

学校编码: 10384

分类号: \_\_\_\_\_ 密级: \_\_\_\_\_

学号: 20620081151624

UDC \_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

超临界流体技术:  $\text{SiO}_2$  气凝胶的制备及其对 2-苯乙醇  
的超临界吸附

**Supercritical Fluid Technologies: Preparation of Silica Aerogel  
and Adsorption of 2-Phenylethyl Alcohol**

郑声煊

指导教师姓名: 李军 教授

专业名称: 工业催化

论文提交日期: 2011 年 5 月

论文答辩时间: 2011 年 6 月

学位授予日期: 2011 年 月

答辩委员会主席: \_\_

评阅人: \_\_

2011年 月

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

## 摘 要

SiO<sub>2</sub> 气凝胶是指由 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子相互聚结构成纳米多孔网状结构，并在孔隙中充满气态分散介质的一种固态材料，也属于纳米材料的一种。因为其独特的三维网络结构以及高孔隙率、高孔容、高比表面积等物理性质，SiO<sub>2</sub> 气凝胶可广泛应用于催化剂载体、传感器、气体分离等。超临界流体 (Supercritical Fluid, SCF) 技术为一项新型的绿色技术，在许多领域中获得了重要的进展。本研究主要采用 SCF 技术制备 SiO<sub>2</sub> 气凝胶粉体，并研究超临界 CO<sub>2</sub> 中香料 2-苯乙醇在 SiO<sub>2</sub> 上的吸附行为。

采用水玻璃为原料，分别用硫酸催化法、柠檬酸催化法、离子交换法、碳化法制备 SiO<sub>2</sub> 湿凝胶。采用超临界干燥 (Supercritical Fluid Drying, SCD) 技术对凝胶进行干燥，最终获得 SiO<sub>2</sub> 气凝胶粉体，用 FT-IR、XRD、SEM、BET 表征所制备的 SiO<sub>2</sub> 粉体的结构、形貌和比表面积等。结果表明：所制备 SiO<sub>2</sub> 颗粒一次粒径为纳米级，呈三维网络结构，分布均匀，呈无定型态；应用 SCD 技术所获得的颗粒孔容明显高于其他干燥方式获得的颗粒，孔容范围 0.90-1.37 cm<sup>3</sup>/g，比表面积在 300-700 m<sup>2</sup>/g，并且发现制备凝胶过程中，扩孔、助孔可以有效提高颗粒的孔容；以柠檬酸为催化剂所获得的颗粒孔容和比表面积高于硫酸催化法。

采用超临界吸附技术研究在超临界 CO<sub>2</sub> 中 2-苯乙醇在选定的 SiO<sub>2</sub> 材料上的吸附行为。用 SEM、FT-IR 分析吸附前后 SiO<sub>2</sub> 结构的变化，并探讨了 SiO<sub>2</sub> 颗粒比表面积、孔容对 2-苯乙醇吸附量的影响。结果表明：吸附前后 SiO<sub>2</sub> 的孔结构并没有发生坍塌现象，吸附过程中也没有发生很明显的键的变化；15.0MPa、8.4MPa 条件下 2-苯乙醇的吸附平衡时间均约 15h，远低于饱和蒸汽压条件下的平衡时间 (37h 以上)；当 2-苯乙醇在超临界 CO<sub>2</sub> 中处于不饱和溶解状态时，其吸附行为符合单层吸附，当 2-苯乙醇在超临界 CO<sub>2</sub> 中浓度缓慢升高到饱和溶解状态时，SiO<sub>2</sub> 对其吸附量急剧升高，表明饱和状态下的香料吸附更具有实际意义；在研究的吸附范围内 (吸附压力 8.4-16.8MPa，温度 313-333K，2-苯乙醇在超临界 CO<sub>2</sub> 中达到饱和)，2-苯乙醇的吸附量随着温度的升高而减小，随着压力的升高而增大。本研究首次在超临界流体吸附中发现从单分子层吸附到多分子层吸附

的变化规律。

建立超临界吸附模型,分别用三维的 SV(Stryjek-Vera)修正的 Peng-Robinson 状态方程(3D-PRSV EoS)描述流体相,两维的范德华方程(2D-vdW EoS)描述吸附相,很好地模拟出 2-苯乙醇在超临界 CO<sub>2</sub> 中于 SiO<sub>2</sub> 上的吸附行为,在实验的温度压力范围内,平均相对离差绝对值(Absolute Average Relative Deviation, AARD)在 1.8%左右。

**关键词:** 二氧化硅; 2-苯乙醇; 超临界 CO<sub>2</sub>; 超临界吸附; 超临界干燥; 吸附模型

## Abstract

Silica aerogels are solid-materials with nano-porous network structure which are filled with gas dispersing medium in the pores. They also belong to nano-materials. Because of its unique three-dimensional network structure and high porosity, high pore volume and high surface area, silica aerogels can be widely used in catalyst supports, sensors, gas separations and so on. Supercritical fluid (SCF) technology has shown significant development in many fields as a new green technology. In this study, SCF technology was employed to prepare silica aerogels and the adsorption behavior of 2-phenylethyl alcohol (PEA) on silica aerogels from supercritical CO<sub>2</sub> (SC-CO<sub>2</sub>) was studied.

Firstly, water glass was used as the precursor to prepare wet gel by using H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> as the catalyst, citric acid as the catalyst, ion exchange process and carbonation process, respectively. Supercritical fluid drying (SCD) was employed to dry the wet gel and obtain the final particles. FT-IR, XRD, SEM and BET were implemented to characterize the obtained particles. Results show that the silica materials prepared are amorphous nano-particles with three-dimensional network structure. The particles dried by SCD have larger pore volume than those obtained from other drying technologies. The pore volume ranges from 0.90 to 1.37cm<sup>3</sup>/g, while the specific surface area is between 300 and 700m<sup>2</sup>/g. In addition, the expanding pore agent and assisted pore agent in the preparation process can effectively improve the pore volume of particles; particles from catalyst of citric acid have larger pore volume and specific surface area than those from H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Supercritical adsorption technology was employed to study the adsorption of PEA on selected silica from SC-CO<sub>2</sub>. SEM and FT-IR were implemented to analyze the pore structure of particles before and after adsorption, and the effect of the pore volume and specific surface area on the amount of PEA adsorption was investigated. Results show that the pore structure of particles does not collapse before and after the

adsorption and there is no obvious bond change in the adsorption process. The equilibrium time of PEA adsorption on the silica is about 15h at both pressures of 15.0 and 8.4MPa, which is much shorter than that at low pressure (saturated vapor pressure; >37h). When PEA in SC-CO<sub>2</sub> is unsaturated, it appears monolayer adsorption; when the concentration of PEA in SC-CO<sub>2</sub> rises to saturated state slowly, the amount of adsorption increases rapidly, which favors high amount of adsorption of flavor. Under the investigated conditions (pressure: 8.4-16.8MPa; temperature: 313-333K; PEA in SC-CO<sub>2</sub> is saturated), the amount of PEA adsorption decreases with the temperature increasing, while it increases with the pressure increasing. It is the first time to report that the adsorption isotherm changes from monolayer to multi-layer in supercritical adsorption process.

A theoretical model has been developed to represent the adsorption equilibrium. In the model, the two-dimensional van der Waals equation of state and the three-dimensional Stryjek-Vera modification of the Peng-Robinson equation of state are used to describe the adsorbed and bulk phases (vapor phase and liquid phase), respectively. Results show that this model is capable of describing the adsorption behavior of PEA on SiO<sub>2</sub> from SC-CO<sub>2</sub> with AARD (Absolute Average Relative Deviation) about 1.8%.

**Keywords:** Silica aerogel; 2-phenylethyl alcohol; supercritical CO<sub>2</sub>; supercritical adsorption; supercritical fluid drying; adsorption model

## 目 录

第一章 文献综述 .....	1
1.1 SiO <sub>2</sub> 气凝胶 .....	1
1.2 超临界流体 .....	3
1.3 超临界干燥 .....	6
1.4 超临界吸附 .....	9
1.5 本文立意和研究内容 .....	18
第二章 超临界干燥技术制备 SiO <sub>2</sub> 气凝胶.....	19
2.1 引言 .....	19
2.2 实验部分 .....	20
2.3 结果与讨论 .....	27
2.4 小结 .....	31
第三章 SiO <sub>2</sub> 对超临界 CO <sub>2</sub> 中的 2-苯乙醇的吸附 .....	33
3.1 引言 .....	33
3.2 实验部分 .....	33
3.3 结果与讨论 .....	36
3.4 小结 .....	46
第四章 模型建立 .....	48
4.1 引言 .....	48
4.2 吸附平衡模型建立 .....	48
4.3 结果与讨论 .....	54
4.4 小结 .....	55
第五章 结论 .....	56
参考文献 .....	58
致 谢.....	66



## Contents

<b>Chapter 1 Introduction.....</b>	<b>1</b>
1.1 Silica aerogel.....	1
1.2 Supercritical fluid.....	3
1.3 Supercritical fluid drying.....	6
1.4 Supercritical fluid adsorption.....	9
1.5 Purpose and contents of the present work.....	18
<b>Chapter 2 Preparation of SiO<sub>2</sub> by Supercritical Fluid Drying.....</b>	<b>19</b>
2.1 Introduction.....	19
2.2 Experiment.....	20
2.3 Results and discussion.....	27
2.4 Conclusions.....	31
<b>Chapter 3 Adsorption of 2-Phenylethyl Alcohol on SiO<sub>2</sub> from SC-CO<sub>2</sub>.....</b>	<b>33</b>
3.1 Introduction.....	33
3.2 Experiment.....	33
3.3 Results and discussion.....	36
3.4 Conclusions.....	46
<b>Chapter 4 Model.....</b>	<b>48</b>
4.1 Introduction.....	48
4.2 Adsorption model.....	48
4.3 Results and discussion.....	54
4.4 Conclusions.....	55
<b>Chapter 5 Summary.....</b>	<b>56</b>
<b>References.....</b>	<b>58</b>
<b>Acknowledgement.....</b>	<b>66</b>

## 第一章 文献综述

介绍了二氧化硅（SiO<sub>2</sub>）的特性及其应用，并介绍了超临界流体干燥技术和超临界流体吸附技术，最后对文献进行分析，提出本文的立意和研究内容。

### 1.1 SiO<sub>2</sub> 气凝胶

#### 1.1.1 SiO<sub>2</sub> 气凝胶简介

SiO<sub>2</sub> 气凝胶是一种分散介质为气体的凝胶材料，由胶体粒子缩聚而成的一种轻质纳米多孔非晶固体材料<sup>[1]</sup>，它具有联成长串分子合在一起组成的一个三维网络结构，其固体相和孔隙结构均为纳米量级。

SiO<sub>2</sub> 气凝胶具有十分特殊的物理性质，其孔洞高达 99.8%，孔洞尺寸 1-100nm，比表面积高达 200-1000m<sup>2</sup>/g，密度变化范围 3-600kg/m<sup>3</sup>，具有连续的三维网络结构。源于其有趣的纳米网络结构<sup>[2]</sup>（见图 1-1），SiO<sub>2</sub> 具有多种独特的性质，例如低的折射率、低的弹性模量、低声阻抗、低热导率、强吸附性、典型的分形结构等，其理化性质列表如下：

表 1-1 SiO<sub>2</sub> 气凝胶的物理特性

Table 1-1. The physical properties of silica aerogel

性质	典型值	说明
表观密度	0.003-0.35g/cm <sup>3</sup>	常见密度为~0.1g/cm <sup>3</sup>
比表面积	600-1000m <sup>2</sup> /g	采用氮气吸附-脱附方法测定
硅含量	0.13%-15%	通常为 5%（95%自由空间）
平均孔洞直径	~20nm	采用氮气吸附-脱附方法测定
原始颗粒直径	2-5nm	电镜测试
折光指数	1.00-1.05	在固体材料中低
耐热性	~500℃	在 500℃时缓慢收缩，随着温度的增加收缩加快，熔点在 1200℃

热扩散系数	$(2.0-4.0) \times 10^{-6}$	用超声方法测定
泊松比	0.2	与密度无关, 类似于致密的硅
杨氏模量	$10^6-10^7 \text{ N/m}^2$	比致密硅小 $10^4$ 倍
拉伸强度	16 kPa	密度为 $0.1\text{g/m}^3$ 的气凝胶
断裂刚度	$0.8 \text{ kPa/m}^{1/2}$	$0.1\text{g/m}^3$ 的气凝胶用三点弯曲法测定
介电常数	$\sim 1.1$	$0.1\text{g/m}^3$ 的气凝胶, 在固体材料中是非常低的
声传递速度	100 m/s	$0.07\text{g/m}^3$ 的气凝胶, 是固体材料中最低的
导热系数	$\sim 0.013 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$	远低于常温下静态空气的导热系数 $0.025 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$

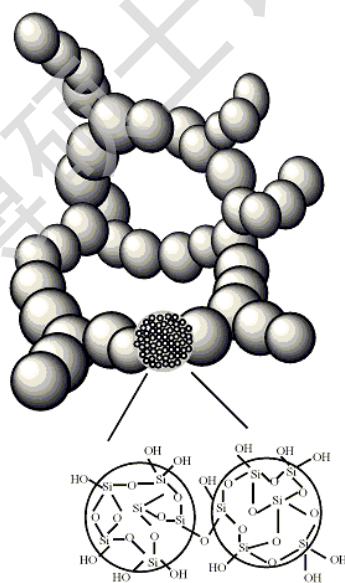


图 1-1  $\text{SiO}_2$  气凝胶的结构示意图<sup>[2]</sup>

*Figure 1-1.* The structural schematic diagram of silica aerogel

### 1.1.2 $\text{SiO}_2$ 气凝胶的性质及应用

气凝胶典型的结构和较高的孔隙率使其在热学、光学、电学、力学、声学等方面都表现出独特的性质。

(1) 在热学性质方面,  $\text{SiO}_2$  气凝胶具有优异的隔热性能<sup>[3]</sup>。 $\text{SiO}_2$  气凝胶的热

量传递通过固体热传导、气体热传导和辐射热传导三种方式共同完成。 $\text{SiO}_2$ 气凝胶的孔隙和纤维的纳米多孔网络结构的弯曲路径分别阻止了空气的气态热传导和凝胶骨架的固态热传导，通过掺杂红外吸收剂还可以阻隔热辐射。这三方面共同作用，几乎阻断了热传递的所有途径，使  $\text{SiO}_2$  气凝胶起到很好的绝热效果。在常温下，纯  $\text{SiO}_2$  气凝胶隔热材料能够有效透过太阳光，并阻止环境温度的热红外辐射，具有典型的透光不透热性能。

(2) 在光学性质方面，许多气凝胶能制成透明或半透明材料，纯净的  $\text{SiO}_2$  气凝胶材料是无色透明的。由于硅气凝胶的结构单元在 1-100nm 范围，故对蓝光和紫外光有较强的瑞利散射，样品通常呈淡蓝色。并且由于硅气凝胶折射率很小（在 1.008-1.200 之间可变），这意味着硅气凝胶对入射光几乎没有反射损失，能有效地透过太阳光，并阻止低温红外热辐射，因此  $\text{SiO}_2$  气凝胶特别适合于太阳能集热器系统<sup>[4]</sup>。

$\text{SiO}_2$  气凝胶还是性能良好的吸附剂，例如它用作室温气体捕获剂，吸附燃气中  $\text{CO}_2$ 、 $\text{SO}_2$  气体，处理废水、废气、放射性废物、吸附核燃料等，这方面研究对人类的可持续发展具有深远意义。 $\text{SiO}_2$  气凝胶对氙氟有很好的吸附性，这对惯性约束聚变实验研制高增益靶提供了一个新途径，对于利用受控核聚变反应来获得廉价、清洁的能源具有重要意义。 $\text{SiO}_2$  气凝胶也曾一度被用于等离子体研究中作为惯性限制熔融试验体目标组分。因其具有低的表观密度和热导率，极好的耐高温性能，气凝胶具有高效隔热消音材料的应用前景。另外， $\text{SiO}_2$  气凝胶还可以用作气体过滤器<sup>[5]</sup>、化学催化剂载体<sup>[6]</sup>、无害高效杀虫剂<sup>[7]</sup>、发泡剂、声阻抗耦合材料、低膜材料等。

## 1.2 超临界流体

### 1.2.1 超临界流体简述

超临界流体 (Supercritical fluid, SCF) 是指温度和压力均处于临界温度和临界压力以上的流体。超临界流体既不同于气体，也不同于液体，具有许多独特的物理化学性质。表 1-2 比较了超临界流体和气体及液体的密度、粘度和扩散系数<sup>[8]</sup>。可以看出，超临界流体具有接近于液体的密度，这赋予它很强的溶剂化能力。

同时，其粘度与气体接近，扩散系数比液体大，具有良好的传质性能。另外，超临界流体的表面张力为零，因此它们可以进入到任何大于超临界流体分子的空间。在临界点附近，温度和压力的微小的变化可引起其密度发生急剧改变，并相应地表现为溶解度的变化。因此人们可以通过改变压力、温度来实现萃取和分离的过程。

表 1-3 列出一些常用超临界流体的临界温度、临界压力和临界密度<sup>[9]</sup>。其中，超临界 CO<sub>2</sub> 是应用最广泛的超临界流体。它具备超临界流体的一般特性，并且临界条件温和（临界温度为 31.06℃，临界压力为 7.39MPa），临界密度大，具有无毒、无害、不燃烧、无污染、容易回收和循环利用等特点，是环境友好的绿色溶剂。

表 1-2 超临界流体与气体、液体性质比较<sup>[8]</sup>

Table 1-2. The comparison among supercritical fluid, gas and liquid

物理性质	气体（常温常压）	超临界流体	液体（常温常压）
密度, g/cm <sup>3</sup>	$(0.6-2) \times 10^{-3}$	0.2-0.9	0.6-1.6
粘度, g/(cm·s)	$10^{-2}$	0.03-0.1	0.2-3.0
扩散系数, cm <sup>2</sup> /s	0.1	$10^{-4}$	$10^{-5}$

表 1-3 一些常用超临界流体的临界参数<sup>[9]</sup>

Table 1-3. The critical point of some supercritical fluids

溶剂	分子式	临界压力/ MPa	临界温度/ ℃	临界密度/g·cm <sup>-3</sup>
二氧化碳	CO <sub>2</sub>	7.39	31.06	0.448
水	H <sub>2</sub> O	22.00	374.20	0.344
乙醇	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	6.38	243.40	0.276
乙烷	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	4.89	32.40	0.203
丙烷	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	4.25	96.60	0.217
乙烯	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	3.14	9.50	0.200

## 1.2.2 超临界流体技术

以超临界流体为基础的技术称为超临界流体技术。随着对超临界流体技术的研究的不断深入，它已广泛地应用到许多领域，如超临界流体萃取、超临界流体干燥、超临界流体染色、超临界流体微粒化、超临界流体色谱、超临界流体水处理等。超临界干燥技术和超临界吸附技术是超临界流体应用的两大新型技术，下面将作详细的介绍。

### 1.1.2.1 超临界流体萃取技术

超临界流体萃取技术 (Supercritical Fluid Extraction, SFE) 是超临界流体技术中最早发展的，属于平衡分离过程。SFE 利用超临界 CO<sub>2</sub> 优良的溶剂化能力，将基质与萃取物有效分离、提取和纯化。其工业应用目前主要集中在天然产品的加工项目上，如茶叶、咖啡豆脱咖啡因，啤酒花有效成分的提取，植物色素的萃取，食品脱色脱臭，动植物油脂的萃取等<sup>[10]</sup>，在食品工业、医药工业、环境保护中都有一定的应用。表 1-4 列出了 SFE 在食品行业中的一些应用<sup>[11]</sup>。

表 1-4 SFE 在食品工业中应用的主要选例<sup>[11]</sup>

Table 1-4. The application of SFE in the food industry

应用	样品 (举例)	萃取物
脱除咖啡因	咖啡豆或茶叶	咖啡因
动植物油脂的 萃取分离	亚麻籽	亚麻籽油
	核桃	核桃油
	玫瑰籽	脂肪酸
天然香精和色素等 物质提取	鱼内脏、骨头	EPA、DHA
	菊花	香精
	花椒	香辛料
	辣椒	红辣素

### 1.1.2.2 超临界流体微粒化技术

经过数十年的发展，超临界微粒化 (Supercritical Fluid Micronization) 已涌现

了多种引人注目的技术，SCF 抗溶剂技术（Supercritical fluid Anti-Solvent, SAS, SCF 作为反溶剂）；SCF 快速膨胀技术（Rapid Expansion of Supercritical Solutions, RESS, SCF 作为溶剂）；气体饱和溶液微粒形成技术（Particles from Gas-Saturated Solutions or Suspensions, PGSS, SCF 作为溶质）及这三种技术的衍生技术等。如王亭杰等<sup>[12]</sup>对超临界流体快速膨胀法用于包覆技术进行了研究：利用超临界流体快速膨胀产生的均匀微核和流化床中气固颗粒之间的均匀接触，可使膨胀射流在流化床中实现微核在颗粒表面的包覆，通过控制膨胀前的温度、包覆时间、包覆致密度和包覆厚度，可以达到控制释放的目的。Mishima 等<sup>[13]</sup>将蛋白质微粒悬浮在溶有聚合物（Polyethylene glycol, PEG; Polymethyl methacrylate, PMMA）的超临界 CO<sub>2</sub> 溶液中，并采用甲醇作为助溶剂，将超临界溶液在适当条件下通过喷嘴在常压收集室中膨胀、结晶，得到聚合物包覆蛋白质颗粒的微胶囊，粒径在 10-45 $\mu\text{m}$ 。Kerc 等<sup>[14]</sup>以疏水性药物硝苯地平、非洛地平、非诺贝特为模型，PEG4000 为基质制备固体分散微粒，以提高药物的体外溶出与生物利用度。结果表明，载药微粒粒径随预膨胀压力的增高而减小，且微粉化药物及药物-PEG 4000 微粒的溶出度明显提高。葡萄牙的 Azevedo 教授课题组<sup>[15-17]</sup>研究了氢化棕榈油（Hydrogenated palm oil, HPO）包裹药物。

### 1.3 超临界干燥

超临界干燥（Supercritical Fluid Drying, SCD）技术，可简单定义成用超临界流体将固体材料或水性悬浮液中的液体（一般是水或置换水后的有机溶剂）移除的过程。常规的干燥方法是水凝胶或醇凝胶置于大气环境下或放在烘箱中，使其蒸发干燥。但由于在蒸发过程中，凝胶中产生气液界面，因液体界面能到达凝胶本体中，导致孔壁上作用力增加，致使凝胶骨架发生塌陷，并使凝胶收缩。又因界面张力的作用，制备出的干凝胶比表面积都不够高。超临界干燥技术是把干燥介质加热到临界条件以上，气液界面消失，表面张力不复存在，从而可以在保持材料纳米多孔结构的基础上进行干燥。一般来说，超临界干燥多数应用于有细微结构的多孔材料，如树枝状结构的老化硅凝胶（为了制得气凝胶），微电机装置的微小设备（为了生产微电机系统），细胞壁（如制备用于扫描电镜的生物样本）等<sup>[18]</sup>。

依据干燥过程中所用的超临界溶剂的不同,可以将超临界干燥分为超临界有机溶剂干燥 (Supercritical organic solvent drying, SCOD), 超临界气体干燥 (Supercritical gas drying, SCGD), 超临界混合溶剂干燥 (Supercritical mixture solvent drying, SCMD), 超临界萃取-干燥 (Supercritical gas extraction-drying, SCGED), 超临界喷雾干燥 (SCF -assisted spray-drying/atomization, SASD) [18]。

### 1.3.1 超临界有机溶剂干燥 (SCOD)

SCOD 过程是先将有机溶剂与凝胶置于高压釜中,然后调节温度和压力直至有机溶剂的临界点以上,保持一段时间后,缓慢降压到常压以获得干燥产品。早在 1931 年, Kistler<sup>[19]</sup>研究了超临界乙醇制备气凝胶,即 SCOD。Lin 等<sup>[20]</sup>用超临界乙醇制备硅凝胶,操作温度高达 500℃。Poco 等<sup>[21]</sup>用超临界甲醇制备折射率为 1.12 的光学玻璃。Costa 等<sup>[22]</sup>使用丙酮脱除凝胶中的水,使凝胶周围液体中的水含量低于 0.1% (体积),然后用正庚烷代替丙酮,在 280℃、55bar 下对凝胶进行超临界干燥。但是,因为有机溶剂的临界点较高,所以 SCOD 过程操作温度较高,具有一定的危险性。

### 1.3.2 超临界气体干燥 (SCGD)

SCGD 过程是在干燥前用液态 CO<sub>2</sub> 萃取凝胶中的溶剂,然后调节温度和压力直至 CO<sub>2</sub> 的临界点以上,保持一段时间后,缓慢降压到常压以获得干燥产品。Rolison 等<sup>[23]</sup>用液体 CO<sub>2</sub> 置换凝胶中的丙酮来制备中孔复合凝胶和气凝胶。Joubert 等<sup>[24]</sup>提出了一种制造多孔矿物质的超临界干燥过程:先用金属盐、碱、酸或者氢氧化物溶胶制备氢氧化物的水凝胶,再用液化气体 (CO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub> 或异氟醚) 置换凝胶或溶胶中的水,然后使气体达到超临界态。SCGD 因为操作条件温和,所以比较实用,但过程中溶剂的交换步骤通常需要较长的时间。Namatsu<sup>[25]</sup>提出了一种超临界干燥的设备和方法,用于防止干燥时清洗液的表面张力造成样品结构的坍塌:将待干燥的基质和样品 (用水浸泡和冲洗过) 放置在一个槽中,并加入表面活性剂。将液态 CO<sub>2</sub> 通入槽中,基质浸泡在加入了表面活性剂的液态 CO<sub>2</sub> 中,升温升压至 CO<sub>2</sub> 的超临界状态,干燥完全后,降压降温至 CO<sub>2</sub> 常态。在同一个专利中,作者提出了另外一种溶剂交换方法:用乙醇溶解水,再用脂肪



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库