

## 知识介绍

# 超临界溶液快速膨胀技术在微细粒子制备上的应用

王靖岱 阳永荣

(浙江大学化学工程系, 浙江 杭州 310027)

**摘要:**超临界流体快速膨胀法(RESS)是近 10 年发展起来的一项制备超细粒子的新技术,可生产粒径达到纳米至微米级且粒径和形态分布均匀的超细粒子。虽然理论研究目前还处于探索阶段,但该方法已经在很多领域展示了诱人的应用前景。就近年来超临界溶液快速膨胀技术的原理、典型的实验装置、工艺特点和应用研究成果进行了扼要的论述。

**关键词:**超临界流体;快速膨胀;超细粒子

中图分类号:TQ02

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2003)03-0060-04

## Application of rapid expansion of supercritical solution in micro-particles preparation

WANG Jing-dai, YANG Yong-rong

(Department of Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract:** The rapid expansion of supercritical solutions (RESS), which has been developed for 10 years, is a novel technique for preparing small particles. Super fine particles with nanometer or micron class diameters and with the more even morphology and narrower size distribution can be prepared by this technique. Although the theoretic study is still at the early stage, RESS process has already offered enticing potential applications in many important fields. Fundamental principles, typical experimental apparatuses, technological characters and application research of RESS process are briefly discussed.

**Key words:** supercritical fluid; rapid expansion; superfine particle

自 20 世纪 70 年代末兴起超临界流体技术以来,对超临界萃取已经进行了大量研究。近几年来研究的热点已转向超临界粒子的制备、物质的超临界处理、超临界聚合和聚合物的超临界分离等<sup>[1]</sup>。用超临界流体实现材料微粒化的技术主要有 3 种:超临界溶液快速膨胀过程(rapid expansion of supercritical solution, RESS)、超临界抗溶剂过程(supercritical antisolvent, SAS)<sup>[2]</sup>和气体饱和溶液法(particles from gas saturated solution, PGSS),这 3 种方法可以相互补充。这些方法的特点在于制备的粒子粒径小,分布均匀,形态好,纯度高,无溶剂残留,有机溶剂使用量小等,同时拓宽了材料加工的范畴,如热敏性、易燃易爆性、生物活性等传统的加工方法难以处理的物质。

超临界溶液降压能产生颗粒早在一个多世纪前已被观察到<sup>[3]</sup>,自 1984 年 Krukoniš<sup>[4]</sup>提出超临界流体处理难以粉碎固体的新方法以来,超临界流体快速膨胀因其流程简单、无溶剂残留、产生的颗粒粒径小且分布均匀等优点而受到普遍重视,成为近 10 余年来材料科学研究的热点之一。

## 1 超临界快速膨胀原理

RESS 由 2 个互为相反的步骤构成,首先由超临界流体萃取或溶解目标固体物质形成超临界溶液,而后经孔径为几十微米的特制喷嘴喷出至低压或常压环境中获得粒径分布均匀的超细粒子。在喷出过程中,极大的流速(通常达到超音速)和极快的膨胀速度( $10^{-5}$  s 内完成)产生强烈的机械扰动和巨大的

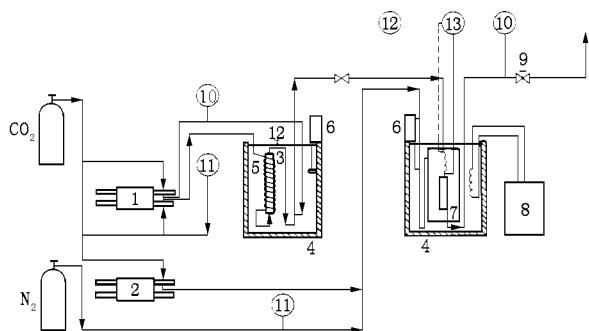
收稿日期:2003-01-09

作者简介:王靖岱(1974-),男,博士生,讲师,从事超临界流体技术和聚烯烃的研究,通讯联系人,0571-87951227, wangjd@zju.edu.cn; 阳永荣(1962-),男,博士,教授,博导,主要研究方向为流化床与烯烃聚合。

过饱和度<sup>[5]</sup>,前者产生一致的成核条件,并因此形成很窄的颗粒粒径分布,后者导致产生微小颗粒,从而获得粒径均匀的超细粒子。

## 2 典型的实验装置

最基本的 RESS 过程的实验装置包括 3 部分:使溶剂达到超临界状态的溶剂输送部分、溶解固体溶质形成超临界溶液的萃取部分及快速膨胀形成微粒的结晶部分。为了达到制备粒子的粒径、粒径分布及其形态等的可控性,必须考虑能够调节实验条件,如溶液浓度、膨胀前后的温度和压力等条件。Mohamed 等<sup>[6]</sup>提出的实验装置(见图 1)允许独立控制 RESS 过程中所有相关的过程参数,包括萃取温度和压力、膨胀前后的温度和压力及流体组成,具有典型的代表性。



1,2—溶剂泵;3—萃取柱;4—恒温浴;5—预热器;  
6—控温元件;7—高压结晶器;8—冷却器;9—调节阀;  
10—压力显示;11—压力控制;12—温度显示;13—温度控制

图 1 RESS 过程实验装置示意图

溶剂(CO<sub>2</sub>)通过冲程可调的双缸柱塞泵(1)输入浸没在水浴(4)中的预热器(5)中。水浴的温度用控温元件(6)控制。然后流体进入同样浸没在水浴里的萃取柱(3)(外径 2.4 cm,长 30 cm)中,萃取柱以一层玻璃棉一层溶质的方式装填。另外一个柱塞泵可以运输纯溶剂来稀释萃取柱出口处的饱和溶液。饱和溶液出萃取柱后经过喷嘴快速膨胀,典型的流体停留时间 < 10<sup>-5</sup> s。膨胀前温度通过缠绕在喷嘴外壁的加热带控制。喷嘴用激光打孔,内径 25 μm,长 0.25 mm。膨胀后的流体进入装有视窗的高压结晶器(7)内。结晶器浸没在由控温元件(6)(精度为 ± 0.01℃)控制的硅油浴中。结晶器压力用纯溶剂调节,由柱塞泵(2)和出口的调节阀(9)控制。另外一种惰性气体,如氮气用来调节结晶器内的溶剂浓度。制备的粒子收集在置于结晶器内的载玻片上。

RESS 过程的喷嘴是决定流体膨胀特性,继而最

终决定产物形态和质量的关键部件。在最初的 RESS 研究中,喷嘴的尺寸受实验室规模的流体流量和泵的输送量限制。另外,喷嘴的结构还受溶剂性质的限制,如在超临界水的 RESS 体系中,喷嘴受相对较高的压力和温度以及溶剂的腐蚀性限制。对于超临界水体系,一般用不锈钢毛细管(内径 < 100 μm,长度 < 5 mm)或脆性铂-铱管(内径 < 5 μm)作为超临界水体系的喷嘴。这种脆性铂-铱管相比不锈钢毛细管更接近于锐孔,但重复性差且易堵。长度较短的烧结硅毛细管(5 ~ 50 μm)可以作为压力较低,且腐蚀性较小溶剂的 RESS 体系的喷嘴。微米直径的喷嘴同样也限制了制得的粒子产量,笔者所在课题组设计了独特的喷嘴,能够大幅度地提高产量<sup>[7]</sup>。

也有相当数量的实验采用的萃取温度低于临界温度,甚至低于室温,这取决于溶液浓度和溶质的溶解度。但在通往膨胀喷嘴的区域必须保持超临界条件。

## 3 RESS 的工艺特点

RESS 过程作为一种粒子制备方法,与常规方法相比,具有明显的优点。许多固体由于对冲击、热敏感或易于化学分解而难于用机械方法进行粉碎。而对 RESS 过程而言,如果选用的超临界流体适当,操作即可在温和的惰性气氛中进行。

在常规溶液结晶中,由于溶质溶解度随体系温度和混合物组成的变化而变化,一般可通过改变温度、添加抗溶剂、移去溶剂或通过化学反应形成其他溶质等方式来使溶质从溶液中结晶出来。与之相比,RESS 过程具有许多优点:①由于常规溶液结晶涉及到大量有机溶剂的使用,一般带来了产品易被溶剂或其他溶质污染,从而不易获得高纯度产品的缺点。而 RESS 过程的结晶过程仅通过改变体系的压力而实现,无需添加其他物质,避免了其他杂质对产品的污染。而且超临界流体在常态下通常为气体,因而所得产品中溶剂的残留极少;②在常规溶液结晶中,大量溶剂的使用、回收要求较高的能量投入,产生大量的废水,而 RESS 过程不涉及大量流体溶剂的使用,减少了废水排放和回收溶剂时的能耗;③RESS 过程所使用的超临界流体一般只需再压缩即可循环使用,大大简化了工艺流程,而常规溶液结晶操作步骤繁多,晶体收率不高;④通过常规的溶液结晶方法较难获得粒径单一的产品,而通过 RESS 过程可获得粒度分布狭窄的晶体并且易于调整。

#### 4 RESS 技术的应用

目前,RESS 的应用研究范围十分广泛,如制备无机或有机非晶型超细粒子<sup>[8]</sup>、无机薄膜<sup>[9]</sup>、聚合物纤维或微球<sup>[10]</sup>、药物<sup>[11]</sup>等,涉及超细材料、缓释药物<sup>[12]</sup>、半导体薄膜<sup>[13]</sup>、超细催化剂、表面包覆改性

材料<sup>[14]</sup>、色谱的填料、离子交换树脂、炸药、食品添加剂、无机陶瓷材料<sup>[15]</sup>、替代有毒有害有机溶剂的喷涂<sup>[16]</sup>等许多重要领域。

表 1 列出了近 15 年来 RESS 过程的应用实例。这些应用根据无机物和陶瓷材料、有机物、高分子聚合物、药物及其他分成 5 类。

表 1 RESS 过程的应用

溶质	溶剂	萃取压力/ bar	萃取温度/ K	预膨胀温度/ K	膨胀温度/ K	膨胀压力/ bar	喷嘴直径/ mm	喷嘴长度/ mm	参考 文献
无机物及陶瓷材料									
SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	580 ~ 590	533 ~ 573	723 ~ 743	室温	常压	0.060	5	[15]
SiO <sub>2</sub> , KI	H <sub>2</sub> O	580	658	773	室温	常压	0.060	5	[15]
GeO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	580	298	718 ~ 748	室温	常压	0.060	5	[15]
Si	NH <sub>3</sub>	284 ~ 415	523	623	室温	常压	0.060	5	[15]
SiO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	204	558	623	室温	常压	0.060	5	[15]
ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	乙醇	175	—	643	室温	常压	0.025	5	[15]
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	136 ~ 306	433 ~ 658	553 ~ 683	室温	常压	0.060	5	[15]
异丙醇铝	丙烷	290	388 ~ 403	480	室温	常压	0.040	—	[17]
有机物									
萘	CO <sub>2</sub>	148.4 ~ 362	308 ~ 328	383 ~ 443	265 ~ 318	17.7 ~ 70	0.025	0.25	[18]
萘	CO <sub>2</sub>	109 ~ 205	298	360 ~ 400	288 ~ 418	1 ~ 45	0.04 ~ 0.09	0.28	[19]
菲	CO <sub>2</sub>	109 ~ 205	298	360 ~ 400	288 ~ 418	1 ~ 45	0.04 ~ 0.09	0.28	[19]
萘, 菲	CO <sub>2</sub>	140 ~ 183	298	333 ~ 410	288 ~ 333	250	0.035	0.28	[19]
苯甲酸	CO <sub>2</sub>	160 ~ 280	308 ~ 338	343 ~ 403	—	—	0.040; 0.0005; 0.005	0.2; 3.2; 3.2	[19]
水杨酸	CO <sub>2</sub>	200	318	373 ~ 403	—	—	0.04; 0.005	0.2; 3.2	[20]
菲	CO <sub>2</sub>	20	318	373 ~ 403	—	—	0.04; 0.005	0.2; 3.2	[20]
水杨酸/苯甲酸	CO <sub>2</sub>	160 ~ 200	318	403	—	—	—	—	[20]
菲/苯甲酸	CO <sub>2</sub>	160 ~ 200	318	373	—	—	—	—	[20]
高分子聚合物									
聚苯乙烯	戊烷	170	473	473 ~ 623	室温	常压	0.025	5	[15]
聚丙烯	戊烷	170	498	473 ~ 673	室温	常压	0.025	5	[15]
聚碳酸酯	戊烷	102 ~ 238	—	523 ~ 648	室温	常压	0.025	5	[15]
聚苯基砜	戊烷	170	398	423	室温	常压	0.025	5	[15]
聚甲基丙烯酸甲酯	戊烷	170	398	398 ~ 473	室温	常压	0.025	5	[15]
聚氯乙炔, KI	乙醇	170	423	523	室温	常压	0.025	5	[15]
聚丁烯	CO <sub>2</sub>	551	403	353	室温	常压	0.2	38	[16]
聚己内酯	CO <sub>2</sub>	414	313 ~ 363	353	室温	常压	0.2	38	[16]
聚丁二酸乙基酯	CO <sub>2</sub>	276	313	353	室温	常压	0.2	38	[16]
聚癸二酸环己烯酯	CO <sub>2</sub>	414	313	353	室温	常压	0.2	38	[16]
L-聚乳酸	CO <sub>2</sub>	250	328	343 ~ 358	288 ~ 298	1 ~ 7	0.025 ~ 0.03	0.25 ~ 0.3	[21]
L-聚乳酸	CO <sub>2</sub> /1% 丙酮	200 ~ 230	328	348 ~ 373	10 ~ 15	288 ~ 325	0.025 ~ 0.03	0.25 ~ 0.3	[21]
L-聚乳酸	CClF <sub>3</sub>	114 ~ 120	328	343 ~ 456	3 ~ 17	295 ~ 305	0.025 ~ 0.03	0.25 ~ 0.3	[21]
透明质酸苄酯	CO <sub>2</sub>	200	313 ~ 353	—	室温	常压	0.04	0.2	[22]

续表

溶质	溶剂	萃取压力/ bar	萃取温度/ K	预膨胀温度/ K	膨胀温度/ K	膨胀压力/ bar	喷嘴直径/ mm	喷嘴长度/ mm	参考 文献
药物									
$\beta$ -雌二醇	CO <sub>2</sub>	345	328	—	—	—	—	—	[23]
卵磷脂	CO <sub>2</sub>	345	328	—	—	—	—	—	[23]
乙酰对氨基苯醚	CO <sub>2</sub> -CHF <sub>3</sub>	600 ~ 599	333 ~ 353	—	—	—	—	—	[23]
洛伐他汀	CO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—	[23]
洛伐他汀	CO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—	[23]
$\beta$ -胡萝卜素	乙烯/甲苯	300	343	—	—	—	—	—	[24]
苯甲酸	CO <sub>2</sub>	200 ~ 283	308 ~ 328	—	—	—	—	—	[25]
苯甲酸	CO <sub>2</sub>	160 ~ 280	308 ~ 338	—	—	—	—	—	[25]
L-亮氨酸	CO <sub>2</sub>	103	—	403	—	—	—	—	[25]
豆甾醇	CO <sub>2</sub>	150	306	373 ~ 423	—	—	—	—	[25]
水杨酸	CO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—	[20]
洛伐他汀-L-PLA	CO <sub>2</sub>	200 ~ 250	328	348 ~ 353	—	—	—	—	[12]
灰黄霉素	CHF <sub>3</sub>	180 ~ 220	333	333 ~ 423	—	—	—	—	[12]
类胡萝卜素	CO <sub>2</sub> , 乙烷, 乙烯	80 ~ 400	298 ~ 323	—	—	—	—	—	[21]
聚羧酸, 洛伐他汀	CO <sub>2</sub>	200 ~ 300	318 ~ 328	—	室温	常压	0.025 ~ 0.03	0.25 ~ 0.3	[23]
灰黄霉素	CO <sub>2</sub>	300	313.2	368 ~ 393	303 ~ 313	常压	0.015 ~ 0.050	0.4	[23]
黄体酮	CO <sub>2</sub>	130 ~ 250	333	303 ~ 315	313 ~ 313	1 ~ 50	0.03 ~ 0.1	0.6	[19]
阿司匹林	CO <sub>2</sub>	16 ~ 20	318	373 ~ 403	—	—	0.04	0.2	[18]
其他									
二茂铁	CO <sub>2</sub>	200	353	403	—	—	0.025	0.25	[26]
六羰基铬	CO <sub>2</sub>	200	353	403	—	—	0.025	0.25	[26]
十羰基二锰	CO <sub>2</sub>	200	353	403	—	—	0.025	0.25	[26]
十二羰基三铁	CO <sub>2</sub>	200	353	403	—	—	0.025	0.25	[26]

注: 1 bar = 1 × 10<sup>5</sup> Pa。

虽然超临界溶液快速膨胀技术在微细粒子的制备方面已经开展了广泛而卓有成效的工作,但在制备催化剂超细颗粒方面的应用尚未见报道。笔者所在课题组曾针对聚烯烃茂金属催化剂聚合得到的聚合物存在的形态问题,以RESS为工具,成功制备了颗粒形态良好的催化剂粒子,继而根据形态催化剂的形态复制原理,成功得到了形态良好的聚合物<sup>[13-14]</sup>。

超临界溶液快速膨胀技术作为一种新兴的高新技术,已日益显示出其在众多领域的技术优势,成为国内外研究开发的热点之一,必将获得更广泛而深入的研究。但该技术也存在着由于溶解度过小导致的产量问题,以及亟待解决的RESS的操作条件和颗粒粒径及形态的可控性问题等。

## 参考文献

- [1] Bernd B, Gabriele S, Wolfgang A. [J]. Ind Eng Chem Res, 1998, 37: 3208 - 3220.
- [2] Weidner E, Knez Z, Novak Z. Proceedings of the Third International Symposium on Supercritical Fluids[C]. Strasbourg, 1994. 229 - 234.
- [3] 朱自强. 超临界流体技术——原理及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000. 516 - 525.
- [4] 吁志强, 陈纪忠. [J]. 化学反应工程与工艺, 2002, 18(4): 344 - 352.
- [5] Maston D W. [J]. J Am Ceram Soc, 1989, 72(6): 871 - 882.
- [6] Mohamed R S, Debenedetti P G, Prud'homme R K. [J]. AIChE J, 1989, 35: 325 - 328.
- [7] 王靖岱, 陈纪忠, 阴永荣. Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> 在 SCF - C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 中的溶解度和粒子制备[A]. 见: 第四届全国超临界流体技术学术及应用研讨会[C]. 贵阳, 2002. 362 - 367. (下转第 67 页)

Multibase 公司开始时将实现 2 个系列中 4 个品级的商业化。TPSIV1000 系列中的 1 个品级以聚酰胺作基质,而 TPSIV3000 系列中的 3 个品级以尚未披露的 ETP 作基质。这 4 个品级产品可以供应多种不同硬度、天然形态或着色的品种。

开发成功高性能材料的关键在于使弹性体的 2 种成分的相容能力和在加工与使用时保持相稳定的能力。Multibase 公司新业务发展部经理 Lucrece De Ridder 解释说,这种硅氧烷/ETP 弹性体比其他 TPE 耐温性和耐化学品性更高,并且由于能熔融加工,材料总的消耗少,且可回收重用而成本效益较高。

此外,它们可共挤塑或共模塑到其他聚合物底材上,使得设计的自由度更大。典型的用途包括密封件和填密件、工业胶管和把手,可用于各种不同市场如汽车、体育用品、娱乐用品、家具、电子器件及家用电器。

TPSIV 1000 系列产品极适用于型材挤塑,它们有良好的耐油、耐化学品和耐水解稳定性,能在 140℃ 的温度连续使用。典型应用将包括汽车发动机室内的零部件与工业用管。TPSIV 3000 系列产品有柔软丝一般的触感,不使用油增量剂和增塑剂,并有耐磨性和 150℃ 以下的热稳定性。其典型用途包括文体用品、家具和电子设备。

ECN, 2002, 77(2022): 35

### 兼有优良加工性和物理性能的双峰型高密度聚乙烯

Univation 技术公司以工业规模成功地实证了单一反应器生产双峰型高密度聚乙烯(HDPE)的技术。这一为期 6 天的使用 Univation 公司的 Prodigy 双峰型催化剂技术的试验,在 Unipol PE 气相法反应器中进行,生产了 3 000 t HDPE。

Univation 公司预期这种双峰型 HDPE 能确证在其中试装置生产的材料获得的效果。这些结果表明,双峰型 HDPE 具有的“性能相当或超过用多个反应器生产的现有材料。”

Univation 公司称:“用 Univation 公司的双峰型催化剂对 Unipol PE 气相法反应器系列进行技改几乎不需要对设备进行改装,也几乎不会打乱技术引进方目前的生产进度。”

Univation 公司在最近将进一步试验 Prodigy 催化剂系统,希望到 2003 年初将可提供技术转让。ECN, 2002, 77(2027): 28

### 酶法制造聚氨酯

英国中兰开夏大学(Univ. of Central Lancashire, UCL)已研究成功一种合成新型聚酯系聚氨酯的低温酶法。

通常,这些具有表面涂料和纺织品涂料、泡沫塑料、粘合剂和弹性体方面等多种用途的聚合物是用羟基封端聚酯树脂与剧毒性的二异氰酸酯反应制造的,

而二异氰酸酯本身又用毒性更大的光气制成。而这种新制法是首先制成氨基甲酸酯,然后在低温(60℃)下用酶合成聚合物。而常法用常规催化剂进行聚酯的反应,需要很高温度(220℃),这样会使预先制备的氨基甲酸酯分解。

在新法中,例如碳酸亚乙酯与六甲基二胺反应生成双(羟乙基)六甲基氨基甲酸酯。氨基甲酸酯二醇用多种不同环状氨基甲酸酯和二胺制造。氨基甲酸酯二醇可在没有溶剂的情况下生成,然后与另一种二醇共聚,生成聚氨酯型聚酯和二酸(如己二酸)。副产物水在真空减压下除掉。此外,用于制造共聚物的二醇如 1,4-丁二醇,也可用作制氨基甲酸酯时的溶剂,为此要添加二酸和用于催化共聚的酶。

此催化酶为南极假丝酵母(*Candida antarctica*)脂酶 B,曾用于溶液并支承在聚合物链上。从酶的活性点长出二酸形式的聚酯,二醇-氨基甲酸酯链单元连接到生长中的聚合物链上。使用来源于二胺的二氨基甲酸酯二醇,而不用二异氰酸酯,因安全的聚酯系聚氨酯母体可以开发成功一系列崭新的重要聚合物,包括由短链二胺生成的水溶性聚合物。目前一家总部设在兰开夏的 Baxenden 化学品公司用类似的酶法生产聚酯,正在放大上述制法,最近已申请一项有关的专利。CEP, 2002, 1998(7): 18

(上接第 63 页)

- [8] Matson D W, Fulton J L, Petersen R C, et al. [J]. Ind Eng Chem Res, 1987, 26: 2298 - 2306.
- [9] University of Colorado Foundation. Chemical deposition methods using supercritical fluid solutions [P]. US 4970093, 1990 - 11 - 13.
- [10] Yeo S D, Lim G B, Debenedetti P G, et al. [J]. Biotech Bioeng, 1993, 41(3): 341 - 350.
- [11] Debenedetti P G, Tom J W, Kwauk X, et al. [J]. Fluid Phase Equilibria, 1993, 82: 311 - 321.
- [12] Reverchon E, Porta G D, Taddeo R, et al. [J]. Ind Eng Chem Res, 1995, 34: 4087 - 4091.
- [13] Sun Yaping, Harry W R. [J]. Chemical Physics Letters, 1998, 288: 585 - 588.
- [14] 王亭杰, 堤敦司, 金涌. [J]. 化工学报, 2001, 52(1): 50 - 55.
- [15] Matson D W, Petersen R C, Smith R D. [J]. J Mater Sci, 1987, 22: 1919 - 1928.
- [16] Iele A K, Shine A D. [J]. Ind Eng Chem Res, 1994, 33: 1476 - 1485.
- [17] 江朝晖, 董军航, 徐南平, 等. [J]. 化工学报, 1997, 48(3): 257 - 263.
- [18] 蒋斌波, 陈纪忠, 阳永荣. [J]. 高校化学工程学报, 2002, 16(3): 321 - 325.
- [19] Liu G T, Nagahama K. [J]. Ind Eng Chem Res, 1996, 35: 4626 - 4634.
- [20] Domingo C, Berends E, van Rosmalen G M. [J]. J Supercrit Fluids, 1997, 10: 39 - 55.
- [21] Tom J W, Debenedetti P G. [J]. Biotechnol Progr, 1991, 7: 403 - 411.
- [22] Benedetti L, Bertuccio A, Pallado P. [J]. Biotech Bioeng, 1997, 53: 232 - 237.
- [23] Chang C J, Randolph A D. [J]. AIChE J, 1989, 35: 1876 - 1882.
- [24] Alessi P, Cortesi A, Kikic I. [J]. Ind Eng Chem Res, 1996, 35: 4718 - 4726.
- [25] Berends E M, Bruinsma O S L, van Rosmalen G M. [J]. J Cryst Growth, 1993, 128: 50 - 56.
- [26] Williams J R, Clifford A A, Bartle K D, et al. [J]. Powder Technol, 1998, 96: 158 - 162. ■