

超临界甲醇中的化学反应

吴晓宇, 吕秀阳

(浙江大学化学工程与生物工程学系, 浙江 杭州 310027)

摘要: 在介绍超临界甲醇特性的基础上, 综述了近年来超临界甲醇中的有机化学反应、高分子降解回收和生物质再资源化等方面的研究现状与进展, 分析了目前超临界甲醇研究中存在的主要问题, 并对研究的主要方向进行了展望。

关键词: 超临界甲醇; 化学反应; 有机合成; 再资源化

中图分类号: TQ036; TQ037

文献标识码: A

文章编号: 0253 - 4320(2009)12 - 0026 - 05

Chemical reactions in supercritical methanol

WU Xiao-yu, LU Xiu-yang

(Department of Chemical and Biochemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: After the introduction of the properties of supercritical methanol, the development of chemical reactions in supercritical methanol, such as organic chemical reactions, decomposition of polymers and the transformation of biomass resource are reviewed. The problems and trends in the studies on supercritical methanol are also presented.

Key words: supercritical methanol; chemical reactions; organic synthesis; resource

近几十年来, 以超临界流体技术为代表的绿色化工技术得到快速发展, 其在有机合成、废弃高分子材料回收、生物质资源化等领域得到广泛应用。超临界甲醇由于具有不同于其他超临界流体的特性而得到人们广泛关注, 国内外对超临界水^[1-2]、二氧化碳^[3]中进行化学反应的综述文章较多, 但对超临界甲醇中化学反应的综述却未见报道。

1 超临界甲醇的特性

近几十年来, 科学工作者对超临界流体, 如超临界水、超临界甲醇和超临界二氧化碳的物性和应用进行了大量研究^[2-8], 超临界二氧化碳、超临界甲醇

和超临界水的物性比较如表 1 所示。从表 1 看出, 超临界甲醇除了超临界流体具有优异的传质性能(扩散系数大、黏度小)外, 还拥有以下 3 个特性: ①对于需较高操作温度和压力的工艺, 超临界甲醇的操作条件更为温和, 降低对设备的腐蚀能力, 同时甲醇的沸点(64.7℃)较低, 产物的分离提纯更为简便和节能。②甲醇在室温时介电常数为 32, 作为极性溶剂其在超临界状态下对相对分子质量较大的物质具有良好的溶解性, 如纤维素、木质素等生物质资源和高分子材料。③超临界甲醇在作为反应溶剂的同时, 也可作甲基化试剂参与化学反应, 替代目前广泛使用的有毒有害的甲基化试剂, 简化反应步骤。

表 1 超临界二氧化碳、超临界甲醇和超临界水的物性比较^[2-8]

	超临界二氧化碳	超临界甲醇	超临界水	比较
通常操作温度/℃	31 ~ 100	240 ~ 350	400 ~ 650	对于需较高操作温度的工艺, 超临界甲醇的操作条件更为温和
通常操作压力/MPa	5.8 ~ 30.0	10.0 ~ 20.0	25.0 ~ 35.0	
密度/kg·m ⁻³	240 ~ 940	177 ~ 550	65 ~ 475	超临界甲醇的密度与超临界水相当
黏度/μPa·s	20 ~ 30	30 ~ 60	28 ~ 56	超临界甲醇也具有很好的传质性能
扩散系数/cm ² ·s ⁻¹	10 ⁻³	10 ⁻³	10 ⁻³	
介电常数	1.0 ~ 1.5	2.0 ~ 7.0	1.0 ~ 9.0	甲醇在室温时的介电常数为 32, 在超临界状态下对相对分子质量较大的物质具有良好的溶解性

收稿日期: 2009 - 09 - 28

基金项目: 国家自然科学基金项目(20674068); 浙江省自然科学基金(R4080110)资助

作者简介: 吴晓宇(1982 -), 男, 博士生; 吕秀阳(1965 -), 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要研究方向为环境友好介质中的反应和分离技术、生物质资源工程。

续表

	超临界二氧化碳	超临界甲醇	超临界水	比较
电离常数/ (mol·kg ⁻¹) ²	难电离	难电离,如在 250℃、25 MPa 时其 值约为 10 ^{-16.6}	难电离,如在 440℃、25 MPa 时,其值为 10 ^{-21.33}	超临界甲醇同样难以电离,进行的反应通常为自由 基反应,但是超临界甲醇也可作为甲基化试剂参与 反应
主要用途	萃取分离、印 染、有机化学反 应等	有机合成反应、 高分子材料回收和 生物质资源化	有害物质的无害化、燃 料加工、生物资源的转化、 有机化学反应等	由于超临界甲醇对相对分子质量较大的物质具有 非常好的溶解性及可作为甲基化试剂参与有机合成 反应,其在化学反应领域的应用一直得到学者的关注

由于超临界甲醇具有以上不同于其他超临界流体的特性,其在化学反应领域的应用一直得到学者们的关注。

2 超临界甲醇中的化学反应

从 20 世纪 80 年代,随着超临界流体研究热潮的兴起,人们也开始关注超临界甲醇的应用。目前在超临界甲醇中进行的化学反应主要有有机合成反应、高分子材料的回收利用、生物质资源化等。

2.1 有机合成反应

超临界甲醇在有机合成中不仅可以作为反应溶剂,同时也可以作为甲基化试剂参与反应,超临界甲醇中的有机合成反应主要有烷基化反应、加成反应、醇解反应、酯交换反应、氧化还原反应等。

2.1.1 烷基化反应

Yoshihiro 等^[9]对具有不同取代基的苯酚在超临界甲醇中无催化甲基化进行了详尽的研究,与一般酸催化烷基化相比,在超临界甲醇中具有较高的邻位选择性,且无需经过苯甲醚重排直接形成邻甲基苯酚,同时在超临界甲醇中甲基化反应是一个碱促进的反应,酚羟基主要起定位基的作用。Oku 等^[10]研究了在超临界甲醇中金属氧化物对苯酚和间甲酚甲基化的选择作用,指出苯环上 C-甲基化的过程是碱催化过程,而酸性金属氧化物则更容易催化苯酚生成苯甲酯,同时采用超临界甲醇作为甲基化试剂和反应溶剂,避免了甲醇气相条件下分解与金属氧化物表面活性点位结合而使催化剂失活,提高催化剂的使用寿命。

通过对超临界甲醇中 N-烷基化的机理研究,Drmitry 等^[11]提出 N-烷基化的 2 种可能机理,即甲醇氢键二聚体理论和甲醇质子自递理论,甲醇氢键二聚体理论是非离子反应机理,2 个甲醇分子通过氢键相结合,导致 1 个甲醇分子的 C—O 键电荷离域产生正负电荷中心,再与氮原子结合;而甲醇质子自递理论则是离子反应机理,2 个甲醇分子反应产

生正负离子,正离子同样通过 C—O 键电荷离域产生的正电荷中心与氮原子结合。Oku 等^[12]对含有羟基的氨基化合物在超临界甲醇中选择性 N-烷基化进行考察,在酸碱两性催化剂 Cs—P—Si 作用下,N-烷基化产率为 86%,选择性达 94%,与不含羟基的氨基化合物的 N-烷基化反应比较,羟基在选择性甲基化的过程中主要作用在于其能与催化剂表面的酸性中心结合,从而帮助氨基选择性甲基化。

2.1.2 加成反应

Kamitanaka 等^[13-14]对苯乙烯等芳香不饱和烃和一系列脂肪族烯烃双键在超临界醇中的加成反应的研究表明,在无外加催化剂的条件下,具有共轭结构的苯乙烯类烯烃反应更快,而且产率很高。对加成机理研究发现,加成速率与超临界醇的结构有关,超临界异丙醇 > 超临界乙醇 > 超临界甲醇,而加成主要是超临界醇等有机溶剂的 α-C—H 键断裂加成。

2.1.3 醇解反应

利用高温液态水自身产生的酸碱性水解脘生成相应的酰胺或酸,而脘同样也能在超/近临界甲醇中反应。Kamitanaka 等^[15]研究了苯乙脘在超临界甲醇、乙醇、异丙醇中的醇解,发现苯甲酸酯只在超临界甲醇和乙醇中产生,而超临界异丙醇中没有酯出现,提出苯乙脘的醇解速率和产物的分布与体系中烷氧根离子有关。

2.1.4 酯交换反应

利用超临界甲醇进行酯交换反应目前主要应用于生物柴油的合成,用于替代现行生物柴油的酸碱催化、酶催化工艺,在超临界甲醇中,油脂和甲醇呈均相,解决常规油脂酯交换反应的传质问题,提高反应速率,同时无需对油脂进行降低酸值、除水等预处理和产物分离处理,简化生产工艺,如 Saka 和 Kusdiana^[16]在 240 s 内酯交换收率达到 95%。Imahara 等^[17]对生物柴油在超临界甲醇中的稳定性研究表明,在反应温度达到 350℃时,脂肪酸甲酯开始分解

或异构化降低产率,因而利用超临界甲醇生产生物柴油最好能控制反应温度在 300℃ 以下,不仅能抑制产物重新分解,且能够降低工艺的操作成本。

目前降低工艺条件的最有效方法是引入催化剂,如传统生物柴油常用的酸、碱催化剂,固体酸催化剂和金属催化剂等,但是催化剂的选择也受油品和使用工艺条件的限制,如高温、高压下设备的防腐和固体酸催化剂的稳定性问题等。另一种研究较多的用以降低工艺条件的方法是向体系中引入助溶剂,如二氧化碳、正己烷、氮气等,增加甘油酯的溶解度,降低反应温度和醇油比来实现脂肪酸甲酯的高收率。而 Saka 研究小组^[18]对引入助溶剂的体系研究表明,在保持体系压力不变的情况下,助溶剂的加入对提高收率没有作用,反而由于其加入稀释了甘油酯的初始浓度而降低反应速率。

在酸碱催化生产生物柴油的工艺中,少量水的存在会与脂肪酸形成泡沫层而不利于分离,同时也消耗催化剂和降低催化剂的活性,因而对于某些含水率较高的油品,如餐饮废弃油,传统的酸碱催化工艺则必须先除水,生产操作成本高。Saka 和 Kusdiana^[19]提出在超临界甲醇中无催化生产生物柴油时,少量水的存在反而能使部分甘油酯先形成脂肪酸,水解的速率大于酯交换的速率,脂肪酸再与超临界甲醇生成脂肪酸甲酯,因而水的存在促进脂肪酸甲酯的生成,但对收率提高不明显。

2.1.5 氧化还原反应

目前在超临界醇中的氧化还原反应主要集中在采用超临界异丙醇作为反应体系,而超临界甲醇大多作为共溶剂被用于超临界水氧化技术中。Anitescu^[20]以甲醇溶解多氯联苯,在超临界水中氧化降解多氯联苯,发现甲醇不仅是一种助溶剂,同时也能被氧化释放出自由基,促进反应速率的提升。

2.2 高分子材料降解回收

近年来,出于环保和经济因素考虑,开发利用化学方法处理废弃的塑料、橡胶等高分子材料回收有价值的产品,得到了广泛的关注。由于超临界流体可同时对多种废弃聚合物进行解聚、反应速度快、转化率高、降低解聚温度以减少焦化和挥发成分的产生等优点,使之在化学循环利用的方法中占据重要的地位,而超临界甲醇由于其在处理大分子化合物上的优势和简便的产品精制过程而受到学者更多关注,目前主要的研究对象是聚酯、交联化聚合物等。

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)是用途最广的聚酯类高分子,大量用于包装品领域。Paszun 等^[21]综

述利用甲醇醇解、水解、甘油醇解、氨解等化学方法降解 PET 回收单体,探讨了各种方法在对原材料和设备的要求、后处理工艺、经济成本等方面的优缺点。Sako 等^[22]率先报道在超临界甲醇中 PET 能完全且快速降解,在 573 K、11 MPa 下醇解 30 min,回收对苯二甲酸二甲酯(DMT)与乙二醇(EG)单体,产率达 73% 和 16%,无气相产物生成。Genta 等^[23]对 PET 的模型物质在超临界甲醇中的降解研究表明,在超临界甲醇中,PET 快速降解为各种不同聚合度的低聚物,低聚物亦快速转化为对苯二甲酸乙二醇酯(MHET),最后分解为 DMT 和 EG。动力学计算结果表明,MHET 的降解是 PET 降解的决定步骤,通过计算 PET 在超临界甲醇和甲醇蒸气中醇解反应热,指出在超临界甲醇中 PET 降解具有优势。Kurokawa 等^[24]研究了催化剂三异丙氧基铝和助溶剂甲苯对 PET 醇解的影响,在三异丙氧基铝存在下,200℃ 醇解 PET,可回收单体 DMT 和 EG 分别为 64% 和 63%,三异丙氧基铝的存在促进了低聚物的降解,而甲苯的加入提高了 PET 的溶解度和传质速率,当甲苯体积分数占 20% 时,DMT 和 EG 收率达到最高,分别为 88% 和 87%。除了 PET 外,国内外学者也对其其他聚酯开展了研究,如聚对苯二甲酸 1,3-丙二酯^[25]、聚碳酸酯^[26]等。

聚合物交联后,其力学性能、热稳定性、耐磨性、耐溶剂性及抗蠕变性都有不同程度的提高,如交联的聚乙烯由于其较低的传热和导电性而被广泛用作绝缘材料,但也由于其热稳定性给回收处理带来很大困难。Goto 等^[27]通过超临界甲醇对硅烷交联聚乙烯进行去交联化回收硅烷聚乙烯,可避免超临界水处理对聚乙烯母链的破坏,并对回收的聚乙烯重新缩聚,发现交联反应速率减慢,疑为在回收过程中催化剂失活。Ozaki 等^[28]对具有较高交联结构的酚醛树脂在超临界甲醇中降解行为进行研究,结果表明,当温度超过 400℃ 时,转化率大于 80%,且产物为含有酚羟基的苯酚衍生物,随着反应温度的升高,碳化现象加剧。

2.3 生物质资源化

随着一次性资源的日益枯竭,生物质资源作为可再生资源越来越受到人们的重视,利用超临界流体技术将生物质资源转化为燃料和化工原料,是重要的途径之一。

目前超临界甲醇中纤维素的转化主要集中在超临界甲醇中纤维素降解机理的研究上,以验证工艺开发的可行性。Ishikawa 等^[29]对微晶纤维素在近超

临界甲醇中醇解进行了研究,得出纤维素的醇解速率,通过对产物分布的研究,提出纤维素先醇解为甲基纤维三糖和二糖,再继续醇解为甲基葡萄糖,最后醇解为如羟甲基糠醛、乙酰丙酸甲酯等小分子液相产品的路径。随后 Minami^[30]向超/近临界甲醇中引入少量的水醇解木材,利用近临界水产生的酸碱性强强化纤维素、木质素的降解;随着水量的增加,不溶性木质素衍生物增多,当水体积分数为 10% 时,残留物最少。Miller 等^[31]利用过量的强碱在超临界醇中醇解木质素,过量的碱用于中和反应产生的酸使醇解收率提高,模型物质的醇解实验也证明木质素的醇解主要是在醚键处断裂分解的。Minami 等^[32]考察了木质素模型物质在超临界甲醇中的稳定性,通过产物分析和动力学计算推出木质素在超临界甲醇中的降解主要是 $\beta-O-4$ 和 $\alpha-O-4$ 型醚键的断裂,同时具有酚羟基结构的模型物质反应活性更高。

利用超临界甲醇具有的高扩散性、低表面张力和低介电常数等优良特性,液化木材使之成为可直接使用的燃料,减少其他液化方法中的提纯分离过程。Demirbas^[33]将棕榈壳等生物质资源分别在甲醇、乙醇、丙酮等超临界有机溶剂或混合体系中进行液化萃取,发现比传统液化萃取方法所用的时间大为缩短,回收率高、废液量少。Yang 等^[34]在超临界甲醇中加氢液化木材,液化产物经萃取分离得到水相和油相,油相主要是由苯酚和苯的衍生物、高浓度的碳、氧,其热值比木材提高很大;无催化时,油相收率在 2.4% ~ 25.5%,而在 NaOH 等强碱催化下,油相最高收率可达 30% (以质量计)。

3 目前存在的主要问题

超临界甲醇目前成功应用于工业生产的例子主要在醇解聚对苯二甲酸乙二醇酯 [如美国杜邦 (DuPont) 公司]、生物柴油生产 (如中国石油化工股份有限公司自主开发的超临界工艺),但仍然存在以下问题。

(1) 甲醇在温度超过 405 K 会分解和合成如氢气、一氧化碳、二氧化碳、甲醛和二甲醚等物质,因此很难精确测定甲醇在高温、高压下的热力学性质^[35]。

(2) 各种反应物在超临界甲醇中的相行为研究是推广超临界甲醇技术应用的基础,但由于超临界流体对温度、压力的变化的敏感性和高温高压取样的困难性,使得在相行为方面的研究很少,基础数据缺乏。同样由于实验的问题,对超临界甲醇中化学反应的表观动力学和本征动力学的研究也很少。

(3) 超临界条件下,由于甲醇溶液密度的增加,导致金属设备的保护性氧化物的溶解度增加,加快了设备的腐蚀,可能引起高腐蚀。高温、高压下,化学反应物对设备的腐蚀较为严重,尤其在处理废旧聚合物和生物质材料时,除了其含有的金属盐在超临界甲醇中盐析造成传热和传质问题外,阴离子特别是 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 等卤族元素离子及 S、P 等元素对金属设备的表面存在点蚀、缝隙腐蚀等不同程度的腐蚀。因而在利用超临界甲醇技术时,除对反应设备的材质进行特殊设计和在线腐蚀监测外,还需对含高盐分的反应物料进行脱盐等预处理。

(4) 超临界甲醇技术由于采用高温、高压的反应条件,在工业化时面临着一次性投资大的问题。同时甲醇具有较强的毒性,我国有关部门规定:在甲醇生产使用工厂,空气中允许甲醇质量浓度为 50 mg/m^3 ,同时甲醇蒸气与空气混合物爆炸极限为 6.0% ~ 36.5% (体积分数),因而对超临界甲醇工业化应用提出更高的环境保护和安全生产要求。

4 结语

超临界甲醇有着其他超临界流体无法比拟的优点,随着对其各方面进一步研究和设备工艺的提升,这一技术在化学反应领域将得到更广泛的关注,目前超临界甲醇中化学反应的研究方向主要是:

(1) 现有的甲基化反应主要使用硫酸二甲酯、卤甲烷、重氮甲烷、碳酸二甲酯等甲基化试剂,这些试剂或者毒性太强,产物对设备腐蚀严重;或者极不稳定,易爆炸,不适合工业化生产;或者产品供应不足,成本较高。利用超临界甲醇进行甲基化反应,替代现广泛使用的甲基化试剂,具有非常大的吸引力。

(2) 利用超临界甲醇对生物质资源优良的溶解特性,通过催化剂的选择完善超临界甲醇生产生物柴油技术;通过对木材液化转化为可直接使用的燃料和对木材的醇解回收化工原料,工艺的高效率和环保引起研究者的极大关注。

(3) 近年来研究聚合物不完全解聚回收低聚物或去交联反应保持母链基本不变,引起学者们的兴趣,而利用超临界甲醇对高分子聚合物较大的溶解度和较为温和的临界条件,研究聚合物的不完全醇解反应,研究对象包括含氧交联、硅交联聚合物和聚酯、聚醚等。

(4) 利用超临界甲醇对固体催化剂表面积碳萃取,保持催化剂的活性,延长催化剂的寿命,开发超临界甲醇中固体催化剂催化的有机合成反应具有一

定意义。

参考文献

- [1] Savage P E. Organic chemical reactions in supercritical water[J]. Chem Rev, 1999, 99(2): 603 - 621.
- [2] 吕秀阳, 何龙, 郑赞胜, 等. 近临界水中的绿色化工过程[J]. 化工进展, 2003, 23(5): 477 - 481.
- [3] Jessop P G, Ikariya T, Noyori R. Homogeneous catalysis in supercritical fluids[J]. Chem Rev, 1999, 99: 475 - 493.
- [4] 彭英利, 马承愚. 超临界流体技术应用手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 16 - 26.
- [5] Chen W, Wang C W, Ying W Y, *et al.* Continuous production of biodiesel via supercritical methanol transesterification in a tubular reactor: Part 1. Thermophysical and transitive properties of supercritical methanol[J]. Energy & Fuels, 2009, 23: 526 - 532.
- [6] Asahi N, Nakamura Y. Nuclear magnetic resonance and molecular dynamics study of methanol up to the supercritical region[J]. J Chem Phys, 1998, 109(22): 9879 - 9887.
- [7] Hiejima Y, Kajihara Y, Kohno H, *et al.* Dielectric relaxation measurements on methanol up to the supercritical region[J]. J Phys: Condens Matter, 2001, 13: 10307 - 10320.
- [8] Yoshihiro T, Hiroyuki H, Atsushi S, *et al.* Spectroscopic study of acid-base equilibria and ion pairing in supercritical methanol[J]. J Solution Chem, 2009, 38: 545 - 555.
- [9] Yoshihiro T, Hiroyuki H, Atsushi S, *et al.* Noncatalytic ortho-selective methylation of phenol in supercritical methanol: The mechanism and acid/base effect[J]. Ind Eng Chem Res, 2008, 47: 704 - 709.
- [10] Oku K, Arita Y, Ikariya T. Continuous chemoselective methylation of m-cresol and phenol with supercritical methanol over solid acid and base metal oxide catalysts[J]. Adv Synth Catal, 2005, 347: 1553 - 1557.
- [11] Drmity S B, Katsuto O, Takeshi S, *et al.* Kinetics of the *N*-alkylation by supercritical methanol[J]. J Supercrit Fluids, 2003, 26: 215 - 224.
- [12] Oku K, Arita Y, Ikariya T, *et al.* Continuous chemoselective methylation of functionalized amines and diols with supercritical methanol over solid acid and acid-base bifunctional catalysts[J]. J Am Chem Soc, 2004, 126: 7368 - 7377.
- [13] Nakagawa T, Ozaki H, Kamitanaka T, *et al.* Reactions of supercritical alcohols with unsaturated hydrocarbons[J]. J Supercrit Fluids, 2003, 27: 255 - 261.
- [14] Kamitanaka T, Hikida T, Hayashi S, *et al.* Direct addition of supercritical alcohols, acetone or acetonitrile to the alkenes without catalysts[J]. Tetrahedron Lett, 2007, 48: 8460 - 8463.
- [15] Kamitanaka T, Yamamoto K, Matsuda T, *et al.* Transformation of benzonitrile into benzyl alcohol and benzoate esters in supercritical alcohols[J]. Tetrahedron, 2008, 64: 5699 - 5702.
- [16] Saka S, Kusdiana D. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol[J]. Fuel, 2001, 80: 225 - 231.
- [17] Imahara H, Minami E, Hari S, *et al.* Thermal stability of biodiesel in supercritical methanol[J]. Fuel, 2008, 87: 1 - 6.
- [18] Imahara H, Xin Jiayu, Saka S. Effect of CO₂/N₂ addition to supercritical methanol on reactivities and fuel qualities in biodiesel production[J]. Fuel, 2009, 88: 1329 - 1332.
- [19] Kusdiana D, Saka S. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment[J]. Bioresource Technol, 2004, 91: 289 - 295.
- [20] Anitescu G, Munteanu V, Tavlarides L L. Co-oxidation effects of methanol and benzene on the decomposition of 4-chlorobiphenyl in supercritical water[J]. J Supercrit Fluids, 2005, 33: 139 - 147.
- [21] Paszun D, Szychaj T. Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate)[J]. Ind Eng Chem Res, 1997, 36: 1373 - 1383.
- [22] Sako T, Sugeta T, Otake K. Depolymerization of polyethylene terephthalate to monomers with supercritical methanol[J]. J Chem Eng Japan, 1997, 30(2): 342 - 346.
- [23] Genta M, Iwaya T, Sasaki M, *et al.* Depolymerization mechanism of poly(ethylene terephthalate) in supercritical methanol[J]. Ind Eng Chem Res, 2005, 44: 3894 - 3900.
- [24] Kurokawa H, Ohshima M, Sugiyama K, *et al.* Methanolysis of polyethylene terephthalate (PET) in the presence of aluminium isopropoxide catalyst to form dimethyl terephthalate and ethylene glycol[J]. Polym Degrad Stabil, 2003, 79: 529 - 533.
- [25] Zhang H H, Xiang H W, Yang Y, *et al.* Depolymerization of poly(trimethylene terephthalate) in supercritical methanol[J]. J Appl Polym Sci, 2004, 92: 2363 - 2368.
- [26] 陈磊, 吴勇强, 倪燕慧, 等. 超临界甲醇降解聚碳酸酯的动力学[J]. 化工学报, 2004, 55(11): 1787 - 1792.
- [27] Goto T, Yamazaki T, Sugeta T, *et al.* Selective decomposition of the siloxane bond constituting the crosslinking element of silane-crosslinked polyethylene by supercritical alcohol[J]. J Appl Polym Sci, 2008, 109: 144 - 151.
- [28] Ozaki Jun-ichi, Kastria Subagijo, Djaja Ingwang, *et al.* Chemical recycling of phenol resin by supercritical methanol[J]. Ind Eng Chem Res, 2000, 39: 245 - 249.
- [29] Ishikawa Y, Saka S. Chemical conversion of cellulose as treated in supercritical methanol[J]. Cellulose, 2001, 8: 189 - 195.
- [30] Minami E, Saka S. Decomposition behavior of woody biomass in water-added supercritical methanol[J]. J Wood Sci, 2005, 51: 395 - 400.
- [31] Miller J E, Evans L, Littlewolf A, *et al.* Batch microreactor studies of lignin and lignin model compound depolymerization by bases in alcohol solvents[J]. Fuel, 1999, 78: 1363 - 1366.
- [32] Minami E, Kawamoto H, Saka S. Reaction behavior of lignin in supercritical methanol as studied with lignin model compounds[J]. J Wood Sci, 2003, 49: 158 - 165.
- [33] Demirbas A. Supercritical fluid extraction and chemicals from biomass with supercritical fluids[J]. Energ Conv Manag, 2001, 42: 279 - 294.
- [34] Yang Y, Allan G, Xu C B (Charles). Production of bio-crude from forestry waste by hydro-liquefaction in sub-/super-critical methanol[J]. AIChE J, 2009, 55(3): 807 - 819.
- [35] Abdulagatov I M, Polikhronidi N G, Abdurashidova A, *et al.* Thermodynamic properties of methanol in the critical and supercritical regions[J]. Int J Thermophys, 2005, 26(5): 1327 - 1367. ■