

超临界 CO₂ 萃取维生素 C、联苯二酸、苯甲酸及 萘乙酸的相平衡研究

李群生 张泽廷* 刘延成 于恩平
(北京化工大学化学工程学院,北京 100029)

摘要: 本文用 CO₂ 作为超临界萃取剂,有机溶剂乙醇、丙酮为夹带剂,研究了维生素 C、联苯二酸及不含夹带剂时苯甲酸与萘乙酸等固体溶质在超临界萃取剂中的相平衡。实验表明,维生素 C、联苯二酸在超临界条件下,无论是含还是不含夹带剂,在超临界 CO₂ 中的溶解度均为痕量。在相同的温度、压力下,苯甲酸的溶解度比萘乙酸大很多,理论分析认为,这是由于苯甲酸的极性较萘乙酸的强所致。实验中测定苯甲酸的相平衡压力转变为 23 MPa,萘乙酸的相平衡压力转变为 12.29 MPa。

关键词: 超临界二氧化碳;相平衡;维生素 C;联苯二酸;苯甲酸;萘乙酸

中图分类号: TQ028.33

引言

超临界流体(Supercritical Fluid,简称 SCF)萃取技术是利用物质处于临界温度和临界压力以上时产生的特异增强溶解能力而发展起来的新型高效分离新技术。早在 100 多年前人们就发现这一现象^[1],国外于 20 世纪 60 年代开始大规模研究,70 年代开始工业化应用,成功地用于咖啡因、啤酒花等的提取,我国于上世纪 80 年代开始研究,目前已工业化,且有十余套工业装置运行^[2]。

超临界流体萃取技术的基础理论是溶质在超临界溶剂中的相平衡研究,它决定了溶解度的大小,并可由此给出优化的设计与操作条件,在溶解度高的温度、压力下将溶质溶解,而在低时释放,最大限度的发挥超临界萃取优势,但操作条件又不能过于苛刻而影响了设备设计与操作。所以超临界流体的相平衡研究十分重要。

近几十年来,学者们对超临界流体的相平衡进行了大量的研究,其中固体物质的溶解度研究尤为突出。人们通过立方型方程^[3~5]、溶液理论^[6,7]、半

经验方程^[8]以及实验研究^[9,10]等方式进行了探讨。但在实验数据方面,由于超临界流体相平衡实验研究装置的复杂性和实验的不可操作性,使这方面研究和发表的数据不多。另外在超临界流体中加入适量的夹带剂,会使其溶解度大幅度提高(甚至提高几个数量级)^[11]。但是对含夹带剂溶解度研究,有关基础研究和实验数据报道更少。本文以维生素 C、联苯二酸(含和不含夹带剂)、苯甲酸以及萘乙酸等固体溶质为实验物系,对此进行了大量的实验研究,提供了有关超临界流体中溶解度的基础研究数据。文中对温度、压力、夹带剂及溶质的分子结构等条件对超临界流体溶解度的影响进行了分析与讨论。

1 实验装置与材料

1.1 实验流程

实验是采用流动法来测定固体在含夹带剂的超临界 CO₂ 中溶解度的。实验流程见图 1。来自钢瓶的 CO₂ 气体,经过膜压机 1(NOVA 2A004)压缩至一定压力后,再由压力调节阀将压力控制在实验要求的范围内。气体通过调压后,进入混合器 3,在此与夹带剂混合,夹带剂由高压计量泵 2(BACKMAN MODEL100A)加入系统,与 CO₂ 在混合器中充分混合,然后经过一段由电加热丝加热的管路从底部进入萃取柱(注:此处用电热丝的作用是使管路中的超临界二氧化碳体系保持足够的温度,以便夹带剂能以非液态形式存在)。萃取柱需浸入一个设定温度

收稿日期: 2002-11-19

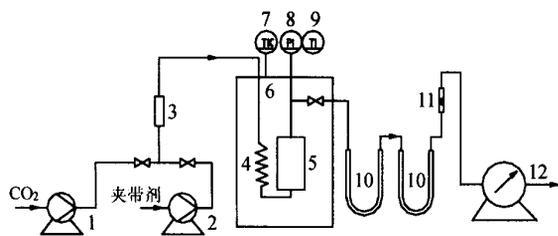
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29976001);教育部科学研究重点项目(00017)

第一作者: 男,1963 年生,博士生

*通讯联系人

E-mail: qsli@mail.buct.edu.cn

的恒温水浴槽中(重庆银河试验仪器有限公司 CS503 型),使超临界混合气体与固体溶质充分接触进行萃取传质,待达到相平衡后溶质与溶剂一起从萃取柱的顶部离开,经减压阀减至常压状态,通过两个串连的 U 形玻璃管时,固体溶质析出,在此沉淀下来。而二氧化碳和剩余气态夹带剂蒸汽通过转子流量计及湿式气体流量计计量常压 CO_2 体积,最后放空。转子流量计在这里是用来保持 CO_2 气体的流量稳定。



1. 夹带剂泵;2. 高压泵;3. 混合器;4. 预热器;5. 平衡池;6. 恒温水浴;7. 温度控制器;8. 压力计;9. 温度计;10. 样品收集器;11. 转子流量计;12. 湿式气体流量计

图 1 测定溶质在含和不含夹带剂的超临界流体中溶解度的实验装置

Fig. 1 Apparatus for measurement of solubility of substance in SCF with and without cosolvent

1.2 实验物系

1.2.1 超临界溶剂 实验中选用二氧化碳作为超临界溶剂,它的临界温度低($T_c = 31.3$),临界压力也不高($p_c = 7.38$ MPa),操作条件温和,适用于热敏性物质,在惰性环境中避免产物被氧化;无毒无害;不易燃烧、不腐蚀设备;价格低廉。因此,二氧化碳是较为理想的超临界流体萃取剂。

1.2.2 固体溶质和夹带剂 固体溶质选择了弱极性溶质维生素 C、联苯二酸和极性强的苯甲酸与萘乙酸在超临界二氧化碳中的溶解度。本实验还力求通过超临界溶剂-溶质-夹带剂之间的相互作用的强弱或作用形式的不同来反映夹带剂的作用,实验采用物系:固体溶质为:维生素 C、联苯二酸,苯甲酸,萘乙酸;夹带剂为:乙醇,丙酮。

实验所用物系的纯度均为分析纯。

1.2.3 实验温度和压力 实验温度:35~55,实验压力:8~30 MPa。

2 实验结果与分析讨论

2.1 维生素 C 与联苯二酸溶质

实验中测定了维生素 C 与联苯二酸两种固体

溶质在含和不含夹带剂的超临界(SC) CO_2 中的溶解度,实验数据列于表 1。

表 1 维生素 C 与联苯二酸在 SC CO_2 中的溶解度
Table 1 Solubility of Vc and diphenic acid in SC CO_2

维生素 C			联苯二酸		
温度 / K	压力 / MPa	溶解度 / (mol/mol)	温度 / K	压力 / MPa	溶解度 / (mol/mol)
308.1	10	痕	308.1	10	痕
308.1	16	痕	308.1	16	痕
308.1	20	痕	308.1	20	痕
308.1	25	痕	308.1	25	痕

从表 1 可以看出,维生素 C 与联苯二酸在 SC CO_2 中的溶解度为痕量,在实验中,通过观察,可以看到维生素 C 与联苯二酸在 SC CO_2 中几乎不溶,每次实验均进行 2~3 h,每次都几乎收集不到固体溶质。测到的维生素 C 与联苯二酸仅为痕量。

为了提高这两种物质的溶解度,实验中采用乙醇、丙酮作为夹带剂进行研究,此时所萃取出来的固体溶质维生素 C 与联苯二酸同样是痕量,说明这两种物质采用超临界的方法很难萃取出来或将其分离。

这种实验现象可以作如下分析,本来 SC CO_2 是增强的溶剂,可以溶解很多固体溶质,但是 SC CO_2 同时还是一种非极性物质,它对维生素 C 与联苯二酸的溶解度很小,维生素 C 与联苯二酸的分子结构见图 2。

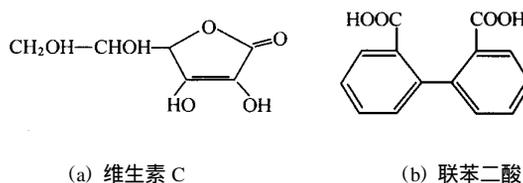


图 2 维生素 C 与联苯二酸的分子结构

Fig. 2 Molecular structure of Vc and diphenic acid

由于分子结构的作用,维生素 C 与联苯二酸的分子与 SC CO_2 结合较弱,所以它们在 SC CO_2 中几乎不溶,当在其中加入夹带剂后,仍然不起作用。即使添加像乙醇等强极性夹带剂,也未能使其溶解度提高。

2.2 苯甲酸与萘乙酸

苯甲酸与萘乙酸是极性物质,且极性较维生素 C 与联苯二酸强,在 SC CO_2 中,其溶解度见表 2、表 3。

表 2 苯甲酸在 SC CO₂ 中的溶解度

Talbe 2 Solubility of benzoic acid in SC CO₂

温度 / K	压力 / MPa	溶解度 ×10 ³ / (mol/ mol)	温度 / K	压力 / MPa	溶解度 ×10 ³ / (mol/ mol)
308.1	12	1.25	323.1	13	0.93
308.1	16	2.19	323.1	15	1.80
308.1	20	2.53	323.1	16	2.08
308.1	24	2.81	323.1	18	2.73
308.1	28	3.03	323.1	20	3.34
323.1	10	0.21	323.1	25	4.11
323.1	12	0.69	323.1	30	4.92

表 3 萘乙酸在 SC CO₂ 中的溶解度

Talbe 3 Solubility of 1-naphthalene-acetic acid in SC CO₂

温度 / K	压力 / MPa	溶解度 ×10 ⁵ / (mol/ mol)	温度 / K	压力 / MPa	溶解度 ×10 ⁴ / (mol/ mol)
308.1	20	5.63	328.1	10.8	0.36
308.1	16	4.09	328.1	13	0.46
308.1	12	2.00	328.1	16	1.16
308.1	10	3.00	328.1	10	0.00
308.1	25	6.90	328.1	20	2.60
308.1	28	10.30			

为了直观说明溶解度的变化规律,将苯甲酸的溶解度与温度、压力关系绘入图 3 中,萘乙酸的溶解度与温度、压力关系绘在图 4 中,为了对比苯甲酸与萘乙酸的溶解度,将这两种物质在 308.1 K 下的溶解度绘在图 5 中。

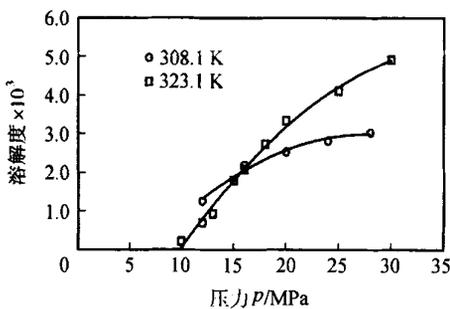


图 3 苯甲酸与萘乙酸在 SC CO₂ 中溶解度对比
Fig. 3 Solubility of benzoic acid and 1-naphthalene in SC SO₂

从表 2、3 与图 3、4、5 中可以看出,苯甲酸与萘乙酸在 SC CO₂ 中的溶解度较高,这是由于其结构所致。苯甲酸与萘乙酸的分子结构见图 6。苯甲酸为苯环上连着一个羧基,为强极性物质,容易与 SC CO₂ 发生缔合,得到较高的溶解度。萘乙酸极性比苯甲酸的弱,故其与 SC CO₂ 的作用稍差,溶解度较

苯甲酸小。从图 3 中可以看到,在同样温度、压力下,且均不含夹带剂时,萘乙酸的溶解度比苯甲酸小的多。说明分子的结构及极性对固体溶质在超临界溶剂中的溶解度有很大影响。

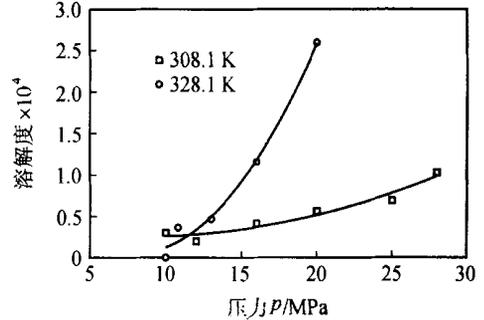


图 4 萘乙酸的溶解度与温度、压力关系
Fig. 4 Solubility of 1-naphthalene-acetic acid in SC SO₂ vs temperature and pressure

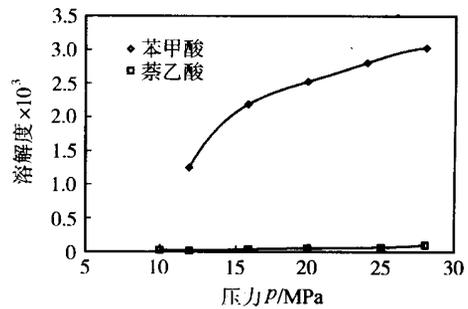
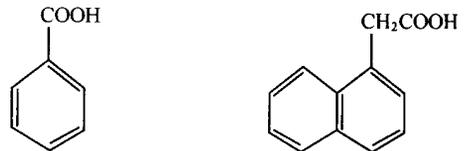


图 5 苯甲酸与萘乙酸的在 SC CO₂ 中溶解度对比 (308.1 K, 无夹带剂)

Fig. 5 Comparison of solubilities of benzoic acid and 1-naphthalene-acetic acid in SC SO₂ (308.1 K, without cosolvent)



(a) 苯甲酸 (b) 萘乙酸

图 6 苯甲酸与萘乙酸的分子结构
Fig. 6 Molecular structure of benzoic acid and 1-naphthalene-acetic acid

2.3 溶解度数据的关联

采用多项式回归的方法,对图 3 中的苯甲酸溶解度进行了二次方数学关联,得到在本实验范围内溶解度 y (mol/ mol) 与压力 (MPa) 的关联公式为

$$T=308.1 \text{ K 时 } y = -7 \times 10^{-6} p^2 + 5 \times 10^{-4} p - 4 \times 10^{-4} \text{ 相关系数为 } 0.9942 \quad (1)$$

$$T=323.1 \text{ K 时 } y = -7 \times 10^{-6} p^2 + 4 \times 10^{-4} p - 22 \times 10^{-4} \text{ 相关系数为 } 0.9828 \quad (2)$$

同样对图 4 中的萘乙酸溶解度进行了二次方数学关联,得到在本实验范围内溶解度的关联公式为

$$T=308.1 \text{ K 时 } y = 2 \times 10^{-7} p^2 + 3 \times 10^{-6} p - 4 \times 10^{-5} \text{ 相关系数为 } 0.9504 \quad (3)$$

$$T=328.1 \text{ K 时 } y = 2 \times 10^{-6} p^2 - 3 \times 10^{-5} p + 10 \times 10^{-5} \text{ 相关系数为 } 0.9892 \quad (4)$$

从式(1)~(4)中可以看出,关联方程的相关系数范围在 0.9828~0.9942,说明该关联方程的相关系数很大(接近于 1),关联的可靠度高。在后续的论文中,将进一步探讨关联方程的系数与温度、压力以及分子结构的关系,提出可预测的模型。

2.4 压力对固体溶质溶解度的影响

实验中考查了 308.1 K 和 328.1 K 下,压力分别为 10、13、16、20、25、30 MPa 下固体溶质苯甲酸与萘乙酸随压力的变化规律,从图 3~5 中可以看到,这两种溶质的溶解度随压力是单调增加的。这与理论分析是相符的^[2]。但是温度的影响是比较复杂的。我们认为,一般来说,温度对固体溶质在超临界 CO₂ 中溶解度的影响主要表现在纯溶质的饱和蒸汽压、溶剂的密度以及流体相中分子间相互作用的影响。当温度升高时,溶质的饱和蒸汽压增加,溶质的密度降低,流体间相互作用增强。在不同压力范围内,这几个因素所起作用不同。在系统压力小于转变压力 $p_{\text{转变}}$ 时,温度对溶剂密度的影响起主要作用,固体溶质溶解度随温度升高而下降;当系统压力大于转变压力 $p_{\text{转变}}$ 时,温度对饱和蒸汽压和分子间相互作用力的影响居主要地位,因而温度上升,溶质溶解度增大。因此, $p_{\text{转变}}$ 是一个在超临界萃取设计时在工程上很有意义的参数,在很大程度上确定了该工程设计的经济性。在本实验中,通过解上述的关联方程,得到苯甲酸的 $p_{\text{转变}} = 23 \text{ MPa}$,此时溶解度 $y = 3.297 \times 10^{-3} (\text{mol/mol})$ 。用同样方法可以得到萘乙酸的 $p_{\text{转变}} = 12.29 \text{ MPa}$,此时的溶解度 $y = 3.333 \times 10^{-5} (\text{mol/mol})$ 。

3 结 论

(1) 实验测定了固体溶质维生素 C、联苯二酸、

苯甲酸以及萘乙酸等固体溶质在超临界 SC CO₂ 中的相平衡数据,维生素 C、联苯二酸在超临界 SC CO₂ 中基本不溶,文中给出了这四种物质的溶解度数据,为工程设计提供了依据。

(2) 苯甲酸比萘乙酸的极性更强,实验测定前者的溶解度要大,这与理论分析相符。

(3) 转变压力是一个在超临界萃取设计时在工程上很有意义的参数,实验测定苯甲酸的 $p_{\text{转变}} = 23 \text{ MPa}$,萘乙酸的 $p_{\text{转变}} = 12.29 \text{ MPa}$ 。

参 考 文 献

- [1] 普劳斯尼茨等著. 流体相平衡的热力学[M]. 第二版. 骆赞椿等译. 北京: 化学工业出版社, 1990
- [2] 张镜澄主编. 超临界流体萃取[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000
- [3] Bush D, Echert C A. Prediction of solid-fluid equilibria in supercritical carbon dioxide using linear solvation energy relationships[J]. Fluid Phase Equilibrium, 1998, 150 - 151: 479 - 492
- [4] Mendez-Santiago J, Teja A S. The solubility of solids in supercritical fluids. Fluid Phase Equilibrium, 1999, 158 - 160: 501 - 507
- [5] Soave G. A simple model for the supercritical extraction of solids[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2000, 19: 19 - 24
- [6] Ashour I, Almehaideb R, Fateen S E, *et al.* Representation of solid-supercritical fluid phase equilibria using cubic equation of state[J]. Fluid Phase Equilibrium, 2000, 167: 41 - 61
- [7] Chen P, Tang M, Chen Y. Calculations of the solubility of solids in supercritical fluids using the peng-robinson equation of state and a modified mixing model[J]. Ind Eng Chem Res, 1995, 34: 332 - 339
- [8] Barton A. Handbook of solubility parameters and other cohesive parameters[M]. FL: CRC, Boca Raton, 1983. 1 - 255
- [9] Dobbs J M, Wong J M, Lahiere R J. Modification of supercritical fluid phase behavior using polar cosolvents[J]. Ind Eng Chem Res, 1987, 26(1): 56 - 65
- [10] Dobbs J M, Wong J M, Johnston K P J. Nonpolar cosolvent for solubility enhancement in supercritical carbon dioxide[J]. Chem Eng Data, 1986, 31(3): 303 - 308

(下转第 20 页)

- 成醋酸反应动力学的研究[J]. 化学反应工程与工艺, 1985, 1(3): 11 - 19
- [3] 吴重光. 过程系统仿真技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 1998
- [4] 徐颖, 姚飞, 王健红. A flash model and it's numerical scheme in dynamic process simulation. In: The third international joint symposium between BUCT and CNU [C]. 北京: 北京化工大学, 1996. 114 - 118

Dynamic simulation of an acetic acid oxidation column

TAO Feng-yun¹ YAO Fei² TANG Xiao-heng¹ XIA Ying-chun³

(1. College of Biochemical Engineering, Beijing Union University, Beijing 100023;

2. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

3. Beijing East Simulation and Control Technology Co. Ltd., Beijing 100029, China)

Abstract: A rigorous model was set up for an acetic acid oxidation column. Backmixing of liquid and gas and association effects between acetic acid molecules were considered and the accuracy of the model for dynamic process was greatly improved. In addition, the idea of "segmenting and centralizing" was used to change the distributing model into a concentrating model and the calculation quantity was sharply reduced. Dynamic properties of the acetic acid oxidation column were studied by simulation and the most appropriate conditions were found, which will be useful to the industries.

Key words: acetic acid; oxidation column; dynamic simulation

(责任编辑 云志学)

(上接第 16 页)

Phase equilibrium of vitamine C, diphnic acid, benzoic acid and 1-naphthalene-acetic acid in SC CO₂

LI Qun-sheng ZHANG Ze-ting LIU Yan-cheng YU En-ping

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

Abstract: Solubility of vitamine C, diphnic acid, benzoic acid and 1-naphthalene-acetic acid in SC CO₂ with and without cosolvent was experimentally determined. The experimental results show that the solubilities of vitamine C and diphnic acid in SC CO₂ are very low with and without cosolvent. It is also shown that the solubility of solids of benzoic acid and 1-naphthalene-acetic acid increases with increase in pressure. And the relationship between the solubility of solids and the system temperature was also given in this paper. There is a transform pressure in the solubility of solids in SC CO₂ at which the increasing trend of solubility of solids in SC CO₂ with temperature is transformed and in this paper the transform pressure of benzoic acid and 1-naphthalene-acetic acid was measured. Cosolvents play an important role in solubility of solvent in SCF and its action was analyzed too. The hydrogen bonding of polar cosolvent has an important action on the solubility.

Key words: SC Fluid; phase equilibrium; vitamine C; diphenic acid; benzoic acid; 1-naphthalene-acetic acid

(责任编辑 王艳辉)