

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 CO₂, 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 CO₂, 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 0С [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 CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ был равен 0,000016 кг/мин. Эксперимент продолжается до тех пор, пока через экстрактор не пройдет объём газа равный пяти объёмам экстрактора $V_{CO_2} = 3 \cdot 10^{-5}$ м³. 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 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]. Диоксид 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. Молярная доля растворенного твердого вещества в сверхкритическом CO₂ находится по уравнению: (1) где P_i^S – давление насыщенного пара растворенного вещества при данной температуре, V_i^S – молярный объем растворенного вещества, Φ_i – летучесть. Давление насыщенного пара рассчитывается по уравнению Антуана: (2) где D, K, C – постоянные Антуана. Используя уравнение состояния Пенга – Робинсона, коэффициент летучести растворенного вещества может быть написан в виде: (3) Если ввести следующие обозначения: ω_i, ω_{ij} , то уравнение Пенга – Робинсона можно переписать в виде кубического уравнения относительно Z : (4) В работе для расчёта использовалась уравнение состояния Пенга-Робинсона. Уравнение состояния Пенга-Робинсона имеет вид: (5) где T – температура, R – универсальная газовая постоянная, v – молярный объем, a_m и b_m константы, которые находятся по правилу смешения Ван-дер-Ваальса: (6) (7) (8) где, y_i – молярная доля i -го компонента, k_{ij} – коэффициент бинарного взаимодействия Константы a_i и b_i находятся следующим образом: (9) (10) (11) (12) где T_{ci} , P_{ci} – критическая температура и давление i -го компонента; T_{ri} – приведенная температура (T/T_{ci}); $\beta_i = 0.3446 + 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i^2$, (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: (14) где $N_{\text{экс}}$ – количество экспериментальных точек. F - функция ошибок, характеризует минимальное отклонение расчета от эксперимента, $u_{\text{экс}}$ – расчётная растворимость по описанной выше методике, $u_{\text{экс}}$ – 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 дегградации 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 | Ткр (К) | Ркр (МПа) | ω |
|------------------|---------|-----------|----------|
| Диоксид углерода | 304,2 | 7,376 | 0,225 |
| Метил парабен | 792 | 3,54 | 0,56 |
| Ибупрофен | 753,6 | 21,8 | 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 $k_{ij}(T=313K)=0,075$.