第 28 卷第 3 期 河 北 科 技 大 学 学 报 Vol.28, No.3
2007 年 9 月 Journal of Hebei University of Science and Technology Sept. 2007

文章编号: 1008-1542(2007)03-0212-03

固体溶质在含夹带剂超临界 CO_2 中溶解度的计算

王进平[1], 辛凤艳[2], 王利民[3]

(1. 石药集团有限公司生产部, 河北石家庄 050051; 2. 承德市供水公司水质检测中心, 河北承德 067000; 3. 石药集团河北中润制药有限公司, 河北石家庄 050031)

摘 要: 针对超临界流体萃取技术是一种绿色新型分离技术的特点, 选用适合超临界体系特点的状态方程、混合规则及方程参数的计算方法, 建立了计算溶质在含和不含夹带剂的超临界 CO_2 中溶解度的数学模型, 并给出了模型的计算过程。

关键词: 溶解度; 模型; 溶质; 超临界 CO_2; 夹带剂

中图分类号: TQ013.1 文献标识码: A

Calculation of solid solute solubility in supercritical carbon dioxide with cosolvent

WANG Jin-ping[1], XIN Feng-yan[2], WANG Li-min[3]

(1. Manufacture Department, Shijiazhuang Pharmaceutical Group Company Limited, Shijiazhuang Hebei 050051, China; 2. Center of Water Quality Detection, Chengde Water Supply Company, Chengde Hebei 067000, China; 3. Hebei Zhongrun Pharmaceutical Company Limited, Shijiazhuang Pharmaceutical Group, Shijiazhuang Hebei 050031, China)

Abstract: Supercritical fluid extraction (SFE) is a promising new and green separation technology. In order to promote its application, based on the characteristics of supercritical system, the suitable equation of state, together with the modified mixing rule and the equation parameter, was proposed to calculate the solute solubility in supercritical CO_2 with and without cosolvent respectively, and the calculating process was listed.

Key words: solubility; model; solute; supercritical CO_2; cosolvent

近 30 年来, 关于超临界流体萃取这一新型分离技术的研究十分活跃。开发应用该技术, 除了需要相应的高压技术外, 尤其需要溶解度、传递性质等基础物性数据。其中, 精确的溶解度数据更是超临界 CO_2 萃取工艺设备设计和操作条件选择的关键。经过国内外学者的努力, 已经测得了许多超临界体系的高压相平衡数据, 建立了一些适用的相平衡模型, 但是与大量的工艺研究相比, 溶解度数据显得非常缺乏, 相平衡模型的通用性也比较欠缺。尤其是当超临界体系中加入夹带剂后, 超临界体系的相平衡行为变得更加复杂。立方型状态方程形式简单, 在描述超临界体系相平衡行为时获得了成功, 因而成为应用最广泛的状态方程。笔者采用 PR 状态方程[1] 和 PR 混合规则[2], 并选择适合超临界体系特点的方程参数的计算方法, 计算固体溶质在含和不含夹带剂的超临界 CO_2 中的溶解度[3]。

1 MPR-2 状态方程平衡模型[3] 的推导

在一定温度和压力下, 体系达到相平衡状态时, 固体溶质在超临界流体相中的溶解度(y_i)可用式(1)表示:

收稿日期: 2006-09-13; 修回日期: 2007-01-16; 责任编辑: 张士莹

作者简介: 王进平(1971-), 女, 河北灵寿人, 工程师, 主要从事制药和新型分离技术方面的研究。

$$y_i = \frac{P_1 \varphi_1 \exp\left(\int_{P_1}^{P} \frac{V_1 \mathrm{d}P}{RT}\right)}{\varphi_2 P}。\tag{1}$$

式中: P_1, V_1 分别是溶质的饱和蒸气压和体积; φ_1 为溶质在饱和状态下的逸度系数; φ_2 是溶质在超临界流体中的逸度系数; P 为体系压力; T 为体系温度; R 为气体常数。

在应用式(1) 计算固体溶质在超临界 CO_2 中的溶解度时, 根据它们组成的相平衡体系的特点, 可以作如下简化。

1) 在实验的温度和压力范围内, 假设固体体积不随温度和压力变化, 则式(1) 中的 $\exp\left(\int_{P_1}^{P} \frac{V_1 \mathrm{d}P}{RT}\right)$ 可简化为 $\exp\left[\frac{V_1(P - P_1)}{RT}\right]$。

2) 纯固体的逸度系数可由下式求得:

$$\ln \varphi_1 = \frac{1}{RT}\int_0^{P_1}\left(V_1 - \frac{RT}{P}\right)\mathrm{d}P。$$

若已知固体溶质的饱和蒸气压和体积, 则可计算得到 φ_1。但是, 一般情况下, 由于固体的饱和蒸气压很小, 因而在计算中经常假定固体溶质在饱和条件下逸度系数 φ_1 等于 1。

3) 当考虑超临界 CO_2 与固体体系的相平衡时, 由于超临界 CO_2 在固体中的溶解度很小, 可以忽略不计, 即视固相为纯物质, 因而, 体系的非理想性完全表现在流体相。

于是, 式(1) 可简化为

$$y_i = \frac{P_1 \exp[V_1(P - P_1)/(RT)]}{\varphi_2 P}。\tag{2}$$

式中: P_1, V_1 可以从数据手册或用经验方法计算得到。笔者选用 PR 状态方程和 PR 混合规则来求 φ_2。PR 状态方程和 PR 混合规则的表达式见式(3)、式(4a) 和式(4b)。

$$P = \frac{RT}{V - b_m} - \frac{a_m}{V(V + b_m) + b_m(V - b_m)}。\tag{3}$$

式中: a_m 是混合物的能量参数; b_m 是混合物的体积参数。

$$a_m = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} y_i y_j a_{ij},\tag{4a}$$

$$b_m = \sum_{i=1}^{N} y_i b_{ii}。\tag{4b}$$

式中: $a_{ij} = [(1 - k_{ij}) + (k_{ij} - k_{ji}) y_i]\sqrt{a_{ii} a_{jj}}$; b_{ii} 是纯组分的体积参数; k_{ij} 与 k_{ji} 是相互作用参数。这些参数与温度有关, 进行溶解度计算前需要由溶解度数据拟合求得。拟合时所用的目标函数(F_1) 如下:

$$F_1 = \sum_{i=1}^{N}\left|\frac{y_{i,\mathrm{cal}} - y_{i,\exp}}{y_{i,\exp}}\right|^2。\tag{5}$$

由于固体溶质和超临界流体分子体积相差悬殊, 笔者采用式(6) 代替式(4b) 计算方程的体积参数。另外, 在超临界体系中, 超临界组分的能量参数值不能随温度的增加而稳定下降, 应修正其计算形式。

$$b_m = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} y_i y_j b_{ij}。\tag{6}$$

式中: $b_{ij} = \left(\frac{b_i^{1/3} + b_j^{1/3}}{2}\right)^3$。

PR 状态方程中纯组分的能量参数(a_{ii}) 和体积参数(b_{ii}) 的计算式见式(7) 和式(8)。

$$a_{ii}(T) = a_{ii}(T_c)\alpha。\tag{7}$$

式中:

$$a_{ii}(T_c) = 0.457\,24\frac{R^2 T_c^2}{P_c};$$

$\alpha = \left\{1 + m\left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{0.5}\right]\right\}^2$, $m = 6.812\,553 \times [\sqrt{1.127\,539 + 0.517\,252\omega - 0.003\,737\omega^2} - 1]$, ω是偏心因子。

$$b_{ii} = 0.077\,80\frac{RT_c}{P_c}。\tag{8}$$

经严格热力学推导,得到PR状态方程,结合PR混合规则以及改进体积参数和超临界流体能量参数的逸度系数(φ_2)的计算公式见式(9)。

$$\ln\varphi_2 = \frac{\bar{b}_i}{b_m}(Z-1) - \ln(Z-B) - \left(\frac{\bar{a}_i}{a_m} - \frac{\bar{b}_i}{b_m}\right) \times \frac{A}{2\sqrt{2}B}\ln\left(\frac{Z+(\sqrt{2}+1)B}{Z-(\sqrt{2}-1)B}\right)。 \tag{9}$$

式中:$A = \frac{a_m P}{R^2T^2}$; $B = \frac{b_m P}{RT}$; $Z = \frac{PV}{RT}$; $\bar{a}_i = \frac{1}{n}\left(\frac{\partial(n^2 a_m)}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j}$; $\bar{b}_i = \left(\frac{\partial(nb_m)}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j}$。

Z是流体相混合物的压缩因子,由式(10)求得,式(10)是把PR状态方程表示为压缩因子(Z)的函数多项式。

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-3B^2-2B)Z - (AB-B^2-B^3) = 0。 \tag{10}$$

针对上述PR混合规则,推导得到$\bar{a}_i$和$\bar{b}_i$的表达式,见式(11)和式(12)。

$$\bar{a}_i = \sum_{i=1}^{N} y_i(a_{ik}+a_{ki}) - \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} y_i^2 y_j(k_{ij}-k_{ji})\sqrt{a_{ii}a_{jj}} + y_k\sum_{i=1}^{N} y_i(k_{ki}-k_{ik})\sqrt{a_{ii}a_{kk}}。 \tag{11}$$

$$\bar{b}_i = 2\sum_{j=1}^{N} y_j b_{ij} - b_m。 \tag{12}$$

在用上述模型计算溶解度数据时,应用的目标函数(F_2)为

$$F_2 = \sum_{i=1}^{N} \left| y_{i,\exp} - y_{i,\mathrm{cal}} \right|。 \tag{13}$$

用PR状态方程结合改进方程体积参数和超临界流体能量参数的计算公式以及PR混合规则,推导得到计算溶质在超临界CO_2中溶解度的相平衡计算模型,见式(2)-式(13)(简称为MPR-2模型)。

2 MPR-2状态方程平衡模型的计算过程

利用PR状态方程计算溶质在超临界CO_2中溶解度的主要求解步骤如下。

1) 程序开始,输入已知数据(如温度、压力、临界参数、偏心因子、固体的饱和蒸气压和体积、拟合相互作用参数所用的实验数据等);

2) 假定相互作用参数的初值;

3) 由实验溶解度数据拟合求得相互作用参数,使求出的F_1值最小;

4) 假定溶解度的初值;

5) 计算方程参数a_m,b_m;

6) 计算压缩因子Z,对于超临界流体,令$Z = Z_{\max}$;

7) 求算固体在流体相中的逸度系数;

8) 由式(2)求得新的溶解度值,用式(13)检查新的溶解度与假设的溶解度之差是否达到迭代的精度要求。如果没达到要求,则返回步骤5)进入下一次迭代计算;

9) 输出计算的溶解度数据,打印计算结果,并结束程序。

3 结 语

依据热力学基本原理,利用PR状态方程,结合PR混合规则,根据由固体溶质和超临界CO_2组成体系的特点,改进了混合物体积参数和超临界流体能量参数的计算方法,经严格热力学推导得到了计算固体溶质在超临界流体中溶解度的模型(MPR-2模型)。

参考文献:

[1] PENG D Y, ROBINSON D B. A new two-constant equation of state[J]. Ind Eng Chem Fundam, 1976, 15: 59-66.
[2] POLING B E, PRAUSNITZ J M, O'CONNELL J P. The Properties of Gases and Liquids[M]. 5th ed. New York: McGRAW-Hill, 2001.
[3] 王进平,辛凤艳,王利民.夹带剂作用下溶质在超临界CO_2溶解度的研究[J].河北工业科技,2007,24(3):131-135.