

Е. Н. Тремасов, А. Е. Новиков, В. А. Аляев,
Р. Н. Максудов

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ПОТОКА СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ НА РАСТВОРИМОСТЬ ПОЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Ключевые слова: сверхкритический флюид, полярный соразтворитель, растворимость.

Исследовано влияние полярного соразтворителя, непрерывно подаваемого в поток сверхкритического флюида, на растворимость полярных и слабополярных соединений в зависимости от параметров процесса и концентрации соразтворителя. Эксперименты проводились на проточной сверхкритической лабораторной установке с применением двухнасосной схемы смешения потоков модификатора и флюида.

Keywords: supercritical fluid, polar co solvent, solubility.

The influence of polar co solvent continuously being pumped to the supercritical fluid flow on polar and weakly polar compounds solubility depending on process parameters and co solvent concentration was investigated. The experiments were conducted on supercritical flow laboratory installation with application of double – pump co solvent and solvent mixing scheme.

Введение

Целесообразность введения полярного соразтворителя в основной поток сверхкритического флюида – растворителя заключается в возможности снижения режимных параметров процесса сверхкритической экстракции вследствие повышения растворимости слабополярных и полярных компонентов на порядок и выше. В настоящей работе оценено влияние полярного соразтворителя на растворимость целевых компонентов в потоке модифицированного сверхкритического диоксида углерода (СК CO_2). В качестве соразтворителей использованы спирты – этанол и метанол с массовым содержанием не менее 99.95 %. Дипольные моменты их одинаковы и равны 1.6 Дебай.

Экспериментальная часть

Измерения растворимости проводились на проточной лабораторной сверхкритической установке [1]. Поток модификатора вводился в основной поток флюида термостатируемым шприцевым насосом через обратные клапаны специальной конструкции. Соотношение масс «флюид – соразтворитель» определялось фиксированной производительностью насоса, что обеспечивало требуемый состав потока модифицированного растворителя. Растворимость исследуемого вещества в потоке сверхкритического флюида, модифицированного соразтворителем, рассчитывалась как мольная доля целевого компонента в сверхкритическом растворе:

$$y = \frac{\frac{m_2}{M_2}}{\sum_{i=1}^3 \frac{m_i}{M_i}} = \frac{\frac{m_B}{M_B}}{\frac{m_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}} + \frac{m_B}{M_B} + \frac{m_{\text{СП}}}{M_{\text{СП}}}}$$

где m_i – массы диоксида углерода, салициловой кислоты и спирта во флюидной фазе во время эксперимента; M_i – молекулярные массы соответ-

ствующих компонентов; m_{CO_2} – масса пропущенного CO_2 ; $m_{\text{П}_1}$, $m_{\text{П}_2}$, $m_{\text{П}_3}$ – масса образца до начала эксперимента, по окончании эксперимента и после сушки;

Количество вещества, растворенного во флюидной фазе, определяется как разность масс до эксперимента и после процесса сушки:

$$m_B = m_{\text{П}_1} - m_{\text{П}_3}.$$

Масса спирта определяется как разность общей массы спирта, закачанной в газовую линию шприцевым насосом и массы спирта оставшегося в твердом образце в конце эксперимента.

По результатам пробной серии было определено, что растворимость салициловой кислоты, близкая к равновесной, достигается при расходах диоксида углерода, ограниченных значениями 30÷60 г/час.

Растворимость салициловой кислоты в модифицированных потоках «СК CO_2 - этанол»; «СК CO_2 - метанол»

Салициловая кислота (о-оксibenзойная кислота) имеет дипольный момент 2,6 Дебай [2]. Для экспериментов использовалась фармакопейная салициловая кислота, предварительно высушенная в течении 3-4 часов при температуре 60°C. Измерение растворимости салициловой кислоты в потоке сверхкритического диоксида углерода, модифицированного спиртами - метанолом и этанолом проводилось на изотермах 308 К и 323 К в интервале давлений от 9 до 16 МПа и концентрации спирта в исходном флюиде до 5% масс. На рис.1 представлено сравнение данных по растворимости салициловой кислоты в потоке сверхкритического диоксида углерода модифицированного метанолом и этанолом при температуре 308 К и давлении в потоке 14.4 МПа при содержании полярного соразтворителя в исходном флюиде до 5 % масс. По результатам исследований видно, что в области исследуемых параметров этанол и метанол оказывают примерно одинаковое

влияние на увеличение растворимости салициловой кислоты с увеличением содержания соразстворителя во флюиде.

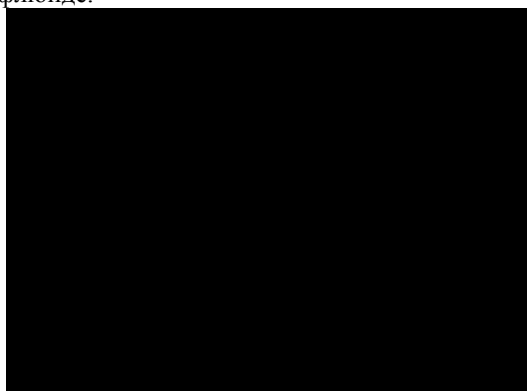


Рис. 1 - Растворимость салициловой кислоты в потоке СК CO_2 , модифицированного полярным соразстворителем, с расходом 40 г/ч при температуре 308 К и давлении 14.4 МПа: 1 – метанол; 2 – этанол

На рис. 2 представлены данные по растворимости салициловой кислоты в сверхкритическом диоксиде углерода, модифицированном метанолом. Видно, что в области исследованных параметров явно выражена только зависимость растворимости от концентрации соразстворителя, разброс данных по зависимостям растворимости от температуры и давления близок к расчетной погрешности эксперимента, которая составляет 16%. По полученным результатам видно, что, введение модификатора увеличивает растворимость салициловой кислоты в потоке СК CO_2 на порядок, в сравнении с растворимостью при нулевой концентрации соразстворителя [5].

Данные по зависимости растворимости салициловой кислоты от давления при различном содержании метанола во флюиде представлены на рис. 3. С ростом содержания полярного соразстворителя зависимость изменения растворимости от давления уменьшается и при концентрациях метанола более 1.2 % масс. практически исчезает.

Относительная погрешность измерений растворимости в потоке модифицированного СК CO_2 , рассчитанная по методике [4], для салициловой кислоты составила 18.06 %.



Рис. 2 - Растворимость салициловой кислоты в потоке «СК CO_2 – метанол» с расходом 40 г/ч: 1 – 14.4 МПа, 308 К; 2 – 14.4 МПа, 323 К; 3 – 10.6 МПа, 308 К

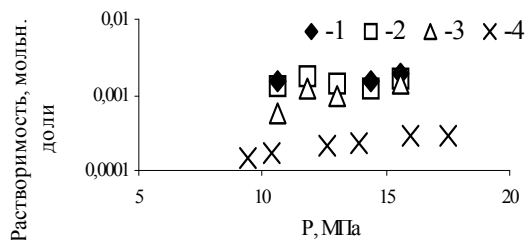


Рис. 3 - Зависимость растворимости салициловой кислоты от давления при 308 К и различных значениях концентрации метанола в потоке исходного флюида. 1 – 1.5 % масс.; 2 – 1.2 % масс.; 3 – 0.7 % масс.; 4 – 0 % масс

Растворимость сквалена в потоке «СК CO_2 - этанол»

Молекула сквалена имеет дипольный момент 0.68 Дебай [2]. Т.к. эта величина меньше 1 Дебай, то сквален можно отнести к слабополярным соединениям [3]. Тем не менее, наличие дипольного момента у молекулы вещества допускает вероятность увеличения его растворимости в СК CO_2 , модифицированным полярным соразстворителем. Были проведены измерения растворимости сквалена в потоке сверхкритического диоксида углерода, модифицированного этанолом. Измерения проводились для трех термодинамических точек при давлении 12 МПа при температурах 308, 318, и 328 К; и для одной точки при давлении 20 МПа при температуре 333 К в диапазоне расходов 40 – 50 г/ч. Концентрации этанола в потоке СК CO_2 варьировались в пределах 1÷5 % от массы последнего. Для исследований использовался абсолютированный этанол с чистотой 99.8%. Результаты измерений растворимости сквалена в потоке модифицированного СК CO_2 представлены на рис. 4. Порядок величины растворимости остался таким же, как и растворимости в чистом СК CO_2 (при нулевой концентрации этанола) [6]. Однако имеют место максимумы растворимости на изолиниях, причем они имеют тенденцию к сглаживанию при увеличении параметров процесса. По нашему мнению такое поведение растворимости может быть объяснено образованием сольватных комплексов молекул “растворитель-соразстворитель-растворяемое вещество”. На этапе роста растворимости сквалена с ростом концентрации этанола нет интенсивного образования водородных связей “ CO_2 -этанол”, которые могут негативно сказываться на растворимости. При дальнейшем росте концентрации этанола число образующихся водородных связей увеличивается, что препятствует формированию кластеров “растворитель-соразстворитель-растворяемое вещество” в достаточном количестве. Однако с повышением температуры водородные связи могут разрушаться и, как следствие, наблюдается рост растворимости сквалена в потоке модифицированного СК CO_2 .

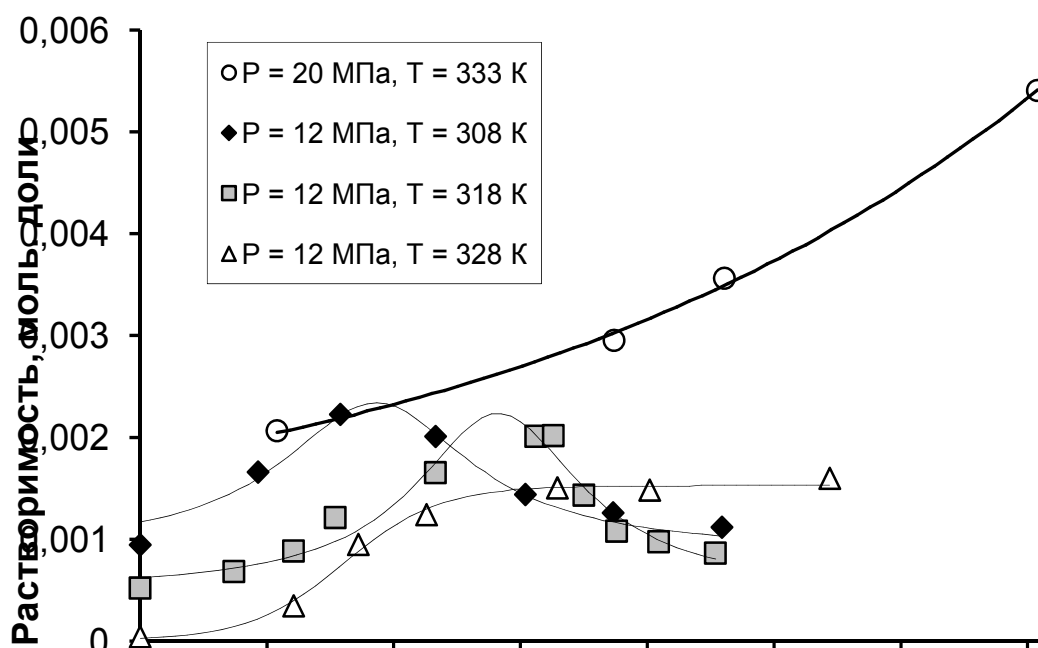


Рис. 4 - Растворимость сквалена в потоке «СК СО₂ – этанол», 40 г/ч

При более высоких параметрах изолиния растворимости сквалена принимает форму монотонно возрастающей кривой. Полученные результаты свидетельствуют, что введение модификатора в количестве 2 % масс. при температуре 308 К и 3 % масс. при 318 К при давлении 12 МПа приводит к двукратному росту растворимости сквалена в сравнении с растворимостью при нулевой концентрации модификатора. С увеличением параметров процесса до 20 МПа и 333 К и содержания этанола до 12%, растворимость сквалена возрастает в 4÷6 раз.

Относительная погрешность измерений растворимости в потоке модифицированного СК СО₂, рассчитанная по методике [4], для сквалена составила 26,57 %.

Более или менее заметное увеличение растворимости сквалена в потоке СК СО₂ при использовании соразтворителя возникает:

- при повышенных температурах, что может грозить термической деградацией продукта;
- при повышенных давлениях – более 20 МПа, что увеличивает затраты энергии на сжатие экстрагента;
- при больших концентрациях этанола (более 10 %), что требует дополнительных энергозатрат на отделение соразтворителя. Следует также иметь

ввиду вероятность содержания остаточного этанола, ухудшающего качество продукта.

Литература

1. Максудов, Р.Н. Экспериментальная установка для проведения процессов сверхкритической флюидной экстракции с использованием жидкого соразтворителя / Р.Н. Максудов, А.Е. Новиков, Е.Н. Трemasов, Ф.М. Гумеров // Вестник Казанского технол. ун-та. – 2004. – № 1-2. – С.168-172.
2. Осипов, О.А. Справочник по дипольным моментам / О.А. Осипов, В.И. Минкин, А.Д. Гарновский– М.: Высшая школа, 1971. – 416 с.
3. Уэйлес, С. Фазовые равновесия в химической технологии. в 2-х ч. Ч. 1. Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. 304 с.
4. Новицкий, П. В. Оценка погрешностей результатов измерений / П. В. Новицкий, И.А. Зограф – Л.: Энергоатомиздат, 1985. – 248 с.
5. Максудов, Р.Н. Исследование растворимости салициловой кислоты в сверхкритическом СО₂ / Р.Н. Максудов, А.Е. Новиков, Е.Н. Трemasов, Ф.М. Гумеров // Вестник Казанского технол. ун-та. – 2003. – № 1. – С. 207-211
6. Максудов, Р.Н. Исследование экстракции масла из семян амаранта и измерение растворимости сквалена в сверхкритическом диоксиде углерода / Р.Н.Максудов, Е.Н. Трemasов, А.Е. Новиков и др. // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2005. – № 1. – С. 279-285.