

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 CO₂). 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: где - массы диоксида углерода, салициловой кислоты и спирта во флюидной фазе во время эксперимента; - молекулярные массы соответствующих компонентов; - масса пропущенного CO₂; , , - 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: . 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 CO₂ - этанол»; «СК CO₂ - метанол» Салициловая кислота (о-оксибензойная 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 соразтворителя во флюиде. Рис. 1 - Растворимость салициловой кислоты в потоке СК CO₂, модифицированного полярным соразтворителем, 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 соразтворителя, 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 CO₂ на порядок, в сравнении с растворимостью при нулевой концентрации соразтворителя [5]. Данные по зависимости растворимости салициловой кислоты от давления при различном содержании метанола во флюиде представлены на рис. 3. С ростом содержания полярного соразтворителя зависимость изменения растворимости от давления уменьшается и при концентрациях метанола более 1.2 % масс. практически исчезает. Относительная погрешность измерений растворимости в потоке модифицированного СК CO₂, рассчитанная по методике [4], для салициловой кислоты составила 18.06 %. Рис. 2 - Растворимость салициловой кислоты в потоке «СК CO₂ – 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 CO₂ - 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 CO₂, модифицированным полярным соразтворителем. 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 CO₂ 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 CO₂ представлены на рис. 4. Порядок величины растворимости остался таким же, как и растворимости в чистом СК CO₂ (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-соразтворитель-растворяемое вещество”. На этапе роста растворимости сквалена с ростом концентрации этанола нет интенсивного образования водородных связей “CO₂-этанол”, которые могут негативно сказываться на растворимости. При дальнейшем росте концентрации этанола число образующихся водородных связей увеличивается, что препятствует формированию кластеров “растворитель-соразтворитель-растворяемое вещество” в достаточном количестве. Однако с повышением температуры водородные связи могут разрушаться и, как следствие, наблюдается рост растворимости сквалена в потоке модифицированного СК CO₂. Рис. 4 - Растворимость сквалена в потоке «СК CO₂ – 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 CO₂, рассчитанная по методике [4], для сквалена составила 26.57 %. Более или менее заметное увеличение растворимости сквалена в потоке СК CO₂ 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 в виду вероятность содержания остаточного этанола, ухудшающего качество продукта.