

行政院國家科學委員會專題研究計畫期中報告

應用群聚溶合模式於超臨界萃取之理論探討 及多成分系統之高壓相平衡測量(1/2)

計畫編號: 90-2214-E-002-040

執行期限: 90年8月1日至91年10月31日

主持人: 陳延平 台大化工系教授

一、中文摘要:

本研究採用群聚理論計算固體物質於超臨界流體中的溶解度，並依此理論推導計算中所需的逸壓係數。本計算方法所具之優異性，在於可應用二成分系統參數直接預測多成分系統中之固體溶解度，並可得到良好的預測結果。本研究亦探討助溶劑存在對模式中結合數的影響，助溶劑的濃度多寡與結合數具有線性的關係存在，計算結果亦可令人滿意。

二、英文摘要:

A cluster solvation model was employed in this study to correlate the solid solubility in supercritical fluids. Solid solubility was calculated by introducing the relationship between free energy and fugacity coefficient. This model has two temperature-independent binary parameters. This cluster solvation model was extended to ternary and multi-component calculations by directly using the parameters from the binary correlation results. Application of this model to systems with co-solvent has also been examined. A general trend for the variation of the association number with co-solvent concentration is observed.

三、前言:

目前常被學者引用計算超臨界流體溶解度的熱力學理論模式計有: (1)狀

態方程式法, (2)液態模式法, (3)半經驗法, (4)化學平衡法。上述方法之優缺點以詳述於文獻中[1]。根據文獻所述[2,3], 於超臨界流體相中, 溶質周圍的超臨界流體密度高出實驗觀測之平均密度甚多, 可見超臨界流體並非均勻的分佈, 溶質的四周附近, 超臨界流體將有非常明顯的集中的現象, 造成溶質四周的超臨界分子濃度與超臨界流體分子平均濃度有極大的差別, 亦即溶質分子以群聚化合物的方式存於超臨界流體相中。因此, 文獻中有數位學者以化學反應法描述溶質於超臨界流體相中的溶解度[4-6],

由文獻的實驗結果可知, 群聚(cluster)現象為超臨界流體相平衡中十分重要且不可忽略的情況, 應用此一現象描述溶質於超臨界流體的溶解度的變化, 乃為正確的方向。以往應用群聚現象所推導出的熱力學理論計算模式, 尚存有延伸性不足與經驗參數不易關聯的缺點, 如何應用改良的群聚現象模式來計算分析超臨界流體中固體之溶解度, 為本研究致力的目標。

四、群聚理論模式推導:

本研究考慮超臨界流體以氣相狀態存在於高壓狀態, 並假設有溶質與溶劑分子結合之化學反應存在於高壓狀態下:



其中：

F: 超臨界流體分子

S: 固體分子

SF_k : 群聚現象所產生的化學分子

根據化學平衡規則，此平衡系統的吉布士自由能(Gibbs free energy)總變化為：

$$\sum v_i \bar{G}_i(T, P, z_i) = 0 \quad (2)$$

本研究中選定各成分於溫度為 T、壓力為超臨界流體的臨界壓力時，以純物質狀態作為標準狀態。各成分於平衡狀態下的部分吉布士自由能，代入(2)式中可得：

$$\ln \frac{z_{SF_k}}{z_F^k} = k \ln \frac{\hat{\phi}_F(T, P, z_F)P}{\phi_F(T, P_{c,scf})P_{c,scf}} + \frac{V_s(P - P_{c,scf})}{RT} - \ln \frac{\hat{\phi}_{SF_k}(T, P, z_{SF_k})P}{\phi_{SF_k}(T, P_{c,scf})P_{c,scf}} - \frac{\Delta G^{rxn}(T, P_{c,scf})}{RT} \quad (3)$$

其中：

$$\Delta G^{rxn}(T, P_{c,scf}) = G_{-SF_k}(T, P_{c,scf}) - k G_{-F}(T, P_{c,scf}) - G_s(T, P_{c,scf}) \quad (4)$$

實驗量測所得之溶解度 y，與存在於超臨界相中的群聚化合物莫爾分率 z 的關係可表為：

$$y = \frac{z_{SF_k}}{z_F + z_{SF_k} + kz_{SF_k}} = \frac{z_{SF_k}}{(1 + kz_{SF_k})} \quad (5)$$

應用泰勒展開式展開可將(3)式化簡：

$$\ln \frac{z_{SF_k}}{(1 - kz_{SF_k})} = k \ln \frac{\hat{\phi}_F(T, P, z_F)}{\phi_F(T, P_{c,scf})} + \frac{V_s(P - P_{c,scf})}{RT} - \ln \frac{\hat{\phi}_{SF_k}(T, P, z_{SF_k})}{\phi_{SF_k}(T, P_{c,scf})} - \frac{\Delta G^{rxn}(T, P_{c,scf})}{RT} + (k - 1) \ln \frac{P}{P_{c,scf}} \quad (6)$$

本研究採用 Peng - Robinson 狀態方程式，計算逸壓係數。本研究採用文獻建議之結合律描述群聚化合物之狀態方程式參數[7-9]：

$$(a_{SF_k} b_{SF_k})^{\frac{1}{2}} = k(a_F b_F)^{\frac{1}{2}} + (a_s b_s)^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

$$b_{SF_k} = kb_F + b_s \quad (8)$$

關於化學反應的吉布士自由能改變，本研究將其分為兩部分的貢獻：

$$\Delta G^{rxn}(T, P_{c,scf}) = A - BT \quad (9)$$

其中參數 A 及參數 B 與反應焓 ΔH^{rxn} 與反應熵 ΔS^{rxn} 有關。此外，參數 A 與參數 B 皆假設與溫度無關。

應用群聚理論於多成分系統的計算

對於 n 個固體系統，各固體成分 i 為：

$$\ln \frac{z_{SF_k}}{(1 - k \sum_{j=1}^n z_{S_j})} = k_i \ln \frac{\hat{\phi}_F(T, P, z)}{\phi_F(T, P_{c,scf})} + \frac{V_s(P - P_{c,scf})}{RT} - \ln \frac{\hat{\phi}_{S_j}(T, P, z)}{\phi_{S_j}(T, P_{c,scf})} - \frac{\Delta G^{rxn}(T, P_{c,scf})}{RT} + (k_i - 1) \ln \frac{P}{P_{c,scf}} \quad (10)$$

含有助溶劑之三成分系統的理論計算

溶解度關聯式，此時可表為：

$$\ln \frac{z_{SF_k}}{(1 - z_{\text{osolvent}})^{k-1} (1 - z_{\text{osolvent}} - kz_{SF_k})} = k \ln \frac{\hat{\phi}_F(T, P, z)}{\phi_F(T, P_{c,scf})} + \frac{V_s(P - P_{c,scf})}{RT} - \ln \frac{\hat{\phi}_{SF_k}(T, P, z)}{\phi_{SF_k}(T, P_{c,scf})} - \frac{\Delta G^{rxn}(T, P_{c,scf})}{RT} + (k - 1) \ln \frac{P}{P_{c,scf}} \quad (11)$$

五、結果與討論：

由本研究推導的溶解度關聯式中，經驗參數有三個，分別是 k(結合數)、描述化學反應自由能變化的參數 A 與 B。應用群聚理論模式計算迴歸現今文獻 69 組實驗系統後，計算結果如表 1 所示。化學反應中的參數 B 變化與參數 A 變化有特定關係式，將參數 B 對參數 A 作圖後發現，其關聯函數可表為：

$$\frac{B}{Rk} = -0.0231642 \left(\frac{A}{RkT_{c,scf}} \right)^2 + 1.76216 \frac{A}{RkT_{c,scf}} - 11.5288 + 13.6014 \frac{RkT_{c,scf}}{A} \quad (12)$$

圖 1 顯示以(12)關聯式與群聚理論模式計算 triphenylene 固體在超臨界二氧化碳溶解度。

本研究亦應用群聚理論模式預測多成分系統，圖 2 分別為 2,3-dimethylnaphthalene 與 2,6-dimethylnaphthalene 在超臨界二氧化碳中溶解度，與 CO₂-2-aminobenzoic acid-anthracene 系統，總平均誤差為 20.95%。

本研究亦利用群聚理論模式計算含有助溶劑的三成分固體-超臨界系統，應用關聯式(12)，將二成分系統所調整出的參數 A 與參數 B 分別除以 k 後，在不同的助溶劑濃度下，透過調整溶質的結合數，計算溶質之溶解度。而溶解度計算結果，在 32 組實驗系統，232 組實驗點下，計算的總平均誤差約為 7.20%，計算結果十分良好。圖 3 為 CO₂-acetone-naproxen 在不同濃度下的計算結果，由圖上看來，計算結果與實驗值十分吻合。此外，針對計算結果所得的 k 值對助溶劑的濃度作圖，如圖 4 所示，具有線性的關係，可見溶質的結合數與助溶劑的濃度與物性應有關聯式存在。

六、結論

本研究將所推導的群聚理論模式，應用於計算固體溶質在超臨界流體中的溶解度，其結果令人滿意。此計算模式需要三個參數，但經由實驗數據迴歸計算後，可求得一組關聯式。而將參數數目降至二個。相較於文獻中許多的關聯方法，有其優異性存在。本研究並將二成分系統迴歸的參數直接延伸預測三成分系統，所得到的溶解度預測誤差約在 20% 左右。本研究亦利用群聚理論，探討助溶劑對於固體溶質在超臨界流體中的溶解度影響，發現結合數與助溶劑的濃度呈現線性關係，其計算結果亦十分良好，誤差在 10% 以下。

七、參考文獻

- [1] 鄭光煒，超臨界二氧化碳中之相平衡測量及固體溶解度計算，國立台灣大學 博士學位論文，民國九十一年。
- [2] Kajimoto, O., Futakami, M., Kobayashi, T., and Yamasaki, K. Change-Transfer-State Formation in Supercritical Fluid: (N- N- Dimethylamino) Benzonitrile in CF₃H, J. Phys. Chem., 92, 1988, 1347-1352.
- [3] Otomo, J. and Koda, S., UV Absorption Shift of Benzenes in Supercritical Carbon Dioxide, Chem. Phys., 242, 1999, 241-252.
- [4] Chrastil, J., Solubility of Solids and Liquids in Supercritical Gas, J. Phys. Chem., 86, 1982, 3016-3021.
- [5] Zhong, M., Han, B., Ke, J., Yan, H., and Peng, D. Y., A Model for Correlating the Solubility of Solids in Supercritical CO₂, Fluid Phase Equilibria, 146, 1998, 93-102.
- [6] Jiang, C., Pan, Q., and Pan, Z., Solubility Behavior of Solids And Liquids in Compressed Gases, J. Supercritical Fluids, 12, 1998, 1-9.
- [7] Hu, Y., Azevedo, E., Ludecke, D. and Prauznitz J. M., Thermodynamics of Association Solutions: Henry's Constants for Nonpolar Solute in Water, Fluid Phase Equilibria, 17, 1984, 303-321.
- [8] Hong, J. and Hu, Y., An Equation of State for Association Systems, Fluid Phase Equilibria, 51, 1989, 37-51.
- [9] Lemert, R. M. and Johnston, K. P., Chemical Complexing Agents for Enhanced Solubilities in Supercritical Fluid Carbon Dioxide, Ind. Eng. Chem. Res., 30, 1991, 1222-1231.

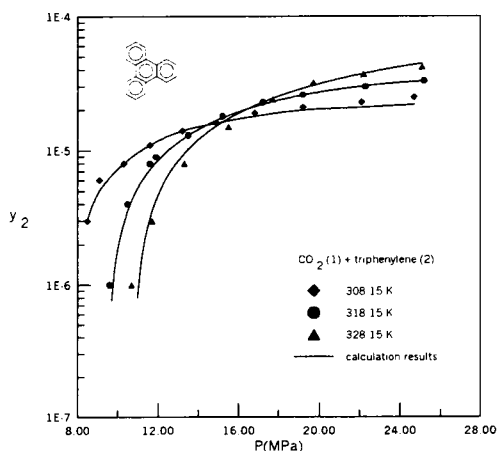


Fig. 1 Calculation results for the solid solubility of triphenylene in supercritical carbon dioxide with two parameters in the cluster solvation model

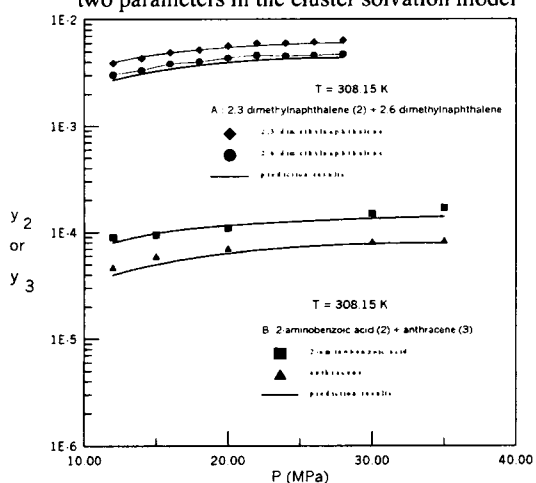


Fig. 2 Prediction results for solid solubility of two ternary mixtures of two solids in supercritical carbon dioxide using the cluster solvation model

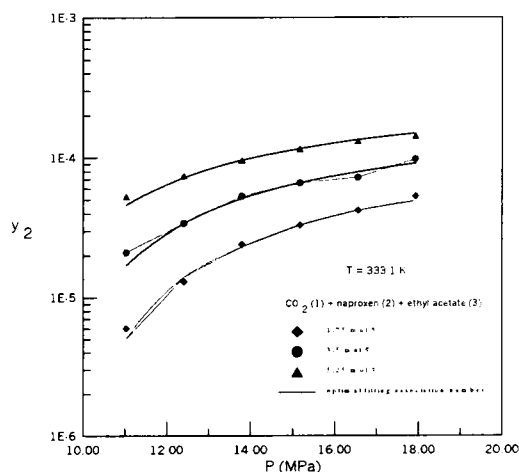


Fig. 3 Correlation results for the solid solubility of naproxen with various concentrations of ethyl acetate co-solvent in supercritical carbon dioxide

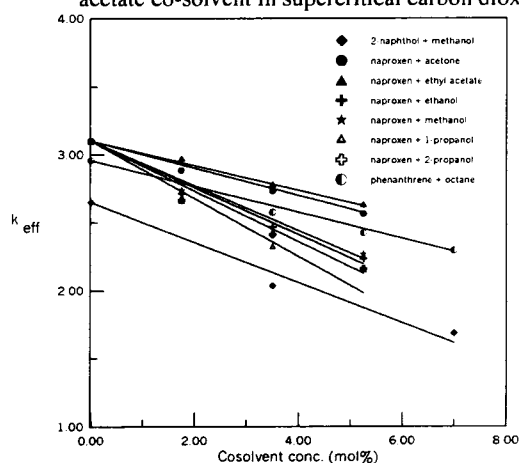


Fig. 4 Plot of the association number against the co-solvent concentration in supercritical carbon dioxide using the cluster

Table 1 Calculated results of solid solubility in supercritical fluid (SCF) using the cluster solvation model

SCF	Solid	T(K)	P (MPa)	Data pts	k	A (J·mol ⁻¹)	B (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	AADy(%)
ethylene	pyrene	318-343	10-49	14	1.161	18207.11	12.01	13.57
CO ₂	propyl gallate	313-333	15-25	8	3.620	18912.70	-42.29	3.84
CO ₂	skatole	308.15	7-19	8	2.840	11808.48	-9.95	9.00
ethane	skatole	308.15	4-19	8	2.317	10608.72	-17.02	5.83
fluoroform	skatole	308.15	5-19	8	2.868	11820.55	-11.03	2.86
CO ₂	stearic acid	308.15	9-24	8	1.069	71462.05	180.05	7.92
CO ₂	triphenylene	308-328	8-26	28	2.953	15778.21	-36.12	4.42
CO ₂	vanillan	308-318	8-20	33	2.623	11304.44	-13.31	4.86
CO ₂	m-HBA	318-328	10-21	12	2.404	25090.52	-27.10	7.58
CO ₂	DDT	313-333	10-22	18	3.036	13297.51	-17.48	7.10
CO ₂	2,4D	313-333	10-22	16	4.311	18753.66	-23.61	3.55