

И. И. Гильмутдинов, И. М. Гильмутдинов, И. В. Кузнецова,
А. А. Мухамадиев, А. Н. Сабирзянов

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ МЕТИЛПАРАБЕНА И ИБУПРОФЕНА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА НА ИЗОТЕРМЕ $T=308\text{ K}$

Ключевые слова: растворимость, метилпарабен, ибупрофен, диоксид углерода, сверхкритический флюид, уравнение состояния Пенга-Робинсона.

В данной работе создана экспериментальная установка, позволяющая измерять растворимость веществ в сверхкритических флюидах, в широком диапазоне температуры и давления. В настоящей работе представлены результаты растворимости метилпарабена и ибупрофена в диапазоне давлений 10 – 30 МПа при температуре 308 К. Экспериментально установлено, что с увеличением давления в системе растворимость исследуемых веществ увеличивается. Выявлено, что растворимость ибупрофена на порядок превышает растворимость метилпарабена. Математически описана растворимость ибупрофена и метилпарабена в приближении уравнения состояния Пенга-Робинсона. Полученные результаты показывают согласие экспериментальных и расчётных данных.

Keywords: Solubility methylparaben, ibuprofen, carbon dioxide supercritical fluid state equation Peng-Robinson.

In this paper, an experimental setup that allows you to measure the solubility of substances in supercritical fluids in a wide range of temperature and pressure. In this work, the solubility of methyl paraben and ibuprofen in the pressure range of 10 - 30 MPa at a temperature of 308 K. It was established experimentally that an increase in the system pressure increases the solubility of the test substances. It was revealed that the solubility of ibuprofen is an order of solubility of methyl paraben. Mathematically described by the solubility of ibuprofen and methylparaben in the approximation of the equation of state Peng-Robinson. The results show the agreement between the experimental and calculated data.

Введение

Проектирование и оптимизация процессов, протекающих в сверхкритических флюидных (СКФ) средах, в том числе для получения наноструктурированных частиц заданного состава, необходимо иметь надежные данные по растворимости компонентов [1]. В данной работе были исследованы растворимости метилпарабена и ибупрофена в сверхкритическом диоксиде углерода, проточным методом. Математическая модель растворимости ибупрофена и метилпарабена в сверхкритическом диоксиде углерода описана в приближении уравнения состояния Пенга-Робинсона.

Описание установки

Экспериментальные исследования по растворимости в данной работе были проведены на установке изображенной на рис.1, которая включает в

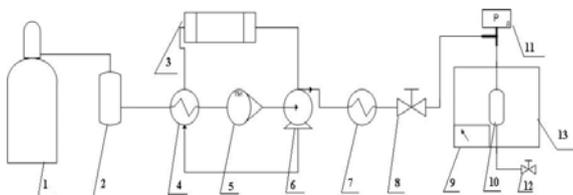


Рис. 1 – Принципиальная схема установки: 1 – баллон с CO_2 , 2 – фильтр-осушитель, 3 – термостат, 4 – теплообменник охлаждения, 5 – расходомер, 6 – насос высокого давления, 7 – электронагреватель, 8 – вентиль, 9 – блок управления температурой и давлением, 10 – экстракционная ячейка, 11 – манометр 12 – дроссельный вентиль, 13 – воздушный термостат нагреватель

себя: насос высокого давления, теплообменник охлаждения CO_2 , расходомер марки Siemens MASS 6000 (Германия), воздушный термостат, экстракционную ячейку, дроссельный вентиль и систему защиты и контроля. Установка обладает следующими техническими характеристиками: рабочее давление 6-40 МПа, номинальный массовый расход сверхкритического растворителя 50 г/мин, рабочая температура от 293 до 573 К.

Методика проведения эксперимента

Перед началом эксперимента производится загрузка исследуемого вещества в экстрактор (10), после чего взвешивается его масса. Далее включается термостат (3), который требуется для охлаждения головок насоса (6) и теплообменника (4). Процесс термостатирования продолжается до тех пор, пока температура охлаждающей жидкости не достигнет значения $-5\text{ }^\circ\text{C}$ [2].

Температура экстрактора задаётся и поддерживается с помощью блока управления (9). Далее открывается вентиль баллона (1) откуда диоксид углерода с первоначальным давлением 5-6 МПа попадает в охлаждающий теплообменник (4) через фильтр осушитель (2). После перехода в жидкую фазу CO_2 через расходомер (5) поступает в насос (6), где сжимается до заданного давления, после чего диоксид углерода поступает в экстрактор (10), который находится внутри воздушного термостата (13). Вследствие нагрева CO_2 переходит в сверхкритическое состояние и начинает насыщать исследуемое вещество. Вентиль (8) находится в открытом положении, а дроссель-вентиль (12) открывается таким образом, что бы расход CO_2 был равен $0,000016\text{ кг/мин}$. Эксперимент продолжается до тех пор, пока

через экстрактор не пройдет объём газа равный пяти объёмам экстрактора $V_{CO_2}=3 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$. После окончания эксперимента экстрактор взвешивается на аналитических весах. Разница массы экстрактора до эксперимента и после показывает, сколько растворилось исследуемого вещества.

Результаты эксперимента

В таблице 1 представлены результаты измерения растворимости метилпарабена и ибупрофена в зависимости от давления.

Таблица 1 - Результаты исследования растворимости

№	Давление, МПа	Метилпарабен	Ибупрофен
		$y \cdot 10^{-4}$	$y \cdot 10^{-3}$
1	10	0,356	0,111
2	15	1,053	0,249
3	20	1,473	0,683
4	25	1,825	1,023
5	30	1,934	1,135

Как видно из полученных результатов, с увеличением давления в системе растворимость исследуемых веществ увеличивается. Эта тенденция согласуется с эффектом Пойтинга, заключающимся в увеличении давления насыщенных паров конденсированной фазы в условиях наложенного внешнего давления. Выявлено, что растворимость ибупрофена на порядок превышает растворимость метилпарабена [3]. Дioxid углерода является неполярным растворителем, метилпарабен и ибупрофен являются слабо полярными веществами с дипольными моментами 2,9D и 1,91D соответственно. Меньший дипольный момент приводит к лучшей растворимости ибупрофена, кроме того, помимо сил притяжения физической природы в сверхкритических флюидных растворителях могут возникать силы притяжения, обусловленные химическим взаимодействием.

В работе для расчёта использовалась уравнение состояния Пенга-Робинсона. Мольная доля растворенного твердого вещества в сверхкритическом CO_2 находится по уравнению:

$$y_i = \frac{P_i^S}{P\Phi_i} \exp\left(V_i^S \frac{P}{RT}\right), \quad (1)$$

где P_i^S – давление насыщенного пара растворенного вещества при данной температуре, V_i^S – молярный объём растворенного вещества, Φ_i – летучесть.

Давление насыщенного пара рассчитывается по уравнению Антуана:

$$\log_{10} p = D - \frac{K}{C + T} \quad (2)$$

где D, K, C – постоянные Антуана.

Используя уравнение состояния Пенга – Робинсона, коэффициент летучести растворенного вещества может быть написан в виде:

$$\ln \phi_2(T, P, y_2) = \frac{b_2}{b} (Z - 1) - \ln(Z - B) + \quad (3)$$

$$\frac{A}{2\sqrt{2}B} \left(\frac{\sum_k y_k a_{2k}}{a} - \frac{b_2}{b} \right) \ln \frac{Z + B(-\sqrt{2})}{Z + B(+\sqrt{2})}$$

Если ввести следующие обозначения:

$$A = aP/R^2T^2,$$

$$B = bP/RT,$$

$$Z = PV/RT.$$

то уравнение Пенга - Робинсона можно переписать в виде кубического уравнения относительно Z:

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (4)$$

В работе для расчёта использовалась уравнение состояния Пенга-Робинсона. Уравнение состояния Пенга-Робинсона имеет вид:

$$P = \frac{RT}{v - b_m} - \frac{a_m}{v^2 + 2vb_m - b_m^2}, \quad (5)$$

где T – температура, R – универсальная газовая постоянная, v – молярный объём, a_m и b_m константы, которые находятся по правилу смешения Ван-дер-Ваальса:

$$a_m = \sum_i^n \sum_j^n y_i y_j a_{ij}, \quad (6)$$

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j}, \quad (7)$$

$$b_m = \sum_i^n y_i b_i, \quad (8)$$

где y_i – мольная доля i-го компонента, k_{ij} – коэффициент бинарного взаимодействия

Константы a_i и b_i находятся следующим образом:

$$b_i = 0.0778 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \quad (9)$$

$$a_i = a(T_{ci}) \alpha(T_{ri}, \omega_i) \quad (10)$$

$$a(T_{ci}) = 0.45724 \frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} \quad (11)$$

$$\alpha(T_r, \omega_i) = \left[1 + \beta_i \left(1 - \frac{T_r}{T_{ri}} \right)^{0.5} \right]^2 \quad (12)$$

где T_{ci} , P_{ci} – критическая температура и давление i-го компонента; T_{ri} – приведенная температура (T/T_{ci});

$$\beta_i = 0.3446 + 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i^2, \quad (13)$$

ω_i – фактор ацентричности i-го компонента Подгоночный эмпирический параметр бинарного межмолекулярного взаимодействия k_{ij} в уравнении состояния Пенга-Робинсона определяется при фиксированной температуре путём минимизация функции ошибок по растворимости:

$$F = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \{y^{расч} - y^{экс}\}^2}{N^{экс}}}, \quad (14)$$

где $N^{экс}$ – количество экспериментальных точек. F-функция ошибок, характеризует минимальное отклонение расчета от эксперимента, $y^{расч}$ – расчётная

растворимость по описанной выше методике, $y^{эк}$ – собственные экспериментальные данные растворимости метилпарабена и ибупрофена [3].

Совместное решение уравнений (1)-(14) позволяет описывать растворимость в широком интервале давлений и температур, включая окрестность критической точки чистого растворителя.

Для описания растворимости с использованием уравнения состояния Пенга-Робинсона по указанным выше формулам (1-14) необходимо определение критических параметров исследуемых веществ, которые могут определяться либо экспериментально, либо расчетным методом. Однако возможности экспериментального метода ограничены риском термической деградации вещества по мере достижения критической температуры. Поэтому, предсказание критических параметров таких веществ, требует точных методов вычисления термодинамических свойств. В настоящей работе для нахождения критических параметров использовались методы [4,5]. Результаты расчетов приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Критические параметры веществ

Вещество \ Параметр	Диоксид углерода	Метил парабен	Ибупрофен
$T_{кр}$ (К)	304,2	792	753,6
$P_{кр}$ (МПа)	7,376	3,54	21,8
ω	0,225	0,56	0,749

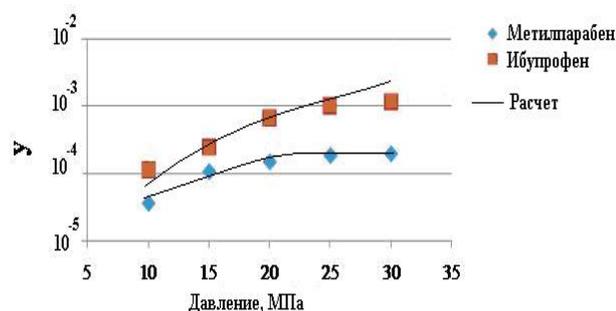


Рис. 2 – Результаты исследования растворимости

На рис.2 представлены экспериментальные результаты и расчётные кривые описания растворимости ибупрофена и метилпарабена на изотерме 308 К с использованием уравнения состояния Пенга-Робинсона. Из графиков видно хорошее согласие экспериментальных данных и расчётных кривых.

Таким образом, были найдены параметры бинарного взаимодействия, которые для метилпарабена равняются k_{ij} ($T=308K$)=0,119, для ибупрофена k_{ij} ($T=313K$)=0,075. Что позволяет вычислять фактическую мольную долю растворенного метилпарабена, ибупрофена во флюидной фазе

Выводы

Создана установка для исследования растворимости веществ в широком интервале термодинамических параметров. Проведены исследования по растворимости метилпарабена и ибупрофена в диапазоне давлений 10 – 30 МПа на изотерме $T=308$ К. Установлено, что с увеличением давления в системе растворимость исследуемых веществ увеличивается. Экспериментально выявлено, что растворимость ибупрофена на порядок превышает растворимость метилпарабена. Проведено математическое описание растворимости метилпарабена и ибупрофена в сверхкритическом CO_2 . Из полученных результатов видно согласие экспериментальных данных и расчётных кривых. Таким образом, были найдены параметры бинарного взаимодействия, которые для метилпарабена равняются k_{ij} ($T=308K$)=0,119, для ибупрофена k_{ij} ($T=313K$)=0,075.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы Государственный контракт № 14.В37.21.0944 от 5 сентября 2012 года.

Литература

1. Кузнецова, И.В. Диспергирование фармацевтических препаратов, полимерных материалов с использованием сверхкритических флюидных сред / И.В. Кузнецова, И.М. Гильмутдинов, А.Н. Сабирзянов и др. // Вестник Казанского технологического университета.-2010.-№2.- С.321-328
2. Qunsheng, Li. Solubility of solid solutes in supercritical carbon dioxide with and without cosolvents / Li Qunsheng, Zhang Zeting, Zhong Chongli, Liu Yancheng, Zhou Qingrong // Department of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, P.O. Box 100, Beijing 100029, China.-accepted 14 January 2003
3. Гильмутдинов И.И. Растворимость ибупрофена в сверхкритическом диоксиде углерода / И.И. Гильмутдинов, И.В. Кузнецова, И.М. Гильмутдинов, А.А. Мухамадиев, А.Н. Сабирзянов // Сверхкритические флюиды – теория и практика. – 2012. т.7. - №3.

© **И. И. Гильмутдинов** – асп. каф. теоретических основ теплотехники КНИТУ, ilnur1988@inbox.ru; **И. М. Гильмутдинов** – к.т.н., асс. той же кафедры, gilmudinov@kstu.ru; **И. В. Кузнецова** – асс. той же кафедры, Irina301086@rambler.ru; **А. А. Мухамадиев** – к.т.н., доц. той же кафедры, muhamadiev@kstu.ru; **А. Н. Сабирзянов** – д.т.н., проф. той же кафедры, sabirz@kstu.ru.