

综合评述

超临界二氧化碳中的化学反应

王少芬 魏建谟*

(Department of Chemistry, University of Idaho, Moscow, Idaho 83844-2343, USA)

摘 要 综述了近期在超临界二氧化碳反应体系中的不同化学反应类型以及这些化学反应的一些特殊性质.

关键词 超临界流体, 化学反应, 二氧化碳, 溶剂

中图分类号: O658.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2001) 02-0087-05

以超临界流体 (SF) 作为溶剂来进行化学分离的技术, 在过去 20 年已在学术界引起广泛的重视^[1]. 由于环境保护法的颁布以及有机废液处理过程的昂贵费用, 超临界流体萃取 (SFE) 技术已逐步发展起来. SF 具有类似气体和液体的性质, 它的高扩散性和低粘度使得流体能在固体介质中扩散和迁移. SF 的溶剂化能力取决于压力和温度, 可通过调节流体相的压力和温度对特定的分离过程达到理想的条件. 二氧化碳 (CO₂) 具有适中的临界常数 ($T_c = 31.3^\circ\text{C}$, $P_c = 7.39 \times 10^6 \text{ Pa}$), 无毒, 易获得纯品, 且具有较低的反应活性, 因此广泛地应用于 SFE. 在 SFE 过程中, 溶质溶于超临界 CO₂ (SC-CO₂) 中, 通过流体相的减压而沉淀下来. SC-CO₂ 扩散进入收集瓶, 除去溶质后的 CO₂ 气体可循环反复使用. 典型的 SFE 技术的应用是进行大规模工业生产如去除咖啡中的咖啡因和啤酒中的啤酒花^[1].

近年来 SFE 技术的发展很快, 人们对以 SF 作为溶剂的化学反应相当重视^[2]. SFE 实验中观察到的特殊性可以应用到 SF 的化学反应中. 氟化合物在 SC-CO₂ 中具有很大的溶解度是一个令人感兴趣的课题. 1991 年 Laintz 等^[3]首先报道了氟化金属二硫代氨基甲酸酯 (fluorinated metal dithiocarbamate) 络合物在 SC-CO₂ 中的溶解度要比非氟化同类物高 2~3 个数量级. 许多氟化合物在 SC-CO₂ 中溶解度相当高. 氟化烷基, 氟化醚化合物被认为是“亲 CO₂”. 因此, SC-CO₂ 可被用来取代氟利昂 (Freons). 过去氟利昂是作为溶剂来合成全氟聚合物. SF 的另一个独特的性质是它们与气体 (如 H₂) 的互溶性^[4]. 如 H₂

($8.6 \times 10^6 \text{ Pa}$) 和 CO₂ ($12.2 \times 10^6 \text{ Pa}$) 在 50°C 的 SF 混合物中的浓度是 3.2 mol/L , 而在同样压力下, H₂ 在传统的溶剂中如四氢呋喃中的浓度却只有 0.4 mol/L . 这些气体的非均相反应在 SC-CO₂ 中都可成为均相反应. 与液相体系相比, SF 系统具有较快的质量传递和反应速率, 因此能有效地改善这类反应的反应速率和产率. SF 中的化学反应具有控制相行为和产物, 增加反应速度以及能获得特定的反应途径的优点. 用 SF 作为化学合成的惰性溶剂, 是今后合成反应的新方向. 本文综述了近期的文献报道, 讨论了在 SC-CO₂ 反应体系中的不同化学反应类型以及这些化学反应的一些特殊性质.

1 氢化和醛化反应

在 SF 相中的高浓度 CO₂ 在化学反应中具有许多优点. 例如, 在 SC-CO₂ 流体相中, CO₂ 生成甲酸的氢化反应具有很高的反应效率. Jessop 等^[5]报道了以 Ru(II) 的三甲基膦化氢络合物为催化剂, 用高浓度的 H₂ 气在 SC-CO₂ 中合成甲酸反应. 这种含高浓度的 H₂ 气的 CO₂ 可使反应初速度达到 $1400 \text{ mol}/(\text{mol} \cdot \text{h})$. 在相同的条件下, 同样的反应在有机溶液中, 反应速率要低一个数量级.

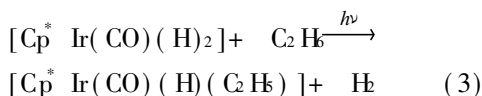
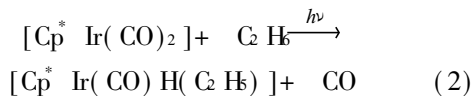
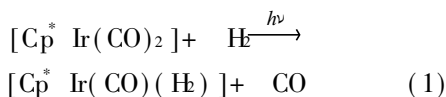
SC-CO₂ 中甲酸的合成反应, 与产物后期的反应有关. 当有醇或仲胺存在时, 该体系就会有高效率的反应途径生成甲酸酯或甲酰胺. 例如当甲醇存在时, 甲酸的热酯化就会促使甲酸甲酯的生成, 反应在 SC-CO₂ 中要比一般体系中快约 2 个数量级^[6]. 在二甲胺, 二乙胺或正丙胺存在下,

100℃时, SC-CO₂ 中的氢化会产生 N 取代的甲酰胺。

Leitner 等^[7]用烷基和芳香基取代的烯烃,在 40℃, 基质与催化剂摩尔比约为 800:1 的条件下,在 SC-CO₂ 中定量进行醛化反应。烯烃的同分异构化在传统的有机溶剂中,在亚磷酸盐修饰的催化体系中是典型的副反应,但在 SC-CO₂ 体系中却能被有效地抑制。反应参数如温度、压力和选择性,以及基质/催化剂比例对反应速率的影响,与在传统有机溶剂中所观察到的效应相似。在 Rh 催化的醛化反应中,反应速率在 SC-CO₂ 中大大超过在有机溶剂(甲苯)中的反应速率。与传统的有机溶剂相比,以 SC-CO₂ 为反应介质,在 Rh 膦盐修饰和 Rh 亚磷酸盐修饰的催化体系中的醛化反应具有显著的化学选择性。

2 金属有机化合物的合成

英国 Nottingham 大学的 Poliakoff 等^[8]研究了在 SC-CO₂ 中许多有机金属体系。其中一个有趣的体系是在 SC-CO₂ 中利用紫外光分解 Cp^{*}Ir(CO)₂ (Cp^{*} = 5-均三甲苯基)。该体系含有 H₂ 或 C₂H₂, 它有助于生成 Cp^{*}Ir(CO)(H)R (R = H 或 C₂H₂) (公式 (1)~(3))。作者还根据乙烯在 SC-CO₂ 中能够被塑化的事实,证明了 Cp^{*}Ir(CO)₂ 能加入到聚乙烯薄膜中。聚乙烯薄膜的紫外光辐照引起了红外光谱图谱的改变,这种改变与 C-H 的活化以及 Cp^{*}Ir(CO)(H)(聚合物)的形成相符合。这些结果表明该过程能为工业生产提供有效的催化途径。



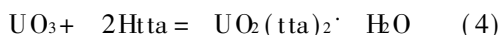
3 金属离子萃取

金属离子在 SC-CO₂ 中不溶性是由于电荷需要中和以及溶质/溶剂之间的微弱作用。但是当金属离子被键合到有机螯合剂上形成中性的金属螯合物时,它们在 SC-CO₂ 中溶解度就会大大增加。Wai 研究小组^[9]首次报道了在固体物质中的

铜离子,如在滤纸(纤维素)上的铜离子,能被二-(三氟乙基)二硫代氨基甲酸酯螯合剂(bis(trifluoroethyl) dithiocarbamate)有效地萃取出来。与非氟化同类物相比,如二乙基二硫代氨基甲酸酯(diethyldithiocarbamate),含氟螯合剂的 Cu 络合物具有较大的溶解度。一些螯合体系,包括二硫代氨基甲酸酯、U-二酮类、有机磷试剂和大分子环状化合物等,近期已被报道,并且被用来在 SC-CO₂ 中进行选择性萃取^[10]。

超临界萃取技术在有毒金属转化、金属处理和材料生产方面具有广泛的应用。在磷酸三丁酯(tributylphosphate, TBP)存在下,人们对从硝酸溶液中萃取铀离子具有较大的兴趣^[11]。从具有硝酸/TBP 溶液的 SC-CO₂ 中萃取铀的萃取效率与从煤油中萃取铀的效率差不多。在 SC-CO₂ 中萃取出来的铀离子很可能是以 UO₂(NO₃)₂·2TBP 的形式存在,相当于在煤油中的存在形式。传统的萃取过程是将核燃料溶解于 3~6 mol/L

HNO₃ 中进行再处理,然后用溶解于有机溶剂如煤油的 TBP 进行溶剂萃取分离 U 和 Pu。但在这一过程中产生的含有裂变产物以及过渡铀元素的酸和有机废液是核工业中的主要环境问题。CO₂ 可取代煤油以萃取 U 和 Pu,减少有机废液的产生。当前的研究还表明:UO₃ 结晶能直接溶于氟化 U-二酮类/SC-CO₂ 中,如在含有噻吩甲酰三氟丙酮(thenoyl trifluoroacetylacetone, Htta)的 SC-CO₂ 中,有下列的反应^[12]:



在 TBP 存在下,溶解过程迅速,这是由于在流体相中生成高溶解度的 UO₂(tta)₂·TBP 加合物。UO₃ 能直接溶于 SC-CO₂ 的这一事实表明倘若进一步发展 SF 技术在核燃料的再处理方面的研究,目前用硝酸溶解的过程也许不再需要。这项技术将大大地减少核工业中废液的产生。

4 无机微粒的制备

在生产精细粉末以及薄膜工业中,利用 SF 溶液的快速膨胀(rapid expansion of supercritical solution, RESS)而产生精细粉末的新方法可为陶瓷、电子和医药工业寻求新的应用^[13]。近来的研究表明:膨胀系数的精确控制,包括溶剂和溶质的相似性、溶质浓度、膨胀温度、以及膨胀口的构造,可影响各种产品的形态。虽然已有许多新技术可应用在精细粉末以及薄膜的制造方面, SF 溶液的

快速膨胀及分离技术仍然具有强大的优势。

纳米球状二氧化钛粒子在 SC-CO₂ 中^[14]的合成是通过烷基氧化钛和水反应而获得。这个反应系统使用阴离子表面活性剂 Zonyl FSJ [F-(CF₂CF₂)_zCH₂CH₂O)_xP(O)(ONH₄)_y(x=1或2, y=2或1, z=1~7)], 来稳定在 SC-CO₂ 中的扩散。溶解于 SC-CO₂ 中的金属烷基氧化物能在基质的表面上分解生成一层薄的均匀的氧化层^[15]。TiO₂ 薄膜在超临界异丙醇 /CO₂ 混合物中通过 Ti(OPr)₄ 的分解, 在铝基质上生成。这个薄膜层约为 100 nm, 反应时间仅为几分钟。

低于纳米的 MgO 粉末是在 200℃ 左右的 SC-CO₂ 下, 通过镁络合物或醋酸镁的热分解得到的。无定形的烷基氧化物 羟基衍生物首次被获得, 得到的粉末的初步颗粒小于 100 nm^[16]。在 400~600℃ 的热处理下, 中间产物结晶成立方结构的氧化镁。

Wai^[17a]首次报道了在 SF-CO₂ 中使用光学透明均相微乳胶合成并且稳定了具有 5~10 nm 直径的金属 Ag 微粒。在 35℃, 40×10⁶ Pa 的 SF-CO₂ 条件下, 含有 Ag 微粒的微乳胶具有较长的稳定性(>1 h)。这是应用 SC-CO₂ 系统对不同的金属微粒的合成和催化反应的重大进展。由于 CO₂ 的非极性, 很难克服粒子间的范德华引力以稳定悬浮微粒子。由于液滴间的范德华引力太大, 传统的表面活性溶剂本身在 SC-CO₂ 中不形成反胶束和微乳胶。但使用具有氟化尾部的表面活性剂或辅表面活性剂能提供一层分子间吸引力微弱的化合物, 这种化合物覆盖在分子间有高度吸引力的液滴核外表, 阻止了这种使体系不稳定的近距离的相互作用。Wai 等^[17b]还报道, 通过在 SC-CO₂ 中的 Cu-六氟乙酰丙酮 (Cu-hexafluoroacetylacetone, Cu(hfa)) 和 H₂ 的还原会产生 Cu 晶体微粒。高浓度的含氟金属有机化合物溶解在 SC-CO₂ 中, 反应通过调节压力和温度来控制成核速度, 这种方法可能是一种制备金属薄膜和微粒子有效的方法。

5 脂肪酶催化的立体选择性反应

在 SC-CO₂ 中酶的活性是用碱性磷酸酶^[18a]首次得到证实的。研究还表明, 聚苯酚氧化酶和脂肪酶在 SC-CO₂ 中也具有活性。几种不同的酶^[18]显示了在与纯 SC-CO₂ 接触后, 或与 CO₂ / H₂O 和 CO₂ / CH₃CH₂OH 超临界流体相接触后,

依然具有反应活性。在 SC-CO₂ 中, 最令人感兴趣的是脂肪酶催化反应的应用, 它在具有生物活性手性化合物的合成过程中有控制立体选择性的能力。这个现象首先由 Aaltonen 等^[18c]发现。他们报道了在 SC-CO₂ 中, 外消旋布洛芬 (ibuprofen) 的对映选择性酯化, 是以 25% 的转化率进行, 获得超过 90% 的对映体纯度。

Ikushima 等^[19]报道了压力对用酶催化的油酸 (oleic acid) 和外消旋 香茅醇 (rac-citronello) 的酯化反应的影响, 他们发现反应速度随 SC-CO₂ 中的压力而增加, 立体选择性也会随着压力和温度的改变而发生变化。

6 聚合反应

6.1 氟聚合物的均相聚合反应

SC-CO₂ 已被证明能有效地作为溶剂来合成含氟聚合物。正如多数氟化合物, 含氟聚合物在 SC-CO₂ 中的溶解度相当大。目前在一般的溶剂中生产含氟聚合物较为困难。这些聚合物以前是用含氯氟烃 (chlorofluorocarbons (CFCs)) 作为溶剂而合成的。CFCs 是一种对大气的臭氧层产生破坏作用而不准再生产的化合物。SC-CO₂ 取代 CFCs 这一事实越来越受到科技界的瞩目。第 1 个在 SC-CO₂ 中成功合成含氟聚合物的例子是在 1992 年由 DeSimone 小组报道的^[20]。他们使用自由基高氟化丙烯酸单体: 1, 1-二氢全氟辛基丙烯酸酯 (1, 1-dihydroperfluorooctyl acrylate, FOA) 的匀相溶液进行聚合。用 2, 2'-偶氮二(异丁腈) [2, 2'-azobis(isobutyronitrile), AIBN] 作为引发剂。FOA 与甲基丙烯酸酯, 苯乙烯, 丁基丙烯酸以及乙基的在统计学上的共聚反应也同时被报道。引发剂 AIBN 在 SC-CO₂ 中所测定的分解速率要比常压下在苯溶剂中所观察到的低大约 2.5 倍。但引发剂的引发效率在 CO₂ 中要比在苯溶剂中高 1.5 倍。这是由于 SC-CO₂ 的低粘度性, 它不会产生“笼子效应”来促进新生成的初级游离基对的重新组合。另一类均相聚合反应如阳离子氟化乙烯和环状醚的聚合反应^[21a], 1, 1-二氟乙烯与四氟乙烯 (tetrafluoroethylene (TFE)) 的调聚反应和 TFE 与其它烯烃的共聚反应^[21b]。这种共聚反应同样在 SC-CO₂ 中具有较高的产率。

6.2 非均相聚合反应

只有少数聚合物在 CO₂ 中具有足够高的溶解度可以使用均相聚合反应技术。根据 Barret^[22]

的报道,分散化的聚合反应是一种非均相聚合反应过程,在合适的稳定剂存在下,乳胶大颗粒从最初的均相反应混合物中生成.反应最初是通过液相产生低聚自由基.当低聚自由基增长到临界链长时,就会与立体聚合稳定剂形成稳定的晶核,与其他低聚自由基一起进行晶核反应,从溶液中沉淀出来.聚 FOA 是一种在 SC-CO₂ 中甲基丙烯酸甲酯聚合反应的有效的聚合稳定剂^[23].这种稳定剂含有丙基酸的主干(亲 CO₂),它的功能是作为锚锭,既能够在物理上吸附,又能在化学上接枝到正在增长的聚甲基丙烯酸甲酯粒子上.氟化侧链(亲 CO₂)将其链扩展进入 CO₂,防止粒子通过立体稳定机理凝聚.没有稳定剂,产物就会在视槽的内壁上形成一层厚厚的不规则的膜,表明这是个沉淀反应.使用聚 FOA 稳定剂(稳定剂质量分数为 16%~0.24%)之后,大大地提高了产物的分子量和产率.得到的产物为球状、均匀、自由流动的粒子,颗粒大小为 1.55~2.86 μm.

用 SC-CO₂ 取代了 CFCs,在全氟聚合反应中,还具有其它的优势,如较长的引发剂寿命和较高的反应效率.碳氢聚合物在 CO₂ 中不能溶解,但是却能在含有亲 CO₂ 主干的稳定剂的存在下,在 SC-CO₂ 中进行合成反应.通过这种方法,产物的产率和分子量较高,分子量分布范围较窄,颗粒较小且更加均匀.

7 Diels-Alder 反应

一般认为合成六元环体系最常用的方法是 Diels-Alder 反应. Diels-Alder 反应是在二烯烃的 1,4 位置上加成烯烃或炔烃. 1984 年 Hayati^[24]首次在 SC-CO₂ 中进行了 Diels-Alder 反应.环戊二烯和甲基丙烯酸酯的环加成生成甲基挂(exo-)和桥(endo-)降冰片烯羧酸酯(norbornenecarboxylate),该反应在温室下具有较高的产率.在 SC-CO₂ 中获得的结果,与在碳氢溶剂(甲苯)中获得的结果相似. Paulaitis^[25]报道了在 SC-CO₂ 中顺式丁烯二酐和异丙烯的环加成生成甲基环己烯二羧酸酐.该反应速率常数随压力而增大,压力的效应在临界点附近最大. Johnston 等^[26]使用苯酚兰(phenol blue)(*N,N*-dimethylaniline)作为指示剂研究该反应.在临界压力附近可发现较大的负活化体积,这是由于在临界点附近有较大的负的摩尔分体积.

8 自由基反应

在 SC-CO₂ 中的自由基链反应的第 1 个例子是由 McHuge 等^[27]报道的异丙基苯的氧化反应. Johnston 等^[28]研究了异佛尔酮(isophorone)的二聚合反应和苯基自由基的二聚合反应.后一反应是由二苯酮在 SC-CO₂ 中的光解反应产生的.这表明在 SC-CO₂ 中没有自由基重新结合的“笼子效应”. Blackert 等^[29]报道在 SC-CO₂ 中的烷基芳香烃(甲苯和乙苯)的自由基侧链的溴化反应.研究表明在 SC-CO₂ 中的选择性与在一般有机溶剂中观察到的选择性相似. SC-CO₂ 与 CCl₄ 相比,是一种有效的溶剂. CCl₄ 是与 *N*-溴代琥珀酰亚胺(*N*-bromosuccinimide)一起,使用在 Ziegler 溴化反应中.

总之,与一般溶剂相比,SC-CO₂ 作为反应介质提供了多种的优点.使用 SC-CO₂ 作为合成反应的惰性溶剂,可使有机溶剂对人体的影响和对环境的污染减小到最低程度.在合成反应中,人们很容易将 CO₂ 从反应混合物中分离出来.产物能从流体相减压过程中获得. SC-CO₂ 的扩散性是在液相和气相之间.液相中的有限的扩散在 SC-CO₂ 中大大增加.许多气体在 SC-CO₂ 中混合性良好,因此与气体有关的非均相反应在 SC-CO₂ 中可成为均相反应. SC-CO₂ 的溶剂化能力取决于温度和压力.通过调节温度和压力,SC-CO₂ 提供了改变反应环境,调节反应速率,选择催化活性的可能性.人们对氟化合物在 SC-CO₂ 中的高度溶解性具有极大的兴趣.正如含氟聚合物的合成,这个性质使得 SC-CO₂ 成为合成氟化合物的极好溶剂.这个性质同样可以用来提高含氟金属络合物在 SC-CO₂ 中的溶解度.因此在 SC-CO₂ 中用含氟螯合剂萃取金属的效果较好.在其它的化学反应过程中观察到的性质,如对映选择性酯化反应,可应用在药物的合成.超临界流体应用也具有其局限性.例如溶质在 SC-CO₂ 中的溶解度的限制,溶质的极性和 CO₂ 的非极性的匹配性,高压的 SC-CO₂ 所造成设备材料及安全方面的一些问题等.超临界流体化学反应理论目前正在不断地发展完善. SC-CO₂ 中化学反应是目前研究和发展的活跃领域,它在 21 世纪的化学工业中将引导我们进行更有效更经济的环保革命.

参 考 文 献

- 1996, **73** 1163
b. Brennecke J F. *Chem Ind*, 1996 831
- 2 a. Clifford T, Bartle K. *Chem Ind*, 1996 449
b. Kaupp G. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1994, **33** 1452
c. Savage P E, Gopalan S, Brock E E, *et al.* *AIChE J*, 1995, **41** 1723
- 3 Laintz K E, Wai C M, Yonker C R, *et al.* *J Supercrit Fluids*, 1991, **4** 194
- 4 Tsang C, Streett W B. *Chem Eng Sci*, 1981, **36** 993
- 5 Jessop P G, Ikariya T, Noyori R. *Nature*, 1994, **368** 231
- 6 Jessop P G, Hsiao Y, Noyori R, *et al.* *J Am Chem Soc*, 1996, **118** 344
- 7 Koch D, Leitner W. *J Am Chem Soc*, 1998, **120** 13398
- 8 Jobling M, Howdle S M, Poliakoff M, *et al.* *J Chem Soc, Chem Commun*, 1990 1287
- 9 Laintz K E, Wai C M, Yonker C R, *et al.* *Anal Chem*, 1992, **64** 2875
- 10 a. Lin Y, Smart N G, Wai C M. *Trends Anal Chem*, 1995, **14** 123
b. Wai C M, Wang S. *J Chromatography A*, 1997, **785** 369
- 11 Lin Y, Smart N G, Wai C M. *Environ Sci Technol*, 1995, **29** 2706
- 12 Phelps C L. Doctoral Dissertation. Department of Chemistry, University of Idaho, Moscow, Idaho, USA, 1997
- 13 Matson D W, Peterson R C, Smith R D, *et al.* *J Mat Sci*, 1987, **22** 1919
- 14 Tadros M E, Adkins C L J, Youngman M P, *et al.* *J Supercrit Fluids*, 1996, **9** 172
- 15 Bocquet J B, Chhor K, Pommier C. *Recents Prog Genie Procedes*, 1993, **7** 133
- 16 Chhor K, Bocquet J B, Pommier C. *Mater Chem Phys*, 1995, **40** 63
- 17 a. Ji M, Chen X, Wai C M, *et al.* *J Am Chem Soc*, 1999, **121**(11): 2631
b. Hunt F, Babaraj E G, Wai C M, *et al.* 5th International Conference on Advanced Particulate Materials and Processes, West Palm Beach, Florida, April 7-9, 1997
- 18 a. Randolph T W, Blanch H W, Wilke C R, *et al.* *Biotechnol Lett*, 1985, **7** 325
b. Taniguchi M, Kamiyama M, Kobayashi T. *Agric Biol Chem*, 1987, **51**(2): 593
c. Aaltonen O, Rantakyl M. *Proc Int Symp Supercrit Fluids*, McHugh, M. A. ed., 1991: 146
- 19 Ikushima Y, Saito N, Blanch H W, *et al.* *Chem Lett*, 1993 109
- 20 DeSimone J M, Guan Z, Elsbernd C S. *Science*, 1992, **257**: 945
- 21 a. Kantamneni S, DeSimone J M. *Polym Mater Sci Eng*, 1996, **74** 254
b. Romack T J, DeSimone J M. *Macromolecules*, 1995, **28** 8429
- 22 Barret K E J. *Dispersion Polymerization in Organic Media*. London: Wiley, 1975
- 23 DeSimone J M, Maury E E, Combes J P, *et al.* *Science*, 1994, **265** 36
- 24 Hayatt J A. *J Org Chem*, 1984, **49** 5097
- 25 Paulaitis M E, Alexander G C. *Pure Appl Chem*, 1987, **59** 61
- 26 Kim S, Johnston K P. *Chem Eng Commun*, 1988, **63** 49
- 27 Suppes G J, Occhiogrosso R N, McHugh M A. *Ind Eng Chem Res*, 1989, **28** 1152
- 28 O' Shea K E, Combes J R, Johnston K P, *et al.* *Photochem Photobiol*, 1991, **54** 571
- 29 Tanko J M, Blackert J F. *Science*, 1994, **263** 203

Chemical Reactions in Supercritical Carbon Dioxide

Joanna Shaofen Wang, Chien M Wai*

(Department of Chemistry, University of Idaho, Moscow, Idaho 83844-2343, USA)

Abstract Recent developments in using supercritical carbon dioxide as a solvent for chemical reactions are reviewed.

Keywords supercritical fluid, chemical reaction, carbon dioxide, solvent