

苯甲酸在含不同夹带剂的超临界 CO₂ 中的溶解度

李颖, 石冰洁, 张泽廷, 金君素, 于恩平

(北京化工大学化学工程学院, 北京 100029)

摘要: 利用流动法分别测定了苯甲酸在温度 308.15, 318.15, 328.15 K、压力范围 8.0~23.0 MPa 时, 在纯超临界 CO₂ 及以乙醇、乙酸乙酯、乙二醇为夹带剂的超临界 CO₂ 中的溶解度. 研究表明, 三种夹带剂的加入均可以不同程度地提高苯甲酸的溶解度, 其增大幅度为乙醇>乙二醇>乙酸乙酯. 此外还探讨了温度、压力对苯甲酸在超临界 CO₂ 中溶解度的影响, 以及夹带剂的作用机理, 并用 Sovova 方程对实验数据进行回归, 得到了较满意的结果.

关键词: 苯甲酸; 超临界 CO₂; 溶解度; 夹带剂

中图分类号: TQ245.1⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2005)03-0265-04

1 前言

超临界流体(Supercritical Fluid, SCF)可作为溶剂用于有选择性地溶解液体或固体混合物, 作为一种新型分离技术, 超临界流体萃取(Supercritical Fluid Extraction, SCFE)具有广泛的研究和工程应用价值^[1]. 以超临界萃取为主要应用标志的超临界技术经过多年的发展, 已经取得了初步的成果, 它的应用广泛涉及到诸多领域, 并且已有多项技术实现了一定规模的工业化.

固体溶质在超临界流体中溶解度的研究是超临界研究领域的重要课题之一. 近年来, 众多研究工作者^[2,3]对固体物质在纯超临界流体中溶解度的研究已取得很大进展, 但对含夹带剂的超临界体系的研究报道很不充分. 本工作对苯甲酸在含不同夹带剂的超临界 SC-CO₂ 中的溶解度进行了测定和研究, 系统分析了温度、压力和夹带剂性质等对苯甲酸溶解度的影响, 并用 Sovova 方程对数据进行了回归, 取得了较为满意的结果.

2 实验

2.1 实验装置及流程

本实验采用流动法测定苯甲酸在含不同夹带剂的 SC-CO₂ 中的溶解度. 实验流程如图 1 所示. 来自钢瓶的 CO₂ 气体经膜压机(NOVA2A004 型)压缩至一定压力后, 经由压力调节阀调节, 使压力控制在实验要求的设定值. 压缩后的气体进入混合器与夹带剂混合, 夹带剂由平流泵(北京卫星制造厂, LB-10C 型)加入. 夹带剂与 CO₂ 气体在混合器中充分混合后, 经过一段由电加热带加热的管路从萃取柱底部进入. 萃取柱浸没于超级恒温水浴槽(重庆银河试验仪器有限公司, CS503 型)中.

萃取柱内径 21 mm, 柱高 270 mm, 萃取柱内有效体积约为 60 cm³. 苯甲酸的装料量约为 25 g, 使用玻璃棉作为填充介质, 有均匀分布固体溶质的作用. 保持低流速, 使超临界混合气体与固体溶质在萃取柱内充分接触, 萃取物从萃取柱顶部流出, 经减压阀减至大气压以实现固体溶质和夹带剂及 CO₂ 的分离. 减压后的气体混合物通过串连的两个 U 型管, 使溶质和部分夹带剂在此沉析下来. U 型管用脱脂棉填充, 以防溶质微小颗粒流失. 减压后的 CO₂ 和部分夹带剂蒸汽通过转子流量计, 并经湿式气体流量计计量后放空. 实验中萃取压力用高精度(0.1 MPa)压力表(Heiss, Newtown Conn)指示. 由超级恒温水浴保持萃取柱温度恒定, 控制精度为 0.01 K; 萃取柱内温度由温度显示器动态指示, 分辨精度为 0.1 K. 湿式流量计的最小刻度为 25 mL. U 型管中的固体溶质用真空干燥器除去夹带剂组分后, 用 DT-100 型单盘分析天平(精度为 0.1 mg)称量, 利用差量法得出固体溶质的质量.

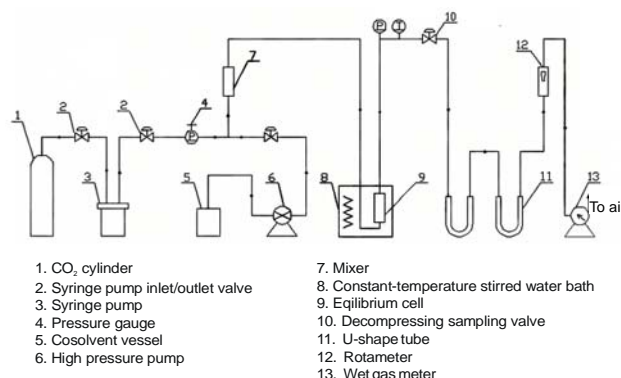


图 1 实验装置示意图

Fig.1 Sketch of experimental equipment

收稿日期: 2004-05-08, 修回日期: 2004-06-09

基金项目: 教育部科学研究重点资助项目(编号: 00017)

作者简介: 李颖(1978-), 女, 回族, 吉林省吉林市人, 硕士研究生, 化学工程专业; 张泽廷, 通讯联系人, Tel: 010-64434775.

2.2 实验物系与条件

2.2.1 超临界溶剂

本实验采用的超临界萃取剂为应用最为广泛的气体 CO_2 (纯度 >99.5%)。

2.2.2 固体溶质和夹带剂

实验所采用的固体溶质为苯甲酸(分析纯, 纯度 >99.5%); 夹带剂为乙醇、乙二醇和乙酸乙酯(均为分析纯, 纯度 >99.5%)。

2.2.3 实验温度和压力

实验温度为 308.15, 318.15 和 328.15 K, 实验压力变化范围为 8.0~23.0 MPa。

3 结果与分析

为保证实验在相平衡状态下进行以及较高的实验效率, 实验设备建立后, 在 318.15 K, 9.3 MPa 的条件下

测定苯甲酸在不同流速下的溶解度, 以确定合适的流体流量. 实验结果表明, 将 CO_2 流量控制在 60 L/h 内时, 可以满足上述要求. 此外, 在正式实验前, 为保证系统中夹带剂浓度均匀稳定, 进行大约 30 min 的空白实验.

3.1 实验数据与结果

表 1 和 2 分别列出了在 308.15, 318.15 和 328.15 K 下, 苯甲酸在纯超临界 CO_2 中和含不同夹带剂的超临界 CO_2 中的溶解度, 其中夹带剂的摩尔分数均为 2.0%。

表 1 苯甲酸在纯超临界 CO_2 中的溶解度

Pressure (MPa)	308.15 K	318.15 K	328.15 K
8.0	0.375	0.103	0.0695
11.0	0.888	0.519	0.339
13.0	1.51	1.18	0.637
17.0	2.29	2.37	2.45
20.0	2.60	2.99	3.70
23.0	2.85	3.39	4.23

表 2 苯甲酸在含不同夹带剂的超临界 CO_2 中的溶解度

Pressure (MPa)	Ethanol			Ethylene glycol		Ethyl acetate	
	328.15 K	308.15 K	318.15 K	328.15 K	308.15 K	318.15 K	328.15 K
8.0	0.366	1.01	0.332	0.161	0.587	0.136	0.121
11.0	3.93	1.49	1.01	0.755	0.983	0.797	0.642
13.0	8.09	2.25	2.12	2.12	1.74	1.33	1.07
17.0	13.6	3.56	4.67	5.25	3.02	3.27	3.34
20.0	15.3	4.34	5.36	6.37	3.45	3.85	4.25
23.0		4.70	5.85	6.84	3.60	4.25	4.90

3.2 实验结果分析

3.2.1 温度和压力对溶解度的影响

图 2 和 3 分别为苯甲酸在纯超临界 CO_2 和乙二醇作夹带剂的超临界 CO_2 中的溶解度. 由图 2 和 3 可以看出, 在一定温度下, 无论有无夹带剂的加入, 苯甲酸的溶解度都随着压力的增大而单调增加. 这是因为压力增加, 超临界溶剂 CO_2 的密度也随之增加, CO_2 分子间平均距离随之减小, 所以, 溶质和溶剂分子之间相互作用力增

强, 故其溶解度也就增加.

通过对图 2 和 3 的分析也可看出, 苯甲酸在不含夹带剂和含夹带剂的超临界 CO_2 中的溶解度曲线都存在一个转变压力点. 图 2 在 16~17 MPa 之间出现转变压力, 图 3 在 13~14 MPa 之间出现转变压力. 而且, 当操作压力小于转变压力时, 苯甲酸的溶解度随温度的升高而减小; 当操作压力大于转变压力时, 苯甲酸的溶解度随温度的升高而增大.

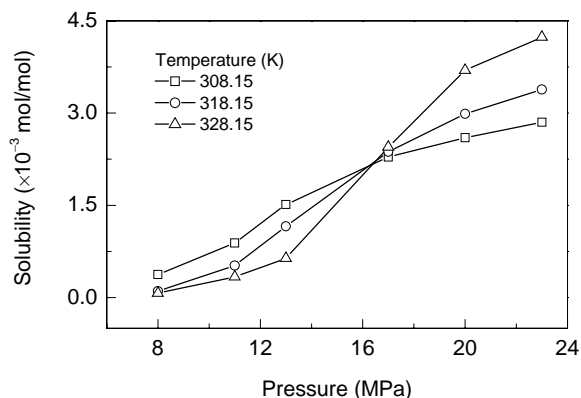


图 2 苯甲酸在纯超临界 CO_2 中的溶解度
Fig.2 Solubility of benzoic acid in SC- CO_2

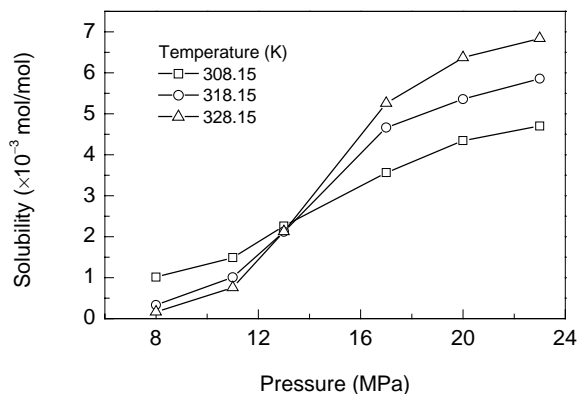


图 3 苯甲酸在含乙二醇夹带剂的超临界 CO_2 中的溶解度
Fig.3 Solubility of benzoic acid in SC- CO_2 -ethylene glycol

3.2.2 夹带剂对溶解度的影响

在超临界流体中加入适量的夹带剂, 可以大幅度地提高固体溶质的溶解度^[4]. 夹带剂的正确选择是非常重要的, 需要综合考虑有无污染性、是否易于分离和夹带剂本身的物理和化学特性等. 夹带剂可以从两个方面影响溶质在超临界气体中的溶解度和选择性^[5,6]: 一是溶剂的密度, 二是溶质与夹带剂分子间的相互作用. 其中分子间的相互作用力是决定物质溶解度的主要因素.

有学者认为, 夹带剂的作用机理在于平衡物系之间存在着缔合作用. 由文献中分析的不同夹带剂对不同固体溶质溶解度的影响可知, 在超临界流体相平衡中, 夹带剂的作用主要是由于它与溶质之间产生溶剂化缔合的结果. 这种溶剂化缔合是由两种性质不同的分子间作用力的共同作用而产生的: (1) 各向同性相互作用, 即近程的分子间相互作用(包括静电作用、诱导作用和色散作用); (2) 各向异性相互作用, 主要指氢键作用. 其中氢键缔合作用力对极性物质表现得更强. 有学者根据溶质形成氢键的能力将溶质进行分类, 并在此基础上选择适合的夹带剂. 本实验选择了极性夹带剂(乙醇、乙二醇和乙酸乙酯)和极性溶质苯甲酸进行实验, 考察夹带剂对溶解度的影响.

如图4所示, 乙醇、乙二醇和乙酸乙酯的加入都具有提高固体溶质在超临界 CO₂ 中的溶解度的作用. 而且, 从图2和3中转变压力点的不同也可以看出夹带剂的加入可以增大固体溶质在超临界 CO₂ 中的溶解度. 并且, 从图4也可以看出三种夹带剂的加入都可以增大苯甲酸的溶解度, 但是对于不同种类的夹带剂, 它们对苯甲酸溶解度的增强作用不同.

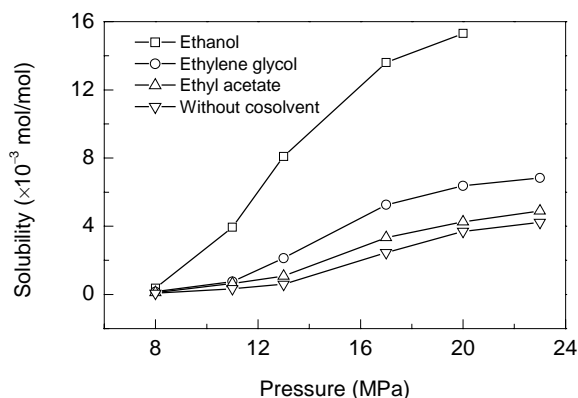


图4 苯甲酸在 328.15 K 下的溶解度

Fig.4 Solubility of benzoic acid at the temperature of 328.15 K

夹带剂对固体溶质在超临界流体中的溶解度的提高通常用夹带剂加入前后固体溶质溶解度的变化来表示, 即 $E=x'_2/x_2$. 这里 x_2 表示固体溶质在纯超临界流体中的溶解度(摩尔分数); x'_2 表示固体溶质在加入夹带剂后

在超临界流体中的溶解度. 表3列出了苯甲酸在不同夹带剂作用下溶质溶解度提高的平均值, 其大小可以反映夹带剂作用的相对强弱.

表3 苯甲酸的平均夹带剂作用参数 E

Temperature (K)	Ethanol	Ethylene glycol	Ethyl acetate
308.15	—	1.792	1.255
318.15	—	2.083	1.323
328.15	7.854	2.228	1.497

由表3中的 E 值可以看出, 乙醇、乙二醇和乙酸乙酯三种夹带剂都在一定程度上提高了溶质在 SC-CO₂ 中的溶解度, 但三种不同夹带剂对固体溶质溶解度的提高幅度不同, 乙醇最强, 乙二醇次之, 乙酸乙酯再次之, 这与夹带剂和溶质之间形成的缔合作用密切相关. 乙醇、乙二醇和乙酸乙酯都是极性物质, 能形成氢键, 与溶质发生氢键缔合作用, 形成缔合物, 从而提高苯甲酸在溶剂中的溶解度. 但是由于三种物质的极性不同, 形成的氢键大小不同, 因而对苯甲酸在超临界 CO₂ 中溶解度的提高幅度也不同.

4 含夹带剂的溶解度关联模型

对于固体溶质在纯超临界 CO₂ 中溶解度的关联模型, 朱自强^[7]作了详细的介绍, 比如公认的比较成功的 Chrastil^[8]提出的三参数方程. 对于含夹带剂的三元体系, 也有一些学者提出了较好的关联模型, 如周庆荣等^[9]提出的化学缔合模型等, 均对多种溶质有着较好的关联效果. Sovova^[10]对含夹带剂的三元体系溶解度提出了较好的关联模型, 见式(1).

$$x'_2 - x_2 = k\omega_{et}^m x_2^n, \quad (1)$$

式中, x_2 , x'_2 分别为溶质在纯超临界 CO₂ 和含夹带剂的超临界 CO₂ 中的溶解度, ω_{et} 为夹带剂在混合溶剂中的组分摩尔分数, k , m , n 为待定参数. 本实验依据此模型, 对实验数据进行了关联计算.

含夹带剂的溶解度计算值与实验值的平均绝对相对误差 AARD 由式(2)计算, 计算结果见表4. 式中, cal 代表计算值, exp 代表实验值, N 为数据点数, x_{2i} 为 i 组分摩尔分数:

$$\text{AARD}(\%) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{x_{2i}^{\text{cal}} - x_{2i}^{\text{exp}}}{x_{2i}^{\text{exp}}} \right| \times 100\%. \quad (2)$$

表4 溶解度计算值与实验值的关联误差

Table 4 The correlated deviation of parameters for solute-SC-CO₂

Cosolvent	k	m	n	AARD (%)
Ethylene glycol	0.418	0.223	0.761	7.10
Ethyl acetate	0.227	0.379	0.732	5.56

Note: AARD is the abbreviation of average absolute relative deviation.

5 结论

(1) 苯甲酸的溶解度随压力的增大而增加, 并且在转变压力以上, 随着压力的不断增大, 溶解度的增加趋势会越来越小.

(2) 温度对于溶解度的影响较为复杂, 研究表明, 苯甲酸在超临界流体中的溶解度曲线, 在不同温度下会出现转变压力, 当操作压力小于转变压力时, 溶质的溶解度随温度升高而减小; 当操作压力大于转变压力时, 溶质的溶解度随温度的升高而增大.

(3) 测定了苯甲酸在含不同夹带剂的超临界 CO_2 中的溶解度, 结果表明夹带剂能显著提高固体溶质在超临界流体中的溶解度, 且溶解度的提高幅度与夹带剂的物性有关.

(4) 用 Sovova 模型对实验数据进行回归, 计算结果表明含乙二醇夹带剂和乙酸乙酯夹带剂的溶解度计算值与实验值的平均绝对相对误差分别为 7.10% 和 5.56%.

参考文献:

- [1] Korner J P. Design and Construction of Full-scale Supercritical Gas Extraction Plants [J]. Chem. Eng. Prog., 1985, 81(4): 63-66.
- [2] Lucien F P, Foster N R. Solubilities of Solid Mixture in Supercritical Carbon Dioxide: A Review [J]. J. Supercrit. Fluids, 2000, 17: 111-134.
- [3] Lee L S, Huang J F, Zhu O X. Solubilities of Solid Benzoic Acid, Phenanthrene, and 2,3-Dimethylhexane in Supercritical Carbon Dioxide [J]. J. Chem. Eng. Data, 2001, 46: 1156-1159.
- [4] 普劳斯尼茨, 等著. 流体相平衡的热力学, 第二版 [M]. 骆赞椿, 等译. 北京: 化学工业出版社, 1990. 56.
- [5] 段先志, 夏红英, 罗平. 夹带剂性质对超临界二氧化碳萃取的影响 [J]. 化工技术与开发, 2003, 32(6): 23-26.
- [6] 朱仁发, 杨俊, 张悠金. 夹带剂在烟草超临界萃取中的应用 [J]. 烟草科技, 1999, 136(3): 35-36.
- [7] 朱自强. 超临界流体萃取中的相平衡进展 [J]. 高校化学工程学报, 1994, 8(1): 1-3.
- [8] Chrastl J. Solubility of Solids and Liquids in Supercritical Gases [J]. J. Phys. Chem., 1982, 86: 3016-3021.
- [9] 周庆荣, 张泽廷, 朱美文. 固体溶质在含夹带剂超临界流体中的溶解度(I)—化学缔合模型 [J]. 化工学报, 1995, 46(3): 317-323.
- [10] Sovova H. Solubility of Ferulic Acid in Supercritical Carbon Dioxide with Ethanol as Cosolvent [J]. J. Chem. Eng. Data, 2001, 46(5): 1255-1257.

Solubility of Benzoic Acid in Supercritical Carbon Dioxide with Different Cosolvents

LI Ying, SHI Bing-jie, ZHANG Ze-ting, JIN Jun-su, YU En-ping

(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The solubility of benzoic acid in supercritical carbon dioxide with or without ethanol, ethyl acetate, ethylene glycol as cosolvent were measured at temperatures of 308.15, 318.15 and 328.15 K and pressures from 8.0 to 23.0 MPa respectively. It is revealed that the cosolvents added into the supercritical carbon dioxide could enhance the solubility of benzoic acid remarkably, and the effects of the three kinds of cosolvents were different. The enhancement degree of solubility by the cosolvents is ranked with the order: ethanol>ethylene glycol>ethyl acetate. In addition, the effects of temperature, pressure and cosolvent on the solubility were also discussed. The measured data of the solubility of benzoic acid in supercritical carbon dioxide were correlated with those calculated with the Sovova equation.

Key words: benzoic acid; supercritical carbon dioxide; solubility; cosolvent