

试验研究

氧芴在超临界乙醇中溶解度的实验研究

何选明,张连斌,彭宏杰,潘琛

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

摘要:以乙醇为超临界溶剂,采用恒容加热法研究煤焦油洗油馏分中的氧芴在超临界乙醇中的溶解度。通过GC检测分析萃取余液,结果表明在萃取温度为255℃、压力为7.0 MPa时,氧芴在超临界乙醇中的溶解度达到0.01652 g/mL,萃取效率达到106.5%,实验效果明显。研究得出,温度与压力对于固体物质的超临界溶解度的具有明显的选择调节性,其中温度对于溶解度的影响较大。

关键词:氧芴;超临界乙醇萃取;GC分析;溶解度

中图分类号:TQ519

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2011)06-0021-03

DIBENZOFURAN SOLUBILITY IN SUPERCRITICAL ETHANOL:AN EXPERIMENTAL STUDY

HE Xuan-ming, ZHANG Lian-bin, PENG Hong-jie, PAN Chen

(Hubei Coal Conversion and New Carbon Materials Key Laboratory, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: As a constituent of wash oil in coal tar, dibenzofuran solubility in supercritical ethanol was studied by the method of heating in constant volume. The results show that under the conditions of temperature at 255 °C, pressure at 7.0 MPa, dibenzofuran solubility in SC-EtOH is 0.01652 g/mL and the extract efficiency reaches 106.5% by GC analysis. The effect of experiment is obvious. The research reveals that temperature and pressure have an effect on obvious selectivity in solid solubility in supercritical fluid, and temperature is more activity.

Key words: Dibenzofuran; Supercritical ethanol extract; GC analysis; Solubility

超临界流体(Supercritical Fluid,简称SCF)萃取技术具有有传质速率快、相间分离易实现、过程能耗低及超临界溶剂溶解能力易调节等优点^[1]。目前,对固体物质在超临界流体中溶解度的研究十分活跃^[2-3]。

氧芴(Dibenzofuran,简称DB)作为煤焦油洗油馏分中的高附加值组分,属于极性分子,具有环氧结构,较易溶于醇类、醚类物质。国外Eduardo Pérez等人进行了氧芴+超临界CO₂二元体系高压相平衡,以及将甲醇及乙酸作为夹带剂对氧芴进行萃取等研究^[4-5]。目前国内对氧芴的超临界溶解萃取研究并不多见。

对于极性物质的超临界萃取,乙醇较CO₂有更多的优势^[6]。乙醇为无毒环保有机溶剂,沸点低,易回收循环。作为超临界溶剂,具有易气化升压、临界条件温和及便宜易得的优点^[7-8]。同时乙醇本身对于极性物质有较好的溶解性,所以将乙醇应用于极性物质的超临界溶解萃取将会有很大的前景^[9]。

本研究选取乙醇作为超临界溶剂,采用恒容加热法研究氧芴在超临界乙醇中的溶解度。相比其他研究方法,本实验研究方法易操作,超临界溶解萃取效果明显,为研究煤焦油中组分在液体溶剂中的超临界溶解度提供一定的方法参考和数据支持。

1 实验

1.1 样品

溶质:氧芴(纯度 98%),淡黄色晶体。

溶剂:无水乙醇(分析纯)。

1.2 实验方法及表征

本实验采用恒容升温法研究温度及压力对超临界乙醇萃取 DB 效果的影响。通过调节乙醇加入量,即容积比来控制压力,使得乙醇在温度达到临界点时也满足临界压力条件。其中,初始 DB/EtOH 恒定,以消除溶剂量的影响。图 1.1 显示容

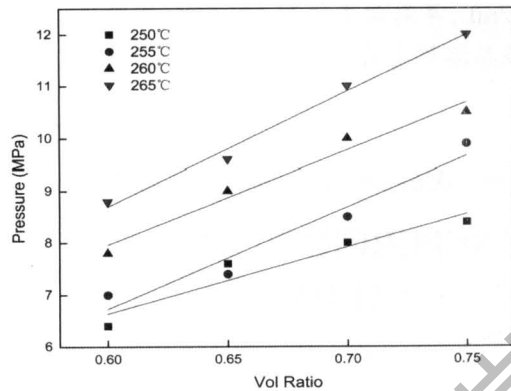


Fig.1.1 Relation of volume ratio and pressure

积比与压力有较高的线性相关性,而且均易达到实验要求。

本实验装置采用容积 100 mL 的 CQF 高压反应釜,反应釜设定转速为 100 r/min,并快速升温至设定的温度。待状态保持稳定后排出超临界萃取混合物。由于乙醇挥发后易析出 DB,使得排出物检测精度下降,所以待设备自然冷却至室温,确定釜内残液的体积后,对残液取样进行 GC 分析,利用 DB 气相色谱标准曲线(图 1.2 所示)得到残余液中的 DB 含量,通过计算得到 DB 在超临界乙醇

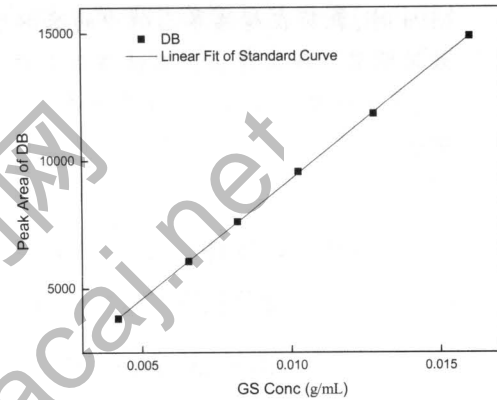


Fig.1.2 GC standard curve of DB

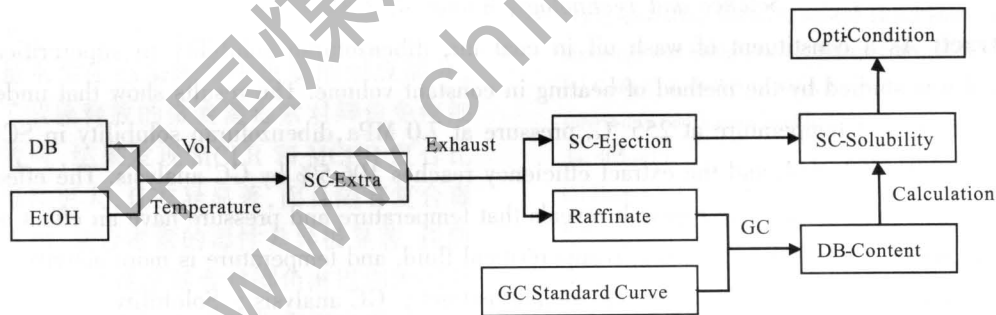


Fig.2.2 Effect of temperature on DB solubility in SC-EtOH

中的溶解度。实验方法流程图见图 1.3。

2 实验结果与讨论

经多次反复实验,得实验结果见表 1。

图 2.1 显示随着容积比的增加,压力增大,DB 在超临界乙醇中的溶解度变化总趋势为平稳下降。主要是因为达到临界压力后继续增加压力致使溶剂密度和粘度增大,不利于溶质的溶解。并且在恒容条件下,压力的增长并不能引起扩散系数明显的增大,从而导致溶解度随着压力的增加逐渐下降,体现超临界状态下压力对于溶解度的选择性比较明显。

Table 1 Data of DB solubility in SC-EtOH

T/°C	Vol Ratio	DB solubility/10 ⁻³ g/mL
250	0.60	7.214
	0.65	8.387
	0.70	8.266
	0.75	5.286
255	0.60	16.52
	0.65	15.90
	0.70	15.38
260	0.75	12.61
	0.60	13.42
	0.65	8.229
265	0.70	9.025
	0.75	8.663
	0.60	8.396
	0.65	8.384
	0.70	8.471
	0.75	8.280

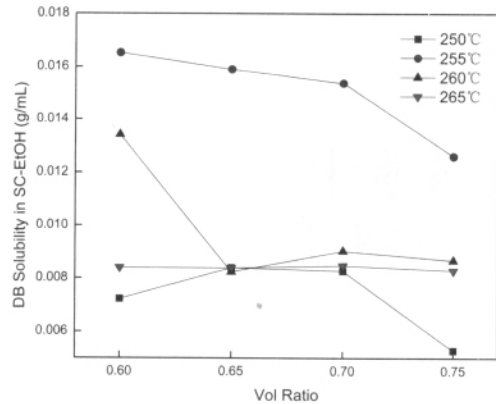


Fig.2.1 Effect of volume ratio on DB solubility in SC-EtOH

图 2.2 显示随着温度的升高, DB 的超临界乙醇中的溶解度在 255 °C 时出现极大值, 之后再次下降。其中 250 °C 时, DB 在容积比为 0.65 与 0.70 之间有略微的溶解性。在 260 °C 时, 溶解度在降低后维持稳定。在 265 °C 条件下, 溶质溶解度随压力增大而保持几乎不变。

实验也验证了温度对于超临界乙醇的扩散系数影响明显, 随着温度的升高, 扩散系数不断增加。温度的升高导致溶剂分子间的距离增大, 但本实验恒容状态下扩散空间并没有增大, 导致溶剂的密度及粘度增大, 使得扩散系数下降, 溶解效果出现下降。由实验结果可见, 温度对于超临界萃取的选择性的影响较大。

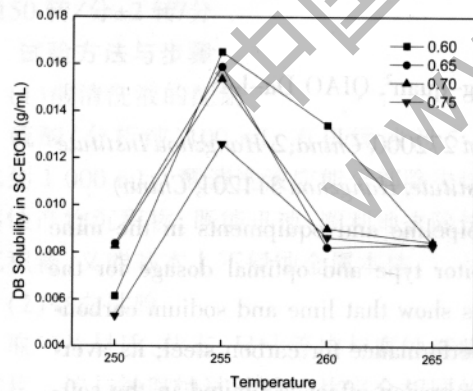


Fig.2.2 Effect of temperature on DB solubility in SC-EtOH

由上可知, 超临界乙醇对于氧芴有良好的溶解性, 并且萃取选择性明显。实验结果显示, 当温度在 255 °C, 容积比在 0.6, 及压力达到 7.0 MPa 时 DB 在超临界乙醇的溶解度达到最大, 为 0.01652 g/mL, 溶解度超过初始萃取浓度 106.5 %, 萃取溶解性效果明显。

3 结论

(1) 以乙醇为超临界溶剂, 在萃取温度为 255 °C、容积比为 0.6, 此时压力为 7.0 MPa, 氧芴在超临界乙醇中的溶解度最大。

(2) 通过恒容升温法研究固体物质在超临界流体中的溶解度的方法可行, 且简单易操作。

(3) 超临界溶剂乙醇是环境友好型溶剂, 便宜易得, 且易于回收利用, 所以将其应用于超临界萃取极性物质有着较大的应用前景。

参考文献

- [1] 丁一慧, 陈航, 王东飞. 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).
- [2] 李群生, 张泽廷, 刘延成, 等. 2-萘酚与苯甲酸在含夹带剂的超临界流体中溶解度的研究[J]. 化工进展, 2003.22(4).
- [3] 金君素, 李群生, 张泽廷, 等. 含夹带剂的超临界流体中固体溶解度的研究[J]. 石油化工, 2004.33(5).
- [4] Eduardo Pérez, Albertina Cabañas. High-pressure phase equilibria for the binary system carbon dioxide + dibenzofuran [J]. J. of Supercritical Fluids. 46 (2008) 238~244.
- [5] Eduardo Pérez, Albertina Cabañas. Cosolvent Effect of Methanol and Acetic Acid on Dibenzofuran Solubility in Supercritical Carbon Dioxide[J]. J. of Chem.Eng.Data 2008, 53,2649~2653.
- [6] 张志刚. 超临界流体过程相平衡实验研究[D]. 2006, 大连理工大学.
- [7] 郑晓彬, 王靖岱. 静态法测定固体溶质在超临界溶剂中的溶解度[J]. 现代化工, 2004.24(z1).
- [8] 刘丽丽, 张宝泉, 刘秀凤, 等. 加压和超临界条件下乙醇分子的缔合[J]. 化工学报, 2006.57(6).
- [9] 楚彩云, 张宝泉, 刘秀凤, 等. 溶剂极性对超临界乙醇中无限稀释扩散系数的影响[J]. 化工学报, 2004.55(6).

(上接第 20 页)

- [11] Liu Y, Song L, Li X, Liu T. The toxic effects of MC-LR on embryo-larval and juvenile development of loach, *Misgurnis mizolepis*. *Toxicol*, 2002, 40(4): 395~399.
- [12] 王连生, 韩朝晖. 有机污染化学进展[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998.
- [13] 张晖, 孔繁翔, 王世和, 等. 多种环境雌激素对淡水鱼联合毒性作用的预测和评价[J]. 环境科学学报, 2008, 28(6): 1178~1185.

- [14] 赵玉琴, 李丽娜, 李建华. 常见拟除虫菊酯和有机磷农药对鱼类的急性及其联合毒性研究[J]. 环境污染与防治, 11: 53~57.
- [15] 王桂燕, 胡筱敏, 周启星, 等. 对二氯苯和镉对草鱼 (*Ctenopharyngodon idellus*) 的联合毒性效应研究[J]. 环境科学, 28 (1): 156~159.
- [16] 孟顺龙, 陈家长, 冷春梅. 除草剂阿特拉津与丁草胺对麦穗鱼的联合毒性研究[J]. 环境污染与防治, 2007, 29(4): 254~260.