

文章编号: 1006-9941(2010)02-0143-05

乙醇为溶剂制备超细高氯酸铵的 GAS 研究

闻利群^{1,2}, 张同来², 秦清风¹

1. 中北大学化工与环境学院, 山西 太原 030051; 2. 北京理工大学宇航科学技术学院, 北京 100081

摘要: 在测定 CO₂-乙醇系统膨胀度和气液平衡计算的基础上, 以乙醇为溶剂测试了超临界二氧化碳气体抗溶剂法 (gas anti-solvent, GAS) 重结晶高氯酸铵 (AP) 过程中压力、温度、溶液初始浓度及升压速率、静置时间等对产品晶粒大小、晶形的影响规律。试验结果表明: 在 GAS 细化过程中, AP 颗粒的平均粒度随温度升高而增大。在 25 °C 时, 平均粒度随初始浓度的增大而减小, 但在 31 °C 和 40 °C 时, 影响趋势相反。升压速率越大, 越易得到粒度均匀的小颗粒 AP。终点压力越大, 平均粒度越小, 但终点压力大于 9 MPa 后, 影响不再明显。终点压力为 6 MPa 时, 静置时间延长, 粒度明显增大, 且分布较宽; 但终点压力达到 9 MPa 时, 粒度变化变小, 晶形略有改变。综合分析表明, 升压操作引起的液相湍动强度和溶剂本身的物化性质是影响样品粒径、晶型的关键性因素。最后, 在温度 25 °C, 终点压力 9 MPa, 升压速率 35 kg · h⁻¹, 初始浓度 1.0 g · (100 mL)⁻¹ 时, 得到 60 nm 多面体形状的 AP 微细颗粒, 其边缘不规则, 晶体有断裂现象。

关键词: 物理化学; 高氯酸铵 (AP); 超临界二氧化碳; 气体抗溶剂 (GAS); 乙醇

中图分类号: TJ55; TQ026.5; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.02.005

1 引言

目前美国已将纳米含能材料作为一个确保未来军事技术优势的关键性基础科学技术, 开展了大量的基础性工作^[1]。在纳米含能材料制备过程中, 由于粒度和晶形是影响材料性能的重要因素, 因此受到研究者们特别的关注。

由 Gallagher 等^[2]提出的气体抗溶剂法 (gas anti-solvent, GAS), 是利用高压 CO₂ 在有机溶剂中溶解度大的特点, 使 CO₂ 溶解在有机溶剂中令溶剂发生膨胀, 其内聚能显著降低, 溶解能力降低, 从而使有机溶剂中原有溶质过饱和形成结晶或无定型沉淀。这一方法最初用在炸药的重结晶上, 后来又逐步推广到药物、材料等多个领域中。GAS 重结晶过程各因素的影响规律和结晶颗粒晶形、粒度分布的控制一直是研究的热点。许多文献都表明在该过程中, 溶剂对产品粒度大小和分布及晶形转变有着重要影响^[1-4]。为进一步研究高氯酸铵 GAS 细化过程中溶剂的影响机理, 实现粒子设计的目标, 课题组在前期开展的以丙酮为溶

剂的高氯酸铵 GAS 细化研究基础上^[4], 研究了以乙醇为溶剂条件下, 试验温度、最终压力、初始浓度、静置时间和升压速率等对高氯酸铵 GAS 重结晶过程的影响规律, 并结合结晶样品的 TEM (transmission electron microscope) 测试表征结果进行了理论研究。

2 试验装置与方法

所采用的试验装置如图 1 所示。设备最高工作压力为 50 MPa, 压力控制精度 0.05 MPa; 最高工作温度为 100 °C, 控温精度 0.1 °C。高压泵采用变频器控制, 可以使供气量在 0.25 ~ 50 L · h⁻¹ 范围内连续可调。

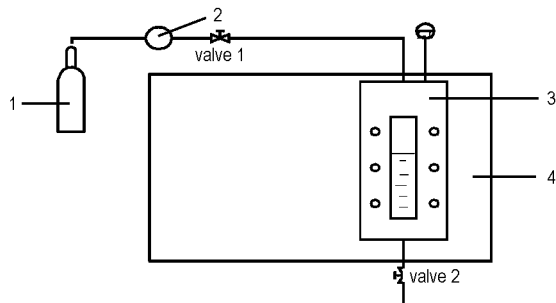


图 1 GAS 过程装置图

1—二氧化碳钢瓶, 2—高压注射泵, 3—高压釜, 4—恒温箱

Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus of GAS

1—CO₂ cylinder, 2—high pressure injection pump, 3—high pressure vessel, 4—constant temperature trunk

收稿日期: 2009-09-07; 修回日期: 2009-11-29

基金项目: 兵器青年创新基金 (No. HZY06030202-7)

作者简介: 闻利群 (1970 -), 女, 博士, 副教授, 主要从事超细粉体制备及改性研究。e-mail: liuwy@nuc.edu.cn

在 GAS 细化过程中, 膨胀度的大小影响超细粉体的粒径和粒度分布, 是 GAS 细化试验能否进行的关键所在。在 GAS 过程中, 传统的膨胀度通常定义为^[3]:

$$\Delta V\% = 100 \frac{V(p, T) - V_0}{V_0} \quad (1)$$

式中, $\Delta V\%$ 为体积膨胀百分比; $V(p, T)$ 为溶入反溶剂的液相体积; V_0 为纯液相体积。

图 2 为乙醇-CO₂ 系统在不同温度、压力下的膨胀度。

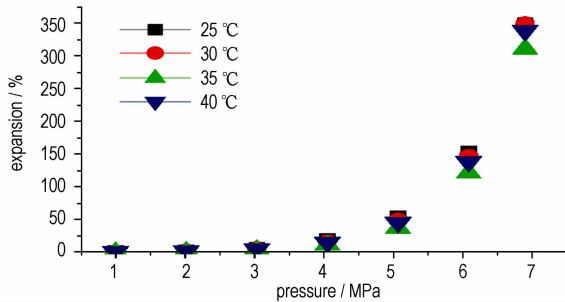


图 2 乙醇在不同温度下的压力-膨胀度曲线

Fig. 2 Volumetric expansion curves of ethanol at different temperatures

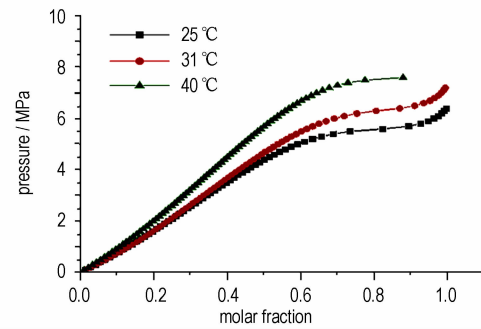
从图 2 中可以看出, 在测试的四个温度下乙醇-CO₂ 系统的膨胀变化不大, 趋于一致。CO₂ 在乙醇中的膨胀度随压力增长而增大, 且在 6.0 ~ 7.0 MPa 区间, 乙醇膨胀度急剧增长。膨胀度越高, 预示在该溶剂中可能得到的过饱和度越高, 越容易导致溶质“灾难结晶成核”现象^[3-5]。

考虑 CO₂ 临界温度为 31.1 °C, 临界压力为 7.38 MPa, 本试验也选取温度为 25, 31, 40 °C, 分别代表临界点和临界点上下温度; 通过利用 Peng-Ronbinson 方程计算乙醇-CO₂ 气液相平衡数据^[3], 可以看到在各操作温度下, 6.0 MPa 时存在气液平衡, 而在 9.0 MPa 下, 气液界面消失, 因此选取压力条件为 6.0, 9.0 MPa; 初始浓度为 0.3, 1.0, 1.5 g · (100 mL)⁻¹, 升压速率为 14, 35 kg · h⁻¹。

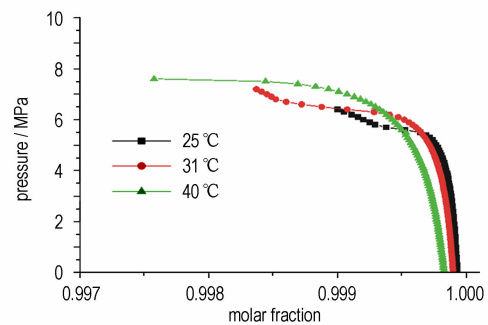
所有高氯酸铵的 GAS 细化试验均在图 1 所示的试验装置中进行, 试验采用的是分批操作法。样品用干燥 CO₂ 吹洗 1 h。所有试验中收集到的晶体样品, 分别用光学显微镜和透射电子显微镜 (TEM) 进行测试表征。主要分析指标为平均粒度:

$$\bar{L} = \frac{\sum_{L=0}^{L=\infty} (N_L \times L)}{\sum_{L=0}^{L=\infty} N_L}$$

式中, \bar{L} 为平均粒度, L 为晶体的特征尺寸, N_L 为对应特征尺寸 L 的晶体个数。



a. molar fractions of CO₂ in the liquid phase



b. molar fractions of CO₂ in the vapor phase

图 3 乙醇-CO₂ 气液平衡

Fig. 3 Vapor-liquid equilibrium in the CO₂-ethanol system

3 试验结果与讨论

3.1 试验结果

以乙醇为溶剂, 在以上选择的试验参数下做了大量试验。图 4 为以乙醇为溶剂在不同试验条件下得到的 AP 超细颗粒的 TEM 图。25 °C, 9 MPa, 升压速率为 35 kg · h⁻¹, 初始浓度为 1.0 g · (100 mL)⁻¹ 条件下得到的细化 AP 主要为多面体形状 (图 4a), 平均粒度为 60 nm; 40 °C, 9 MPa, 升压速率为 14 kg · h⁻¹, 初始浓度为 1.0 g · (100 mL)⁻¹ 条件下得到的细化 AP 主要为球形和多面体 (图 4b), 平均粒度为 8 μm; 25 °C, 9 MPa, 升压速率为 14 kg · h⁻¹, 初始浓度为 1.0 g · (100 mL)⁻¹ 条件下得到的细化 AP 主要为片状、针状和沙粒状 (图 4c), 平均粒度为 24 μm。

根据试验结果, 用晶体生长理论探讨了温度、压力等参数对高氯酸铵 GAS 细化过程的影响规律。

3.2 讨论与分析

3.2.1 温度对 AP 粒度的影响

图 5 为不同初始浓度条件下, 晶体平均粒度随温度变化的情况。从图 5 可以看出: 以乙醇为溶剂时, 晶体平均粒度随着温度的升高有增大的趋势。分析原因主要是由于在常压下, AP 在乙醇中的溶解度随着温度的

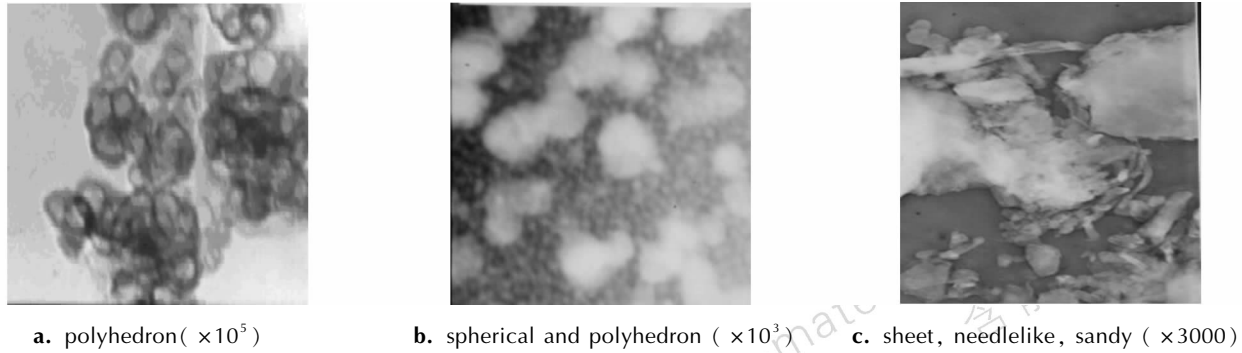


图4 乙醇为溶剂细化 AP 的 TEM 图

Fig.4 TEM photographs of ultrafine AP recrystallized from ethanol

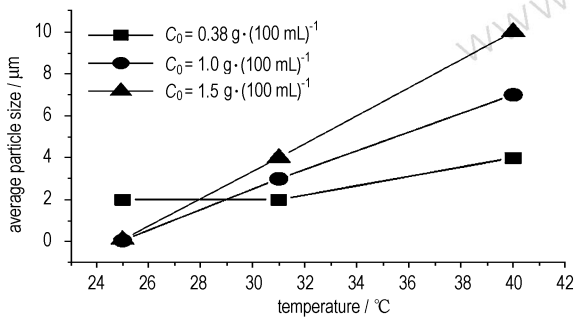


图5 不同初始浓度条件下温度对 AP 平均粒径的影响

Fig.5 Effects of temperature on average particle size at different initial concentrations

升高而上升,从而使溶液所能达到的过饱和度因为温度的上升而明显下降,降低了各种机理的成核速率和数量,使得晶体颗粒的平均粒度随温度升高有所增大。

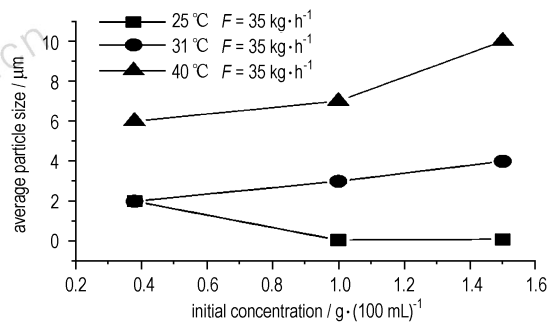
3.2.2 初始浓度对颗粒形成的影响

图6为温度25, 31, 40 °C条件下, 升压速率35 kg·h⁻¹时初始浓度对平均粒径的影响根据结晶机理, 溶液初始浓度的提高将使相同操作条件下溶液达到的瞬时过饱和度增大^[5-8]。而瞬时过饱和度的增大既有利于提高晶核生成的速率和数量, 也有利于提高晶体的生长速度, 从而使晶体长得更大。这两个过程的竞争决定了最终得到的晶体的尺寸大小^[5]。以乙醇为溶剂时溶液初始浓度的提高, 瞬时过饱和度增大, 有利于提高晶体的生长速度, 从而使晶体长得更大。但是在25 °C时出现例外(25 °C时不属于超临界状态), 这主要是由于常压下25 °C的溶解度较小, 瞬时过饱和度增大, 从而使平均粒径略有减小。

3.2.3 升压速率对颗粒形成的影响

图7为在一定初始浓度, 不同升压速率下, 温度与平均粒径的关系。由图7可见, 在高速升压下, 平均粒

度随温度升高而增大; 在低速升压下, 平均粒度随温度升高而减小。根据结晶机理, 在低速升压试验中 AP 的结晶成核过程主要是初级非均相成核。成核的数量较少, 而晶体有可能生长得较大。同时, 由于溶液中已经有一定数量的晶体存在, 将越来越多地出现二次成核现象, 从而导致粒度分布变宽^[5]。因此在低速升压过程, 得到粒度大且分布较宽的结晶样品(见图4c)。对于高速升压的 GAS 重结晶试验, 当升压速度非常快时, 溶液即在很短的时间内达到较高的过饱和度, 同时快速升压导致的溶液的剧烈湍动也保证了过饱和度在液相中各个位置的均一性, 一旦溶液的过饱和度超过了发生初级均相成核所须的过饱和度, 那么在液相中的各个位置都会有晶核自发地生成, 易得到粒度均匀的小颗粒 AP(见图4a)。

图6 初始浓度对 AP 颗粒平均粒径的影响(25 °C, 31 °C, 40 °C, F=35 kg·h⁻¹)Fig.6 Effects of initial concentration on average particle size at 25 °C, 31 °C, 40 °C and F=35 kg·h⁻¹

3.2.4 终点压力对 AP 晶体粒度的影响

图8为一定初始浓度和升压速率, 不同终点压力下, 温度与平均粒径的关系。从图8中可以很明显看出, 提高终点压力有利于晶体平均粒度变小。但是通

过对比分析终点压力为 9.0 MPa 和 11 MPa 的两个试验表明: 当压力大于 9 MPa 后, 提高终点压力对粒度的影响非常小。分析是由于 6.0 MPa 时存在气液平衡, 晶体在液相中有足够的时间和溶质来进行生长, 从而得到较大的晶体颗粒。而在 9.0 MPa 下, CO_2 与乙醇完全混溶, 消除了传质的界面阻力, 加快了传质速率, 从而限制了晶体的生长。当以乙醇为溶剂时, 平均粒径随温度升高而增大。

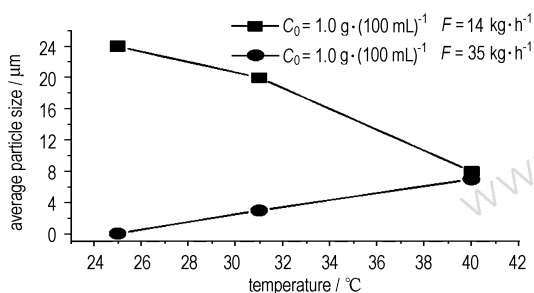


图 7 不同升压速率下温度与平均粒径的关系曲线

Fig. 7 Curves of temperature vs average particle size at different pressure accelerating rates

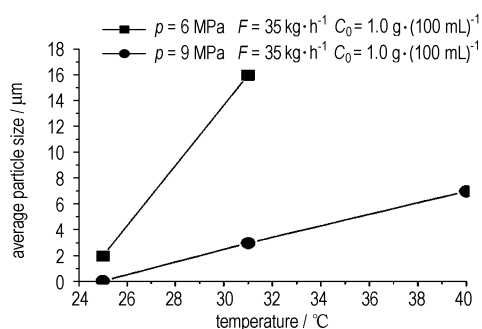


图 8 不同终点压力下温度与平均粒径的关系曲线

Fig. 8 Curves of temperature vs average particle size at different terminal pressures

3.2.5 升压后静置时间对试验结果的影响

图 9 为终点压力为 6.0 MPa 和 9.0 MPa 下静置时间对平均粒径的影响。在这里只是进行简单的对比研究。从图 9 中可以看出, 当终点压力为 6.0 MPa 升压后延长静置时间从 0 ~ 30 min, 得到的 AP 晶体, 平均粒度明显增大, 且分布较宽。当终点压力升为 9.0 MPa 时, 静置时间为 0 min 和 30 min 的试验, 平均粒度略微变大了一些, 且晶形略有些不规则。分析原因主要是当终点压力较低时, 溶液所能达到的过饱和度也较低, AP 的成核与生长速度也变得较慢, 因此在静置相当一段时间后, 溶液中才能析出较多数量的 AP 晶体, 而成核和生长时间区间变长也必然导致晶体粒度变大, 分布变宽。

当终点压力较高时, 升压结束后溶液的残留过饱和度很低, 不利于晶体长大, 但晶形略有改变。

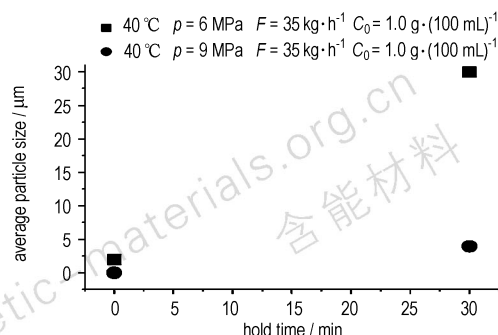


图 9 终点压力为 6.0 MPa 和 9.0 MPa 下静置时间对 AP 颗粒平均粒径的影响

Fig. 9 Effects of resting time on average particle size at 6.0 MPa and 9.0 MPa

4 结论

在试验温度为 25, 31, 40 °C, 压力为 6.0, 9.0 MPa, 初始浓度为 0.3, 1.0, 1.5 $\text{g} \cdot (100 \text{ mL})^{-1}$, 升压速率为 14, 35 $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$ 条件下, 对以乙醇为溶剂重结晶 AP 的 GAS 过程的影响因素及规律进行了研究。同时优化工艺条件, 在温度为 25 °C, 终点压力为 9 MPa, 升压速率为 35 $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$, 初始浓度为 1.0 $\text{g} \cdot (100 \text{ mL})^{-1}$ 时, 得到 60 nm 多面体形状的 AP 微细颗粒, 其边缘不规则, 晶体有断裂现象(见图 4a)。

通过分析试验结果可以看到, 在 GAS 过程中, 温度、初始浓度、升压速率、终点压力、升压后静置时间对产品粒径、晶型都会产生影响, 并且影响因素不是单一作用的, 通常是几个因素相互联系, 共同作用。比如当压力较低时(6.0 MPa), 延长静置时间会导致平均粒度明显增大, 且分布较宽; 但当终点压力较高时(9.0 MPa), 平均粒度变化很小, 仅晶形略有改变。但是通过比较 GAS 细化过程中各个因素的影响规律, 可以看到升压速率和溶剂本身的物化性质是影响粒度和晶形的两个重要因素。由 TEM 表征得到的 AP 样品也表明: 与丙酮为溶剂相比^[2], 总得来看用乙醇得到的结晶晶粒较小, 但粒度分布较宽, 产量低, 且多呈薄片状, 薄片边缘不规则, 晶体有断裂现象, 如图 4 所示。初步分析, 这可能是因为乙醇分子间能形成氢键, 而丙酮不能形成氢键造成的。关于氢键在 GAS 过程中对产品粒度和晶形产生的影响还有待进一步深入研究。

参考文献:

- [1] 王昕. 纳米含能材料研究进展[J]. 火炸药学报, 2006, 29(2): 29-32.
WANG Xin. Advance in nanometric ingredients and nanocomposites of energetic materials[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(2): 29-32.
- [2] Gallagher P M, Coffey M P, Krukoni V J, et al. Gas Antisolvent Recrystallization: New Process To Recrystallize Compounds Insoluble in Supercritical Fluids[M]. *Supercritical Fluid Science and Technology*, Washington D. C., ACS Publishing 1989.
- [3] Pourmortazavi S M, Hajimirsadeghi S S. Application of supercritical carbon dioxide in energetic materials processes: A review [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005, 44(17): 6523-6533.
- [4] 朱自强. 超临界流体技术: 原理和应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 224-238.
- [5] 闻利群, 张景林. 超临界 CO₂ 抗溶剂法重结晶 AP 微细颗粒的研究[J]. 含能材料, 2005, 13(5): 323-326.
WEN Li-qun, ZHANG Jing-lin. Recrystallization of AP by supercritical CO₂ as anti-solvent method [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(5): 323-326.
- [6] 张克从, 张乐惠. 晶体生长[M]. 北京: 科学出版社, 1980: 111-134.
- [7] 杨利, 王绍宗, 赵鹏娟, 等. 超细 CL-20 晶形控制技术研究[J]. 含能材料, 2008, 16(3): 254-257.
YANG Li, WANG Shao-zong, ZHAO Peng-juan, et al. Morphology controlling technique for submicron CL-20 [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(3): 254-257.
- [8] CAI Jian-guo, ZHOU Zhan-yun, DENG Xiu. Microparticle formation and crystallization rate of HMX with supercritical CO₂ antisolvent recrystallization [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2001, 9(3): 258-261.
- [9] 严宾, 安学勤, 白晶, 等. 超临界 CO₂ 法制备头孢唑啉钠脂质体 [J]. 物理化学学报, 2006, 22(2): 226-229.
YAN Bin, AN Xue-qin, BAI Jing, et al. Preparation of cefazolin sodium liposomes by supercritical carbon dioxide method [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2006, 22(2): 226-229.

Recrystallization of Ammonium Perchlorate from Ethanol Using Supercritical Carbon Dioxide as Antisolvent

WEN Li-qun^{1,2}, ZHANG Tong-lai², QIN Qing-feng¹

(1. Chemical Industry and Ecology Institute of North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. School of Mechatronic Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The recrystallization of ammonium perchlorate (AP) was carried out using supercritical CO₂ as the anti-solvent and ethanol as solvent. The volumetric expansion curves of CO₂-ethanol were measured and the vapor-liquid equilibrium of CO₂-ethanol system was calculated with Peng-Robinson equation. The effects of the main operation parameters on the result of the gas anti-solvent (GAS) recrystallization process were studied experimentally, such as the initial concentration of the solution, the final pressure and hold time after the pressurization. It is shown that the average grain size increases when the temperature rises. And the average grain size decreases when the initial concentration increases at 25 °C and by contraries at 31 °C and 40 °C. Meanwhile the faster the pressure raising, the more uniform little AP grain could be produced. If the final pressure is more than 9 MPa, the increase of pressure has little effect on average size of AP particle. When the pressure is 6 MPa, the increase of hold time leads to a significant increase of the average grain size with a wide distribution. But when the final pressure is 9 MPa, there is a little change in size, only a slight change in its morphology. The effect of the intensity of liquid flow and the physical and chemical properties of the solvent itself were prevailing when compared to the effects of the other operation parameters. Finally, AP particles (60 nm, polyhedron) with narrow size distribution were obtained at 9 MPa, 25 °C and 35 kg · h⁻¹, and the phenomenon of intercrystalline fracture was found in AP particle.

Key words: physical chemistry; ammonium perchlorate; supercritical carbon dioxide; gas anti-solvent; ethanol**CLC number:** TJ55; TQ26.5; O64**Document code:** A**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.02.005