

静态法测定固体溶质在超临界溶剂中的溶解度

郑晓彬 王靖岱

(浙江大学化工系联合化学反应工程研究所, 浙江 杭州 310027)

摘要:建立了一套静态法测定固体溶质在超临界流体中溶解度的装置, 相比于一般的静态法, 其工艺特点为在维持压力的前提下取样, 有助于消除对平衡系统的扰动。并以萘为溶质, 在 308 K 时对装置进行了验证, 实验结果和文献值基本一致。装置的工作温度为 293 ~ 773 K, 工作压力为 0.1 ~ 50 MPa。

关键词:固体溶质; 溶解度; 超临界流体; 静态法

中图分类号: TQ027.36

文献标识码: A

文章编号: 0253 - 4320(2004)S1 - 0184 - 02

Determination of solid solubility in supercritical fluid by static equilibrium method

ZHENG Xiao-bin, WANG Jing-dai

(Department of Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: A static equilibrium apparatus was built for determination of solid solubility in supercritical solvent. This technique was used to remove the fluctuation of pressure by compressing fluid into the system to maintain a constant pressure value while the sample was obtained. The solubility of model solute naphthalene was determined at 308K for test. The experimental data were in agreement with literature value. The system worked at temperature from 293 to 773 K and pressure from 0.1 to 50 MPa.

Key words: solid solute, solubility, supercritical fluid, static equilibrium method

超临界流体技术是近十几年来非常活跃的研究领域^[1], 其理论和应用基础是溶解度的测定和预测^[2]。测定超临界流体中物质溶解度的实验方法主要有动态法和静态法^[3], 动态法加快达到溶解平衡的速度, 缩短实验时间, 并且能够保证其在平衡状态下进行; 而静态法的优点是实验设备简单, 耐压、密封等问题容易解决, 操作方便。无论哪种方法, 其技术要求都比较简单, 所获得的数据也有足够的正确性。笔者结合超临界溶液快速膨胀过程制备细微粒子的需要, 建立了一套静态法测定固体溶质在超临界流体中溶解度的装置, 并以萘为模型溶质对装置进行了验证。

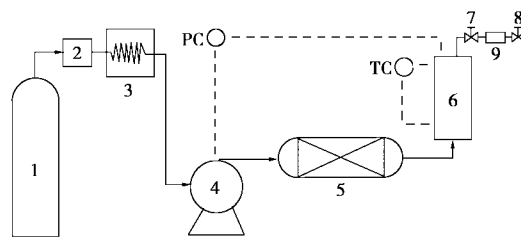
1 实验部分

1.1 实验装置

溶解度的测定装置如图 1 所示, 主要分为 4 个部分:

(1) 进料单元: 由 1 台高压柱塞式计量泵(杭州之江科学仪器厂)、过滤器、冷冻机(宁波市海曙天恒

仪器厂)和缓冲罐组成, 泵头由冷冻机循环水冷却以避免液体溶剂气化。



1—CO₂ 钢瓶; 2—过滤器; 3—冷冻机; 4—高压柱塞泵; 5—缓冲罐; 6—萃取柱; 7—微调阀; 8—阀; 9—取样管

图 1 静态法测定固体溶质在超临界流体中溶解度的装置示意图

(2) 萃取单元: 萃取柱内径 25 mm、长 300 mm, 固体溶质放置其中, 两端封以过滤网, 柱子绕有电热丝加热, 柱内温度由插在其内部的 J 型热电偶测得。

(3) 取样单元: 主要由取样管和 2 个高压阀组成, 取样管的体积为 5.0 mL。

(4) 控制和测量系统: 采用铂电阻温度计测量温

度,精度为 ± 0.1 K,压力由精密压力表读取(柱内压力梯度的变化忽略不计),精度为 ± 0.1 MPa,并经静重校核。萃取柱内的温度由温控仪控制,泵的开关由压力传感器控制。连接萃取柱和取样管之间的管线、阀均缠有电热丝加热并由温控仪(精度为 ± 0.1 K)控制,以防止流体进入取样管之前析出在管线上。本装置的设计操作温度和压力分别为293~773 K和50 MPa。

1.2 实验材料及仪器

二氧化碳,质量分数 $> 99\%$,中科院上海有机化学研究所;乙醇,质量分数 $> 99\%$,浙江杭州双林化工试剂厂;萘,纯度99%,用前未做任何处理。光栅分光光度计,722型,上海第三分析仪器厂。

1.3 实验步骤

在对装置进行气密性和耐压耐温实验后,以静态法测定萘在超临界二氧化碳中的溶解度。在测定各温度压力下的溶解度实验前,先确定溶解平衡时间。预实验发现2 h后溶解度不再随时间而变,故确定2 h为萘的溶解平衡时间。具体测定步骤如下:

(1)在萃取柱内加入足够多的萘颗粒。

(2)将萃取柱和相应的管线加热到各自的设定温度。

(3)开启冷冻机,通入一定量的二氧化碳,将系统中的空气置换干净;关闭阀7、8,打开泵使釜内压力达到设定值。

(4)维持柱内压力、温度值约2 h,使萘溶解并达到平衡。

(5)加热取样器及其与萃取柱相连的管线,将温度控制到远高于釜内温度。打开微调阀7,同时开泵(泵的流量较小),向釜内缓慢补充新的二氧化碳气体,即一边进气一边取样。这时,为使体系压力基本维持恒定,不断轻微调节阀7,经过刚开始的数秒的波动,即能维持恒定压力。当体系压力陡升时,说明取样器已满,立即停泵,关闭阀7。

(6)待取样器温度降至室温,打开阀7或8将取样器内气体缓慢放入锥形瓶,拆下取样器,用乙醇洗涤多次,将每次洗涤下来的溶液收集在锥形瓶中。将溶液蒸发浓缩,移入10 mL容量瓶定容,得到某一浓度的未知样。

(7)重复步骤2~6,可获得不同温度、压力下的未知样。每个测定点重复3~5次,将平均值作为此温度压力下的实验值。

(8)用分光光度计测定各容量瓶中萘的乙醇溶液

在320 nm的吸光度,作为计算溶解度的原始数据。

2 实验结果和讨论

根据测定的吸光度数据,从事先测定的工作曲线计算相应的浓度值 C_i ,进而得到10 mL溶液中萘的质量,即5 mL取样管中萘的摩尔数 n_i (mol)。

$$n_i = 10C_i/M \quad (1)$$

由于Peng-Robinson方程^[4]形式简单、使用方便,更重要的是该方程比其他立方型方程在计算超临界的液体密度方面具有显著的优越性。因此,各实验状态点下取样管中二氧化碳的摩尔体积 V_i 由 $p-R$ 方程计算得到:

$$p = \frac{RT}{(V_i - b)} - \frac{a(T)}{V_i(V_i + b) + b(V_i - b)} \quad (2)$$

式中 $b = 0.0778 \frac{RT_c}{p_c}$

参数 $a(T)$ 是温度的函数,由下式表示:

$$a(T) = a(T_c)a(T_r, \omega)$$

$$a(T_c) = 0.45727 \frac{R^2 T_c^2}{p_c}$$

$a(T_r, \omega)$ 是对比温度 T_r 和偏心因子 ω 的无因次函数,对所考察的物质而言,可用如下关系式计算:

$$[a(T_r, \omega)]^{0.5} = 1 + k'(1 - T_r^{0.5})$$

k' 为每一物质所固有的特征常数,其方程为:

$$k' = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$$

取样管中二氧化碳的摩尔数 n_1 (由于萘的浓度很低,近似认为取样管中为纯 CO_2 流体):

$$n_1 = 5/V_1 \quad (3)$$

于是,萘在 SCF-CO_2 中的溶解度 y (摩尔分率)为:

$$y_2 = n_2/(n_1 + n_2) \quad (4)$$

表1中列出了308 K时各实验状态点下的溶解度值,实验值和文献值^[5]相比,平均相对误差小于3.5%,说明本装置可良好工作,所测数据可靠。

表1 308 K时萘在超临界二氧化碳中的溶解度

p/MPa	8.57	13.13	19.69	25.20
$y \times 10^3$ 本实验	7.48	14.12	17.04	19.19
文献[5]	7.50	14.10	17.09	19.22

与普通的静态法相比,采用在维持压力的前提下进行取样的方法有助于消除对平衡系统的扰动,维护已达到的平衡状态。这种方法的优点是实验设备简单,耐压、密封等问题容易解决,操作方便,且具有较高的准确度。(下转第189页)

表4 2种方案各塔参数及能耗比较

操作单元	原流程				新流程				
	脱水塔	溶剂回收塔	异构体分离塔	残渣分离塔	高压脱水塔	低压脱水塔	溶剂回收塔	异构体分离塔	残渣分离塔
操作压力/MPa	0.100	0.100	0.004	0.004	0.100	0.010	0.100	0.004	0.004
冷凝器温度/K	359	348	426	454	357	318	350	428	454
再沸器温度/K	483	373	479	483	379	483	372	483	483
回流比	0.55	10.00	128.00	0.84	0.13	0.09	2.50	41.40	0.25
理论板数	9	20	22	6	4	7	20	28	6
冷凝器热负荷/kW	-1417	-542	-1613	-568	-418	-629	-264	-732	-372
再沸器热负荷/kW	1586	561	1590	514	464	285	330	718	343
中间再沸器负荷/kW						418			
高压蒸汽消耗 ^① /kg			4361				1380		
冷却水消耗 ^② /t			180.0				86.4		

注:①、②分别指生产 1t 产品所消耗的蒸汽及冷却水质量。

4 结论

通过模拟分析,对脱水塔采用双效流程进行改进,调节 2 个塔的采出量,满足了双效塔之间的分离和换热要求,优化后不仅提高了塔的分离效果,而且降低了塔底温度,使双效脱水流程的塔底加热蒸汽可以采用异构体分离塔塔顶冷凝热作为热源,节省了公用工程用量。对异构体分离塔进行改进,将理论塔板数增加到 28,减小了回流比,高压蒸汽的用量减少了 50%。对溶剂回收塔和残渣分离塔进行模拟计算,得出各塔最优操作条件并对 TDA 分离全流程进行了优化,使得产品质量提高,符合后续生产

要求。分析流程中各塔物流的状态,对 TDA 分离全流程进行能量集成,减少了高压蒸汽和冷却水的用量,每吨产品节省了冷却水 51.8%,高压蒸汽 68.6%,公用工程费用节省了约 67.7%。

参考文献

- [1] 赵新强,王延吉.[J].化学通报,2001,64(4):201-205.
- [2] 蔡宏国.[J].甘肃化工,1992,5(3):18-21.
- [3] 冯霄,李勤凌.化工节能原理与技术[M].北京:化学工业出版社,1998.62-120.
- [4] 陈晓春,马桂荣.[J].现代化工,2002,22(3):14-17.
- [5] 杨万红,孟小琼,都健.[J].现代化工,2002,22(7):39-42.
- [6] 王勇.甲苯二胺制造过程的优化综合[D].青岛:青岛科技大学,2003.15-40. ■

(上接第 185 页)

符号说明

a	状态方程参数	V	摩尔体积, m^3/mol
b	状态方程参数	y	溶解度, mol/mol
C	摩尔浓度, mol/L	ω	偏心因子
k'	特征常数	下标	
M	分子质量, g/mol	1	溶剂
n	摩尔数, mol	2	溶质
p	压力, Pa	c	临界值
R	气体常数	i	各状态点
T	温度, K	r	对比值

参考文献

- [1] 朱自强.超临界流体技术——原理及应用[M].北京:化学工业出版社,2000.
- [2] McHugh M A, Krukonis V J. Supercritical Fluid Extraction Principles and Practice[M]. Boston: Butterworths, 1986.
- [3] Fornari R E, Alessi P, Kikic I. [J]. Fluid Phase Equilibria, 1990, 57: 1.
- [4] Peng D Y, Robinson D B. [J]. Ind Eng Chem Fundam, 1976, 15: 59.
- [5] McHugh M A, Paulaitis M E. [J]. J Chem Eng Data, 1980, 25: 326. ■