

水杨酸在含夹带剂的超临界 CO₂ 中的溶解度

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

摘要: 采用流动法测定和研究了水杨酸在 308 K, 328 K 下, 10.0 ~ 25.0 MPa 范围内, 在纯超临界 CO₂ 和环己烷、丙酮及乙醇做夹带剂的超临界 CO₂ 中的溶解度。实验数据表明三种夹带剂的加入均增大了水杨酸在 SC-CO₂ 中的溶解度, 其增大幅度依次为环己烷、乙醇和丙酮。文中论述了温度、压力对溶解度的影响, 对三种夹带剂的“提携”作用机理进行了分析, 并用 Sovova 方程对实验数据进行了回归, 得到了较满意的结果。

关键词: 超临界 CO₂; 水杨酸; 溶解度; 夹带剂

中图分类号: TQ013.1

引言

超临界流体萃取 (Supercritical Fluid Extraction, 简称为 SFE) 是一种新型化工分离过程^[1]。近年来, 超临界萃取技术的研究在基础理论与实际应用方面, 均取得了相当大的进展^[2]。超临界流体的相平衡研究作为超临界萃取技术的理论基础, 对了解物质在超临界流体中的溶解性质具有直接的指导性, 并可以对萃取的操作条件进行优化设计, 充分发挥超临界流体萃取技术的优势。

固体溶质在超临界 CO₂ 中溶解度的研究是超临界萃取技术研究的重要课题之一, 这方面的研究十分活跃^[3]。人们通过实验测定和理论分析, 研究了很多物系的溶解度性质, 使得这一领域内的基础数据和理论分析得以大大丰富。然而, 对于含夹带剂的超临界萃取研究目前还远远不能满足理论发展的需要, 有关含夹带剂萃取的溶解度数据相对较少, 因此需要不断丰富完善。

文中对水杨酸在超临界 CO₂ 中的溶解度进行了较为系统的研究, 测定了 308 K, 328 K 下, 10.0 ~ 25.0 MPa 范围内, 在纯超临界 CO₂ 和环己烷、丙酮及乙醇做夹带剂的超临界 CO₂ 中的溶解度, 考察了不同温度、压力下溶解度的变化规律, 并分析了这三

种不同极性的夹带剂对溶解度的影响。

1 实验部分

1.1 实验装置及流程

本实验采用流动法测定水杨酸在含夹带剂的超临界 CO₂ 中的溶解度。实验流程如图 1 所示。CO₂ 气体通过膜式压缩机 (NOVA 2A004) 压缩至一定压力后, 经由压力调节阀将压力调节至实验操作压力。压缩后的 CO₂ 与夹带剂在混合器中混合, 夹带剂由高压计量泵 (BECKMAN Model-100A) 压入。混合器由电加热丝进行预热, 充分混合的 CO₂ 与夹带剂经过一段管路从底部进入萃取柱。萃取柱浸没于超级恒温水浴槽中 (重庆银河试验仪器有限公司 CS503)。

萃取釜有效体积约 60 cm³, 使用玻璃棉作为填充介质, 起到均匀分布固体溶质的作用。实验中保持低流速, 使超临界混合流体与固体溶质充分接触, 然后萃取混合物从萃取柱顶部流出, 经减压微调阀减压接近常压后通入两个串连的 U 型管中, 将固体溶质及夹带剂与 CO₂ 进行分离。第一个 U 型管起到收集固体溶质的作用, 第二个 U 型管则用于确定溶质是否在第一个管中沉析完全。第一个管管内用棉花填充, 以防止溶质的微小颗粒流失。由于所选夹带剂为液态形式, 故在常温下也将沉积于 U 型管中。为获得干燥纯净的溶质以获得准确的质量, 需要真空干燥去除夹带剂组分。减压后的 CO₂ 通过转子流量计, 并经湿式气体流量计计量后放空。转子流量计用来观察 CO₂ 流量以保持稳定。湿式流量计上附有温度计和水压计, 用以确定放空 CO₂ 的

收稿日期: 2003-09-03

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: 女, 1979 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: yaozihu@sohu.com

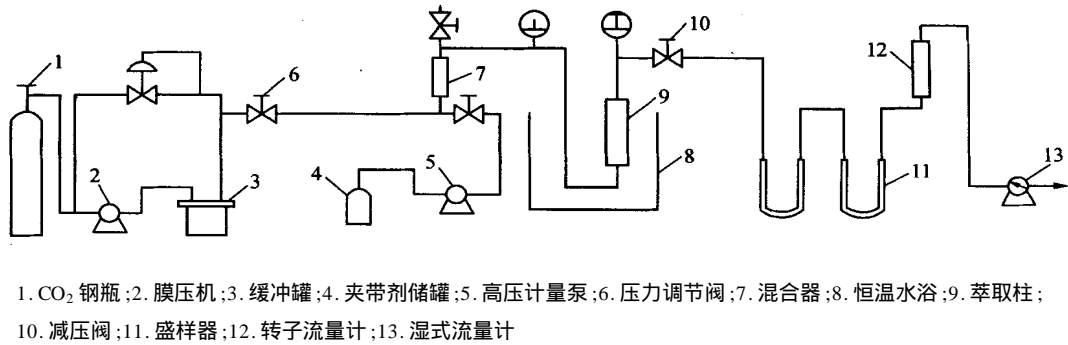


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Sketch of experimental equipment

温度和压力。

实验中,萃取压力的控制由连接于萃取柱入口处的高精度压力表(HEISS, NEWTOWN CONN)指示,压力表精度为 1 MPa。由超级恒温水浴保持萃取柱温度恒定,控制精度为 0.01 K;釜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。固体溶质用电子天平称量(上海天平仪器厂 JA3003),精度为 1 mg。

1.2 实验物系与条件

本实验所采用的溶质为水杨酸;夹带剂分别为乙醇、丙酮、环己烷。实验温度分别为 308, 328 K, 实验压力为 10.0 ~ 25.0 MPa。实验所用物系的纯度均为分析纯,不需要进一步提纯。

2 实验结果与讨论

2.1 实验数据与结果

表 1 为本实验所测定的水杨酸在超临界 CO₂ 中的溶解度与文献中所列溶解度的比较,发现数据吻合性较好,说明实验设备的精确度符合要求。文中固体溶质的溶解度用溶质在超临界溶液中的摩尔分数即 y_2 描述。

表 1 实验值与文献值^[4]的比较

Table 1 Comparison between experimental and reference data

308 K 实验值		308 K 文献值	
压力/MPa	$y_2 \times 10^5$	压力/MPa	$y_2 \times 10^5$
10.0	13.5	10.1	16.4
13.0	21.8	13.2	22.1
16.0	24.9	16.2	25.2
20.0	29.1	20.3	30.6
24.0	34.2		

表 2 至表 5 分别列出了 308 K 和 328 K 下,水杨酸在含不同夹带剂的超临界 CO₂ 中的溶解度,其中夹带剂组分的摩尔分数为 3.5 %。

表 2 水杨酸在 SC-CO₂ 中的溶解度

Table 2 Solubility of salicylic acid in SC-CO₂

压力/MPa	$y_2 \times 10^4$	
	308 K	328 K
10.0	1.35	0.326
13.0	2.18	2.3
16.0	2.49	4.1
20.0	2.91	6.5
24.0	3.42	7.56

表 3 水杨酸在 SC-CO₂-乙醇中的溶解度

Table 3 Solubility of salicylic acid in SC-CO₂-ethanol

压力/MPa	$y_2 \times 10^4$	
	308 K	328 K
10.0	2.21	0.4
13.0	4.33	3.75
16.0	4.81	6.47
20.0	5.44	9.09
24.0	6.14	10.5

表 4 水杨酸在 SC-CO₂-丙酮中的溶解度

Table 4 Solubility of salicylic acid in SC-CO₂-acetone

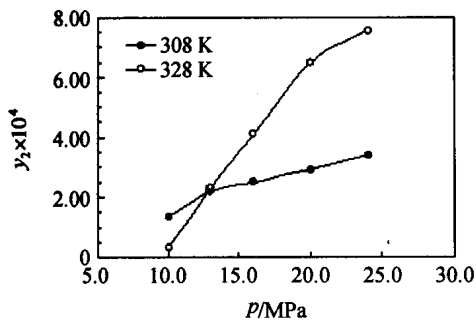
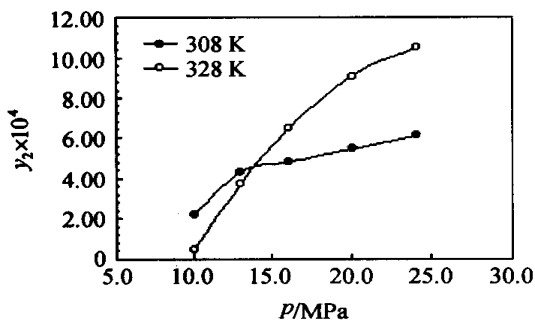
压力/MPa	$y_2 \times 10^4$	
	308 K	328 K
10.0	2.21	0.913
13.0	4.86	4.86
16.0	5.34	7.05
20.0	6.64	11.2
24.0	7.51	12

表 5 水杨酸在 SC-CO₂-环己烷中的溶解度

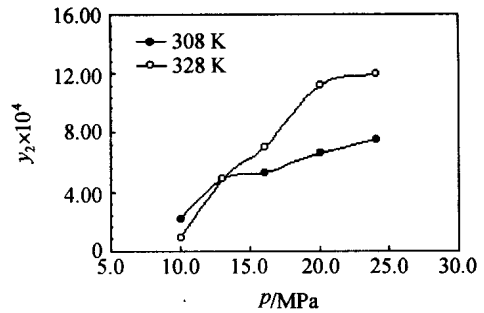
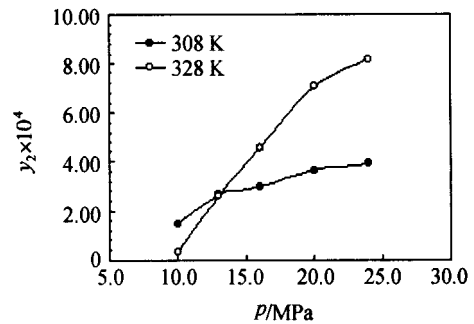
压力/MPa	$y_2 \times 10^4$	
	308 K	328 K
10.0	1.47	0.32
13.0	2.65	2.57
16.0	2.99	4.58
20.0	3.65	7.06
24.0	3.89	8.19

2.2 结果与讨论

2.2.1 压力对溶解度的影响 水杨酸在超临界 CO₂ 中的溶解度如图 2~5 所示,由图 2~5 可以看出,当温度一定时,溶解度随压力的增大而增加;压力对溶解度的影响在高温下似乎更加明显;而且,随

图 2 水杨酸在 SC-CO₂ 中的溶解度Fig. 2 Solubility of salicylic acid in SC-CO₂图 3 水杨酸在 SC-CO₂-乙醇中的溶解度Fig. 3 Solubility of salicylic acid in SC-CO₂-ethanol

着压力的逐渐增大,溶解度的增幅减小。由于压力增加,超临界溶剂二氧化碳的密度也增加,二氧化碳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加,故其溶解度也增大。然而,超临界 CO₂ 的溶剂性质随着压力的进一步增大而越来越接近液体,其不可压缩性也逐渐增强,密度的变化减小,而溶质的溶解度一般与超临界 CO₂ 的密度成线

图 4 水杨酸在 SC-CO₂-丙酮中的溶解度Fig. 4 Solubility of salicylic acid in SC-CO₂-acetone图 5 水杨酸在 SC-CO₂-环己烷中的溶解度Fig. 5 Solubility of salicylic acid in SC-CO₂-cyclohexane

性关系,所以,由图形走势可以预见,如果压力继续增大,溶解度的增加将是有限的。

2.2.2 温度对溶解度的影响 由图 2~3 可见,无论是有无夹带剂,水杨酸的溶解度曲线都存在一个压力转变点,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,温度升高溶解度增加。

在图 3~5 中,水杨酸在夹带剂中溶解度的压力转变点约在 13.0~14.0 MPa 之间,略大于其在纯超临界 CO₂ 中 12.0 MPa 的转变压力。

2.2.3 夹带剂对溶解度的影响 夹带剂是指为了改善超临界流体的溶剂性能和增加溶质的溶解度而在超临界流体中加入的少量可溶性的有机物质^[5]。选择合适的夹带剂是非常重要的,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。夹带剂从两个方面影响溶质在 SCF 中的溶解度和选择性:一是溶质与夹带剂分子间的相互作用;二是溶剂的密度。其中分子间的相互作用力是决定物质溶解度的主要因素。

在 SCF 过程中,溶质分子与溶剂分子间的作用力是比较复杂的,可以看作是由两种性质不同的分子间作用力的共同作用:

(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。

氢键缔合作用力对极性物质表现得更强。有学者^[6]根据溶剂形成氢键的能力将溶剂进行分类,并在此基础上选择适合的夹带剂。目前文献[7-8]中使用较多的夹带剂是醇类,丙酮、乙酸乙酯等极性物质。

CO₂ 是一种非极性的超临界萃取溶剂,水杨酸是一种极性较强的溶质。本实验选用了乙醇、丙酮和环己烷三种具有不同结构特点的夹带剂,考察其作用机理。图 6 和 7 列出了 308 K 和 328 K 时水杨酸在夹带剂作用下的溶解度曲线。

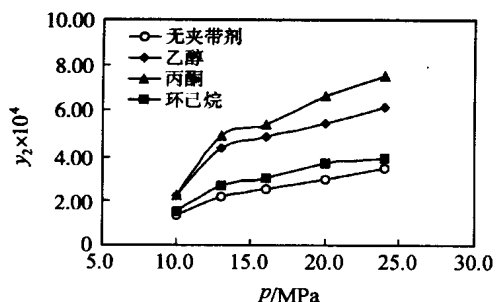


图 6 308 K 时水杨酸在含夹带剂的超临界 CO₂ 中的溶解度

Fig. 6 Solubilities of salicylic acid in SC-CO₂ with cosolvent at 308 K

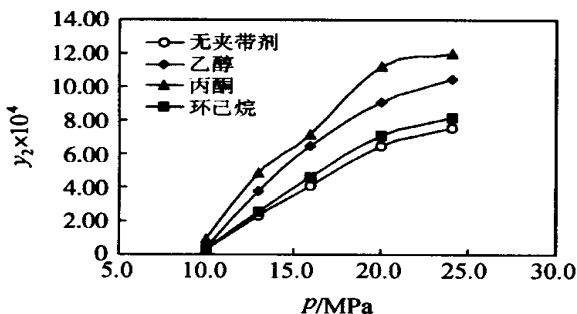


图 7 328 K 时水杨酸在含夹带剂的超临界 CO₂ 中的溶解度

Fig. 7 Solubilities of salicylic acid in SC-CO₂ with cosolvent at 328 K

由图 6, 7 可见,这三种夹带剂的加入都能增大水杨酸在超临界 CO₂ 中的溶解度,但增强效果是不同的。为了表征夹带剂的提携作用效果,这里引入夹带剂作用参数 E

$$E = y_2 / y_2^0$$

其中, y_2 表示夹带剂作用下溶质的溶解度(摩尔分

数), y_2^0 表示溶质在纯超临界二氧化碳中的溶解度。不同夹带剂作用下的平均夹带剂作用参数见表 6。

表 6 水杨酸的平均夹带剂作用参数

Table 6 Average cosolvent effect of salicylic acid

温度/ K	E		
	环己烷	丙酮	乙醇
308	1.179	2.213	1.843
328	1.077	1.988	1.47

从表 6 可以直观地看出,丙酮的提携作用最为显著,乙醇次之,而环己烷的作用不是很明显。随着温度升高,丙酮和乙醇的 E 值均减小。这种趋势变化与一些文献中观察到的实验现象相似。

表 7 列举出了这三种夹带剂的一些物理和结构参数,这些参数反映了分子间相互作用的能力和形成氢键的倾向。其中, μ 是反映物质形成氢键能力的参数。 α 为氢键给予数,表示物质形成氢键时给出质子的能力; β 为氢键接受数,表示形成氢键时接受质子的能力。其值越大,表示其形成氢键时的相应能力和倾向越大。

表 7 三种夹带剂的物理和结构参数^[3]

Table 7 Physical and structural parameters of cosolvents

夹带剂	偶极矩/D	极化率 $\times 10^{25}/$ cm^3		
		α	β	γ
乙醇	1.7	51.2	0.83	0.77
丙酮	2.9	64.1	0.06	0.48
环己烷	0	0	0	0

环己烷是非极性夹带剂,其主要通过近程的相互作用力如色散力作用于溶质;丙酮和乙醇除为极性较强的有机物外,它们能形成氢键,与溶质发生氢键缔合作用,形成了缔合物,从而提高了溶质在溶剂中的溶解度。氢键缔合作用力对本实验体系物质表现得更强,因此丙酮和乙醇对溶解度的提携作用较非极性夹带剂环己烷更为明显。

缔合作用随着温度的升高,作用力减小,其提携作用有所降低, E 值减小。诱导和色散作用随温度变化不大,因此环己烷的提携作用不会随温度变化有很大波动。从偶极矩和极化率的值来看,丙酮均比乙醇大,说明丙酮的极性要高于乙醇,但其质子给予数(0.06)很小,质子接受数(0.48)也弱于乙醇(0.77),因此 E 值受温度升高的影响相对较小。以上理论分析与实验结果一致。

此外,实验得到的个别数据点并不是精确地符合上述规律,这说明,夹带剂与超临界萃取体系的作用机理是十分复杂的,对于不同的溶质,单纯的几种因素分析并不能全面而准确地量化出真实的溶解度情况,理论研究方面还有许多的工作要做。

3 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,有关文献已作了不少介绍^[9],如公认的比较成功的 Chrastil^[10]提出的三参数方程,对多种溶质均有着较好的关联效果。Sovova^[11]对含夹带剂的三元体系溶解度提出了一个较好的关联模型,本文依据此模型,对实验数据进行了关联计算

$$y_2 - y_2 = k \cdot y_{et}^m \cdot y_2^n$$

式中, y_2 , y_2 分别为溶质在纯超临界 CO₂ 和含夹带剂的超临界 CO₂ 中的摩尔分数, y_{et} 为夹带剂在混合溶剂中所占的摩尔分数, k , m , n 为待定参数。

含夹带剂的溶解度计算值与实验值的关联误差由下式计算,其结果列于表 8。

$$y_2 = \left(\frac{1}{N_p} \right) \prod_{i=1}^N \left| \frac{y_{2i}^{cal} - y_{2i}^{exp}}{y_{2i}^{exp}} \right| \times 100\%$$

表 8 溶解度计算值与实验值的关联误差

Table 8 Correlative parameters for sol-SC-CO₂ using the proposed model

夹带剂	T/ K	N _p	k	m	n	y ₂ / %
环己烷	308	6	0.5187	0.984	0.3419	4.45
	328	6	0.2301	0.8390	0.7337	4.69
丙酮	308	5	3.4761	1.0917	0.0891	2.37
	328	6	0.3771	0.5992	0.7104	5.21
乙醇	308	6	1.2932	0.7171	0.8266	3.56
	328	5	0.6582	0.8224	0.4712	3.10

4 结 论

(1) 水杨酸在超临界二氧化碳中的溶解度随压力升高而增加。在超临界区内,越是接近临界点,溶解度对压力的变化越敏感;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,研究证明,溶解度曲线上存在一压力转变点:当压力低于转变点时,在较低温度下有较高的溶解度;当高于此点时,则高温有利于溶质的萃取。

(3) 乙醇、丙酮和环己烷夹带剂的加入均能增大水杨酸的溶解度,其提携作用为丙酮最强,乙醇次之,环己烷最小。

(4) 丙酮和乙醇主要通过氢键缔合作用来提高溶质在超临界流体中的溶解度,环己烷作为非极性夹带剂,主要通过近程的分子间力如色散力和诱导力等作用于溶质分子。

符 号 说 明

- k, m, n —— 经验常数
 N_p —— 数据点数
 p —— 压力, MPa
 y —— 组分所占的摩尔分数
 希腊字母
 —— 氢键给予数
 —— 氢键接受数
 上、下标
 exp —— 实验值
 cal —— 计算值
 1 —— 溶剂
 2 —— 溶质
 3 —— 夹带剂

参 考 文 献

- [1] 宋启煌, 宋照斌. 超临界流体萃取技术发展新动向[J]. 现代化工, 1996, 16(11): 16-19
- [2] 周庆荣, 张泽廷, 朱美文, 等. 固体溶质在含夹带剂超临界流体中的溶解度[J]. 化工学报, 1995, 46(3): 317-323
- [3] Simon S T, Tisng Stuart J. Solubility of naproxen in supercritical carbon dioxide with and without cosolvents[J]. Ind Eng Chem Res, 1993, 32: 1471-1481
- [4] Gurdial G S, Nail R Foster. Solubility of σ -hydroxybenzoic acid in supercritical carbon dioxide[J]. Ind Eng Chem Res, 1991, 30: 575
- [5] 陈维忸. 超临界流体萃取的原理和应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000
- [6] Lee Liang-sun, Huang Jin-feng. Solubility of solid benzoic acid, phenanthrene and 2,3-dimethylhexane[J]. J Chem Eng Data, 2001, 46: 1156
- [7] Ekart M P. Cosolvent interactions in supercritical fluid solutions[J]. AIChE, 1993, 39(2): 235
- [8] Dobbs J M, Wong J M. Modification of supercritical fluid phase behavior using polar cosolvents[J]. Ind Eng Chem Res, 1987, 26: 56

Modification of the formula for calculation of substitution degree of N,O-carboxymethylchitosan

Liu Chang-xia^{1,2} Chen Guo-hua¹ Jin Zhi-tao¹ Sun Ming-kun¹ Gao Cong-jie³

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266003, China;

2. Department of Chemistry, Cangzhou Normal College, Cangzhou 061000, China;

3. Development Center of Water Treatment Technology SOA Hangzhou, Hangzhou 310012, China)

Abstract: The potentiometric titration curve of N,O-carboxymethylchitosan was compared with that of the model compounds and standard HCl. The meaning of abrupt change in the potentiometric titration curve of N,O-carboxymethylchitosan was reaffirmed, and the existing species of carboxyl group and the structural constitution of chitosan were inferred. A new formula for calculation of substitution degree of N,O-carboxymethylchitosan was given on the basis of existing species of carboxyl group and the structural constitution of chitosan.

Key words: N,O-carboxymethylchitosan; degree of substitution; potentiometric titration

(责任编辑 云志学)

(上接第 13 页)

[9] 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

[10] Chrastil J. Solubility of solid and liquid in supercritical

gases[J]. J Phys Chem, 1982, 86: 3016

[11] Helena Sovova. Solubility of ferulic acid in supercritical carbon dioxide with ethanol as cosolvent [J]. J Chem Eng Data, 2001, 46: 1255

Solubility of salicylic acid in supercritical carbon dioxide with cosolvents

Yao Xiao-min Li Qun-sheng Zhang Ze-ting Yu En-ping

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

Abstract: The solubility of salicylic acid in supercritical carbon dioxide with and without ethanol, acetone and cyclohexane as cosolvents at temperatures of 308 K and 328 K, and pressures from 10.0 to 25.0 MPa was measured, using a continuous flow-type equilibrium cell. A continuous flow apparatus was applied in this work. The solubility data were correlated by a mathematical model presented by Sovova with fairly good accuracy. It shows that the solubility enhancement with these cosolvents is considerable and the cosolvent effect increases in the order of cyclohexane, ethanol and acetone. The effect of temperature and pressure on solubility of salicylic acid was investigated.

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

(责任编辑 云志学)