

## 超临界流体干燥过程的分析

相宏伟 钟炳 彭少逸 吴东 范文浩

(中国科学院山西煤炭化学研究所, 太原 030001)

**摘要** 以  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  为原料, 采用超临界流体干燥 (SCFD) 法, 在短时间内制备出大孔体积高比表面  $ZrO_2$  气凝胶超细粉. 该方法具有良好的稳定性和可靠性. 建立了醇凝胶中液相含水量的分析方法, 为产品质量控制及确认体系是否处于超临界状态提供了依据. 对抽提后的溶剂分析表明, SCFD 过程是一物理过程. 对水的抽提干燥过程亦进行了初步的理论探讨.

**关键词:** 超临界流体干燥法,  $ZrO_2$ , 气凝胶, 超细粒子

采用超临界流体干燥法 (supercritical fluid drying, SCFD) 可制备一元或多元氧化物及负载型气凝胶超细催化剂. 该类催化剂具有较高的比表面积和孔体积, 较低的表现堆密度, 与传统干凝胶催化剂相比, 显示出较高的活性和选择性, 因而日益引起人们的关注<sup>[1]</sup>. 目前, 用 SCFD 法制备气凝胶超细粉过程中醇凝胶液相含水量的测定还未见报导, 对水的抽提干燥过程也缺乏深入的理论分析和了解.

本文以无机盐  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  为原料, 用 SCFD 法制得大孔体积高比表面  $ZrO_2$  气凝胶超细粉, 建立了醇凝胶液相含水量及抽提后溶剂中水含量的分析方法, 从而可定量说明体系是否处于超临界状态; 考察了该制备方法的稳定性和可靠性, 同时对水的抽提干燥过程进行了初步的理论分析, 以期制备  $ZrO_2$  气凝胶超细催化剂载体提供实际生产方法.

### 1 SCFD 原理与实验方法

#### 1.1 SCFD 原理与样品制备

SCFD 法最早由 Kistler<sup>[2]</sup> 提出, 随后 Teichner<sup>[3]</sup> 和 Tewari<sup>[4]</sup> 作了较大改进. Kistler 用无机盐 (硝酸盐、氯化物等) 制备气凝胶, 需一到两周才能完成, 其主要困难在洗涤和溶剂交换步骤; 后者用有机醇盐为原料, 节时但成本较高. 从应用的角度来考虑, 以廉价无机盐为原料, 如果能在短时间内合成出  $ZrO_2$  气凝胶超细粉, 并考虑到溶剂回收问题, 则更为实际一些. 作者在实验中发现, 当制  $ZrO_2$  水凝胶  $pH \geq 9$  时, 杂质  $Cl^-$  极易洗涤, 醇水交换也易得到低水含量的醇凝胶, 按 Kistler 法, 约在 10h 内即可合成出  $ZrO_2$  气凝胶超细粉样. 其方法原理叙述如后.

在 500mL 的  $0.17mol \cdot L^{-1} ZrOCl_2$  水溶液中, 室温下搅拌加氨水, 调节  $pH=10.30$ , 得  $ZrO_2$  水凝胶. 将其在母液中老化 2h, 抽滤, 用去离子水洗涤至无  $Cl^-$  ( $0.1mol \cdot L^{-1} AgNO_3$

溶液检验), 然后用 500mL 无水乙醇相同手续下分次洗涤, 使乙醇替代水凝胶中的水, 得  $ZrO_2$  醇凝胶. 将醇凝胶装入两端包有 360 目的金属网的筒状模具中, 然后将其置于一容积为 1L 的高压釜内, 并加入 400mL 无水乙醇, 密封, 升温升压, 以使该过程在液体压力始终大于它的蒸汽压力的条件下进行. 当系统的温度压力处于液体系临界点温度压力以上时, 凝胶中的液体气液界面不再存在而直接转化为无气液相区别的流体, 即达超临界状态. 在等温下缓缓释放, 而无使凝胶粒子团聚的表面张力, 同时用  $N_2$  替代流体, 以驱除乙醇和残留水, 冷至室温得柱状  $ZrO_2$  气凝胶独石, 破碎得乳白色半透明状  $ZrO_2$  气凝胶超细粉.

图 1 为 SCFD 过程中高压釜内各个控制参数变化进程. 乙醇临界点  $T_c=243\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $p_c=6.3\text{MPa}$ , 控制超临界平衡条件  $T=260\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $p=7.5\text{MPa}$ , 并保持 0.5h. 相同制备条件下, 重复三次, 得  $ZrO_2$  超细粉样, 分别记为  $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ .

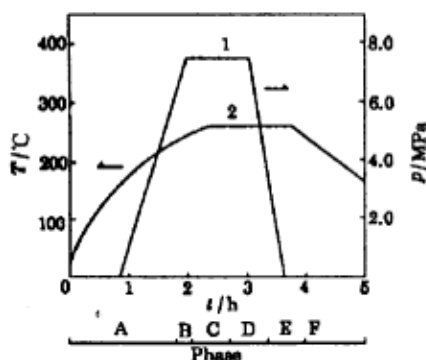


图 1 高压釜中各个控制参数变化图

Fig.1 The change profiles of control parameters in the autoclave

A, raising temperature and pressure;  
B, arriving the supercritical state;  
C, raising temperature and keeping pressure; D, equilibrium; E, fluid outlet; F, cooling  
1:  $p \sim t$ ; 2:  $T \sim t$

## 1.2 $ZrO_2$ 超细粉织构和结构表征

用美国 ASAP 2000 型自动吸附仪测样品  $N_2$  吸附脱附等温线、比表面积和孔结构性质. 分别采用日本理学 D/max-rA 型 X 射线衍射仪 ( $CuK\alpha$  线, 40kV, 40mA)、日本 Hitachi H-600 分析电镜和英国 Cambridge 970 图像分析仪对样品物相组成、形貌、颗粒大小进行综合测试.

## 1.3 $ZrO_2$ 醇凝胶液相含水量的测定

在 SCFD 过程中, 对醇凝胶称重, 然后将其置于高压釜内, 加入已知量的乙醇溶剂, 进行 SCFD 操作, 释放流体, 经冷却装置回收, 溶剂回收率  $\geq 99.0\%$ . 用气相色谱法对加入的乙醇溶剂含水量和抽提后的溶剂含水量进行测定, 即可算出醇凝胶液相含水量. 测定采用国产 SC-6 气相色谱仪, TCD 热导池检测器, Porapak 色谱柱.

## 2 结果与讨论

### 2.1 醇凝胶液相含水量与超临界状态的确定

醇水交换制备醇凝胶, 并不能使水凝胶中的水用乙醇完全替换. 因此, 在 SCFD 过程中, 整个体系为  $C_2H_5OH-H_2O$  二元体系, 要确定所选操作条件是否达到  $C_2H_5OH-H_2O$  体系临界点以上, 须知道其临界温度和压力, 同时须测定醇凝胶液相含水量与抽提后溶剂的含水量.

White<sup>[5]</sup> 在制备  $SiO_2$  气凝胶时, 测定了  $C_2H_5OH-H_2O$  二元体系的临界温度 ( $T_c$ ), 表明含 11.5% 水的  $C_2H_5OH-H_2O$  体系  $T_c$  为  $248\text{ }^\circ\text{C}$ , 但他未测定临界压力 ( $p_c$ ). 左有祥<sup>[6]</sup>

利用 Patel-Teja 的立方型状态方程, 采用新的局部组成混合规则进行处理, 计算  $C_2H_5OH-H_2O$  体系的临界参数, 得出含 11.5% 水的  $C_2H_5OH-H_2O$  体系  $p_c$  为 6.8MPa, 且含水量增加,  $p_c$ 、 $T_c$  增高, 反之,  $p_c$ 、 $T_c$  减小。

表 1  $ZrO_2$  醇凝胶液相含水量分析结果

Table 1 Determining results of water content in liquid phase of  $ZrO_2$  alcogel

Sample	$100 \times w_1$	$100 \times w_2$	$100 \times w_3$	$y$
A <sub>1</sub>	0.095	1.12	3.28	0.43
A <sub>2</sub>	0.095	1.96	6.86	0.77
A <sub>3</sub>	0.095	1.51	5.24	0.95

$w_1$ : water content (mass fraction) in ethanol solvent;

$w_2$ : water content (mass fraction) in solvent after extraction;

$w_3$ : water content (mass fraction) in liquid phase of alcogel;

$y$ :  $H_2O/ZrO_2$  mass ratio in alcogel

表 1 列出  $ZrO_2$  醇凝胶含水量的分析结果. 结果表明, 醇凝胶液相含水量较低, 凝胶空隙绝大多数由乙醇占据. 与含水 11.5% 的  $C_2H_5OH-H_2O$  体系临界参数对比, 抽提后的溶剂含水量结果表明, 在所选 SCFD 操作条件下 ( $T=260^\circ C$ 、 $p=7.5MPa$ ), 高压釜内体系处于超临界状态; 由醇凝胶液相含水量知, 富水部分的醇凝胶亦处于超临界状态. 抽提后溶剂的气相色谱只检测到乙醇和少量的水, 未检测到其它产物, 说明 SCFD 过程是一物理过程, 乙醇在所选操作条件下未发生化学变化。



图 2 A<sub>1</sub> 样 TEM 显微图 ( $\times 150,000$ )

Fig.2 TEM diagrams of sample A<sub>1</sub>

粉 TEM 显微图 (为节省篇幅, 图中仅示出 A<sub>1</sub> 的 TEM 照片). 由图可见, 三个重复样形貌相同, 颗粒皆呈近似球状, 颗粒间连接成三维网络结构状态, 颗粒大小无明显差别, 用图像分析仪处理所得平均粒径  $\bar{d}$  亦基本相同 (表 2). Teichner<sup>[3]</sup> 用异丙醇锆计量加水制备醇凝胶, 然后按 SCFD 法制备  $ZrO_2$  气凝胶, 结果表明  $H_2O/(i-PrO)_4Zr$  影响最终气凝胶产品的晶态和比表面积, 但在小范围内变化影响不大. 从我们所制的三个重复样来看, 醇水交换制备醇凝胶, 即使操作相同, 要保证制得的醇凝胶含水量一致是困难的, 但控制在接近的范围内是可能的. 醇凝胶液相含水量在 3.28—6.86% 间、 $H_2O/ZrO_2$  质量比在

## 2.2 $ZrO_2$ 超细粉织构和结构性质

本文所制得的三个重复  $ZrO_2$  超细粉样,  $N_2$  吸附等温线按 BDDT 分类皆为 IV 型<sup>[7]</sup>, 展现出具有完好发达中孔的特征; 吸脱附回线按 de Boer 分类皆属 A 类<sup>[8]</sup>, 表现为具有两端开放的管状毛细孔之特征. 在中孔范围内 (1.5—100.0nm), 孔分布皆呈单峰分布, 其最可几孔径基本相同. 表 2 列出  $ZrO_2$  超细粉的主要织构参数, 包括比表面积 ( $S_{BET}$ )、孔容 ( $V_{PN}$ )、表观堆密度 ( $d_a$ )、最可几孔径 ( $r_p$ ) 和平均粒径 ( $\bar{d}$ ). X 射线衍射分析表明, 三个重复样皆

由四方相  $t-ZrO_2$  组成. 图 2 为  $ZrO_2$  超细粉 TEM 显微图 (为节省篇幅, 图中仅示出 A<sub>1</sub> 的 TEM 照片). 由图可见, 三个重复样形貌相同, 颗粒皆呈近似球状, 颗粒间连接成三维网络结构状态, 颗粒大小无明显差别, 用图像分析仪处理所得平均粒径  $\bar{d}$  亦基本相同 (表 2). Teichner<sup>[3]</sup> 用异丙醇锆计量加水制备醇凝胶, 然后按 SCFD 法制备  $ZrO_2$  气凝胶, 结果表明  $H_2O/(i-PrO)_4Zr$  影响最终气凝胶产品的晶态和比表面积, 但在小范围内变化影响不大. 从我们所制的三个重复样来看, 醇水交换制备醇凝胶, 即使操作相同, 要保证制得的醇凝胶含水量一致是困难的, 但控制在接近的范围内是可能的. 醇凝胶液相含水量在 3.28—6.86% 间、 $H_2O/ZrO_2$  质量比在

0.43-0.77 范围内, 所得  $ZrO_2$  气凝胶超细粉织构性质、物相组成、形貌和颗粒大小基本一致, 表明我们所采用的制备方法具有良好的稳定性和可靠性。

表 2  $ZrO_2$  气凝胶超细粉的主要织构参数  
Table 2 Important textural parameters of  $ZrO_2$  aerogel ultrafine powders

Sample	$100 \times w_3$	$S_{BET}/m^2 \cdot g^{-1}$	$V_{PN}/cm^3 \cdot g^{-1}$	$d_n/g \cdot cm^{-3}$	$r_p/nm$	$\bar{d}/nm$
A <sub>1</sub>	3.28	246.6	0.65	0.084	10.5	4.05
A <sub>2</sub>	6.86	258.0	0.68	0.086	10.0	2.83
A <sub>3</sub>	5.24	254.4	0.62	0.084	10.4	3.41

$w_3$  as Table 1

### 2.3 水的抽提干燥过程

采用 SCFD 法制备氧化物气凝胶超细粉, 对于水的抽提干燥过程及其作用, 文献中还没较为详细的论述<sup>[1-5]</sup>。在本文中我们对此进行初步探讨。由于水的临界点较高, 将其作为抽提溶剂是不实际的。采用乙醇作为抽提溶剂, 由于醇凝胶中水的存在, 如果操作条件达不到超临界状态, 则由于水在凝胶空隙中的表面张力, 会引起  $ZrO_2$  颗粒增大, 凝胶塌陷率增高。在 SCFD 过程中, 将醇凝胶置于高压釜中并加入适量的乙醇溶剂, 然后以适当的速率升温升压, 醇凝胶周围的溶剂首先达到超临界状态, 成为贫水流体。醇凝胶液相含水量相对较大, 其临界参数较高, 随着温度压力的进一步升高, 醇凝胶液相转化为富水流体。在实验超临界条件下, 保持适当时间, 由于流体具有极好的渗透性、较低的粘度和高的质量传递速率<sup>[9]</sup>, 在无表面张力的情况下, 贫水流体和富水流体相容为  $C_2H_5OH-H_2O$  二元均质流体, 这样凝胶中的水转移到流体中去, 其后在不改变流体状态的等温条件下, 缓缓释放流体, 并用  $N_2$  替代流体, 最终得到凝胶粒子不发生聚集, 保持原有织构状态的  $ZrO_2$  气凝胶独石, 经粉碎得  $ZrO_2$  气凝胶超细粉。

### 3 结论

1) 本文采用的 SCFD 法具有良好的稳定性和可靠性, 可制备出大孔体积高比表面  $ZrO_2$  气凝胶超细粉。

2) 通过测定醇凝胶液相含水量和抽提后溶剂的含水量, 证实所选 SCFD 操作条件处于超临界状态。

3) SCFD 过程是一物理过程。文中对水的抽提干燥过程进行了进一步的理论分析。

### 参 考 文 献

- 1 Pajonk G M. *Appl. Catal.*, 1991, 72:217
- 2 Kistler S S. *Nature*, 1931, 127:741
- 3 Teichner S J, Nicolaon G A, Vicarini M A, et al. *Adv. in Colloid and Interface Sci.*, 1976, 5:245
- 4 Tewari P H, Hunt A J. U.S. Patent, 1986, 4610863
- 5 White J F. *Trans. A. I. Ch. E.*, 1942, 38:435
- 6 左有祥. 石油大学学报, 1990, 14:56

- 7 Gregg S I, Sing K S W. Adsorption, Surface Area and Porosity. London: Academic Press, 1982
- 8 de Boer J H. The Structure and Properties of Porous Materials, Ed. by Everett D H, Stone F S. London: Butterworths, 1958, 68
- 9 Matson D W, Smith R D. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, 72(6):871

### **Analysis on Supercritical Fluid Drying Process**

Xiang Hongwei Zhong Bing Peng Shaoyi Wu Dong Fan Wenhao  
(*Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001*)

**Abstract** Supercritical fluid drying (SCFD) method has been used for rapidly synthesizing  $ZrO_2$  aerogel ultrafine powders with high surface area and pore volume. The method has good stability and reliability. An analytical method to determine the water content in the liquid phase of  $ZrO_2$  alcogel has been established in order to guarantee the quality control of ultrafine powders and the confirmation of a supercritical state. The analysis of the solvent after the SCFD process has showed that SCFD is a physical process. In this paper the drying process of water extraction has also been discussed.

**Keywords:** Supercritical fluid drying,  $ZrO_2$ , Aerogel, Ultrafine particle