

# 苯甲酸在含夹带剂的超临界 CO<sub>2</sub> 中溶解度的研究

刘延成 李群生 张泽廷 于恩平

(北京化工大学化学工程学院, 北京 100029)

**摘要:** 采用流动法研究和测定了苯甲酸在 35、50℃ 下, 10.0~30.0 MPa 范围内, 在纯超临界 CO<sub>2</sub> 和含醇系列夹带剂的超临界 CO<sub>2</sub> 中的溶解度。实验研究表明, 醇系列夹带剂的加入均可明显增大苯甲酸的溶解度, 但 4 种醇的增强作用随着碳链的增加而略有减弱。论述了温度、压力对溶解度的影响, 并用 Sovova 方程对实验数据进行了回归。

**关键词:** 超临界 CO<sub>2</sub>; 苯甲酸; 溶解度; 夹带剂

中图分类号: TQ013.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2003)02-0026-04

## Study on solubility of benzoic acid in supercritical carbon dioxide with cosolvent

LIU Yan-cheng, LI Qun-sheng, ZHANG Ze-ting, YU En-ping

(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The solubility of benzoic acid in supercritical carbon dioxide with ethanol, propanol, butanol and pentanol as cosolvent were measured respectively over 10.0~30.0 MPa and 35℃ and 50℃. Results show that the cosolvent of ethanol, propanol, butanol and pentanol added into the supercritical carbon dioxide can distinctly enhance the solubility of benzoic acid, and the enhancement will slightly weaken as the increase of carbonic atomicity of the cosolvent. The effects of temperature and pressure on the solubility were also discussed, and the measured mole fractions of benzoic acid in supercritical carbon dioxide were correlated with the model presented by Sovova equation.

**Key words:** supercritical carbon dioxide; benzoic acid; solubility; cosolvent

苯甲酸作为一种香料、染料中间体和防腐剂, 在工业生产中有着广泛的应用。近年来对苯甲酸溶解度的研究屡有报道<sup>[1-2]</sup>, 但含夹带剂体系的溶解度研究并不多见, 已有的夹带剂主要为液态烷类及丙酮等, 醇类中甲醇和乙醇作夹带剂分别有过研究<sup>[3]</sup>, 尚未见对醇类夹带剂进行系列性研究的报道。

近年来超临界流体萃取的研究在基础理论与实际应用方面取得了相当大的进展<sup>[4-5]</sup>。目前固体溶质在超临界 CO<sub>2</sub> 中溶解度的研究已经引起众多学者的关注<sup>[6-8]</sup>。笔者对苯甲酸在超临界 CO<sub>2</sub> 中的溶解

度进行了研究, 测定了在乙醇、正丙醇、正丁醇和正戊醇作夹带剂时苯甲酸的溶解度, 研究了夹带剂碳原子数的增长对溶解度的影响, 并考察了不同温度、压力下溶解度的变化规律。

## 1 实验部分

### 1.1 实验装置及流程

采用流动法测定苯甲酸在含夹带剂的超临界 CO<sub>2</sub> 中的溶解度。实验流程如图 1 所示。CO<sub>2</sub> 气体通过 2A004 型膜式压缩机 (Nova) 压缩至一定压力

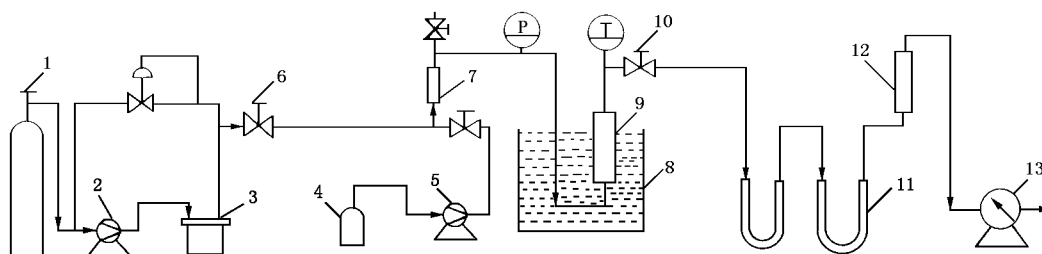
收稿日期: 2002-10-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29976001)和教育部科学研究重点项目(00017)

作者简介: 刘延成(1977-), 男, 硕士生; 张泽廷(1945-), 男, 博士, 教授, 博导, 主要研究方向为超临界萃取、膜分离技术、现代塔器技术, 通讯联系人, 010-64434775。

后,经由压力调节阀将压力减至实验设定压力,压缩后的 CO<sub>2</sub> 与夹带剂在混合器中混合,夹带剂由 Model-100A 型高压计量泵(Beckman)压入。混合器由电

加热丝进行预热,充分混合的 CO<sub>2</sub> 与夹带剂经过一段管路从底部进入萃取柱。萃取柱浸没于 CS503 型超级恒温水浴槽(重庆银河试验仪器有限公司)中。



1—CO<sub>2</sub> 钢瓶;2—膜压机;3—缓冲罐;4—夹带剂储罐;5—高压计量泵;6—压力调节阀;7—混合器;8—恒温水浴;  
9—萃取柱;10—减压阀;11—盛样器;12—转子流量计;13—湿式流量计

图1 实验装置示意图

萃取柱内径 21 mm,柱高 270 mm,萃取釜内有效体积约 60 cm<sup>3</sup>。实验一次性装料约 30 g,使用玻璃棉作为填充介质,并有均匀分布固体溶质的作用。保持低流速,使超临界混合气体与固体溶质充分接触,然后萃取混合物从萃取柱顶部流出,经减压微调节阀减压接近常压后通入两个串连的 U 型管中,将固体溶质及夹带剂与 CO<sub>2</sub> 进行分离。第一个 U 型管起到收集固体溶质的作用,第二个 U 型管则用于确定溶质是否在第二管中沉析完全。第一管用棉花填充,以防止溶质的微小颗粒流失。由于醇类夹带剂为液态形式,故在常温下也将沉积于 U 型管中。为获得干燥纯净的溶质以获得准确的质量,需要真空干燥去除夹带剂组分。减压后的 CO<sub>2</sub> 通过转子流量计并经湿式气体流量计计量累计的 CO<sub>2</sub> 体积后放空。转子流量计用来调节 CO<sub>2</sub> 流量以保持稳定。湿式流量计上附有温度计和水压计,用以确定放空 CO<sub>2</sub> 的温度和压力。

实验中萃取压力的控制由连接于萃取柱入口处的高精度压力表(Heiss, Newtown Conn)指示,压力表精度为 0.1 MPa。由超级恒温水浴保持萃取柱温度恒定,控制精度为 0.01 K;釜内温度由温度显示器动态指示,分辨精度为 0.1 K。湿式流量计的最小刻度为 25 mL。

## 1.2 实验物系与条件

所采用的溶质为苯甲酸;夹带剂分别为乙醇、正丙醇、正丁醇、正戊醇。实验温度分别为 35℃ 和 50℃,实验压力为 10.0 ~ 30.0 MPa。所用试剂的工业指标均为分析纯。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 实验结果

表 1 为本实验所测定的苯甲酸在不含夹带剂的超临界 CO<sub>2</sub> 中的溶解度与文献中所列溶解度的比较,溶解度  $x$  指溶质的摩尔分数,下同。

表 1 苯甲酸在不含夹带剂的超临界 CO<sub>2</sub> 中的溶解度

实验值		文献值			
50℃		35℃ <sup>[3]</sup>		45℃ <sup>[8]</sup>	
压力/ MPa	溶解度 $x$ / 10 <sup>-3</sup>	压力/ MPa	溶解度 $x$ / 10 <sup>-3</sup>	压力/ MPa	溶解度 $x$ / 10 <sup>-3</sup>
10.0	0.214	12.0	1.25	10.1	0.26
13.0	1.027	16.0	2.19	12.0	1.15
15.0	1.796	20.0	2.53	15.1	1.98
16.0	2.081	24.0	2.81	16.0	2.38
20.0	3.337	28.0	3.03	20.0	3.18
25.0	4.109	—	—	27.1	4.13
30.0	4.917	—	—	30.25	4.44

表 2 至表 4 分别列出了 35℃ 和 50℃ 的温度下,苯甲酸在含不同夹带剂的超临界 CO<sub>2</sub> 中的溶解度。

表 2 苯甲酸在含乙醇夹带剂的超临界 CO<sub>2</sub> 中的溶解度

压力/ MPa	35℃		50℃	
	密度/mol·L <sup>-1</sup>	$x$ /10 <sup>-3</sup>	密度/mol·L <sup>-1</sup>	$x$ /10 <sup>-3</sup>
10.0	17.456	2.829	13.633	0.848
12.0	—	—	14.780	4.632
13.0	18.219	7.100	—	—
16.0	19.154	8.830	16.666	9.168
20.0	20.472	10.54	18.258	12.81
25.0	21.356	11.57	19.247	13.72
30.0	22.077	11.99	20.126	14.70

注:夹带剂乙醇的摩尔分数为 3.5%。

表 3 苯甲酸在含正丙醇夹带剂的超临界 CO<sub>2</sub> 中的溶解度

压力/ MPa	35℃		50℃	
	密度/mol·L <sup>-1</sup>	x/10 <sup>-3</sup>	密度/mol·L <sup>-1</sup>	x/10 <sup>-3</sup>
10.0	18.110	2.460	13.752	0.605
13.0	18.902	6.243	15.645	5.950
16.0	19.872	9.278	16.812	8.316
18.0	—	—	17.715	10.81
20.0	21.240	12.33	—	—
25.0	22.157	13.32	19.416	13.88
30.0	22.905	13.88	20.302	15.04

注:夹带剂正丙醇的摩尔分数为 3.5%。

表 4 苯甲酸在含正丁醇和正戊醇夹带剂的超临界 CO<sub>2</sub> 中的溶解度

压力/ MPa	正丁醇		正戊醇	
	密度/mol·L <sup>-1</sup>	x/10 <sup>-3</sup>	密度/mol·L <sup>-1</sup>	x/10 <sup>-3</sup>
10.0	13.830	0.641	13.857	0.560
13.0	15.734	3.980	15.764	3.871
16.0	16.906	8.950	16.940	9.437
20.0	18.522	12.60	18.558	12.28
25.0	19.525	13.98	19.564	13.36
30.0	20.416	14.75	20.457	13.80

注:温度为 50℃;夹带剂正丁醇和正戊醇的摩尔分数均为 3.5%。

## 2.2 讨论

### 2.2.1 压力、温度对溶解度的影响

由表 1 可看出,苯甲酸在不含夹带剂的超临界 CO<sub>2</sub> 中,超临界 CO<sub>2</sub> 随着压力的增大而越来越接近液体,其不可压缩性也逐渐增强,而溶质的溶解度一般与超临界 CO<sub>2</sub> 的密度成线性关系,但如果压力继续增大,溶解度的增加将是有限的。

图 2 和图 3 分别列出了在 35℃ 和 50℃ 的温度下,苯甲酸在乙醇和正丙醇作夹带剂时的溶解度。由图可见无论何种夹带剂,苯甲酸溶解度都存在一个压力转变点:当低于此转变压力时,温度高并不利于溶解度的增加,在同等压力下的溶解度反而低于低温下的溶解度;但当压力高于转变点时,在同等压力下,高温时的溶解度明显高于低温时的溶解度。

在图 2 和图 3 中,苯甲酸溶解度的压力转变点在 17.0~18.0 MPa 之间,略大于其在纯超临界 CO<sub>2</sub>

中 16.0 MPa 的转变压力。

### 2.2.2 醇系列夹带剂对溶解度的影响

夹带剂是指为了改善超临界流体的溶剂性能和增加溶质的溶解度而在超临界流体中加入的少量可溶性的有机物。夹带剂可从两个方面影响溶质在超临界流体中的溶解度和选择性:一是溶质与夹带剂分子间的相互作用;二是溶剂的密度,其中分子间的相互作用力是决定物质溶解度的主要因素。

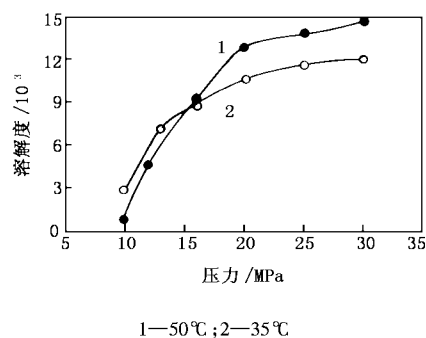


图 2 苯甲酸在含乙醇的超临界 CO<sub>2</sub> 中的溶解度

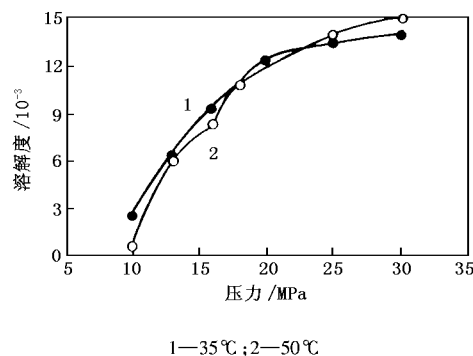


图 3 苯甲酸在含丙醇的超临界 CO<sub>2</sub> 中的溶解度

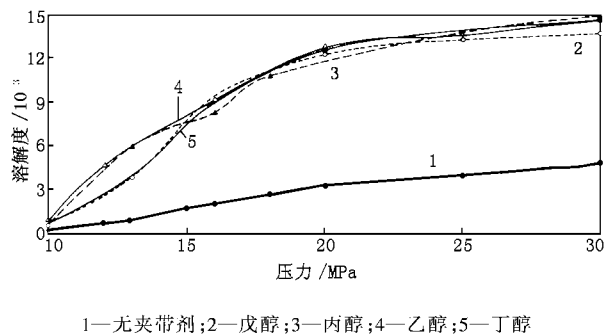


图 4 50℃ 时苯甲酸在含醇系列夹带剂的超临界 CO<sub>2</sub> 中的溶解度

CO<sub>2</sub> 是一种非极性的超临界萃取溶剂,而苯甲酸是一种极性较强的溶质,所以笔者选用了醇系列

的极性夹带剂,图4列出了50℃时苯甲酸在醇系列夹带剂作用下的溶解度曲线。

由图4可见,这4种醇系列夹带剂的加入都能显著地增大苯甲酸在超临界 CO<sub>2</sub> 中的溶解度,但增强效果的大小区别并不明显,可以认为大致是相同的。这是由于4种醇的极性都比较强,其相关的物性数据可见文献[9]。

但个别数据点并不是精确地符合以上规律,因为夹带剂与超临界萃取体系的作用机理很复杂,简单的几种因素分析还不能全面而准确地量化出真实的溶解度情况。

对于固体溶质在纯超临界 CO<sub>2</sub> 中溶解度的关联模型,有关文献已作了不少介绍,如 Chrastil<sup>[10]</sup> 提出的三参数方程,对多种溶质均有着较好的关联效果。Sovova<sup>[11]</sup> 对含夹带剂的三元体系溶解度提出了较好的关联模型,笔者依据此模型,对实验数据进行了关联计算:

$$S_C - S = kw_{et}^m S^n$$

式中,  $S$ 、 $S_C$  分别为溶质在纯超临界 CO<sub>2</sub> 和含乙醇夹带剂的超临界 CO<sub>2</sub> 中的溶解度,  $w_{et}$  为乙醇在混合溶剂中的组分摩尔质量分数,  $k$ 、 $m$ 、 $n$  为待定参数。

含醇系列夹带剂的溶解度计算值与实验值的平均相对误差  $E_r(x)$  由下式计算,其中 cal 代表计算值, exp 代表实验值,  $N$  为数据点数,  $x_i$  为  $i$  组分摩尔分数:

$$E_r(x) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{x_i^{\text{cal}} - x_i^{\text{exp}}}{x_i^{\text{exp}}} \right| C \times 100\%$$

计算结果表明含乙醇、丙醇、丁醇和戊醇的溶解度计算值与实验值的平均相对误差分别为 3.54%、6.42%、8.0% 和 10.8%。

需要说明的是,本实验 50℃、10.0 MPa 下的实验值,无论何种醇作夹带剂,溶解度均非常小,明显小于同压力下 35℃ 的溶解度。从实验现象和实验数据分析,这是由于温度升高后,含夹带剂的超临界

CO<sub>2</sub> 的临界点升高,使 10.0 MPa 的压力点更加接近于临界点,此压力点下的溶解度大大降低。

### 3 结论

(1) 苯甲酸溶解度随压力增大而增加。在超临界区内,越是接近临界点,溶解度对压力的变化越敏感;随着压力的不断增大,溶解度的增加趋势会越来越小。

(2) 温度对于溶解度的影响较为复杂,研究证明,溶解度曲线上存在一压力转变点。当压力低于转变点时,在较低温度下有较高的溶解度;当高于此点时,则高温有利于溶质的萃取。

(3) 醇系列夹带剂的加入均能明显增大苯甲酸的溶解度,但几种用到的醇增强的效果很接近。

(4) 在 50℃ 时,夹带剂的加入提高了超临界混合溶剂的临界点,从而使苯甲酸在 10.0 MPa 的低压力下的溶解度大大小于同压力下 35℃ 时的溶解度。

### 参考文献

- [1] Liang-sun Lee, Jin-feng Huang, *et al.* [J]. *J Chem Eng Data*, 2001, 46(5): 1156 - 1159.
- [2] Gonene Z S, Akman U, *et al.* [J]. *J Chem Eng Data*, 1995, 40(4): 799 - 804.
- [3] Dobbs J M, Wong J M, *et al.* [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1987, 26(1): 56 - 65.
- [4] 陈虹, 张承红. [J]. *化学进展*, 1999, 11(3): 227 - 238.
- [5] 周庆荣, 张泽廷, 朱美文. [J]. *化工进展*, 1994(7): 12 - 17.
- [6] Simon S, Ting T, Macnaughton S J, *et al.* [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1993, 32(7): 1471 - 1481.
- [7] Guclu-Ustundag O, Temelli F. [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2000, 39(12): 4756 - 4766.
- [8] 周庆荣, 张泽廷, 朱美文, 等. [J]. *化工学报*, 1995, 46(3): 317 - 323.
- [9] 卢焕章, 等. *石油化工基础数据手册* [M]. 北京: 化学工业出版社, 1984. 494 - 510.
- [10] Chrastil J. [J]. *J Phys Chem*, 1982, 86(15): 3016 - 3021.
- [11] Sovova H. [J]. *J Chem Eng Data*, 2001, 46(5): 1255 - 1257. ■

(上接第 25 页)

- [4] 旭化成工业株式会社. 被覆粒状肥料 [P]. JP 特开平 10 - 236895, 1998 - 09 - 08.
- [5] 东燃化学株式会社. 被覆粒状肥料 [P]. JP 特开平 10 - 218693, 1998 - 08 - 18.
- [6] 陈素文. 松香松节油深度加工技术与利用 [M]. 北京: 中国林业出版社, 1997. 90 - 132.

- [7] 蔡奋. 桐油化学及加工应用 [M]. 贵阳: 贵州科技出版社, 1998. 27 - 286.
- [8] 徐和昌, 黄沛成, 武冠英. [J]. *北京化工学院学报(自然科学版)*, 1994, 21(3): 33 - 37, 48.
- [9] 许秀成, 李荫萍, 王好斌. [J]. *磷肥与复肥*, 2000, 15(3): 1 - 6.
- [10] Planet Polymer Technologies, Inc. Controlled release plant nutrients [P]. UP, 5803946, 1998 - 09 - 08. ■