

超临界乙醇萃取蒽的实验研究

郑辉¹,何选明^{2*},易霜²,林红涛²

(1. 武汉科技大学,湖北 武汉 430081; 2. 煤转化与新型炭材料湖北省重点实验室,湖北 武汉 430081)

摘要:以乙醇为超临界萃取剂,采用恒容升温法研究了超临界乙醇对煤焦油中重要组分蒽的萃取效果,探究了温度和压力对萃取效果的影响。结果表明,在270~275℃,萃取压力为15.5 MPa左右时,萃取效果达到66%。实验表明,温度和压力对超临界乙醇萃取蒽有明显的影

关键词:蒽;超临界乙醇;萃取率

中图分类号:TQ522

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)10-0073-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.10.018

Extraction of anthracene by supercritical ethanol

ZHENG Hui¹, HE Xuan-ming^{2*}, YI Shuang², LIN Hong-tao²

(1. Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China;

2. Hubei Province Key Laboratory of Coal Conversion and New Carbon Materials, Wuhan 430081, China)

Abstract: Anthracene is a constituent of coal tar. With supercritical ethanol as extraction solvent, the extraction of anthracene from coal tar is investigated by heating in constant volume. The influence of temperature and pressure on the extraction effect is also studied. The result shows that the extraction efficiency is obviously influenced by temperature and pressure. The extraction efficiency can achieve 66% at 270-275℃ and 15.5 MPa because of higher anthracene extraction rate and solubility.

Key words: anthracene; supercritical ethanol; extraction efficiency

超临界流体萃取技术(Supercritical fluid extraction, SCFE)是一种新型的分离技术,具有低黏度、高扩散性、传质速率快、溶解能力强等优点^[1]。利用超临界流体良好的溶解性能,通过调节温度和压力实现对不同物质的萃取,与传统萃取方法相比,其操作简单,条件易于控制^[2]。目前已经在材料制备、医药、生物、食品、环境、化工等许多行业有应用^[3]。

蒽是煤焦油蒽油的重要组成部分,在染料、材料、农药等方面有重要的作用,由于蒽的合成比较困难^[4],目前90%以上的蒽都是从煤焦油中提炼出来的,其提炼主要方法有溶剂法、化学分离法、蒸馏-溶剂法等^[5],目前超临界CO₂萃取应用比较多^[6],超临界乙醇的超临界条件较温和(乙醇超临界温度为243℃,超临界压力为6.38 MPa),且绿色环保易回收,因此用超临界乙醇萃取蒽前景比较广阔^[7]。

笔者以乙醇为萃取溶剂,采用恒容升温法对超临界乙醇萃取蒽效果进行研究,并对萃取规律进行探讨,为超临界乙醇萃取蒽提供理论依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:蒽(质量分数为98%),无色晶体;无水乙醇(分析纯)。

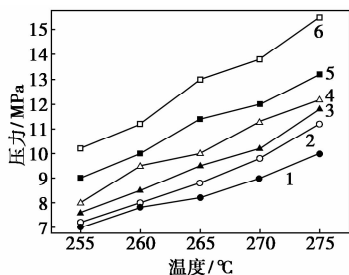
仪器:CQF型反应釜(容积为0.1 L,搅拌力矩为0.6 Nm,搅拌转速为50~1 000 r/min,设计压力为21.5 MPa,最高工作压力为20 MPa,设计温度为350℃,最高工作温度为350℃),大连精艺反应釜有限公司生产;FDK-高压控制器;加热电炉;AL204型电子天平,梅特勒-托利多公司生产;高效液相色谱仪(安捷伦1100)。

1.2 试验方法

准确称取0.500 0 g样品蒽,设置萃取温度为255、260、265、270、275℃,分别取50、55、60、65、70 mL和75 mL依次放入高压釜内胆中,共进行30组实验(5×6),试验电压均调至150 V,调节转速均为150 r/min,进行加热萃取,达到萃取温度后均保持稳定一段时间,每组反应均萃取90 min,再打开针型阀排出萃取物并使釜内压力降到6.4 MPa(因为乙醇的超临界压力为6.38 MPa),停止加热和搅拌,打开冷凝水使釜内温度冷却到常温,最后取出釜内萃取液进行分析和检测。

通过加入不同体积分数的乙醇来调节釜内压力,调节温度来达到乙醇的超临界温度,实验过程中,温度和压力的关系如图1所示。

由图1可以看出,在同一温度下,随着体积比(加入乙醇的量与高压釜的容积之比)的增大,釜内



1—体积比为 0.50;2—体积比为 0.55;3—体积比为 0.60;
4—体积比为 0.65;5—体积比为 0.70;6—体积比为 0.75

图 1 实验过程中温度-压力关系

压力也随着增大(与当初利用乙醇在密闭的釜内膨胀来调节压力是一致的)。在同一体积比下,随着温度升高,压力也随着增大,但并不是正比关系。

1.3 实验检测方法

由于实验所检测葱的沸点比较高,达 340℃,所以,采用高效液相色谱仪来检测萃取葱的含量。首先配制 0.002、0.003、0.004、0.005、0.006 g/mL 的标准溶液,用液相色谱仪对其进行检测,结果如图 2 所示。

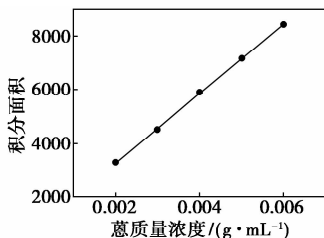


图 2 葱的液相色谱标准曲线

2 结果与讨论

2.1 实验数据

超临界乙醇萃取单组份葱的实验数据如表 1 所示。

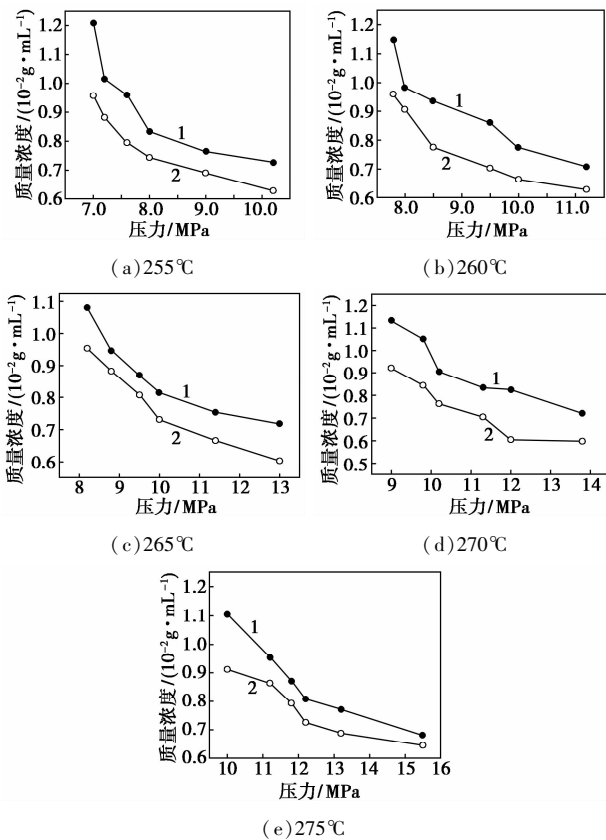
表 1 超临界乙醇萃取葱的实验数据

| 温度/ ℃ | 体积比 | 萃取液质量浓度/ (10 ⁻² ·g·mL ⁻¹) | 萃余液质量浓度/ (10 ⁻² ·g·mL ⁻¹) | 萃取率/ % |
|----------|------|---|---|-----------|
| 255 | 0.50 | 1.2089 | 0.9585 | 21.69 |
| | 0.55 | 1.0154 | 0.8817 | 26.28 |
| | 0.60 | 0.9600 | 0.7948 | 29.61 |
| | 0.65 | 0.8328 | 0.7440 | 32.42 |
| | 0.70 | 0.7638 | 0.6905 | 39.53 |
| | 0.75 | 0.7273 | 0.6279 | 47.65 |
| 260 | 0.50 | 1.1480 | 0.9587 | 28.53 |
| | 0.55 | 0.9824 | 0.9053 | 32.68 |
| | 0.60 | 0.9354 | 0.7764 | 44.54 |
| | 0.65 | 0.8600 | 0.7035 | 48.05 |
| | 0.70 | 0.7738 | 0.6643 | 50.24 |
| | 0.75 | 0.7083 | 0.6283 | 52.99 |

| | | | | |
|-----|------|--------|--------|-------|
| 265 | 0.50 | 1.0800 | 0.9531 | 42.01 |
| | 0.55 | 0.9468 | 0.8822 | 44.46 |
| | 0.60 | 0.8685 | 0.8072 | 51.00 |
| | 0.65 | 0.8148 | 0.7305 | 52.73 |
| | 0.70 | 0.7536 | 0.6661 | 58.73 |
| | 0.75 | 0.7172 | 0.6028 | 60.87 |
| 270 | 0.50 | 1.1318 | 0.9210 | 44.00 |
| | 0.55 | 1.0502 | 0.8440 | 45.15 |
| | 0.60 | 0.9056 | 0.7620 | 55.13 |
| | 0.65 | 0.8335 | 0.7045 | 56.48 |
| | 0.70 | 0.8244 | 0.6050 | 59.06 |
| | 0.75 | 0.7205 | 0.5978 | 61.18 |
| 275 | 0.50 | 1.1051 | 0.9125 | 51.77 |
| | 0.55 | 0.9545 | 0.8631 | 55.26 |
| | 0.60 | 0.8703 | 0.7930 | 57.29 |
| | 0.65 | 0.8081 | 0.7260 | 61.79 |
| | 0.70 | 0.7713 | 0.6883 | 63.70 |
| | 0.75 | 0.6810 | 0.6453 | 65.89 |

2.2 葱在萃取液和萃余中的浓度对比

葱在超临界乙醇萃取中质量浓度的变化如图 3 所示。



1—葱在萃取液中的质量浓度;2—在萃余液中的质量浓度

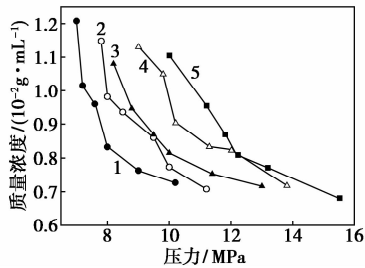
图 3 不同温度、压力下葱在超临界乙醇中的质量浓度

从图 3 中可以看出,在同一温度下,随着压力增大,葱在萃取液和萃余液中的质量浓度均减小,且逐

渐趋于平缓。通过对比葱在萃取液和萃余液中的质量浓度,在同一温度和压力下,葱在萃取液中的质量浓度都大于在萃余液中的质量浓度,从而证明了用超临界乙醇萃取葱是可行的。

2.3 葱在超临界乙醇中的质量浓度

不同温度下葱的超临界质量浓度如图4所示。



1—255℃;2—260℃;3—265℃;4—270℃;5—275℃

图4 不同温度下葱在超临界乙醇中质量浓度变化曲线

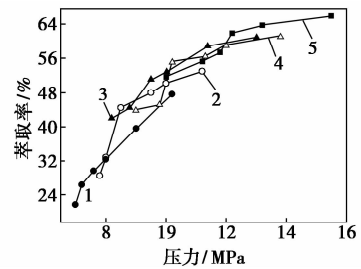
从图4中可以看出,在不同温度下,葱在萃取液中的质量浓度均随着压力的增加而减小,最后逐渐趋于平缓。因为葱在超临界乙醇中的溶解度与乙醇的密度、黏度、扩散系数等有关,当压力在超临界压力附近时,乙醇的密度比较大,黏度比常温乙醇小的多,接近于气体,扩散系数也比常温乙醇大1~2个数量级,葱在超临界乙醇中质量浓度比较高,有利于萃取。当压力升高时,超临界乙醇的密度增大,黏度也增大,而扩散系数减小,黏度增大不利于溶解,而扩散系数减小降低了分子间扩散使溶解几率降低,所以,葱在超临界乙醇中的质量浓度下降。

2.4 温度和压力对萃取率的影响

2.4.1 压力对萃取率的影响

压力是影响超临界乙醇萃取效果的主要因素之一,压力可以影响溶剂的密度和扩散系数,当压力增大时,溶剂的密度也随着增大,密度增大使得萃取率也增加;而压力增大降低扩散系数,使得溶解几率降低,从而减小萃取率。本实验中,压力增加对密度增大影响的程度大于扩散系数下降的影响程度,实验结果如图5所示。

从图5可以看出,在同一温度时,随着压力的增大,萃取率逐渐增大,当压力达到某一值时,萃取率的增长逐渐呈平缓趋势。当温度为270~275℃,压力大于12 MPa时,萃取率上升不是很明显,达到了61%以上,此时,葱在超临界乙醇中的萃取率并不是最大,继续增加乙醇的量能一定程度上提高萃取率,但增加的幅度比较小,而且继续增加乙醇会加大压力,使得设备成本和投入成本增加。综合考虑,葱的



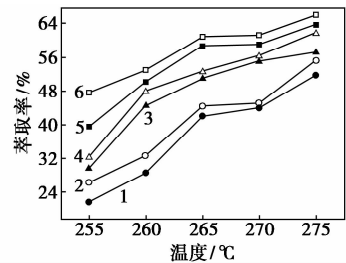
1—255℃;2—260℃;3—265℃;4—270℃;5—275℃

图5 不同温度下压力对萃取率的影响

超临界萃取最佳压力为12 MPa,温度为270~275℃,此时,乙醇加入量为65~75 mL。

2.4.2 温度对萃取率的影响

温度是影响葱的超临界乙醇萃取的另一个重要因素。温度对扩散系数的影响比较明显,当温度升高时,扩散系数增加,可以使萃取率增加;温度对分子间氢键的作用也十分明显,乙醇分子间、乙醇与溶质分子间的氢键作用都会影响溶质与溶剂分子的碰撞结合,温度升高会使分子间氢键作用减弱,从而不利于萃取;温度升高会使物质的密度降低,不利于萃取。在实验过程中,温度增加导致扩散系数增加的影响程度大于使得分子间氢键减弱影响的程度,实验结果如图6所示。



1—体积比为0.50;2—体积比为0.55;3—体积比为0.60;
4—体积比为0.65;5—体积比为0.70;6—体积比为0.75

图6 不同体积比下温度对萃取率的影响

从图6中可以看出,同一体积比下,葱的萃取率随着温度升高而增大,但是增长幅度逐渐趋于平缓。从270~275℃萃取率增长的幅度已趋于平缓,体积比为0.55段可能是误差。继续增加温度,萃取率的增大不会很大,继续增加温度会增加能耗和设备负担。

因此,选取最佳的萃取温度为270~275℃。

3 结论

(1)葱在超临界乙醇中的溶解度随着压力降低而减小,随着压力增大,溶解度减小的趋势也越小。

(下转第77页)

1.2 催化剂制备

采用两步水热晶化法,首先将氢氧化钠、硅溶胶、硫酸铝、四丙基溴化铵、硫酸和蒸馏水按照 $n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3):n(\text{TPABr}):n(\text{H}_2\text{SO}_4):n(\text{H}_2\text{O})=2:40:1:4.3:7.5:1:880$,以一定顺序并在搅拌条件下进行投料,室温陈化2 h后置于水热反应釜中,在180℃下晶化140~150 h制得ZSM-5型沸石前驱体。调整该固液体系的pH,以溶解的ZSM-5型沸石前驱体为硅源,加入一定量的偏铝酸钠,调整新溶胶体系的配比为: $3.5n(\text{Na}_2\text{O}):9n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3):120n(\text{H}_2\text{O}):3\% \sim 5\% \text{ Y}$ 导向剂(Y导向剂的配比为 $15n(\text{Na}_2\text{O}):16n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3):320n(\text{H}_2\text{O})$),室温条件下剧烈搅拌2 h后移至水热反应釜中,在90℃下晶化18 h。离心、洗涤、干燥后得到复合分子筛。在氧气气氛中550℃焙烧5 h得到多级孔分子筛MFZ样品。将焙烧后的产物置于浓度为0.5 mol/L的 NH_4Cl 溶液中,在60~80℃的条件下进行3次离子交换,干燥,550℃焙烧2 h,得到氢型MFZ复合分子筛。

1.3 催化剂表征

利用日本岛津(Shimadzu)生产的XRD-6000型全自动旋转靶X-射线衍射仪($\text{Cu}-\text{K}\alpha$ 射线,Ni滤波,管电压为40 kV,管电流为30 mA)对样品的晶相进行分析。利用日产JEOL/JSM-6700F型扫描电镜仪观察样品的形貌和晶粒的大小。利用日本岛津公司生产的FT-IR8400型红外光谱仪分析样品的骨架结构。利用美国康塔(Quantachrome)公司Quantachrome Quadrasorb SI型物理吸附仪对样品的比表面与孔径进行分析。 NH_3 -TPD实验在美国Micromeritics公司Autochem II 2920型全自动程序升温化学吸附仪上进行。

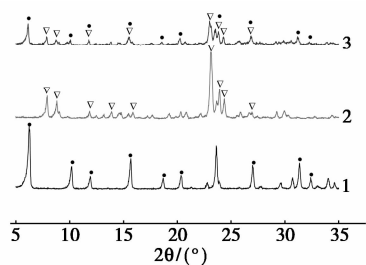
1.4 催化反应

选用异丙基苯催化裂化反应作为催化材料性质的探针反应,在常压于固定床微型在线色谱反应装置上考察催化剂对异丙基苯催化裂解反应的催化性能。反应前将0.1 g催化剂装入石英反应管中,在 N_2 气氛中于550℃活化2 h,降温至反应所需温度,利用 N_2 气流将异丙基苯通过鼓泡法带入反应器中反应。整个反应产物采出管线控制温度在160℃以上,产物用安捷伦GC1790气相色谱仪进行在线分析。

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

Y型与ZSM-5型分子筛和MFZ复合分子筛样品的XRD衍射图如图1所示。从图1中可以看出,2 θ 在6.16、10.05、15.52、20.26°等附近的衍射峰为Y型分子筛的特征衍射峰,具有FAU结构的六方晶系;而2 θ 在7.90、8.75、23.00°等附近的衍射峰为ZSM-5型分子筛的特征衍射峰,具有MFI结构的正交晶系。样品MFZ是兼具Y型和ZSM-5型分子筛全部衍射峰或部分衍射峰的复合分子筛,在以ZSM-5前驱体为硅源的溶解过程中,仍产生了一定量的无定形产物,表明两步水热晶化法在以ZSM-5



1—Y;2—ZSM-5;3—MFZ(●Y;▽ZSM-5)

图1 不同分子筛的XRD谱图

(上接第75页)

(2) 葱在超临界乙醇中的萃取率随着温度和压力增大而增大,在温度为270~275℃,压力为12 MPa时,萃取率较高,达到61%以上,继续升温 and 增压,萃取率增加的幅度不大。

(3) 通过恒容升温方法来研究焦油中葱在超临界乙醇的萃取效果是可行的,且操作简单。乙醇是一种优秀的超临界萃取剂,价格便宜且无污染,将其用于萃取葱是可行的。

参考文献

[1] 丁一慧,陈航,王东飞,等. 高温煤焦油的超临界萃取分馏研究[J]. 燃料化学学报,2010,38(2):140-143.

[2] 何选明,陈康,陈怡佳,等. 超临界乙醇萃取咪唑的实验研究[J]. 化学与生物工程,2012,29(12):61-64.

[3] Mehmet Kuddusi Akalin, Selhan Karagoz, Mehmet Akyuz. Supercritical ethanol extraction of bio-oils from German beech wood; Design of experiments [J]. Industrial Crops and Products, 2013, 49: 720-729.

[4] 刘爱花,薛永强,翟建望. 从粗葱中提取精葱的研究[J]. 太原理工大学学报,2007,38(3):233-235.

[5] 水恒福,张德祥,张超群. 煤焦油分离与精制[M]. 北京:化学工业出版社,2006:268-269.

[6] Lalanne P, Rey S, Cansell F, et al. Attempt to explain the changes in solvation of polystyrene in supercritical CO_2 /ethanol mixtures using Infrared and Raman spectroscopy [J]. J Supercrit Fluids, 2001, 19(2):199-207.

[7] 马玉花,赵忠,李科友,等. 超临界 CO_2 流体萃取杏仁油工艺研究[J]. 农业工程学报,2007,23(4):272-275. ■