谱范围的光,包括可见光[Science,2002,297:2243]。该研究小组制备这种材料的方法是:在天然气火焰中使钛氧化。制成的薄膜的显微照片显示,这种新材料的多孔性大于 n 型 TiO₂,X 射线光电质谱仪数据表明,碳已取代了 n 型 TiO₂ 中的一部分氧,生成了 n 型 TiO_{1.85}C_{0.15} 的平均组成。这种化学改性 TiO₂ 的最大光转换效率达到 8.35%,这比 n 型 TiO 试验测得的 1.08% 高得多。

C&EN,2002,80(39):25

直接法制造过氧化氢

美国 Princeton 先进技术公司(PAT)开发成功的一种方法可用氢和氧直接生产过氧化氢。该公司总经理 Harold Huckius 说,此法只需 24 件生产设备,与之相比,间接法则需 118 件设备。间接法用蒽醌(AQ)作氢和氧反应的载体。此外,新法生产同样浓度的过氧化氢能消耗少 50%,他上月在圣迪亚戈举行的纸浆与造纸协会(TAPPI)召开的秋季技术

会议上介绍了此法。

在 PAT 法中,往流水中(含有一已获专利的催化剂),分别鼓入氢和氧的细微气泡制成 H₂O₂。此法在 6.89 MPa 和约 50℃ 下进行。水中添加少量酸作助催化剂,保持过量的 O₂ 以控制放热反应。Huckius 说,连续流过反应器生产出含 15% H₂O₂ 的溶液。催化剂从溶液中滤出,酸用中和法除去。

此法设于接近使用地点,以低至 4 140 t/a 的产量有竞争力地生产 H₂O₂。与之相比,蒽醌法生产装置一般需生产 41 400 t/a 才能实现规模经济的利益。PAT 公司计划 2003 年年底启动一套实证装置。这一科研项目得到美国能源部的资助。

Chemical Engineering,2002,109(11):17

由天然气生产液体燃料的新催化剂

日本几家公司组成的研究组启动了一套新费-托(FT)合成催化剂的中试装置,该催化剂是由日本宇宙石油公司研制的。这一科研项目是由日本国家石油公司率领的天然气加工成液体(GTL)燃料规划的一部分。

这种催化剂是钌,而大多数 FT 法使用钴或铁。新催化剂也采用低温法由一氧化碳和氢组成的合成气生产液体燃料。上述中试装置按设计在约 270℃ 和 3 MPa 的淤浆相反应中生产 7 bbl/d(1 bbl=159 L)煤油和轻油。

宇宙公司称,钌催化剂耐二氧化碳的能力高于通常的 Co 或 Fe 催化剂。因此,在用天然气生产合成气的过程中,脱除 CO₂ 的问题并不那么紧要,从而可简化 CTL 法。

Chemical Engineering,2002,109(11):21

丙二醇的生物技术制法即将实现商业化

杜邦公司生物源材料部与 Genecor 公司在发展微生物生产杜邦公司的玉米基聚合物 Sorona 3 GT 用的 1,3-丙二醇(PDO)过程中,已达到生产效率的里程碑。它是借助微生物在发酵过程中用葡萄糖制造 PDO,然后 PDO 用于制造 Sorona。

Genecor 公司和杜邦公司的科学家利用途径工程(Pathway Engineering)将好几种不同微生物的 DNA 结合到一生产

菌种,使生物加工的生产率大为增加,从而使该法进一步接近商业化。杜邦公司说:“微生物经培育后已达到相当茁壮的程度,以使该法具有经济上的可行性。”

遗传改性的大肠杆菌菌种在含有葡萄糖的发酵槽中培养。随着葡萄糖被微生物消耗, PDO 在微生物的细胞体内积聚。当葡萄糖被完全消耗时, PDO 与细胞质的其余部分分离,然后加以精制。

杜邦公司正在其他参与开发此法的伙伴公司设在美国伊利诺斯州迪凯特厂的中试装置开发生物技术 PDO 制法,此伙伴公司为 Tate & Lyle 公司。杜邦公司将视市场情况和该法进一步改进的效果,以决定兴建工业规模生产装置。

Sorona 目前是用石油化学法制成的 PDO 生产的。杜邦公司计划用其生物法取代石油化学法生产 PDO。

ECN, 2002, 77(2026): 34

巴斯夫即将使四氢呋喃新制法商业化

巴斯夫化学公司(BACH,上海高桥)将实现由德国巴斯夫公司开发成功的制造聚四氢呋喃(PTHF)的新方法商业化。BACH 是巴斯夫公司独家拥有的子公司。当此生产装置 2004 年在高桥启动投产时,它将是世界最大的生产聚四氢呋喃和四氢呋喃(THF)的联合装置,它将具有 6 万 t/a 的 PTHF 和 8 万 t/a 的 THF 的生产能力。

按巴斯夫法,丁烷直接加工成 THF,然后加工成 PTHF,从而可免去生产 1,4-丁二醇的中间过程。巴斯夫公司只透露此法使用一已获专利的催化剂使丁烷空气氧化成马来酐。此法与杜邦公司的制法有某些相似之处。PTHF 用 THF 的酸催化聚合反应生产。

Chemical Engineering, 2002, 109(11): 15

制造高密度聚乙烯用的新催化剂

意大利 Basell 聚烯烃公司已实现一新系列生产高密度聚乙烯用催化剂,称为 Adventic。这种催化剂可直接用作气相和淤浆两种方法的替代钛系催化剂。

虽然操作条件有所不同,但在淤浆法或气相法中使用新催化剂并不需要特殊的设备。Cr 系催化剂可以一步生产出宽分子量分布的高密度聚乙烯,而 Ti 系催化剂则需两步。

此新催化剂由多孔性二氧化硅担体

浸注铬化合物而制成。它用高温煅烧的办法活化。催化剂中 Cr 的质量分数远低于 10×10^{-6} , 并且因为 Cr 是嵌在聚合物中的,它不可能被水抽提。此外,催化剂中的 Cr 以 Cr^{3+} 的盐的形态存在,欧盟欧洲委员会认定铬盐是无危险的。新催化剂一般价格比钛系催化剂便宜。

Chemical Engineering, 2002, 109(11): 19

不含甲醛的粘合剂

日本 DJK 公司已研究成功一种可替代胶合板制造中不含甲醛的粘合剂。DJK 公司指出,通常的脲甲醛和蜜胺粘合剂含有能引起人类过敏反应的甲醛。

新粘合剂由下列成分组成:低聚丙烯酸酯、聚醋酸乙烯酯乳液、过氧化物固化剂和碳酸钙滤光剂。低聚丙烯酸酯(85%~90%二甲基丙烯酸酯型聚酯)用作聚醋酸乙烯的增塑剂并用作交联剂成分(通过过氧化物交联)。DJK 说,此粘合剂的强度、耐水性和成本与蜜胺粘合剂相近。

Chemical Engineering, 2002, 109(11): 17

住友化学液晶聚合物的新制法

日本住友化学公司已研究出一种液晶聚合物(LCP)的新制法,使用普通的有机催化剂,就可增加生产能力。此法可生产出高性能的 LCP,并且能大大提高生产效率。

此法与常规技术相比,可大幅度增加单体间的反应速度,同时能基本上抑制住不良副反应。

此法的另一优点是,催化剂并不一直呆在产物中,而是可连同副产物一起除掉。

这种高活性催化剂能使反应快得多。这已使住友公司能将其现有在日本爱媛的 LCP 生产厂的生产能力增加 1 倍,只要安装催化剂加入设备,就能将生产能力增至 4 000 t/a。

住友公司声称,用此新制法制造的 LCP 产品具有一系列卓越特性:流动性改善,同时保持模塑时耐热性、热稳定性,焊接时不易产生气孔,颜色得到改善。

ECN, 2002, 77(2027): 28

牛津大学开发制备优质催化剂的基质燃烧法

英国牛津大学的研究人员已研制出一种活性和选择性极高、使用寿命很长

的催化剂。这类催化剂使用价格较低的金属,如镍和钴。

这种称作有机基质燃烧法(organic-matrix combustion method)的方法能以可控制的方式将催化剂活性成分或其母体淀积在固体载体上。这样的可控方式能使催化剂均匀分布在很大的表面积上。Isis Innovation 公司是牛津大学对外的技术转让公司。利用这种新方法可能控制催化剂的活性和/或选择性,从而可制得质量较好的产品。

这种新催化剂已在各种不同工业生产过程试用过,包括甲烷部分氧化的费-托合成气的生产和原油加氢处理生产清洁燃烧。费-托合成催化剂的中试结果表明,催化剂对轻质烃的选择性很高,甲烷含量很低。

此催化剂制备法已引起催化剂制造厂商和 GTL(气体燃料转化成液体燃料)加工公司的兴趣。Isis 公司正在征求希望开发和转让此技术的合作伙伴。

ECN, 2002, 77(2026): 32

BP 公司制马来酐的新一代催化剂

英国 BP 公司正在向全世界的马来酐(MAN)生产厂家转让其新一代的固定床制造 MAN 用的催化剂。这种代号为 BP-5 的催化剂正在为 BP 公司于丁烷固定床生产 MAN。

BP 公司声称,此催化剂可为生产厂家提供一系列明显的利益:试运转和正式开工期极短,从而可迅速达到额定的生产速度,在开工后的第一个月就能增产,MAN 产品质量优良,从一开工的起始产品和陈化后的产品颜色都很好,可在丁烷浓度高的情况下运转,催化剂使用寿命长,废水对换热器的污损小。BP-5 亦适用于用苯为原料的生产厂家,很容易由丁烷原料转换为苯。

ECN, 2002, 72(2018): 28

高性能热塑性弹性体市场将有突破性的发展

美国道康宁(Dow Corning)公司 2002 年 5 月购买的法国 Nulibase 公司将推出一系列道康宁公司 3 年来开发的高性能新热塑性弹性体(TPE),称作热塑性硅氧烷硫化胶(TPSIV)。它们是合金型 TPE,这类 TPE 由在工程热塑性塑料(ETP)基质中的全硫化硅氧烷粒子组成。

Multibase 公司开始时将实现 2 个系列中 4 个品级的商业化。TPSIV1000 系列中的 1 个品级以聚酰胺作基质,而 TPSIV3000 系列中的 3 个品级以尚未披露的 ETP 作基质。这 4 个品级产品可以供应多种不同硬度、天然形态或着色的品种。

开发成功高性能材料的关键在于使弹性体的 2 种成分的相容能力和在加工与使用时保持相稳定的能力。Multibase 公司新业务发展部经理 Lucrece De Ridder 解释说,这种硅氧烷/ETP 弹性体比其他 TPE 耐温性和耐化学品性更高,并且由于能熔融加工,材料总的消耗少,且可回收重用而成本效益较高。

此外,它们可共挤塑或共模塑到其他聚合物底材上,使得设计的自由度更大。典型的用途包括密封件和填密件、工业胶管和把手,可用于各种不同市场如汽车、体育用品、娱乐用品、家具、电子器件及家用电器。

TPSIV 1000 系列产品极适用于型材挤塑,它们有良好的耐油、耐化学品和耐水解稳定性,能在 140℃ 的温度连续使用。典型应用将包括汽车发动机室内的零部件与工业用管。TPSIV 3000 系列产品有柔软丝一般的触感,不使用油增量剂和增塑剂,并有耐磨性和 150℃ 以下的热稳定性。其典型用途包括文体用品、家具和电子设备。

ECN, 2002, 77(2022): 35

兼有优良加工性和物理性能的双峰型高密度聚乙烯

Univation 技术公司以工业规模成功地实证了单一反应器生产双峰型高密度聚乙烯(HDPE)的技术。这一为期 6 天的使用 Univation 公司的 Prodigy 双峰型催化剂技术的试验,在 Unipol PE 气相法反应器中进行,生产了 3 000 t HDPE。

Univation 公司预期这种双峰型 HDPE 能确证在其中试装置生产的材料获得的效果。这些结果表明,双峰型 HDPE 具有的“性能相当或超过用多个反应器生产的现有材料。”

Univation 公司称:“用 Univation 公司的双峰型催化剂对 Unipol PE 气相法反应器系列进行技改几乎不需要对设备进行改装,也几乎不会打乱技术引进方目前的生产进度。”

Univation 公司在最近将进一步试验 Prodigy 催化剂系统,希望到 2003 年初将可提供技术转让。ECN, 2002, 77(2027): 28

酶法制造聚氨酯

英国中兰开夏大学(Univ. of Central Lancashire, UCL)已研究成功一种合成新型聚酯系聚氨酯的低温酶法。

通常,这些具有表面涂料和纺织品涂料、泡沫塑料、粘合剂和弹性体方面等多种用途的聚合物是用羟基封端聚酯树脂与剧毒性的二异氰酸酯反应制造的,

而二异氰酸酯本身又用毒性更大的光气制成。而这种新制法是首先制成氨基甲酸酯,然后在低温(60℃)下用酶合成聚合物。而常法用常规催化剂进行聚酯的反应,需要很高温度(220℃),这样会使预先制备的氨基甲酸酯分解。

在新法中,例如碳酸亚乙酯与六甲基二胺反应生成双(羟乙基)六甲基氨基甲酸酯。氨基甲酸酯二醇用多种不同环状氨基甲酸酯和二胺制造。氨基甲酸酯二醇可在没有溶剂的情况下生成,然后与另一种二醇共聚,生成聚氨酯型聚酯和二酸(如己二酸)。副产物水在真空减压下除掉。此外,用于制造共聚物的二醇如 1,4-丁二醇,也可用作制氨基甲酸酯时的溶剂,为此要添加二酸和用于催化共聚的酶。

此催化酶为南极假丝酵母(*Candida antarctica*)脂酶 B,曾用于溶液并支承在聚合物链上。从酶的活性点长出二酸形式的聚酯,二醇-氨基甲酸酯链单元连接到生长中的聚合物链上。使用来源于二胺的二氨基甲酸酯二醇,而不用二异氰酸酯,因安全的聚酯系聚氨酯母体可以开发成功一系列崭新的重要聚合物,包括由短链二胺生成的水溶性聚合物。目前一家总部设在兰开夏的 Baxenden 化学品公司用类似的酶法生产聚酯,正在放大上述制法,最近已申请一项有关的专利。CEP, 2002, 1998(7): 18

(上接第 63 页)

- [8] Matson D W, Fulton J L, Petersen R C, et al. [J]. Ind Eng Chem Res, 1987, 26: 2298 - 2306.
- [9] University of Colorado Foundation. Chemical deposition methods using supercritical fluid solutions [P]. US 4970093, 1990 - 11 - 13.
- [10] Yeo S D, Lim G B, Debenedetti P G, et al. [J]. Biotech Bioeng, 1993, 41(3): 341 - 350.
- [11] Debenedetti P G, Tom J W, Kwauk X, et al. [J]. Fluid Phase Equilibria, 1993, 82: 311 - 321.
- [12] Reverchon E, Porta G D, Taddeo R, et al. [J]. Ind Eng Chem Res, 1995, 34: 4087 - 4091.
- [13] Sun Yaping, Harry W R. [J]. Chemical Physics Letters, 1998, 288: 585 - 588.
- [14] 王亭杰, 堤敦司, 金涌. [J]. 化工学报, 2001, 52(1): 50 - 55.
- [15] Matson D W, Petersen R C, Smith R D. [J]. J Mater Sci, 1987, 22: 1919 - 1928.
- [16] Iele A K, Shine A D. [J]. Ind Eng Chem Res, 1994, 33: 1476 - 1485.
- [17] 江朝晖, 董军航, 徐南平, 等. [J]. 化工学报, 1997, 48(3): 257 - 263.
- [18] 蒋斌波, 陈纪忠, 阳永荣. [J]. 高校化学工程学报, 2002, 16(3): 321 - 325.
- [19] Liu G T, Nagahama K. [J]. Ind Eng Chem Res, 1996, 35: 4626 - 4634.
- [20] Domingo C, Berends E, van Rosmalen G M. [J]. J Supercrit Fluids, 1997, 10: 39 - 55.
- [21] Tom J W, Debenedetti P G. [J]. Biotechnol Progr, 1991, 7: 403 - 411.
- [22] Benedetti L, Bertuccio A, Pallado P. [J]. Biotech Bioeng, 1997, 53: 232 - 237.
- [23] Chang C J, Randolph A D. [J]. AIChE J, 1989, 35: 1876 - 1882.
- [24] Alessi P, Cortesi A, Kikic I. [J]. Ind Eng Chem Res, 1996, 35: 4718 - 4726.
- [25] Berends E M, Bruinsma O S L, van Rosmalen G M. [J]. J Cryst Growth, 1993, 128: 50 - 56.
- [26] Williams J R, Clifford A A, Bartle K D, et al. [J]. Powder Technol, 1998, 96: 158 - 162. ■