

## 知识介绍

## 气体扩展液体——绿色新溶剂

荆 琪, 吕秀阳

(浙江大学二次资源化工国家专业实验室, 浙江 杭州 310027)

**摘要:**在对气体扩展液体(GXLs)的形成及其特性介绍的基础上,综述了GXLs在有机合成反应、分离以及反应和分离耦合过程中的应用研究进展,分析了目前GXLs研究中存在的主要问题,并对其主要研究方向进行了展望。

**关键词:**气体扩展液体;环境友好;溶剂

中图分类号:TQ413.2

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2005)06-0066-03

## Gas-expanded liquids: a new environmentally-benign solvent

JING Qi, LÜ Xiu-yang

(National Lab of Secondary Resources Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract:** The characteristics and physico-chemical properties of gas-expanded liquids (GXLs) are introduced. The progress and application of GXLs in chemical reactions, separation and processes coupling reaction with separation are reviewed, and some problems are analyzed and the main direction of research is prospected.

**Key words:** gas-expanded liquids; environmentally benign; solvent

气体扩展液体(GXLs)是由气体(通常是CO<sub>2</sub>)溶解在一定量的有机溶剂中使其体积扩展数倍形成的有机溶剂/CO<sub>2</sub>均相混合物<sup>[1]</sup>。溶解的CO<sub>2</sub>使有机溶剂发生膨胀,其内聚能显著降低,溶解能力降低,从而使溶质形成结晶或无定形沉淀,这就是从20世纪80年代后期已开始得到广泛研究的气体抗溶剂(GAS)过程<sup>[2-3]</sup>。近年来,随着人们对GXLs物性认识的不断深入,GXLs作为一种环境友好的新溶剂在有机合成反应、分离及反应与分离耦合过程中的应用研究日益广泛。笔者对这一绿色溶剂新的研究现状进行综述,并指出目前存在的主要问题及发展方向,希望能引起国内研究者对这一领域的关注。

## 1 气体扩展液体的特性

高压下CO<sub>2</sub>在许多有机溶剂中都有很大的溶解度,几乎所有的有机溶剂(乙二醇除外)都可被CO<sub>2</sub>扩展形成GXLs。在298.15 K下,乙腈、乙酸乙酯、1,4-二氯丁烷、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砜(DMSO)、乙醇等6种有机溶剂中充入CO<sub>2</sub>引起的体积变化趋势见文献[4]。

GXLs具有以下特性:①良好的传质性能。有机溶剂中充入CO<sub>2</sub>可大大降低体系的黏度,提高扩散

系数,从而使GXLs具有良好的传质性能。②对气体具有良好的溶解能力。GXLs可大大提高H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>等气体在有机溶剂中的溶解度,从而使其在化学反应中的应用具有独特的优势。③物理化学性质的可调节性<sup>[5]</sup>。GXLs的物理化学性质,如密度、黏度、介电常数、溶解度等可随CO<sub>2</sub>充入量和压力连续可调。④相变化。CO<sub>2</sub>的引入可引起相的融合和分离(如图1所示),利用这一性质可使某些非均相反应转化为均相反应,并使其可应用于有机溶剂、产物或催化剂的分离和回收。

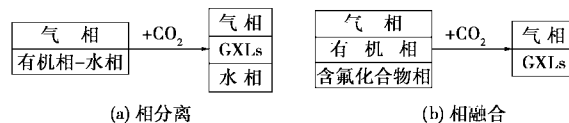


图1 加入CO<sub>2</sub>引起的相变化

## 2 气体扩展液体中的有机合成反应

GXLs可作为化学反应溶剂,与超临界二氧化碳(SCCO<sub>2</sub>)和有机溶剂相比具有许多优点:①有足够的过渡金属催化剂溶解能力;②在GXLs中进行的化学反应有可能比在有机溶剂、SCCO<sub>2</sub>中进行的反应具有相近或更高的反应转化率和选择性;③CO<sub>2</sub>

收稿日期:2005-03-24

基金项目:国家自然科学基金(20476089,20176054)资助项目

作者简介:荆琪(1977-),男,博士生;吕秀阳(1965-),男,博士,研究员,博士生导师,主要从事生物质资源化、绿色化工等方面的研究,通讯联系人,0571-87952683, luxiuyang@zju.edu.cn。

体积分数可高达 80%,大大减少有机溶剂的使用量,GXLs 作为反应溶剂有着经济和环境方面的优势<sup>[6-7]</sup>。

### 2.1 加氢反应

Chouchi 等<sup>[8]</sup>研究了 SCCO<sub>2</sub> 中蒎烯的加氢反应,由于蒎烯与 CO<sub>2</sub> 可形成 GXLs,提高了 H<sub>2</sub> 的溶解度,从而使反应速率加快。Zhao 等<sup>[9]</sup>研究表明,SCCO<sub>2</sub> 扩展的肉桂醛是肉桂醛加氢生成肉桂醇的良好反应介质,因为 GXLs 不仅增加了氢气的溶解度,降低了传质阻力,而且 CO<sub>2</sub> 和肉桂醛的相互作用有可能使肉桂醛的羰基反应活性增加。Xie 等<sup>[10]</sup>研究了 CO<sub>2</sub> 扩展的乙醇溶剂中苄腈和苯乙腈的加氢反应,以 NiCl<sub>2</sub>/NaBH<sub>4</sub> 为催化剂,生成的伯胺由于被 CO<sub>2</sub> 保护,使伯胺产率得到提高,同时抑制了仲胺的生成。

### 2.2 氧化反应

在某些以分子氧为氧化剂的反应中使用 GXLs 作为反应溶剂具有明显优势:CO<sub>2</sub> 不会被进一步氧化;反应体系中大量的 CO<sub>2</sub> 可以减少由氧和其他潜在氧化物形成的易爆物。Wei 等<sup>[11]</sup>研究了 CO<sub>2</sub> 扩展的乙腈(CH<sub>3</sub>CN)中 2,6-二叔丁基苯酚的均相氧化催化反应,结果表明,GXLs 中氧气的溶解度是在纯 CH<sub>3</sub>CN 溶剂中的 100 倍,反应速率提高了 2 倍。有些反应底物或催化剂不溶于有机溶剂而溶于水,而在 GXLs 中可形成水/有机物/CO<sub>2</sub> 三元均相体系,如以 CO<sub>2</sub> 扩展的 CH<sub>3</sub>CN 为溶剂,以 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 为氧化剂进行烯烃的均相催化环氧化反应,反应选择性和转化率均显著提高<sup>[12]</sup>。Kerler 等<sup>[13]</sup>研究了 CO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN 中环己烯的非均相催化氧化反应,对反应后的金属催化剂进行分析表明,GXLs 可提高催化剂的稳定性,减少活性中心的流失。

### 2.3 加氢甲酰化反应

烯烃的双相加氢甲酰化反应已成功应用于工业化生产,反应在水相中进行,产品进入有机相与水相分离。但随着烯烃碳链的增长(碳原子数 > 4),烯烃在水相中溶解度降低,使反应难以进行。Jin 等<sup>[14]</sup>研究了 CO<sub>2</sub> 扩展的丙酮溶液中辛烯的加氢甲酰化反应,结果表明,醛的产率远高于在纯丙酮和在 SCCO<sub>2</sub> 中反应得到的产率。此外,GXLs 对反应的区域选择性无明显影响。随着人们对 GXLs 中烯烃加氢甲酰化反应机理的进一步研究,GXLs 有望成为长链烯烃加氢甲酰化反应的理想介质。

### 2.4 其他反应

在 CO<sub>2</sub> 扩展的低碳醇中,CO<sub>2</sub> 可与低碳醇反应

生成烷基碳酸,烷基碳酸对反应有自催化作用,且体系酸度随 CO<sub>2</sub> 的充入量和压力可调<sup>[15]</sup>。Xie 等<sup>[16]</sup>研究了 CO<sub>2</sub> 扩展的甲醇溶液中甲醇和环己酮加成生成缩酮的反应。

GXLs 还可作为聚合反应的溶剂,如苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的聚合。研究结果<sup>[17-18]</sup>表明,利用 GXLs 可调的溶剂性质可调节聚合产物的平均分子质量和分子质量分布。

## 3 气体扩展液体中的分离过程

### 3.1 在色谱分析中的应用

GXLs 可作为色谱的流动相。Sun 等<sup>[19]</sup>使用 GXLs 作为流动相,在大环抗生素手性柱上对一系列对映异构体进行手性拆分。与高效液相色谱(HPLC)及超临界色谱相比,GXLs 色谱具有高溶解性、高选择性和低的保留时间。另外,GXLs 色谱压降低,因而可使用更长的色谱柱以提高分离效率。GXLs 可用作正相色谱<sup>[20]</sup>、排阻色谱<sup>[21]</sup>的流动相。

以甲醇-水-CO<sub>2</sub> 为流动相的 GXLs 色谱,可通过改变 CO<sub>2</sub> 的充入量来调节流动相的 pH 值,而无须使用缓冲溶液。Wen 等<sup>[22]</sup>利用此优点分离苯的二取代异构体,避免了缓冲溶液对固定相的影响,提高了甲氧基苯甲酸、苯甲酸、氨基苯甲酸溶解性和分离效率,使快速重复分析成为可能。

### 3.2 在提取分离中的应用

与 SCCO<sub>2</sub> 等非极性溶剂只能用于非极性化合物提取不同,GXLs 由于具有介电常数随温度、CO<sub>2</sub> 加入量连续可调的特性,可用于极性化合物的提取。Reighard 等<sup>[23]</sup>提取吸附在十八烷基聚硅氧烷固定相上的苯酚和硝基苯,结果表明,GXLs 和 SCCO<sub>2</sub> 相比减少了有效提取时间和有机溶剂用量。

### 3.3 在萃取分离中的应用

向有机物-水两相体系中通入 CO<sub>2</sub>,有机相吸收 CO<sub>2</sub> 可形成 GXLs 相,从而改变溶质在两相中的分配系数,这一原理可应用于相转移催化剂的回用中。Xie 等<sup>[24]</sup>在用水萃取有机相中的相转移催化剂时,将 CO<sub>2</sub> 通入萃取体系,使更多的催化剂进入水相,从而使萃取水的用量比直接用水作为萃取剂时降低了 95%,即使催化剂浓度很低也可进行萃取。

## 4 气体扩展液体中反应与分离的耦合过程

### 4.1 相融合过程

氟两相体系是基于全氟溶剂与大多数有机溶剂在低温下相溶性有限成两相而高温下互溶成一相的

特性提出的。选择适当的配体形成的配合物催化剂可使反应成为均相,反应结束并冷却后分为两相:含有催化剂的氟相和含产物的有机相。将 CO<sub>2</sub> 充入氟双相系统中,可使两相互溶,从而使反应在均相中进行。反应结束后,减压释放 CO<sub>2</sub>,引起相分离,其过程如图 2 所示<sup>[25]</sup>。运用这一新过程可以避免高温对反应物的影响,扩展了氟双相系统的应用范围。

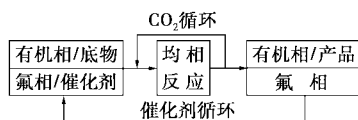


图 2 氟两相体系中催化剂循环使用过程

#### 4.2 相分离过程

向某些水-有机溶剂互溶体系(有机相-水可调溶剂系统,OATS)充入一定量的 CO<sub>2</sub> 就可使水、有机相分离。因此反应开始可在均相中进行,反应结束后向反应体系中充入一定量的 CO<sub>2</sub>,即可使有机产物和水溶性催化剂分离,过程如图 3 所示<sup>[26]</sup>。

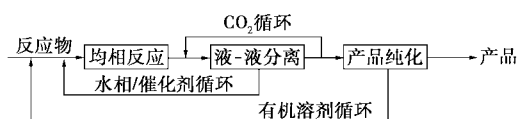


图 3 有机相-水可调溶剂系统中催化剂的循环使用过程

离子液体作为一种新型的绿色溶剂广泛用于反应和分离过程,但是如何将离子液体和有机物分离还没有很好的解决方法。Scurto 等<sup>[27]</sup>将 CO<sub>2</sub> 通入甲醇和离子液体的混合物中,随着 CO<sub>2</sub> 通入甲醇极性下降,对离子液体的溶解度减少,最终与离子液体分离。

#### 5 存在的问题和发展方向

目前对 GXLs 的研究存在的问题包括以下 3 个方面:①对 GXLs 中相行为的研究较少,基础数据缺乏;②作为一种新型溶剂,其应用范围有待进一步拓宽;③对 GXLs 的研究还处于实验室小试阶段,缺乏工程化研究。

GXLs 的近期发展包括以下 4 个方向:①由于 GXLs 可大大提高气体的溶解度,因而对于某些传统的气-液相反应,若在 GXLs 中进行有可能大大提高反应速度;②相转移催化剂用量大,且回收困难,GXLs 可改变分配系数的特点有可能在这一领域得到应用;③利用溶解度的可调节性,有可能在 GXLs 中制备新型材料,其中包括纳米材料;④GXLs 还可

替代传统溶剂用于化学清洗,如去除集成电路板上的残余物和光刻胶,以减少有机溶剂的用量。

#### 参考文献

- [1] Chang C J, Randolph A D. [J]. *AIChE J*, 1990, 36(6): 939 - 941.
- [2] Winters M A, Frankel D Z, DeBenedetti P G, et al. [J]. *Biotech and Bioeng*, 1999, 62(3): 247 - 258.
- [3] de la Fuente Badilla J C, Peters C J, de Swaan Arons J. [J]. *J Supercritical Fluids*, 2000, 17 (1): 13 - 23.
- [4] Kordikowski A, Schenk A P, Van Nielsen R M, et al. [J]. *J Supercritical Fluids*, 1995, 8 (3): 205 - 216.
- [5] Roskov V, Dombro R A, Prentice G A, et al. [J]. *Fluid Phase Equilib*, 1992, 77(1): 241 - 259.
- [6] Devetta L, Giovannana A, Canu P, et al. [J]. *Catalysis Today*, 1999, 48 (1 - 4): 337 - 345.
- [7] Zhang X, Sui Q, Han B, et al. [J]. *J Supercritical Fluids*, 2000, 17(2): 171 - 175.
- [8] Chouchi D, Gourguillon D, Courel M, et al. [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2001, 40(12): 2551 - 2554.
- [9] Zhao F, Fujita S, Sun J. [J]. *Chem Commun*, 2004, (20): 2326 - 2327.
- [10] Xie X, Liotta C L, Eckert C A. [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2004, 43(24): 7907 - 7911.
- [11] Wei M, Musie G T, Busch D H, et al. [J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124 (11): 2513 - 2517.
- [12] Rajagopalan B, Wei M, Musie G T, et al. [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2003, 42(25): 6505 - 6510.
- [13] Kerler B, Robinson R E, Borovik A S, et al. [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 49 (2): 91 - 98.
- [14] Jin H, Subramaniam B. [J]. *Chemical Engineering Science*, 2004, 59 (22 - 23): 4887 - 4893.
- [15] West K N, Wheeler C, McCarney J P, et al. [J]. *J Phys Chem A*, 2001, 105(16): 3947 - 3948.
- [16] Xie X, Liotta C L, Eckert C A. [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2004, 43(11): 2605 - 2609.
- [17] Liu J, Han B, Liu Z, et al. [J]. *J Supercritical Fluids*, 2001, 20 (2): 171 - 176.
- [18] Liu J, Han B, Zhang R, et al. [J]. *J Supercritical Fluids*, 2003, 25(1): 91 - 97.
- [19] Sun Q, Olesik S V. [J]. *Anal Chem*, 1999, 71(11): 2139 - 2145.
- [20] Zhao J, Olesik S V. [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 449 (1 - 2): 221 - 236.
- [21] Yun H, Olesik S V. [J]. *Anal Chem*, 1998, 70(15): 3298 - 3303.
- [22] Wen D, Olesik S V. [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 449 (1 - 2): 211 - 220.
- [23] Reighard T S, Olesik S V. [J]. *J Chromatography A*, 1996, 737(2): 233 - 242.
- [24] Xie X, Brown J S, Joseph P J, et al. [J]. *Chem Commun*, 2002, (10): 1156 - 1157.
- [25] Ablan C D, Hallett J P, West K N, et al. [J]. *Chem Commun*, 2003, (24): 2972 - 2973.
- [26] Lu J, Lazzaroni M J, Hallett J P, et al. [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2004, 43(7): 1586 - 1590.
- [27] Scurto A M, Aki S N V K, Brennecke J F. [J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(35): 10276 - 10277. ■