

ГИДРОДИНАМИКА, ТЕПЛО- И МАССООБМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ, ЭНЕРГЕТИКА

УДК 533.1, 536.75

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

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ЧАСТИЦ ИБУПРОФЕНА И МЕТИЛПАРАБЕНА ИЗ ПЕРЕНАСЫЩЕННЫХ РАСТВОРОВ В ОКОЛОКРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ РАСТВОРИТЕЛЯ – ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Ключевые слова: сверхкритический флюид, зародышеобразование, поверхностное натяжение.

В настоящей работе предложена математическая модель зародышеобразования частиц из перенасыщенного флюидного раствора на основе капельной теории. Предложена методика оценки поверхностного натяжения регулярной и сингулярной областях. Продемонстрированы и интерпретированы результаты моделирования зародышеобразования ибупрофена и метилпарабена из растворителя-диоксида углерода.

Keywords: supercritical fluid nucleation surface tension.

In this paper, a mathematical model of particle nucleation from a supersaturated solution of the fluid droplet-based theory. The method for evaluation of the surface tension of regular and singular areas. Demonstrated and interpreted results of the simulation of nucleation of ibuprofen and methyl paraben from a solvent-carbon dioxide.

Введение

Высокий темп развития сверхкритических флюидных (СКФ) технологий в настоящее время требует все более адекватных математических моделей, описывающих и интерпретирующих природу этих технологий. В СКФ технологиях протекающих с быстрым расширением сверхкритического раствора достигаются большие перенасыщения растворенного вещества, что способствует образованию субмикронных и наночастиц с узким распределением по размерам. Как правило вблизи критической точки традиционные модели, ориентированные на регулярную область, оказываются несостоятельными и в существующих математических моделях не учитываются такие явления присущие околокритическим флюидам, как сильная флуктуация плотности и энтропии, поршневой эффект, термоакустический эффект, аномальное поведение теплофизических и термодинамических свойств и др.

В настоящей работе предложена математическая модель зародышеобразования частиц из перенасыщенного флюидного раствора на основе капельной теории. Существующие математические модели зародышеобразования и роста частиц предполагают постоянство ключевого параметра - поверхностного натяжения в регулярной и сингулярной областях. В настоящей работе предложена методика оценки поверхностного натяжения в околокритической области и в широком интервале температур и давлений на границе «зародыш - раствор»

Математическая модель

Образование и рост частиц в пределах устья расширения и в свободной струе в результате перенасыщения сверхкритического раствора происходит за счет двух явлений: образования критических зародышей, способных к дальнейшему

росту и конденсации одиночных молекул на поверхности критических зародышей и на поверхности растущих частиц. Предполагается, что зародышеобразование частиц сферической формы протекает равномерно в каждой точке расширяющегося потока «сверхкритический CO_2 – метилпарабен», «сверхкритический CO_2 - ибупрофен».

Для определения скорости образования критических зародышей используем уравнение [1]:

$$I = 2N_2 \frac{Py_2}{\sqrt{2\pi m_2 L^{-1} kT}} \sqrt{\frac{\sigma(v_2^S)^2}{kT}} \exp \left\{ -\frac{16\pi}{3} \left(\frac{\sigma(v_2^S)^2}{kT} \right)^{\frac{2}{3}} \left[\frac{1}{\ln S - Ky_2^{eq}} \right]^2 \right\}, \quad (1)$$

где m_2 – молекулярная масса субстанции; v_2^S – молекулярный объем субстанции в твердой фазе ($v_2^S = m_2 / \rho_2^S L$; L – число Авогадро; ρ_2^S – плотность субстанции в конденсированном состоянии); N_2 – концентрация растворенного во флюидной фазе метилпарабена, ибупрофена; y_2 – фактическая мольная доля растворенного метилпарабена, ибупрофена во флюидной фазе; y_2^{eq} – равновесная мольная доля растворенного метилпарабена, ибупрофена во флюидной фазе; S – величина перенасыщения ($S = y_2 / y_2^{eq}$); K – коэффициент кристаллизации; σ – поверхностное натяжение на границе флюид – фармацевтическая субстанция; k – константа Больцмана.

Для математического моделирования процесса зародышеобразования и роста частиц в расширяющемся потоке «сверхкритический CO_2 – метилпарабен», «сверхкритический CO_2 – ибупрофен» в канале постоянного сечения и в свободной струе необходимо значение растворимости в СК CO_2 . В работе для расчёта использовалась уравнение состояния Пенга-Робинсона [2]. Уравнение состояния Пенга-Робинсона имеет вид:

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

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

$$a_m = \sum_i^n \sum_j^n y_i y_j a_{ij}, \quad (3)$$

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j}, \quad (4)$$

$$b_m = \sum_i^n y_i b_i, \quad (5)$$

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

Константы a_i и b_i находятся следующим образом:

$$b_i = 0.0778 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \quad (6)$$

$$a_i = a(T_{ci}) \alpha(T_{ri}, \omega_i) \quad (7)$$

$$a(T_{ci}) = 0.45724 \frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} \quad (8)$$

$$\alpha(T_r, \omega_i) = [1 + \beta_i (1 - T_{ri}^{0.5})]^2 \quad (9)$$

где T_{ci} , P_{ci} – критическая температура и давление i -го компонента;

T_{ri} – приведенная температура (T/T_{ci});
 $\beta_i = 0.3446 + 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i^2$ (10)

ω_i – фактор ацентричности i -го компонента

Мольная доля растворенного твердого вещества в сверхкритическом CO_2 находится по уравнению:

$$y_i = \frac{P_i^S}{P\Phi_i} \exp\left(V_i^S \frac{P}{RT}\right), \quad (11)$$

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:

$$\log_{10} p = D - \frac{K}{C + T} \quad (12)$$

где D, K, C – постоянные Антуана.

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

$$\ln \Phi_i(T, P, y_i) = \frac{b_i}{b} (Z - 1) - \ln(Z - B) + \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left(\frac{2 \sum_k y_k a_{ik}}{a} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \frac{Z + B(1 - \sqrt{2})}{Z + B(1 + \sqrt{2})} \quad (13)$$

Если ввести следующие обозначения:

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

$$B = bP / RT,$$

$$Z = PV / RT.$$

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

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (14)$$

Совместное решение уравнений (2)-(14) позволяет описывать растворимость в широком интервале давлений и температур, включая окрестность критической точки чистого растворителя.

Для описания поверхностного натяжения индивидуальных веществ в интервале приведенной температуры использовано уравнение предложенное в работе [3]:

$$\sigma = \sigma_0 (1 - \tau)^g (1 + b\tau) \quad (15)$$

где, σ_0 – поверхностное натяжение при нормальных условиях, $\tau = T / T_{кр}$, τ и b – константы индивидуальных веществ.

Оценка поверхностного натяжения на границе «зародыш – растворитель» для нано- и субмикронных частиц произведена согласно работе [4]:

$$\sigma = (\sigma_1^2 + \sigma_2^2 - 2\sigma_1\sigma_2 \cos \alpha)^{0.5} \quad (16)$$

где α – угол смачивания частицы раствором.

Результаты моделирования

В настоящей работе смоделирована кинетика образования критических зародышей ибупрофена и метилпарабена из растворителя – диоксида углерода при критическом давлении растворителя и фиксированном значении перенасыщения. Критические параметры исследуемых веществ приведены в табл. 1.

Таблица 1 - Критические параметры веществ

Вещ-во	Диоксид углерода	Метипарабен	Ибупрофен
Параметр			
$T_{кр}$ (К)	304,2	792	753,6
$P_{кр}$ (МПа)	7,376	3,54	21,8
ω	0,225	0,56	0,749

Изменение поверхностного натяжения в зависимости в докритической области описывается уравнением (16), в околоскритической области предполагается симметрия значения поверхностного натяжения относительно критической температуры до значения 0.2 Н/м в сверхкритической флюидной области, так как на сегодняшний день поведение поверхностного натяжения в этой области мало изучено. Изменение поверхностного натяжения на границе «частица-диоксид углерода» по вышеотмеченным правилам показан на рис. 1.

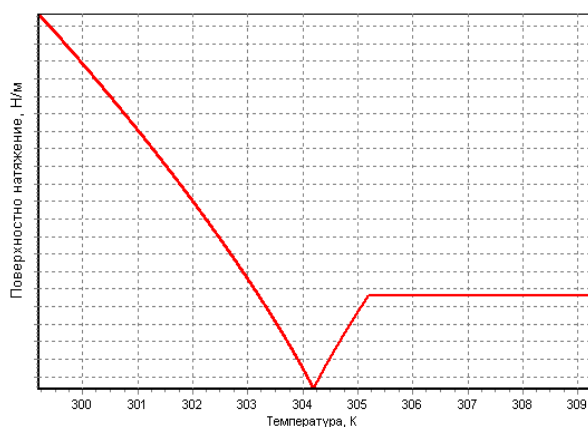


Рис. 1 - Изменение поверхностного натяжения на границе «частица-диоксид углерода»

Сравнение расчетных значений кинетики образования критических зародышей и радиуса критических зародышей способных к дальнейшему росту ибупрофена и метилпарабена из сверхкритического флюидного раствора при постоянном значении поверхностного натяжения и в зависимости от температуры при показателе перенасыщения равной 500 и давлении равной критическому давлению диоксида углерода представлен на рис. 2 и 3 соответственно.

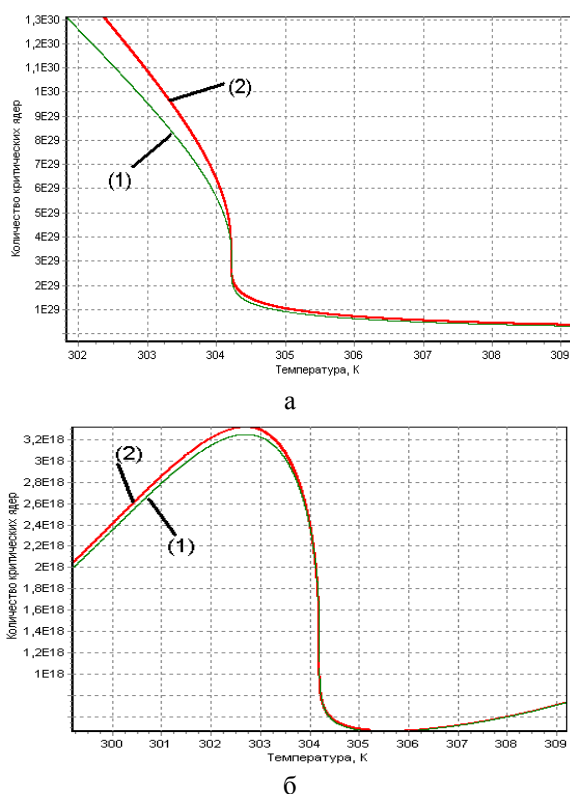


Рис. 2 - Кинетика образования критических зародышей ибупрофена (а) и метилпарабена (б) из диоксида углерода при постоянном значении поверхностного натяжения (1) и при зависимости поверхностного натяжения от температуры (2)

На рис. 3 представлены результаты расчетов количества молекул в критическом зародыше.

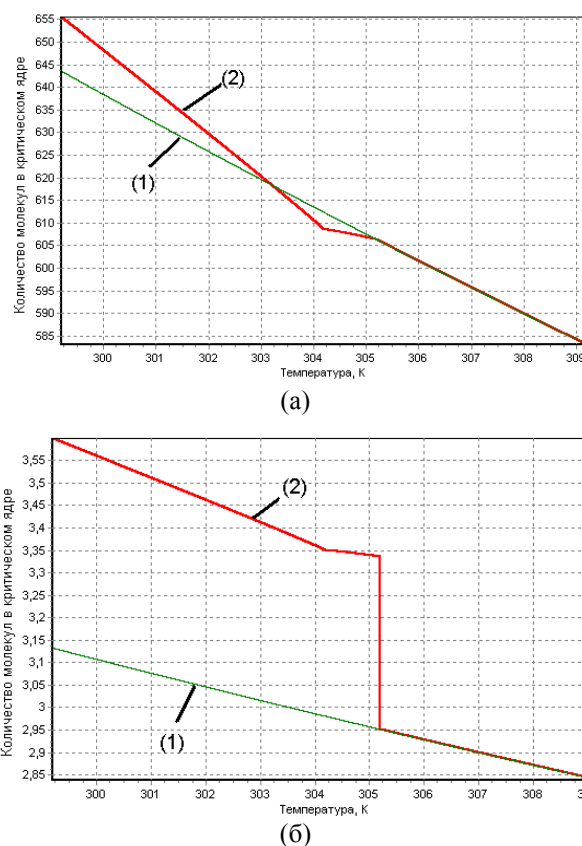


Рис. 3 - Количество молекул в критическом зародыше ибупрофена (а) и метилпарабена (б) при постоянном значении поверхностного натяжения (1) и при зависимости поверхностного натяжения от температуры (2)

Как видно из рисунков, способ оценки поверхностного натяжения вносит заметный вклад в профили кинетики образования критических зародышей и количества молекул в критическом ядре и как следствие существенно влияет в конечный результат при полном моделировании процессов диспергирования с использованием сверхкритических флюидных сред. Отличие формы профилей ибупрофена и метилпарабена объясняется отличием в растворимости этих веществ в сверхкритическом диоксиде углерода [5,6].

Благодарность

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 12-08-31176 мол_а).

Литература

1. Debenedetti P.G. Homogeneous nucleation in supercritical fluids / P.G. Debenedetti. — ALChE J, 1990. — № 36. — C.1289.
2. Kwauk X. Mathematical modeling of aerosol formation by rapid expansion of supercritical solutions in a converging nozzle/ X. Kwauk, P.G. Debenedetti// Journal of Aerosol Science. - 1993. - V. 24, №4. - P. 445–469.
3. М.А. Анисимов, В.А. Рабинович, В.В. Сычев. Термодинамика критического состояния индивидуальных веществ. М. Энергоатомиздат. 1990. 190 с.
4. П. Булер. Нанотермодинамика. СПб. 172 с.

5. Кузнецова И.В. Растворимость метилпарабена в сверхкритическом диоксиде углерода / И.И. Гильмутдинов, И.В. Кузнецова, И.М. Гильмутдинов, А.А.Мухамадеев, А.Н. Сабирзянов // Вестник Казанского технологического университета. – Казань. – 2012. – №1. – С.108-111.

6. Кузнецова И.В. Описание растворимости ибупрофена с использованием уравнения состояния Пенга-Робинсона / И.В.Кузнецова, И.И. Гильмутдинов, И.М. Гильмутдинов, А.А. Мухамадиев, А.Н.Сабирзянов// Вестник Казанского технологического университета. – Казань. – 2011.– №19.– С.7-11.

© **И. М. Гильмутдинов** – к.т.н. ассистент каф. теоретических основ теплотехники КНИТУ, вед. инж. ЦВРП, gilmutdinov@kstu.ru; **И. И. Гильмутдинов** – асп. той же кафедры, ilnur1988@inbox.ru; **И. В. Кузнецова** – асс. той же кафедры, Irina301086@rambler.ru; **А. Н. Сабирзянов** – д-р техн. наук, проф. каф. теоретических основ теплотехники КНИТУ, sabirz@kstu.ru.