文章编号：1000-8608(2009)01-0019-05

超临界反溶剂过程中液滴传质行为模拟研究

李志义*，刘学武，夏远景，胡大鹏

（大连理工大学 流体与粉体工程研究设计所，辽宁 大连 116012）

摘要： 在超临界反溶剂(SAS)过程中，液滴的传质行为是影响微粒尺寸和尺寸分布的关键因素.建立了有机溶液液滴与超临界反溶剂之间的传质模型，用于模拟超临界反溶剂制备超细微粒的传质过程.根据所建的模型，在不同温度和压力下，对超临界 CO_2 和丙酮液滴进行了传质模拟研究.研究结果表明，对于 CO_2-丙酮溶液系统，随着压力和温度的升高，液滴直径膨胀的比率增大，液滴寿命缩短，液滴中心密度最大值增大，液滴达到饱和需要的时间增长.由于液滴膨胀和寿命是影响微粒形态分布的主要因素，最大液滴直径越大，液滴的存在时间越短，则反溶剂过程越迅速；过饱和度越大，成核速率越大，系统的扰动程度越大，因而获得的微粒尺寸就越小而且尺寸分布越均匀.

关键词： 超临界反溶剂过程；质量传递；过程模拟

中图分类号： TQ013.1 **文献标志码：** A

0 引 言

近年来，利用超临界流体独特的溶解和传递性能，研究人员开发了一种制备超细微粒的新方法——超临界反溶剂(SAS)过程[1,2].该过程以超临界流体做反溶剂，将要制成超细微粒的固体溶质溶于有机溶剂中，当反溶剂快速溶解在有机溶剂与固体溶质形成的溶液中时，引起该溶液的体积膨胀，降低了有机溶剂对固体溶质的溶解能力，促使固体溶质结晶析出，形成纯度高、无溶剂残留、粒径分布均匀的超细微粒.

SAS过程在国防、航天、化工、生物工程、医疗和制药等许多领域都有广阔的应用前景[3]，但由于SAS过程的研究历史还不是很长，且各影响因素又比较复杂，目前国内外针对该过程的研究主要还处于实验阶段，且主要集中在操作条件(如温度、压力、溶液浓度及气液流率比)对微粒形态、粒径及粒径分布的影响上[4].由于缺乏必要的理论研究，再加上实验研究难免具有较强的针对性和较大的局限性，对SAS过程的一些重要现象，目前尚不能做出科学的解释，对一些影响该过程进行的重要参数的作用效果，尚不能给出合理的判断.例如，升高压力，有文献报道可降低粒径[5]，有的报道可增大粒径[6]，也有的报道粒径没有变化[7]；降低温度，有文献发现可减小粒径[7]，有的发现可增大粒径[5]，也有的发现对粒径没有影响[8].要对实验现象做出具有普遍意义的解释，使SAS过程的研究有突破性的进展，必须针对过程机理进行系统的理论研究，本文对此进行研究.

1 物理模型

SAS过程的传质是一个比较复杂的微观过程，难以用传统的传质系数的方法进行宏观处理.传质过程在微小液滴(几十微米)与其周围的连续流体中进行.由于浓度差很大，传质过程几乎在瞬间完成，过程参数随时间和空间变化的梯度非常大.此外，高压、超临界流体特性、溶液的非理想性、混合过程的热效应以及液滴外的强制对流传质环境，使问题的复杂性加剧.

SAS过程工艺流程可参见文献[9].假定溶液经喷嘴喷洒至析出器后，被均匀地分散成初始直径为 d_0 的微小液滴，并认为反溶剂连续相的流量足

收稿日期： 2007-02-28； **修回日期：** 2008-12-07.
基金项目： 国家自然科学基金资助项目(20176003)；辽宁省自然科学基金资助项目(20032123)；大连理工大学青年教师培养基金资助项目.
作者简介： 李志义*(1959-)，男，教授，博士生导师.

够大,以至于液滴间互不干涉. 也就是说,传质是在一个孤立的微小液滴与包围着它的反溶剂(超临界流体)连续相间进行的. 液滴内为溶液富集相(以下简称液相),液滴外为反溶剂富集相(简称"气相"). 气液两相界面,就规定了液滴的大小. 在上述物理模型中,认为溶剂和反溶剂间存在一个物理边界,即这里考虑的是溶液处于亚临界状态、反溶剂处于超临界状态时的传质过程. 模拟从液滴存在作为起点,直至液滴消失. 传质是在两个方向上同时进行的,即溶剂向反溶剂中传递和反溶剂向溶剂中渗透. 在不同的温度和压力条件下,系统的组成和密度均是随着时间和位置而变化,而且液滴的半径也是随着时间变化,通过对溶剂液滴和过量的反溶剂之间的传质控制方程的数值求解,可以确定这些过程参数,从而对 SAS 过程有更深的理解.

2 数学模型

在超临界状态下,修正的 Fick 定律[10]:

$$N_i = -\rho \mathscr{D} \nabla x_i + x_i N \tag{1}$$

其中,对于液相:

$$\mathscr{D}_{\mathrm{l}} = D_{\mathrm{l}}\left[1+\left(\frac{\partial \ln \phi_{\mathrm{A}}^{\mathrm{l}}}{\partial \ln x_{\mathrm{A}}}\right)_{T,p}\right] \tag{2a}$$

对于气相:

$$\mathscr{D}_{\mathrm{g}} = D_{\mathrm{g}}\left[1+\left(\frac{\partial \ln \phi_{\mathrm{A}}^{\mathrm{g}}}{\partial \ln y_{\mathrm{A}}}\right)_{T,p}\right] \tag{2b}$$

式中 ϕ_i 是组分 i 的逸度系数.

在液相和气相中分别应用扩散控制方程:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_{\mathrm{l}} x_{\mathrm{A}}) + \nabla \cdot (-\rho_{\mathrm{l}} \mathscr{D}_{\mathrm{l}} \nabla x_{\mathrm{A}} + x_{\mathrm{A}} N_{\mathrm{l}}) = 0 \tag{3}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_{\mathrm{g}} x_{\mathrm{B}}) + \nabla \cdot (-\rho_{\mathrm{g}} \mathscr{D}_{\mathrm{g}} \nabla y_{\mathrm{B}} + y_{\mathrm{B}} N_{\mathrm{g}}) = 0 \tag{4}$$

式中下标 A 表示超临界流体,B 表示有机溶剂.

为求解上面的方程,必须先求出对流摩尔通量 N_{l} 和 N_{g},因此对液相和气相分别应用连续性方程:

$$\frac{\partial \rho_{\mathrm{l}}}{\partial t} + \nabla \cdot N_{\mathrm{l}} = 0 \tag{5}$$

$$\frac{\partial \rho_{\mathrm{g}}}{\partial t} + \nabla \cdot N_{\mathrm{g}} = 0 \tag{6}$$

液滴的摩尔组分平衡可以用下面的方程描述:

$$\frac{\partial}{\partial t}\left[\int_0^R 4\pi r^2 \rho_{\mathrm{l}} \mathrm{d}r\right] = -4\pi R^2 N^* \tag{7}$$

其中 N^* 是界面摩尔通量. 在相界面上,每相中总的通量是相同的. 因此,根据质量守恒,在相界面上则有

$$[-\rho_{\mathrm{l}} \mathscr{D}_{\mathrm{l}} \nabla x_{\mathrm{A}} + x_{\mathrm{A}} N^*]_R = [-\rho_{\mathrm{g}} \mathscr{D}_{\mathrm{g}} \nabla y_{\mathrm{A}} + y_{\mathrm{A}} N^*]_R \tag{8}$$

由于逸度系数是系统温度、压力和组分摩尔分数的函数,可以采用对 V 在温度和混合物组成为常数下的积分[11]:

$$R_{\mathrm{C}} T \ln \phi_i = -\int_{\infty}^{V}\left[\left(\frac{\partial p}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} - \frac{R_{\mathrm{C}} T}{V}\right]\mathrm{d}V - R_{\mathrm{C}} T \ln Z \tag{9}$$

其中 Z 为混合物的压缩因子.

采用 p-R 状态方程确定液相和气相的密度以及压缩因子 Z[12]:

$$p = \frac{RT}{\nu - b_{\mathrm{m}}} - \frac{a_{\mathrm{m}}}{\nu(\nu + b_{\mathrm{m}}) + b_{\mathrm{m}}(\nu - b_{\mathrm{m}})} \tag{10}$$

式中混合物的参数 a_{m} 和 b_{m} 可以用 vdW 混合规则来计算:

$$a_{\mathrm{m}} = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_{ii} a_{jj})^{0.5}(1 - k_{ij}) \tag{11a}$$

$$b_{\mathrm{m}} = \sum_i \sum_j x_i x_j \frac{b_{ii} + b_{jj}}{2}(1 - l_{ij}) \tag{11b}$$

上式中 k_{ij} 与 l_{ij} 分别为可调相互作用参数和可调尺寸参数,均与温度有关,采用文献[13]中的方法拟合求得,拟合所需要实验数据来自文献[14].

为了确定方程的边界条件,首先要求出在特定温度和压力下饱和系统的组成. 根据相平衡规则,任一组分在各相中的逸度必须相等,即有

$$x_{\mathrm{A}} \phi_{\mathrm{A}}^{\mathrm{l}} = y_{\mathrm{A}} \phi_{\mathrm{A}}^{\mathrm{g}} \tag{12a}$$

$$(1 - x_{\mathrm{A}}) \phi_{\mathrm{B}}^{\mathrm{l}} = (1 - y_{\mathrm{A}}) \phi_{\mathrm{B}}^{\mathrm{g}} \tag{12b}$$

式(1)~(12)构成了 SAS 过程传质数学模型.

3 数值求解

对上述模型进行数值求解,可得到在不同时刻,沿半径方向上,液滴内外各点的密度和摩尔组成. 采用二阶差分模拟,对半径进行离散化处理,就可以把偏微分方程转化为常微分方程,采用 FORTRAN 程序 DASPK 进行数值求解[15].

DASPK 程序采用向后差分格式的方法来求解形如 $G(t_0, y_0, y_0') = 0$ 的微分方程. 对上述式(1)~(12)进行变换,整理出组成、密度和摩尔通量等未知参数的相应形式. 其初始条件必须在运算前给出,而且需满足

$$G(t_0, y_0, y_0') = 0$$

而在 $t = 0$ 这一时刻,液滴中没有反溶剂,反溶剂相中也不含溶剂,但是相界面是饱和的.

另外,为了便于求解,对方程进行量纲一化处理,并将每相中的摩尔组成和密度用它们的饱和组成和密度进行折算. 边界条件选取在液滴的界

面上，但由于液滴的半径是随时间发生变化的，还要对坐标进行变换：

对于液相

$$\xi = \frac{r}{R(t)} \tag{13a}$$

对于气相

$$\xi' = \ln \frac{r}{R(t)} \tag{13b}$$

坐标变换之后，界面总是在 $\xi = 1$ 和 $\xi' = 0$ 的位置，不再随时间而变化. 由于在液滴界面附近浓度梯度比较大，而在反溶剂相内远离界面的地方梯度较小，对气相采用了对数坐标变换. 在液相和气相均划分 100 个有限差分网格，然后对方程进行离散处理，给出数值求解. 另外，选取 $r = 20R_0$（R_0 是液滴的初始半径）处作为在无限远的边界，即认为在 $r > 20R_0$ 以后，气相的组成和密度亦不再发生变化了.

4　结果与讨论

根据所建的模型，在不同温度和压力下，对超临界 CO_2 和丙酮液滴进行了传质模拟计算.

4.1　压力的影响

4.1.1　*对液滴直径和寿命的影响*　图 1 给出了在一定温度、不同压力下液滴直径随时间的变化情况. 由图可知，在 7.50 MPa 和 313.15 K 条件下，液滴半径能膨胀至 154 μm，液滴存在时间为 2.8 s；在 8.00 MPa 下，最大液滴半径达到 190 μm，几乎是初始半径的 4 倍，而液滴存在时间只有 2.1 s 左右. 可以看出，随着压力的升高，液滴直径的膨胀程度在增大，达到最大值需要的时间也在增加，而液滴的存在时间在减小.

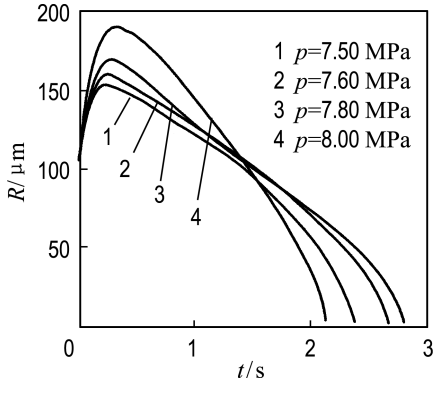


图 1　313.15 K、不同压力下丙酮液滴半径随时间的变化

Fig. 1　Evolution of acetone droplet radius at 313.15 K and different pressures

4.1.2　*对液滴密度的影响*　图 2 给出了在一定温度、不同压力下液滴中心密度随时间的变化情况. 图中密度用该状态下饱和密度进行了折算. 由图可知，在 7.50 MPa 和 313.15 K 条件下，液滴中心最大密度能达到饱和密度的 1.18 倍；在 8.00 MPa下，液滴中心最大密度能达到饱和密度的 1.40 倍. 可以看出，随着压力的升高，液滴中心密度最大值增大，液滴中心达到饱和需要的时间也在增加.

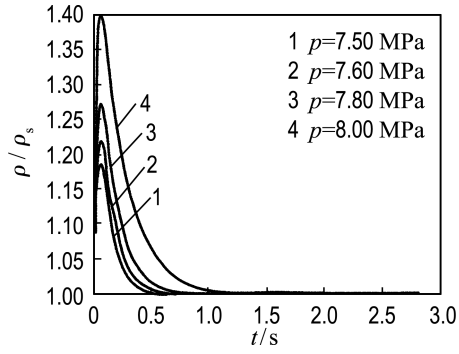


图 2　313.15 K、不同压力下丙酮液滴中心密度随时间变化

Fig. 2　Evolution of density at the center of acetone droplet at 313.15 K and different pressures

4.1.3　*对液滴摩尔组成的影响*　图 3 显示了在一定温度、不同压力下液滴中心 CO_2 含量随时间的变化情况. 可以看出，随着压力的升高，液滴中心达到饱和的时间也在增加. 例如在 7.50 MPa 和 313.15 K 条件下，液滴中心达到饱和的时间为 0.94 s；而在 8.00 MPa 下，液滴中心达到饱和需要 1.4 s 左右.

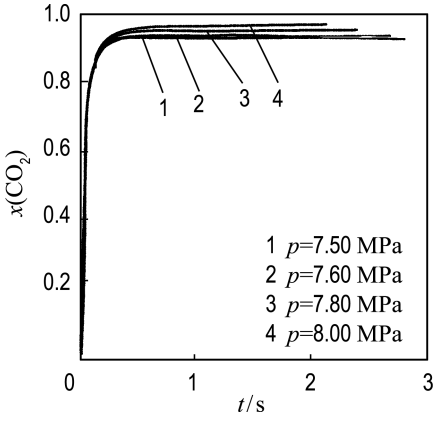


图 3　313.15 K、不同压力下丙酮液滴中心 CO_2 含量随时间变化

Fig. 3　Evolution of CO_2 mole fraction at the center of acetone droplet at 313.15 K and different pressures

4.2 温度的影响

4.2.1 对液滴直径和寿命的影响 图 4 显示在一定压力、不同温度下液滴直径随时间的变化情况. 从图中可以看出,随着温度的升高,液滴直径的膨胀程度在减小,达到最大值需要的时间和液滴寿命也在减少. 其中 313.15 K 时,液滴能达到的最大半径是 190 μm,而在 323.15 K 下,液滴半径的最大值为 112 μm,达到最大值所需的时间以及液滴的寿命明显后者要少.

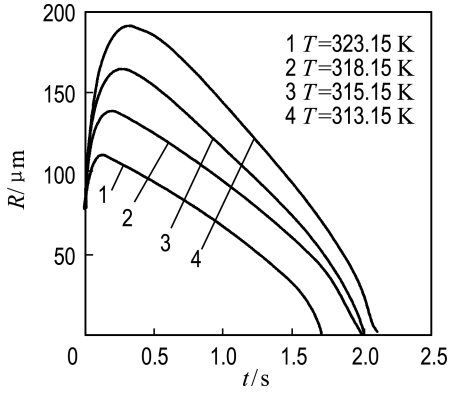


图 4 8.00 MPa、不同温度下丙酮液滴半径随时间的变化

Fig. 4 Evolution of acetone droplet radius at 8.00 MPa and different temperatures

4.2.2 对液滴密度的影响 图 5 显示了在一定压力、不同温度下液滴中心密度随时间的变化情况. 从图中可以看出,在压力一定的条件下,随着温度的升高,液滴中心密度最大值在减小,液滴中心达到饱和需要的时间也相应减少. 如在 8.00 MPa 和 313.15 K 条件下,液滴中心最大密度能达到饱和密度的 1.42 倍;在 323.15 K 下,液滴中心最大密度能达到饱和密度的 1.08 倍. 随着温度的升高,液滴中心最大密度降低. 图中密度用该状态下饱和密度进行了折算.

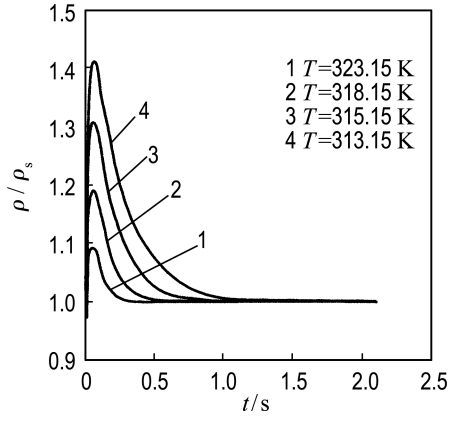


图 5 8.00 MPa、不同温度下丙酮液滴中心密度随时间的变化

Fig. 5 Evolution of density at the center of acetone droplet at 8.00 MPa and different temperatures

4.2.3 对液滴摩尔组成的影响 图 6 显示了在一定压力、不同温度下液滴中心 CO_2 含量随时间的变化情况. 从图中可以看出,随着温度的降低,液滴中心达到饱和的时间也在增加,而且可明显看出液滴的寿命在增加. 在 8.00 MPa 和 323.15 K 条件下,液滴中心达到饱和的时间为 0.94 s;而在 313.15 K 下,液滴中心达到饱和需要 1.4 s 左右,明显要比前者需要的时间长.

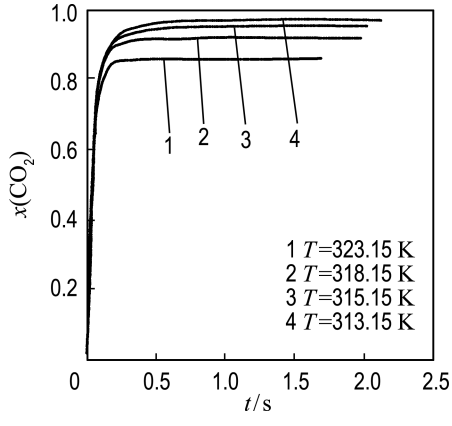


图 6 8.00 MPa、不同温度下丙酮液滴中心 CO_2 含量随时间的变化

Fig. 6 Evolution of CO_2 mole fraction at the center of acetone droplet at 8.00 MPa and different temperatures

5 结 论

本文根据建立的传质模型,对丙酮液滴和超临界 CO_2 流体之间的传质行为进行了数值模拟. 根据模拟结果,可以分析不同操作条件下液滴内和液滴外各组分的浓度场、密度场,以及液滴直径的变化情况和液滴寿命等. 借助于这些分析结果,可以对 SAS 过程有更深刻的认识. 最大液滴直径越大,达到该直径的时间越短,意味着过饱和度越大,因而获得的颗粒尺寸就越小. 而液滴的寿命越短,反溶剂过程进行得则越迅速. 这些分析结果可作为选择 SAS 最佳操作条件的依据.

参考文献:

[1] REVERCHON E. Supercritical anti-solvent precipitation of micro-and nano-particles [J]. **The Journal of Supercritical Fluids**, 1999, **15**(1):1-21

[2] REVERCHON E, PORTA G D, ROSA I D, *et al*. Supercritical antisolvent micronization of some biopolymers [J]. **The Journal of Supercritical Fluids**, 2000, **18**(3):239-245

[3] 李志义,丁信伟,李　岳. 超临界流体脱溶剂法制备超细粉体[J]. 化学工程, 2001, **29**(2):15-18

[4] LIU Zhi-min, WANG Jia-qiu, SONG Li-ping, *et al*. Study on the phase behavior of cholesterol-acetone-CO_2 system and recrystallization of cholesterol by antisolvent CO_2 [J]. **The Journal of Supercritical Fluids**, 2002, **24**(1):1-6

[5] GAO Y, T MULENDA K, SHI Y F, *et al*. Fine particles preparation of Red Lake C Pigment by supercritical fluid [J]. **The Journal of Supercritical Fluids**, 1998, **13**(1-3):369-372

[6] RANDOLPH T W, RANDOLPH A D, MEBES M, *et al*. Sub-micrometer-sized biodegradable particles of poly(L-lactic acid) via the gas antisolvent spray precipitation process [J]. **Biotechnology Progress**, 1993, **23**(9):429-433

[7] SCHIMTT W J, SALADA M C, SHOOK G G, *et al*. Finely-divided powders by carrier solution injection into a near or supercritical fluid [J]. **American Institute of Chemical Engineers Journal**, 1995, **41**(11):2476-2486

[8] YEO S D, LIM G B, DEBENEDETTI P G. Formation of microparticulate protein powders using a supercritical fluid antisolvent [J]. **Biotechnology and Bioengineering**, 1993, **41**(3):341-346

[9] 刘学武. 超临界反溶剂过程工艺特性及传质行为研究[D]. 大连:大连理工大学, 2008

[10] REID R C, PRAUSNITZ J M, POLING B E. **The Properties of Gases and Liquids:4th ed.** [M]. New York:McGraw-Hill, 1987

[11] MODELL M, REID R C. **Thermodynamics and Its Applications: 2nd ed.** [M]. Englewood Cliffs: Prentice-Hall , 1983

[12] PENG D Y, ROBINSON D B. A new two-constant equation of state [J]. **Industry Engineering Chemistry Fundament**, 1976, **15**(1): 59-63

[13] 邓小亮,李志义,张晓冬,等. 固体在超临界二氧化碳中溶解度的关联与计算[J]. 化工设计, 2004, **14**(1):39-42

[14] CHENHMING J C, DAY C Y, KO C M, *et al*. Densities and p-x-y diagrams for carbon dioxide dissolution in methanol, ethanol, and acetone mixtures [J]. **Fluid Phase Equilibria**, 1997, **131**(2):243-258

[15] DE DIEGO Y P, WUBBOLTS F E, JANSENS P J. Modelling mass transfer in the PCA process using the Maxwell Stefan approach [J]. **The Journal of Supercritical Fluids**, 2006, **37**(1):53-62

Simulation research on mass transfer behavior of droplets in supercritical antisolvent process

LI Zhi-yi*, LIU Xue-wu, XIA Yuan-jing, HU Da-peng

(R&D Institute of Fluid and Powder Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

Abstract: The mass transfer behavior of the droplets is a key factor affecting particle size and size distribution in the supercritical antisolvent (SAS) process. To simulate the mass transfer process of making super-fine particles by SAS, a mathematical model of mass transfer between a droplet of organic solvent and a supercritical antisolvent is presented. With this model, the mass transfer between supercritical CO_2 and acetone is simulated at different temperatures and pressures. The results show that the droplet experiences greater swelling, shorter lifetime, higher maximum density in the droplet center and shorter time to saturation at the center of the droplet with the increase of the pressure and the temperature. The swelling and lifetime of the droplet are the primary factors affecting particle morphology. The bigger the maximum radius is and the shorter the lifetime is, the more rapidly the antisolvent process runs. The higher the supersaturation is, the larger the nucleation velocity is got and the smaller and more uniform size particles can therefore be obtained.

Key words: supercritical antisolvent process; mass transfer; process simulation