

کاربرد معادله حالت PRSV برای پیش‌بینی استخراج مواد جامد به کمک دی‌اکسید کربن فوق بحرانی

حمیدرضا باقری^{۱،۲}، علی محبی^{۱*}

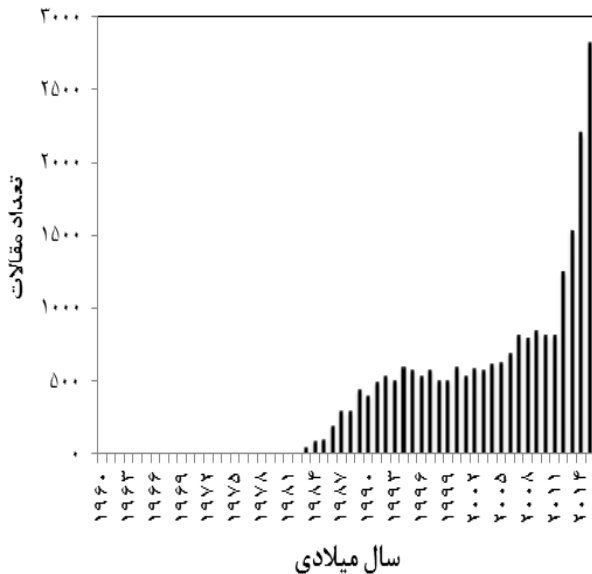
۱. بخش مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران
۲. انجمن پژوهشگران جوان، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران

مشخصات مقاله	چکیده
تاریخچه مقاله: دریافت: ۲۹ خرداد ۹۵ دریافت پس از اصلاح: ۲۸ شهریور ۹۵ پذیرش نهایی: ۳۰ آبان ۹۵	استخراج فوق بحرانی یکی از جدیدترین روش‌های خالص‌سازی مواد اولیه و محصولات که امروزه مورد استقبال قرار گرفته است. در این مطالعه از معادلات حالت PRSV و SRK برای تخمین حلالیت ۱۰ ماده جامد رایج در دی‌اکسید کربن فوق بحرانی استفاده شده است. نتایج شبیه‌سازی نشان داد معادله PRSV تطابق بهتری با داده‌های تجربی دارد. هر دو معادله برای پیش‌بینی حلالیت جامدات نیاز به پارامتر برهم‌کنش دوتایی داشتند. همچنین پارامتر K_1 برای مواد جامد و دی‌اکسید کربن با استفاده از الگوریتم ژنتیک بهینه شد. به دلیل نبود روابط جامع برای تخمین حلالیت مواد جامد در دی‌اکسید کربن فوق بحرانی، یک رابطه برای پیش‌بینی حلالیت مواد جامد در دی‌اکسید کربن فوق بحرانی پیشنهاد شده است. مهم‌ترین ویژگی این رابطه سادگی و نیاز به حداقل داده ورودی یعنی دما و فشار است. کمترین درصد انحراف مطلق متوسط برای معادله PRSV و سیستم دی‌اکسید کربن-نفتالین (۰.۲/۷۷) و بیشترین مقدار درصد خطا برای معادله SRK و سیستم دی‌اکسید کربن-آنتراسن (۰.۱۹/۳۸) بود.
کلمات کلیدی: معادله حالت PRSV دی‌اکسید کربن فوق بحرانی مواد جامد حلالیت الگوریتم ژنتیک	
* عهده‌دار مکاتبات amohebbi@uk.ac.ir	حقوق ناشر محفوظ است.

۱- مقدمه

استفاده از حلال‌های سمی و آتش‌گیر از مهم‌ترین مسائل مخاطره‌آمیز در صنایع شیمیایی است. ورود این حلال‌ها به محیط‌زیست سبب ایجاد آلاینده‌های مضر می‌شود و قاعدتاً هزینه‌های هنگفتی صرف کنترل آن‌ها خواهد شد. مشکلات ناشی از جداسازی حلال‌ها از محصولات، بازیافت کامل آن‌ها و مخاطرات زیست‌محیطی از جمله عواملی هستند که توجه محققان را به سمت استفاده از حلال‌های سبز معطوف داشته است [۱]. شرایط ایدئال برای یک فرآیند شیمیایی سازگار با محیط‌زیست این است که از حلال استفاده نشود اما بیشتر فرآیندهای شیمیایی وابسته به حلال‌ها هستند. لزوم این جداسازی حلال‌ها به دلایل زیست‌محیطی و اقتصادی است. حلال‌ها بایستی بازیافت شوند و با بازگرداندن مجدد به فرآیند، مورد استفاده قرار گیرند. آب، هیدروکربن‌های پرفلوره^۱ شده، سیالات فوق بحرانی^۲ و مایعات یونی^۳ از جمله حلال‌های سبز هستند که می‌توانند مورد استفاده قرار گیرند. در بین این حلال‌ها دی‌اکسید کربن فوق بحرانی و مایعات یونی از مفیدترین و جذاب‌ترین مواد هستند [۲].

در بسیاری از فرآیندهای صنعتی مهندسی شیمی، تغییر غلظت مواد درگیر در یک واکنش و ساخت فرآورده‌های دیگر مورد نیاز است. در بسیاری از این جداسازی‌ها تغییرات شیمیایی وجود نداشته و مواد بدون هیچ‌گونه تغییری باقی می‌مانند. این تغییرات تنها فیزیکی بوده و به عبارت دیگر نیازمند جداسازی می‌باشند. برای این جداسازی‌ها، روش‌های گوناگونی وجود دارد. به عنوان مثال، برای محلول‌ها گاهی از روش تقطیر بهره می‌گیرند [۳-۶]. در برخی از فرآیندهای جداسازی، به لحاظ مسائل اقتصادی نمی‌توان از روش‌های معمول تقطیر و استخراج استفاده نمود. زیرا خواص فیزیکی و شیمیایی مواد و نیز شرایط مورد نیاز به گونه‌ای است که امکانات لازم جهت استفاده از روش‌های معمول موجود را، به‌طور رضایت‌بخش و با کیفیت بالا فراهم نمی‌سازد. از جمله مهم‌ترین این موارد می‌توان به حساسیت مواد به دمای بالا و تأمین و بازیابی حلال اشاره نمود. مشکلات عمده‌ای که در خالص‌سازی مواد اولیه و محصولات وجود دارد، سبب می‌شوند. که محققین در جستجوی روش‌های بهتری باشند. یکی از روش‌هایی که امروزه به عنوان راه‌حلی جهت رفع مشکلات فرآیندهای جداسازی مطرح است، استخراج به‌وسیله سیال



شکل (۱) مقالات چاپ‌شده در زمینه سیالات فوق بحرانی [۱۱-۷]

فوق بحرانی است. در سال‌های اخیر توجه زیادی به استفاده از روش استخراج به‌وسیله سیال فوق بحرانی به‌جای روش استخراج با حلال‌های آلی متداول صورت گرفته است. این تحقیقات در سایر زمینه‌های کاربردی سیالات فوق بحرانی نیز انجام شده است. شکل ۱ تعداد مقالات چاپ‌شده در زمینه‌های کاربردی مختلف سیالات فوق بحرانی را از سال ۱۹۶۰ تا پایان سال ۲۰۱۵ میلادی را نشان می‌دهد. روند نسبتاً صعودی چاپ مقالات در این زمینه نشان‌دهنده اهمیت و جایگاه بالای سیالات فوق بحرانی در حوزه صنعت و پژوهش دارد [۱۱-۷].

بارون چارلز در سال ۱۸۲۲ حالت بحرانی مواد را کشف کرد. هر ماده‌ای که در دما و فشار بالاتر از دما و فشار بحرانی خود قرار گیرد، سیال فوق بحرانی نامیده می‌شود. یک سیال فوق بحرانی خصوصیتی بین خصوصیات گاز و مایع دارد. از نظر انحلال‌پذیری مانند مایعات و از نظر خواص انتقالی و نفوذ، مانند گازها (نفوذپذیری بالا و ویسکوزیته کم) رفتار می‌کنند (جدول ۱). در نتیجه سیال فوق بحرانی به راحتی در جامدات متخلخل نفوذ می‌کند. از مزایای عمده سیالات فوق بحرانی انحلال‌گرزینی و جداسازی کامل حلال و حل‌شونده، و از معایب مهم این روش، فشار بالای مورد نیاز در فرآیند است. سیالات فوق بحرانی در صنایع مختلف کاربردهای متنوعی دارند که از جمله آن‌ها می‌توان به صنایع شیمیایی، صنایع دارویی، صنایع نفت، گاز و پتروشیمی، صنایع پلیمر و صنایع غذایی اشاره نمود [۱۲].

انتخاب حلال مهم‌ترین مسئله در طراحی یک فرآیند استخراج فوق بحرانی است. با انتخاب حلال مناسب، هزینه‌های عملیاتی کاهش یافته و خلوص محصولات افزایش می‌یابد.

^۱Per fluorinated hydrocarbons

^۲Supercritical fluids (SCF)

^۳Ionic liquids (ILs)

کاربرد معادله حالت PRSV برای پیش‌بینی استخراج مواد جامد به کمک دی‌اکسید کربن فوق بحرانی

جدول (۱) محدوده خواص فیزیکی حالت‌های مختلف سیال [۵]

سیال	دانسیته (کیلوگرم بر مترمکعب)	ویسکوزیته (میکرو پاسکال در ثانیه)	ضریب نفوذ (میلی‌متر مربع بر ثانیه)
گازها	۱	۱۰	۱-۱۰
مایعات	۱۰۰۰	۵۰۰-۱۰۰۰	۱۰ ^{-۳}
سیال فوق بحرانی	۱۰۰-۱۰۰۰	۵۰-۱۰۰	۱۰ ^{-۲} -۱۰ ^{-۱}

سیالات فوق بحرانی انجام داد [۱۴]. لیرا^۷ در سال ۱۹۸۸ نشان داد که نتایج حاصل از فرض عدم حلالیت جامد در سیال فوق بحرانی با نتایج تجربی مطابقت خوبی دارد. کرونیچ و همکارانش در اوایل دهه ۹۰ میلادی سیستم اسید بنزوئیک و دی‌اکسید کربن فوق بحرانی را با فرض رفتار ایدئال برای فاز فوق بحرانی مدل نمودند که نتایج را با دقت بسیار پایین به دست آوردند. آن‌ها همچنین این سیستم را با استفاده از معادله حالت پنگ-رابینسون (PR^۸) نیز مدل نمودند که نتایج با پارامتر برهمکنش دوجزئی^۹ منفی گزارش شد [۱۶]. در سال ۲۰۰۵ محققین از معادله حالت سواو-ردلیچ-کوانگ (SRK^{۱۰}) برای پیش‌بینی حلالیت مواد جامد در دی‌اکسید کربن فوق بحرانی استفاده نمودند. دی‌اکسید کربن فوق بحرانی برای استخراج مواد دارویی نیز مورد استفاده قرار گرفته است که نتایج خوبی به دست آمده است [۱۶]. با توجه به بالا بودن فشار و اهمیت نیروهای بین‌مولکولی در فشار بالا، در سال‌های اخیر محققین تلاش‌های فراوانی برای یافتن معادله حالتی که در فشار بالا با نتایج تجربی سازگار باشد، انجام داده‌اند که از جمله آن‌ها می‌توان به معادله حالت ارائه شده توسط اسماعیل‌زاده و روشنفکر^{۱۱} در سال ۲۰۱۱ اشاره نمود [۶]. آن‌ها حلالیت ۵۲ ماده جامد مرسوم را در دی‌اکسید کربن فوق بحرانی به کمک معادله حالت اسماعیل-زاده-روشنفکر (ER) بررسی و نتایج را با معادله حالت PR مقایسه کردند که نتایج معادله حالت ER دارای خطای کمتری بود. سیما^{۱۲} و همکارانش [۱۲] در سال ۲۰۱۲ با استفاده از معادله حالت کلی درجه سوم^{۱۳} سیستم‌های دی‌اکسید کربن فوق بحرانی و مایعات را مدل نموده که نتایج آن‌ها تطابق خوبی با داده‌های تجربی داشت. حسین دخت و بزرگمهر در سال ۲۰۰۸ حلالیت دو ماده جامد را در پروپانول فوق بحرانی به کمک معادلات حالت PR، پازوکی و PR

حلال مصرفی باید ارزان و غیر سمی بوده و قدرت حلالیت بالایی داشته باشد. برای کار در مقیاس صنعتی، گازهای دی‌اکسید کربن، اتان و پروپان به دلیل ارزانی، سهولت دسترسی و غیر سمی بودن، مناسب‌ترین حلال‌ها به شمار می‌آیند. اتان و پروپان برای حل شونده‌های غیر قطبی، حلال‌های بهتری بوده و در صورت کاهش خطرات ناشی از انفجار، به‌کارگیری آن‌ها می‌تواند به ساخت دستگاه‌های ارزان‌تر و با هزینه عملیاتی پایین‌تر منتهی گردد. بنا به تجربیات به‌دست‌آمده در طراحی یک فرآیند فوق بحرانی معمولاً اولین انتخاب حلال، دی‌اکسید کربن به‌عنوان سیال فوق بحرانی می‌شود، می‌توان به مناسب و بی‌اثر بودن از نظر شیمیایی جهت استفاده در فرآیندهای غذایی و دارویی، غیر سمی بودن و غیرقابل اشتعال و انفجار بودن، خنثی بودن و غیر خورنده بودن در محیط‌های خشک، خصوصیات فیزیکی مناسب (پایین بودن دما و فشار بحرانی، ارزان و در دسترس بودن) اشاره کرد [۱۵-۱۲ و ۳].

توانایی یک سیال فوق بحرانی در حل نمودن مواد جامد با فشار بخار کم، برای اولین بار در سال ۱۸۷۹ میلادی توسط هانی^۱ و هوگورس^۲ گزارش شد. در آزمایش‌های انجام‌شده توسط این محققین، جامداتی مانند کلرید کبالت و یدید پتاسیم در اتانول حل‌شده و بعد از کاهش فشار به زیر فشار بحرانی، جامد حل‌شده به‌صورت دانه‌های بلوری برف مانند ته‌نشین شدند. در سال ۱۸۹۶، ویلارد توانست ید، آلکان‌ها، اسید استئاریک و کافور را در اتیلن فوق بحرانی حل کند. مهرموم‌ها بعد، اولین داده‌های تجربی تعادل فازی در فشار بالا برای سیستم‌های دوجزئی در سال ۱۹۳۰ به دست آمد [۶]. اولین پیشنهاد برای کاربرد صنعتی فرآیند استخراج فوق بحرانی در سال ۱۹۴۳ و برای دی‌آسفالت نمودن روغن‌های نفتی بوده است. یکی از مهم‌ترین مسائل موجود در استخراج مواد غذایی، حفظ طعم و خواص این مواد است. اشتال^۳ و همکارانش اولین بار در سال ۱۹۸۰ به کمک سیالات فوق بحرانی ادویه‌هایی از فلفل قرمز استخراج نمودند. کروکانیز^۴ و کرونیچ^۵ نیز در سال ۱۹۸۵ به کمک سیالات فوق بحرانی ایزومرهای جامد آروماتیک را استخراج نمودند که نتایج رضایت‌بخش بود. ویلیامز^۶ در سال ۱۹۸۱ اولین بار فرآیند حذف ترکیبات با وزن مولکولی پایین را از زغال سنگ به کمک

⁷ Lira

⁸ Peng-Robinson Equation of State (PR EoS)

⁹ Binary interaction parameter

¹⁰ Soave-Redlich-Kwong Equation of State (SRK EoS)

¹¹ Esmailzadeh-Roshanfeker Equation of State (ER EoS)

¹² Sima

¹³ General cubic equation of state (GEoS)

¹ Hannay

² Hogarth

³ Stahl

⁴ Krukoniš

⁵ Kurnik

⁶ Williams

ریاضی فراوانی است و بنابراین نسبت به معادلات درجه سوم کمتر مورد استقبال قرار گرفته‌اند [۱۷-۱۳]. یانگ و ژانگ در سال ۲۰۰۵ حلالیت چند آروماتیک در سیال فوق بحرانی دی-اکسید کربن را با استفاده از معادله حالت سفت (SAFT) و PR مورد بررسی قرار دادند [۱۷]. آن‌ها بیان نمودند که نتایج معادله حالت SAFT تطابق بهتری با داده‌های تجربی نسبت به معادله حالت PR دارد. باقری و شریعتی در سال ۲۰۱۴، حلالیت اسیدبنزوئیک در دی‌اکسید کربن فوق بحرانی را با استفاده از معادله حالت PC-SAFT^۶ مورد بررسی قرار دادند [۱۸]. آن‌ها پارامترهای معادله حالت PC-SAFT را برای اسیدبنزوئیک خالص با استفاده از فشار بخار به دست آورده و سپس با استفاده از آن، سیستم دوتایی دی‌اکسید کربن-اسیدبنزوئیک را مدل‌سازی کردند که نتایج رضایت‌بخش بود.

با توجه به بالا بودن فشار در سیستم‌های سیال فوق بحرانی-جامد و تأثیر زیاد نیروهای بین‌مولکولی در فشارهای بالا، لزوم استفاده از یک معادله حالت که پایه تئوری قوی داشته باشد، بیش‌ازپیش اهمیت می‌یابد. معادلات خانواده SAFT علی‌رغم تئوری قوی، نیاز به محاسبات پیچیده و وقت‌گیر داشته که در مدل‌سازی سیستم‌های واقعی چندان مورد استقبال قرار نمی‌گیرد. البته دقت این دسته از معادلات نسبت به مدل‌های ساده‌تر، بیشتر است. بنابراین وجود یک مدل ترمودینامیکی که دارای سادگی و دقت بالا در محاسبات تعادلی جامد-سیال فوق بحرانی باشد، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در این تحقیق به کمک معادلات حالت درجه سوم PRSV^۷ که توسط استریچک^۷ و ورا^۸ و با اصلاحاتی که بر روی عبارت جاذبه معادله حالت PR انجام دادند، برای اولین بار مدل‌سازی حلالیت ۱۰ ماده جامد (آنتراسن^۹، آرتیمیسینین^{۱۰}، استانیلید^{۱۱}، دی-پینیتول^{۱۲}، پروپان آمید^{۱۳}، بوتان آمید^{۱۴}، پی-هیدروکسی بنزوئیک اسید^{۱۵}، فن‌ترین^{۱۶}، نفتالین^{۱۷} و اسید بنزوئیک^{۱۸}) در دی‌اکسید کربن فوق بحرانی انجام شد و نتایج با معادله حالت SRK مقایسه شده است. برای مدل‌سازی به کمک معادله حالت PRSV، ابتدا پارامتر K_1

اصلاح‌شده بررسی کردند که نتایج حاصل از معادلات حالت بازوکی تطابق بهتری با داده‌های تجربی داشت [۱۳]. تعدادی از محققین با استفاده از حلالیت مواد جامد درون دی‌اکسید کربن فوق بحرانی را با استفاده از روش‌های مشارکت گروهی^۱ مورد بررسی قرار دادند که نتایج تطابق خوبی با داده‌های تجربی داشت [۱۴ و ۱۵]. با توجه به اینکه به دست آوردن داده‌های آزمایشگاهی تعادل فاز در فشارهای بالا مشکل و پرهزینه است، گسترش و اصلاح مدل‌های موجود برای مدل‌سازی مناسب داده‌های آزمایشگاهی برای یک سیستم سیال فوق بحرانی بسیار مفید است. در مدل‌سازی به‌وسیله مدل‌های نیمه تجربی برای تخمین میزان حلالیت، نیازی به خواص بحرانی نیست. این مدل‌ها معمولاً نتایج مطلوبی را برای همبستگی داده‌های آزمایشگاهی ایجاد می‌نمایند ولی نیازمند اطلاعات دقیق آزمایشگاهی هستند. این مدل‌ها به دلیل سادگی مورد استفاده بسیاری از محققین قرار گرفته‌اند [۱۶]. شینودا^۲ و تامورا^۳ [۴ و ۵] (سال‌های ۲۰۰۳ و ۲۰۰۴) حلالیت مواد جامد C.I. Disperse Blue 134، C.I. Disperse Orange 25، Yellow 16 و C.I. Disperse Blue 354 را در دی‌اکسید کربن فوق بحرانی و در قالب سیستم‌های دوتایی و سه‌تایی و به کمک معادله حالت اصلاح‌شده PRSV^۴ مدل‌سازی و نتایج را با یک معادله تجربی مقایسه کردند. با توجه به ویژگی‌های سیالات فوق بحرانی و کاربرد روزافزون این سیالات در صنایع مختلف، مدل‌سازی و شبیه‌سازی این نوع سیستم‌ها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. با توجه به بالا بودن فشار سیستم و اهمیت نیروهای بین‌مولکولی در فشارهای بالا، یافتن معادله حالتی که بتواند رفتار این نوع سیستم‌ها را به‌خوبی پیش‌بینی نماید نیز مهم خواهد بود. در میان کارهای انجام‌شده در زمینه استخراج به کمک سیالات فوق بحرانی، از معادلات حالت مختلفی نیز استفاده‌شده که همان‌طور اشاره شد، تعدادی از معادلات نیمه تجربی بوده است. به دلیل بالا بودن فشار، معادلات نیمه تجربی نمی‌توانند حلالیت مواد جامد را به‌خوبی پیش‌بینی نمایند. اخیراً معادلات حالتی بر اساس ترمودینامیک آماری به‌دست‌آمده‌اند. این معادلات که به معادلات تئوری آماری سیال تجمعی^۵ معروف هستند، رفتاری را از مولکول‌ها که به حالت واقعی نزدیک‌تر است، ارائه می‌دهند. اما حل این معادلات دارای پیچیدگی‌های

⁶Perturbed – Chain-SAFT (PC-SAFT EoS)

⁷ Stryjek

⁸ Vera

⁹ Anthracene

¹⁰ Artemisinin

¹¹ Acetanilide

¹² D-pinitol

¹³ Propanamide

¹⁴ Butanamide

¹⁵ p-hydroxybenzoic acid (p-HBA)

¹⁶ Phenanthrene

¹⁷ Naphthalene

¹⁸ Benzoic acid

¹Group Contribution (GC)

² Shinoda

³ Tamura

⁴ Modified PRSV EoS

⁵Statistical Associating Fluid Theory (SAFT)

جزء دیگری (جزء ۲) است، و بنا به فرض در فاز جامد حل نمی‌شود، مورد بررسی قرار می‌گیرد. به دلیل اینکه جزء ۲ معمولاً جزء اصلی فاز بخار (فاز فوق بحرانی) است، آن را حلال می‌نامند. بنابراین جزء ۱، جزء حل شونده و جزء مولی آن y_1 در فاز فوق بحرانی همان انحلال پذیری آن در حلال است. با توجه به عدم حلالیت جزء اصلی سیال فوق بحرانی در فاز جامد، جزء ۲ بین دو فاز توزیع نمی‌شود. بنابراین فقط یک رابطه تعادل فاز برای این سیستم می‌توان نوشت [۲۰]:

$$f_1^s = \hat{f}_1^{scf} \quad (3)$$

فوگاسیته فاز جامد برابر خواهد بود با [۲۰]:

$$f_1^s = \varphi_1^{sat} P_1^{sat} \exp\left[\int_{P_1^{sat}}^P \left(\frac{v_1^s}{RT}\right) dp\right] \quad (4)$$

که در آن P فشار سیستم، P_1^{sat} فشار اشباع جامد - بخار در دمای سیستم، v_1^s حجم مولی جامد و φ_1^{sat} ضریب فوگاسیته بخار خالص است. اگر فرض شود که حجم مولی جامد تابع ضعیفی از فشار باشد، رابطه (۴) برابر خواهد بود با [۲۰]:

$$f_1^s = \varphi_1^{sat} P_1^{sat} \exp\left(\frac{v_1^s(P - P_1^{sat})}{RT}\right) \quad (5)$$

و فوگاسیته جزء ۱ در فاز فوق بحرانی برابر خواهد بود با [۲۰]:

$$\hat{f}_1^{scf} = y_1 P \hat{\varphi}_1^{scf} \quad (6)$$

که در آن $\hat{\varphi}_1^{scf}$ ضریب فوگاسیته جزء ۱ در فاز فوق بحرانی است. با ترکیب معادلات (۵) و (۶) و حل آن نسبت به y_1 ، نتیجه می‌دهد [۲۰]:

$$y_1 = \frac{P^{sat}}{P} E_1 \quad (7)$$

به دلیل اینکه E_1 معمولاً بزرگ‌تر از واحد است، آن را فاکتور افزایش^۳ می‌نامند که برابر خواهد بود با [۲۰]:

$$E_1 = \frac{\varphi_1^{sat}}{\hat{\varphi}_1^{scf}} \exp\left(\frac{v_1^s(P - P_1^{sat})}{RT}\right) \quad (8)$$

تابع E_1 از طریق φ_1^{sat} و $\hat{\varphi}_1^{scf}$ غیر ایدئال‌های فاز بخار و از طریق تابع نمایی ضریب پوینتینگ^۴ اثر فشار بر فوگاسیته جامد را نشان می‌دهد. در فشارهایی که به اندازه کافی پایین هستند، این دو اثر ناچیز بوده و در این صورت فاکتور افزایشی برابر با واحد خواهد بود. در فشارهای متوسط و بالا غیر ایدئال‌های فاز بخار مهم هستند و در فشارهای بسیار بالا حتی ضریب پوینتینگ را نمی‌توان حذف نمود. طبق رابطه (۷) فاکتور افزایش سبب می‌شود تا انحلال‌پذیری جامد از مقدار به دست آمده در غیاب آثار اجباری فشار بزرگ‌تر شود. همچنین ضریب فوگاسیته جزء ۱ در فاز فوق بحرانی به کمک رابطه (۹) به دست می‌آید [۲۱]:

با استفاده از داده‌های تجربی فشار بخار و به کمک الگوریتم ژنتیک به دست آمد. همچنین یک رابطه جدید بر اساس روش رگرسیون چندگانه^۱ برای محاسبه حلالیت مواد جامد در دی‌اکسید کربن فوق بحرانی پیشنهاد شده است.

۲- مدل ترمودینامیکی

وقتی دو فاز در تماس با یکدیگر قرار می‌گیرند، تا زمانی که ترکیب هر فاز به مقدار ثابتی برسد، فازها تمایل به تبادل اجزاء با یکدیگر دارند؛ پس از حصول این حالت، گفته می‌شود فازها در تعادل با یکدیگر بوده و ترکیبات تعادلی آن‌ها اغلب بسیار متفاوت است. در واقع به کمک تماس فازی انجام داد. ترکیبات فازی تعادلی به متغیرهای مختلفی مانند دما، فشار، ماهیت شیمیایی و غلظت مواد موجود در مخلوط بستگی دارند. برای طراحی عملیات جداسازی خواص تعادلی مورد نیاز بوده که این خواص از برقراری شرایط تعادل به دست می‌آیند. شرط تعادل، برابری دما، فشار و پتانسیل شیمیایی تمام اجزای سیستم در تمام فازها است. اگر فرض شود دو فاز α و β در حال تعادل ترمودینامیکی باشند، می‌توان نوشت [۱۹]:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta, T^\alpha = T^\beta, P^\alpha = P^\beta \quad (1)$$

همان‌طور که عنوان شد هدف از محاسبات تعادل فازی یافتن غلظت اجزاء در فازهای در حال تعادل است. از طرفی با برابری پتانسیل شیمیایی برای تمامی اجزاء، رابطه ریاضی به دست نخواهد آمد. بنابراین با استفاده از روابط بنیادی ترمودینامیک، شرط برابری پتانسیل شیمیایی به برابری فوگاسیته اجزای در حال تعادل تبدیل خواهد شد [۱۹]:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta, T^\alpha = T^\beta, P^\alpha = P^\beta \quad (2)$$

برای یافتن غلظت‌های تعادلی باید رابطه (۲) را حل نمود، بنابراین بایستی به کمک روابط ترمودینامیکی فوگاسیته هر یک از اجزای سیستم را به غلظت آن جزء نسبت داد که با توجه به سیستم در حال تعادل روابط فوگاسیته اجزاء در هر فاز متفاوت خواهد بود.

جسم خالص در دماهای پایین‌تر از نقطه سه‌گانه‌اش^۲ ممکن است تبخیر شود. تعادل جامد-بخار برای یک جزء خالص بر روی یک نمودار فشار-دما با منحنی تصعید نشان داده می‌شود. در این حالت مانند حالت تعادل مایع-بخار، فشار تعادل برای یک دمای خاص را فشار اشباع نامیده و با P^{sat} نشان می‌دهند. در این تحقیق تعادل یک جامد خالص (جزء ۱) با یک مخلوط بخار دوجزئی را که حاوی جزء ۱ و

³ Enhance factor

⁴ Poynting factor

¹ multiple regression

² Triple point

مایعات را نسبت به دیگر معادلات حالت درجه سوم بهتر پیش‌بینی نمایند [۱۹]. استریچک و ورا در سال ۱۹۸۶ عبارت جاذبه معادله حالت PR را با افزودن پارامتر κ به آن اصلاح کردند. این پارامتر با استفاده از داده‌های فشار بخار برای هر ماده خالص قابل‌محاسبه است. معادله حالت PRSV برابر است با [۲۲]:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2+2bv-b^2} \quad (10)$$

که در آن v حجم مولی و R ثابت عمومی گازها است. سایر پارامترها برابر خواهند بود با [۲۲]:

$$a = (0.457235 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}) \alpha \quad (11)$$

$$b = 0.077796 \frac{R T_c}{P_c} \quad (12)$$

$$\alpha = [1 + \kappa(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}})]^2 \quad (13)$$

$$\kappa = \kappa_0 + \kappa_1(1 + \sqrt{\frac{T}{T_c}})(0.7 - \frac{T}{T_c}) \quad (14)$$

$$\kappa_0 = 0.378893 + 1.489715\omega - 1.171318\omega^2 + 0.019655\omega^3 \quad (15)$$

در روابط (۱۱) تا (۱۵) ω ، T_c و P_c به ترتیب ضریب بی مرکزی^۴، دما و فشار بحرانی ماده خالص هستند. پارامتر κ_1 با استفاده از داده‌های فشار بخار برای هر ماده خالص به دست می‌آید. با توجه به رابطه (۹) برای محاسبه ضریب فوگاسیته ماده جامد در فاز فوق بحرانی نیاز به ضریب تراکم‌پذیری فاز فوق بحرانی است. اگر رابطه (۱۰) برحسب ضریب تراکم‌پذیری^۵ مرتب شود برابر خواهد بود با [۲۱]:

$$Z^3 + (B - 1)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z + (B^3 + B^2 - AB) = 0 \quad (16)$$

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad (17)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (18)$$

به دلیل اینکه باید ضریب فوگاسیته در مخلوط محاسبه شود از قوانین اختلاط^۶ برای محاسبه ضرایب a و b استفاده می‌شود که این قوانین برابر خواهند بود با [۲۲]:

$$a = \sum_i \sum_j y_i y_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (19)$$

$$b = \sum_i y_i b_i \quad (20)$$

(۲۰)

در رابطه (۱۹)، k_{ij} ضریب برهم‌کنش دوتایی^۷ است که با توجه به داده‌های تجربی حلالیت به کمک الگوریتم ژنتیک

$$\ln \hat{\phi}_1^{scf} = \frac{1}{RT} \int_V^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_i} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln Z \quad (9)$$

برای محاسبه انتگرال رابطه (۹) باید از معادله حالت استفاده شود.

۲-۱- معادلات حالت

به‌طورکلی معادلات حالت نقش مهمی در طراحی‌های مهندسی به عهده دارند و همچنین نقش آن‌ها در محاسبات تعادل فازی سیالات خالص و مخلوط‌ها نیز انکارناپذیر است [۱۸]. با توجه به ویژگی‌های سیالات فوق بحرانی و کاربرد روزافزون این سیالات در صنایع مختلف، مدل‌سازی و شبیه‌سازی این نوع سیستم‌ها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. از طرفی بالا بودن فشار سیستم و اهمیت نیروهای بین‌مولکولی در فشارهای بالا، یافتن معادله حالتی که بتواند رفتار این نوع سیستم‌ها را به‌خوبی پیش‌بینی نماید، نیز مهم خواهد بود. معادلات حالت درجه سوم با توجه به سادگی، مورد استقبال بسیاری از محققین قرار گرفته‌اند. یکی از امتیازات معادلات حالت درجه سوم این است که این دسته از معادلات، تقریباً به سهولت قابل‌استفاده هستند و بیشتر شبیه‌سازها از آن‌ها بهره می‌برند [۱۹]. همان‌طور که قبلاً نیز اشاره شد، برای یافتن میزان حلالیت یک جامد در فاز فوق بحرانی باید رابطه (۳) را حل نمود. با توجه فرضیات انجام‌شده، سمت چپ این رابطه تابع خواص ماده جامد است اما در سمت راست این رابطه عبارت $\hat{\phi}_1^{scf}$ را باید با توجه به معادله حالت به دست آورد. در ادامه معادلات حالت استفاده‌شده در این مطالعه موردبررسی قرار می‌گیرند.

۲-۱-۱- معادله حالت PRSV

اولین بار در سال ۱۸۷۳ میلادی، واندروالس^۱ موفق به ارائه یک معادله حالت درجه سوم بر مبنای حجم شد. این معادله که توانایی در نظر گرفتن نیروهای واندروالسی (نیروهای دافعه^۲ و جاذبه^۳) را داشت، اولین معادله حالتی بود که توانست انحراف را از حالت گاز ایدئال پیش‌بینی نماید [۲۱]. پس‌از آن و با توجه به نواقص این معادله، ازجمله در محاسبه دانسیته مایعات، معادلات حالتی بر پایه معادله واندروالس ارائه شد که ازجمله این معادلات می‌توان معادله ارائه‌شده توسط Peng و Robinson در سال ۱۹۷۶ اشاره نمود. آن‌ها با بهبود ترم جاذبه معادله واندروالس، توانستند دانسیته

⁴ Acentric factor

⁵ Compressibility factor

⁶ Mixing rules

⁷ Binary interaction parameter

¹ van der Waals

² Repulsive forces

³ Attractive forces

کاربرد معادله حالت PRSV برای پیش‌بینی استخراج مواد جامد به کمک دی‌اکسید کربن فوق بحرانی

جدول (۲) خواص ترمودینامیکی مواد جامد و دی‌اکسید کربن

شماره مرجع	حجم جامد (سانتی‌متر مکعب بر مول)	ضریب بی مرکزی	فشار بحرانی (بار)	دمای بحرانی (کلوین)	ماده
۲۳	۱۴۲/۶	۰/۵۲۲۰	۳۴/۸۶	۸۶۹/۳	آنتراسن
۲۳	۲۱۱/۵	۰/۶۰۳۰	۲۴/۴۵	۷۶۷/۷	آرتمیسینین
۲۳	۱۱۸/۹۴	۰/۵۷۷۴	۴۰/۱	۷۳۵/۸۵	استانیلید
۲۴	۱۳۶/۵۸	۰/۷۷۲۰	۳۸/۱	۸۵۶/۷۸	دی-پینیتول
۲۴	۶۹/۲۱	۰/۵۹۸۶	۵۱/۲	۴۷	پروپان آمید
۲۴	۸۴/۵۶	۰/۶۰۶۱	۷۰۷/۳۱	۷۰۶/۲۸	یوتان آمید
۲۴	۹۵/۷	۰/۸۳۲۰	۵۱/۸	۷۳۹	پی-هیدروکسی بنزوئیک اسید
۲۳	۱۵۳	۰/۴۳۷۰	۳۱/۷۲	۸۲۲/۶۵	فنن‌ترین
۲۰	۱۲۵	۰/۲۶۹۰	۴۰/۵۱	۷۴۸/۴	نفتالین
۲۰	۹۶/۵	۰/۶۰۶۰	۴۴/۷	۷۵۱	اسید بنزوئیک
۲۰	-	۰/۲۲۴۰	۷۳/۸۳	۳۰۴/۲	دی‌اکسید کربن

(۲۲) بر حسب ضریب تراکم‌پذیری برابر خواهد بود با [۲۱]:

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad (27)$$

و ضریب فوگاسیته جزء جامد در فاز فوق بحرانی به کمک رابطه زیر به دست می‌آید [۲۱]:

$$\ln \hat{\phi}_1^{scf} = \frac{b_1}{b} (Z - 1) - \ln(Z - B) + \frac{A}{B} \left(\frac{2 \sum_{j=1}^N y_j \sqrt{a_1 a_j} (1 - k_{1j})}{a} \right) - \left(\frac{b_1}{b} \right) \ln \left(\frac{Z}{Z + B} \right) \quad (28)$$

خواص ترمودینامیکی و حجم مولی جامدات مورد استفاده در این تحقیق در جدول ۲ آمده است. همچنین برای محاسبه فشار بخار جامد از معادله آنتوان استفاده شده است:

$$\ln P^{sat} = A - \frac{B}{C + T(K)} \quad (29)$$

ثوابت معادله آنتوان برای مواد مختلف در جدول ۳ آمده است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- فشار بخار مواد خالص

برای استفاده از معادله حالت PRSV، در ابتدا باید پارامتر K_1 برای هر یک مواد موجود در مخلوط به دست آورده شود. به این منظور ابتدا این پارامتر برای تمام مواد جامد و دی‌اکسید کربن با استفاده از داده‌های فشار بخار ماده خالص و شماره مرجع در داخل گروه در انتهای عنوان جدول ذکر به کمک الگوریتم ژنتیک به دست آمده است.

برای محاسبه پارامتر K_1 ، ابتدا یک مقدار اولیه برای K_1 در نظر گرفته می‌شود سپس با جایگذاری در معادله حالت حجم محاسبه می‌شود. این مقدار حدس زده شده تا زمانی تغییر می‌کند که تابع هدف مینیمم شود.

بهینه می‌شود. با جایگذاری معادلات (۱۶) تا (۲۰) در رابطه (۹)، ضریب فوگاسیته جزء جامد در فاز فوق بحرانی برابر خواهد با [۲۱]:

$$\ln \hat{\phi}_1^{scf} = \frac{b_1}{b} (Z - 1) - \ln(Z - B) + \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left(\frac{2 \sum_{j=1}^N y_j \sqrt{a_1 a_j} (1 - k_{1j})}{a} \right) - \left(\frac{b_1}{b} \right) \ln \left(\frac{Z + (1 - \sqrt{2})B}{Z + (1 + \sqrt{2})B} \right) \quad (31)$$

۲-۱-۱- معادله حالت SRK

در سال ۱۹۷۲ Soave با اصلاح ترم جاذبه معادله حالت RK^۱ و جایگزینی تابع کلی α به جای عبارت دمای بدون $T_r^{-0.5}$ ، معادله حالت SRK را ارائه داد. پارامتر تابع دمای بدون بعد و ضریب بی مرکزی بود که سبب افزایش دقت این معادله نسبت به معادله حالت RK شد. معادله ارائه شده توسط Soave برابر است با [۲۱]:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a_c \alpha}{v^2 + bv} \quad (32)$$

$$a_c = 0.42747 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (33)$$

$$b = 0.08664 \frac{R T_c}{P_c} \quad (34)$$

$$\alpha = \left[1 + m \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2 \quad (35)$$

که پارامتر m برابر است با [۲۱]:

$$m = 0.480 + 1.574 \omega - 0.176 \omega^2 \quad (36)$$

برای محاسبه ضریب فوگاسیته ماده جامد در فاز فوق بحرانی نیاز به ضریب تراکم‌پذیری فاز فوق بحرانی است. رابطه

^۱ Redlich - Kwong Equation of State (RK EoS)

^۲ General function

جدول (۴) مقدار عددی پارامتر κ_1

ماده	κ_1	درصد انحراف مطلق متوسط
آنتراسن	۰/۱۳۹۹	۱/۵۸
آرتمیسینین	۰/۱۱۹۵	۳/۴۸
استانلید	۰/۳۲۴۸	۲/۲۸
دی-پینیتول	-۰/۵۱۸۴	۵/۹۶
پروپان آمید	۰/۱۴۶۲	۳/۱۴
بوتان آمید	۰/۱۲۴۵	۳/۸۰
فنترین	-۰/۱۳۹۴	۵/۴۲
نفتالین	۰/۰۳۳۵۱	۱/۲۰
اسید بنزوئیک	-۰/۱۹۲۵	۶/۲۸
دی‌اکسید کربن	۰/۰۴۴۸۵	۳/۵۲
پی-هیدروکسی بنزوئیک اسید	-۰/۲۰۰۴	۴/۴۱

جدول (۳) ثوابت معادله آنتوان برای محاسبه فشار بخار مواد جامد

شماره ماده	واحد فشار	C	B	A
۲۴	بار	۰	۵۳۱۰	۹/۷
۲۴	پاسکال	۳۸/۸	۲۱۴۸/۲	۱۲/۸۵
۲۴	بار	۰	۴۷۸۵/۱	۱۰/۰۴
۲۴	بار	۰	۵۴۸۳/۵	۱۴/۸۴
۲۴	پاسکال	۳۱/۴	۲۲۷۸/۳	۱۲/۱۱
۲۴	بار	۰	۵۳۸۹/۸	۱۰/۷۶
۲۳	بار	۰	۴۸۷۰	۹/۶
۲۳	پاسکال	۵۲/۵	۲۶۲۰	۱۱/۷
۲۳	بار	۰	۶۵۱۱/۲	۱۲/۵۳
۲۴	پاسکال	۰	۴۳۵۴	۱۱/۰۳

تابع هدف^۱ برای یافتن پارامتر κ_1 به صورت زیر است:

$$Obj. Func = \frac{1}{ND} \sqrt{\sum_{i=1}^{ND} \left(\frac{P_i^{Exp} - P_i^{Calc}}{P_i^{Exp}} \right)^2} \quad (30)$$

که در آن ND تعداد داده‌های تجربی، P^{Exp} فشار بخار تجربی و P^{Calc} فشار محاسبه شده توسط معادله حالت PRSV است. جدول (۴)، پارامتر κ_1 را برای تمام مواد به همراه مقدار خطا نشان می‌دهد. در این جدول AAPD^۲ بیانگر درصد انحراف مطلق متوسط بین فشار بخارهای تجربی و فشار بخارهای حاصل از محاسبه بوده که توسط معادله حالت PRSV به دست آمده و به کمک رابطه (۳۱) محاسبه می‌گردد:

$$AAPD = \frac{1}{ND} \sum_{i=1}^{ND} \left| \frac{P_i^{Exp} - P_i^{Calc}}{P_i^{Exp}} \right| \times 100 \quad (31)$$

داده‌های فشار بخار تجربی از مراجع ۲۳ و ۲۴ به دست آمده‌اند. همچنین نتایج محاسبات با استفاده از ضرایب بهینه شده و داده‌های تجربی در نمودار فشار-دما مربوط به دی‌اکسید کربن و اسید بنزوئیک خالص در شکل‌های ۲ و ۳ نمایش داده شده است. این نتایج دقت معادله PRSV با پارامتر تعیین شده را در پیش‌بینی فشار بخار دی‌اکسید کربن و اسید بنزوئیک خالص تأیید می‌نمایند.

۳-۲- سیستم‌های دی‌اکسید کربن-جامد

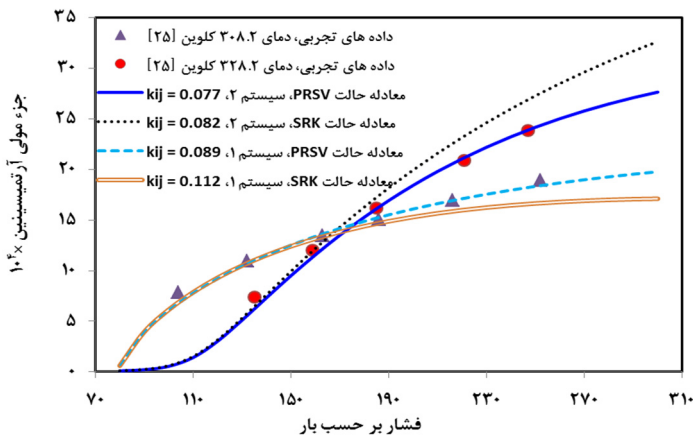
در این تحقیق داده‌های تجربی P-y ده سیستم دوتایی جامد-دی‌اکسید کربن در دمای ثابت مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در شکل‌های (۴) تا (۷) ارائه شده است.

شکل (۴) حلالیت آرتمیسینین در دی‌اکسید کربن فوق بحرانی را در ۳۰۸/۲ و ۳۲۸/۲ درجه کلون نشان می‌دهد. با توجه به شکل (۴)، حلالیت با افزایش فشار، افزایش می‌یابد. به دلیل اینکه با افزایش فشار، دی‌اکسید کربن در منطقه کاملاً فوق بحرانی قرار می‌گیرد، دانسیته آن افزایش می‌یابد که سبب افزایش حلالیت آرتمیسینین می‌گردد. با توجه به این شکل، هر دو معادله حالت در منطقه فشار کم تا متوسط از روند داده‌های تجربی به خوبی پیروی می‌نمایند اما در فشارهای بالا معادله حالت SRK از داده‌های تجربی انحراف دارد. همچنین مقدار عددی پارامتر برهمکنش دوتایی در هر دو دما برای معادله حالت PRSV کمتر است. این پارامتر برای هر سیستم با استفاده از الگوریتم ژنتیک بهینه‌سازی شده است. شکل (۵) نیز حلالیت دی-پینیتول در دی‌اکسید کربن فوق بحرانی را در دو دمای ۳۱۳/۱۵ و ۳۳۳/۱۵ درجه کلون نشان می‌دهد. با افزایش فشار دانسیته دی‌اکسید کربن افزایش یافته که منجر به افزایش حلالیت شده است. هر دو معادله حالت روند داده‌های تجربی را به خوبی طی کرده‌اند اما معادله حالت SRK در دمای پایین دارای انحراف زیادی نسبت به داده‌های تجربی است. دلیل این موضوع را می‌توان به این صورت بیان نمود. در فشارهای پایین نیروی جاذبه دارای اثر بیشتری نسبت به نیروی دافعه است. عبارت جاذبه در معادله PRSV نسبت به معادله SRK دارای تفاوت‌هایی است. در عبارت جاذبه PRSV پارامتر κ وجود دارد. از طرفی اثر دما و ضریب بی مرکزی نیز در عبارت جاذبه PRSV بیشتر است که سبب بهبود رفتار این معادله حالت شده است.

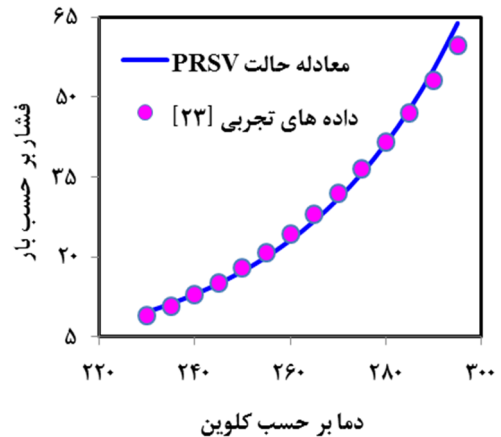
¹ Objective function

² Average Absolute Percent Deviation

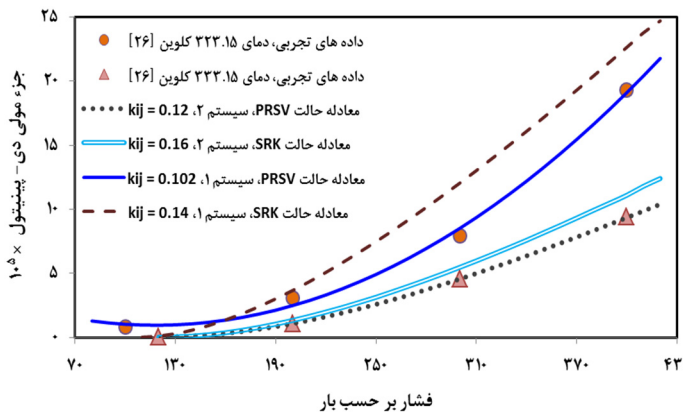
کاربرد معادله حالت PRSV برای پیش بینی استخراج مواد جامد به کمک دی اکسید کربن فوق بحرانی



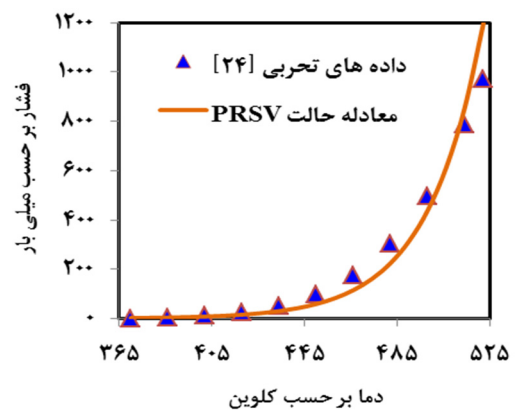
شکل (۴) حلالیت آرتمیسینین در دی اکسید کربن فوق بحرانی (سیستم ۱، ۳۰۸/۲ درجه کلون. سیستم ۲، ۳۲۸/۲ درجه کلون)



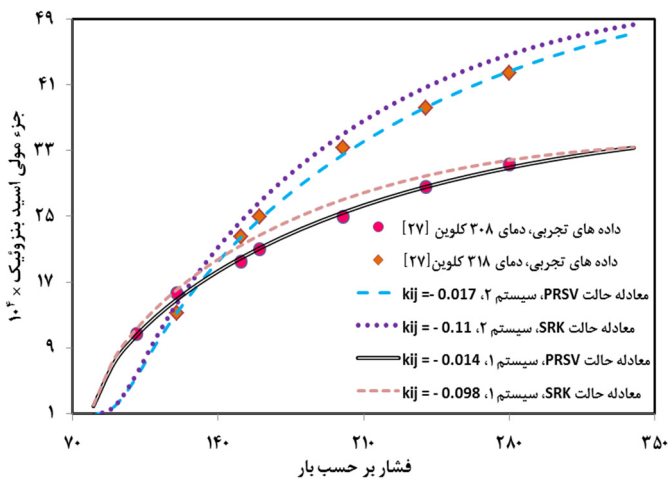
شکل (۲) نمودار فشار - دما سیستم دی اکسید کربن



شکل (۵) حلالیت دی - پینیتول در دی اکسید کربن فوق بحرانی (سیستم ۱، ۳۲۳/۱۵ درجه کلون. سیستم ۲، ۳۳۳/۱۵۲ درجه کلون)



شکل (۳) نمودار فشار بخار - دما سیستم اسید بنزوئیک



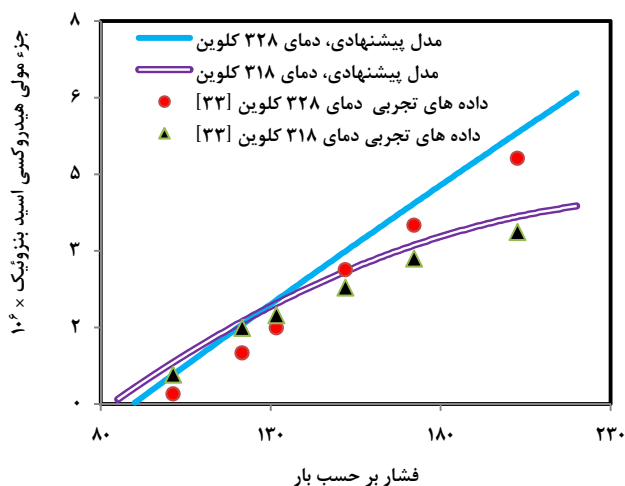
شکل (۶) حلالیت اسید بنزوئیک در دی اکسید کربن فوق بحرانی (سیستم ۱، ۳۰۸ درجه کلون. سیستم ۲، ۳۱۸ درجه کلون)

شکل (۶) حلالیت اسید بنزوئیک در دی اکسید کربن فوق بحرانی را در دو دمای ۳۰۸ و ۳۱۸ درجه کلون نشان می دهد. با توجه به این شکل، در فشارهای کم به دلیل پایین بودن فاکتور افزایش، حلالیت جامد کم است با افزایش فشار و در نتیجه کاهش ضریب فوگاسیته جامد در فاز فوق بحرانی، $\hat{\phi}_1^{scf}$ و افزایش فاکتور افزایش، حلالیت جامد هم افزایش می یابد. اسید بنزوئیک دارای پیوند هیدروژنی است، بنابراین دارای انحراف زیادی از حالت ایدئال است. اما معادله حالت PRSV توانسته است رفتار سیستم را به خوبی پیش بینی نماید. همچنین پارامتر k_{ij} نیز منفی به دست آمده است که مقدار عددی آن برای معادله SRK بزرگ تر است.

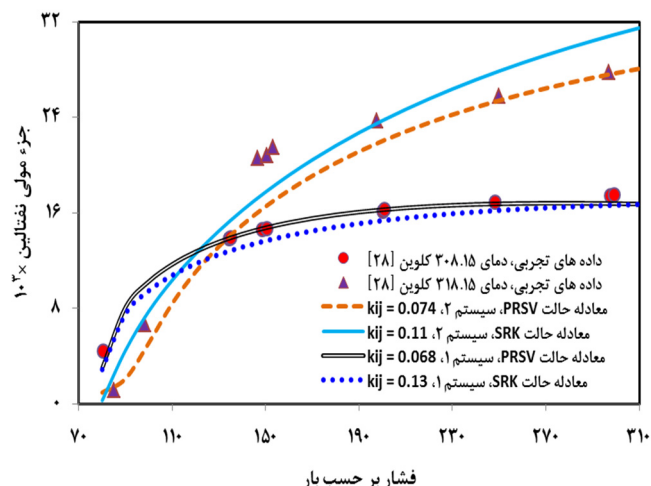
نفتالین یکی از مواد جامد معمول در زمینه استخراج به کمک سیالات فوق بحرانی و به خصوص دی اکسید کربن فوق بحرانی است. شکل (۷) حلالیت این ماده را در دی اکسید کربن فوق بحرانی را در دو دمای ۳۰۸/۱۵ و ۳۱۸/۱۵ درجه کلون نشان می دهد. با توجه به این شکل، در فشارهای پایین، با افزایش فشار، حلالیت جامد با شیب کمی افزایش می یابد.

جدول (۵) نتایج مدل سازی سیستم های جامد - دی اکسید کربن فوق بحرانی

شماره مرجع	درصد خطا SRK EoS	درصد خطا PRSV EoS	محدوده فشار (بار)	محدوده دما (کلوین)	تعداد داده های تجربی	ماده
۲۹	۱۹/۳۸	۱۰/۵۴	۱۰۰-۲۰۰	۳۱۳/۱	۷	آنتراسن
۲۵	۹/۱۸	۴/۶۶	۱۰۴-۲۴۷	۳۰۸/۲-۳۲۸/۲	۱۶	آرتمیسینین
۳۰	۱۲/۷۸	۶/۱۹	۹۰-۴۰۰	۳۰۸/۲-۳۲۳/۲	۲۹	استانیلید
۲۶	۱۲	۵/۹۷	۱۰-۴۰	۳۱۳/۱۵-۳۳۳/۱۵	۱۲	دی-پینیتول
۳۰	۱۵/۰۹	۷/۷۲	۹۰-۴۰۰	۳۰۸/۲-۳۲۳/۲	۳۰	پروپان آمید
۳۰	۱۴/۴۵	۹/۳۷	۹۰-۴۰۰	۳۰۸/۲-۳۲۳/۲	۳۰	بوتان آمید
۳۱ و ۳۳	۱۸/۶۸	۱۱/۱۸	۱۰۱/۳-۲۰۲/۶	۳۱۸/۱۵-۳۲۸/۱۵	۱۲	پی-هیدروکسی بنزوئیک اسید
۴ و ۲۹	۱۰/۸۲	۶/۵۱	۱۰۰-۲۰۱	۳۱۳/۱-۳۱۸/۱۵	۱۵	فن ترین
۲۸ و ۳۲	۹/۵۰	۲/۷۷	۶۰/۸-۳۳۴/۴	۳۰۸/۱۵-۳۱۸/۱۵	۲۸	نفتالین
۲۷	۷/۲۵	۳/۷۴	۱۰۱-۲۸۰	۳۰۸/۲-۳۲۸/۲	۱۸	اسید بنزوئیک
					۱۹۷	مجموع داده های تجربی
	۱۲/۹۲	۶/۸۴				میانگین درصد خطا



شکل (۸) حلالیت هیدروکسی اسید بنزوئیک در دی اکسید کربن فوق بحرانی



شکل (۷) حلالیت نفتالین در دی اکسید کربن فوق بحرانی (سیستم ۱، ۳۰۸/۱۵ درجه کلوین، سیستم ۲، ۳۱۸/۱۵ درجه کلوین)

جدول (۶) مقادیر ثوابت معادله (۳۲)

ثابت	مقدار
A	۲۷۹/۴۳۶
B	-۲۶۰۴۷۶
C	-۵/۲۶۸۷۴
D	۸۱۵۴۸۶۲۴
E	۰/۲۷۰۸۷۷
F	۲۴۷۸/۵۴۳
G	-۸/۵ × ۱۰ ^{-۱}
H	-۰/۰۸۳۵
I	-۴۶/۸۸۵۷
J	-۳۱۵۹۴۰

در نهایت در فشارهای بالاتر روند افزایشی حلالیت به دلیل نزدیک شدن به غلظت تعادلی کم می شود. هر دو معادله از این روند تبعیت می کنند. خلاصه نتایج مدل سازی سایر سیستم ها با جزئیات بیشتر در جدول (۵) داده شده است. با توجه به داده های به دست آمده برای حلالیت سیستم های دوتایی جامد-دی اکسید کربن فوق بحرانی در هر دما و فشار و بر اساس رگرسیون غیرخطی^۱ رابطه حلالیت جامد در دی اکسید کربن فوق بحرانی به صورت زیر پیشنهاد می شود:

$$x = A + \frac{B}{T} + C \ln(P) + \frac{D}{T^2} + E(\ln(P))^2 + F \frac{\ln(P)}{T} + \frac{G}{T^3} + H(\ln(P))^3 + I \frac{(\ln(P))^2}{T} + J \frac{\ln(P)}{T^2} \quad (32)$$

¹nonlinear regression

مراجع

- [1] A. Chafer, T. Fornari, R. P. Stateva and Angel Berna (2009) "Trans-Cinnamic Acid Solubility Enhancement in the Presence of Ethanol as a Supercritical CO₂ Cosolvent", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 54, 2263-2268.
- [2] I. Diaz, I. Tsvintzelis and C. Panayiotou (2012) "Predictions of high pressure phase equilibria of CO₂-containing mixtures with the NRCOSMO model", *Journal of Fluid Phase Equilibria*, 313, 203-210.
- [3] V. H. Alvarez and D. A. Saldana (2012) "Thermodynamic prediction of vapor-liquid equilibrium of supercritical CO₂ or CHF₃ + ionic liquids", *Journal of Supercritical Fluids*, 66, 29-35. [4] T. Shinoda, and K. Tamura (2003) "Solubilities of C.I. Disperse Orange 25 and C.I. Disperse Blue 354 in Supercritical Carbon Dioxide", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 48, 869-873.
- [5] T. Shinoda, and K. Tamura (2004) "Binary and ternary solubilities of disperse dyes and their blend in supercritical carbon dioxide", *Journal of Fluid Phase Equilibria*, 219, 25-32.
- [6] M. Yazdizadeh, A. Eslamimanesh and F. Esmailzadeh (2011) "Thermodynamic modeling of solubilities of various solid compounds in supercritical carbon dioxide: Effects of equations of state and mixing rules", *Journal of Supercritical Fluids*, 55, 861-875.
- [7] M. Saito (2013) "History of supercritical fluid chromatography: Instrumental development", *Journal of Bioengineering*, 115, 590-599.
- [8] www.acs.org
- [9] www.sciencedirect.com
- [10] www.wiley.com
- [11] www.springer.com
- [12] S. Sima, V. Feroiu and D. Geana (2012) "New high pressure vapor-liquid equilibrium data and density predictions for carbon dioxide + ethyl acetate system", *Journal of Fluid Phase Equilibria*, 325, 45-52.
- [13] M. R. Housaindokht and M. R. Bozorgmehr (2008) "Calculation of solubility of methimazole, phenazopyridine and propranolol in supercritical carbon dioxide", *Journal of Supercritical Fluids*, 43, 390-397.
- [14] S. Espinosa, S. Diaz, and T. Fornari (2005) "Extension of the group contribution associating equation of state to mixtures containing phenol, aromatic acid and aromatic ether compounds", *Journal of Fluid Phase Equilibria*, 231, 197-210.
- [15] Y. J. Sheng, P. Ch. Chen, Y. P. Chen and D. Sh. H. Wong (1992) "Calculations of Solubilities of Aromatic Compounds in Supercritical Carbon Dioxide", *Journal of Industrial & Engineering Chemistry Research*, 31, 967-973.

[۱۶] حمیدرضا باقری چاروک (۱۳۹۲) "پیش‌بینی حلالیت مواد جامد در دی‌اکسید کربن فوق بحرانی"، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه شیراز.

که در رابطه ۳۲، T ، P و x به ترتیب فشار برحسب مگا پاسکال، دما برحسب کلون و حلالیت جامد در فاز فوق بحرانی است. همچنین مقدار عددی R^2 برای این معادله ۰/۸۵ بود. این مدل برای پیش‌بینی حلالیت هر جامد در مخلوط دوتایی جامد-CO₂ فوق بحرانی و در تمام محدوده دمایی و فشاری که در جدول (۵) آورده شده است، معتبر است. ثوابت رابطه (۳۲) در جدول (۶) آورده شده است. برای بررسی صحت رابطه (۳۲)، مدل‌سازی سیستم هیدروکسی اسید بنزوئیک^۲-CO₂ فوق بحرانی در دماهای ۳۱۸ و ۳۲۸ درجه کلون که از داده‌های آن‌ها برای معادله (۳۲) استفاده نشده بود، با استفاده از این معادله مورد بررسی قرار گرفت که نتایج در شکل (۸) نشان داده شده است. نتایج مدل‌سازی نشان می‌دهد که مدل پیشنهادی تطابق خوبی با داده‌های تجربی دارد.

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، حلالیت مواد جامد مختلف در دی‌اکسید کربن فوق بحرانی در قالب ۱۰ سیستم دوتایی (۱۹۷) داده تجربی) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج مدل‌سازی نشان داد معادله حالت PRSV قادر است حلالیت مواد جامد را در دی‌اکسید کربن فوق بحرانی با خطای کمتری نسبت به معادله SRK پیش‌بینی کند.

معادله حالت PRSV دارای یک پارامتر است، (k_1) ، که باید برای مواد خالص با استفاده از داده‌های تجربی فشار بخار بهینه شود. این پارامتر برای مواد جامد و CO₂ به کمک الگوریتم ژنتیک بهینه شد. همچنین مقدار پارامتر برهم‌کنش دوتایی (k_{ij}) برای تمامی سیستم‌ها با استفاده از الگوریتم ژنتیک به دست آمد. این پارامتر برای تمام سیستم‌های دوتایی مدل‌سازی شده با استفاده از معادله PRSV کمتر بود. به دلیل اینکه اسید بنزوئیک دارای پیوند هیدروژنی بود مقدار عددی k_{ij} برای سیستم دوتایی اسید بنزوئیک-دی‌اکسید کربن منفی بود. همچنین یک رابطه کلی که دارای دقت خوبی برای پیش‌بینی حلالیت مواد جامد در دی‌اکسید کربن فوق بحرانی است، بر اساس پارامترهای دما و فشار پیشنهاد شده است. این رابطه بر اساس نتایج به دست آمده از مدل‌سازی به کمک معادله حالت PRSV و با استفاده از رگرسیون غیرخطی حاصل شده است. زمانی که داده‌های بیشتر برای حلالیت سایر مواد جامد در دی‌اکسید کربن فوق بحرانی موجود باشد، این رابطه ممکن است بتواند حلالیت را به خوبی پیش‌بینی نماید.

² Hydroxybenzoic acid

- [27] Sh. Ravipaty, K. J. Koebke, and D. J. Chesney (2008) "Polar Mixed-Solid Solute Systems in Supercritical Carbon Dioxide: Entrainer Effect and Its Influence on Solubility and Selectivity", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 53, 415-421.
- [28] M. Saucéau, J. Fages, J. J. Letourneau and D. Richon (2000) "A Novel Apparatus for Accurate Measurements of Solid Solubilities in Supercritical Phases", *Journal of Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39, 4609-4614.
- [29] J. Kwiatkowski, Z. Lisicki, and W. Majewski (1984) "An Experimental Method for Measuring Solubilities of Solids in Supercritical Fluids", *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 88, 869-875.
- [30] J. P. Coelho, G. P. Naydenov, D. S. Yankov and R. P. Stateva (2013) "Experimental Measurements and Correlation of the Solubility of Three Primary Amides in Supercritical CO₂: Acetanilide, Propanamide, and Butanamide", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 58, 2110-2115.
- [31] F. P. Lucien and N. R. Foster (1996) "Influence of Matrix Composition on the Solubility of Hydroxybenzoic Acid Isomers in Supercritical Carbon Dioxide", *Journal of Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35, 4686-4699.
- [32] E. Ruckenstein and I. Shulgin (2001) "Cubic Equation of State and Local Composition Mixing Rules: Correlations and Predictions. Application to the Solubility of Solids in Supercritical Solvents", *Journal of Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40, 2544-2549.
- [33] F. P. Lucien and N. R. Foster (1998) "Solubilities of Mixed Hydroxybenzoic Acid Isomers in Supercritical Carbon Dioxide", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 43, 726-731.
- [17] H. Yang, and C. Zhong (2005) "Modeling of the solubility of organic compounds in supercritical carbon dioxide -cosolvent system using SAFT equation of state" *Journal of Supercritical Fluids*, 33, 99-106.
- [18] H. Bagheri, and A. Shariati (2014) "Prediction of the Solubility of Benzoic Acid in Supercritical CO₂ Using the PC-SAFT EoS", *International Journal of Chemical, Materials Science and Engineering*, 8, 72-74.
- [19] J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler and E. G. de Azevedo (1999) *Molecular Thermodynamics of Fluid-phase Equilibria*, Prentice-Hall PTR.
- [20] J. M. Smith and H. C. Van Ness (1975) *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, McGraw-Hill, New York.
- [21] A. Danesh (1998) *PVT and Phase Behaviour of Petroleum Reservoir Fluids*, Elsevier Science, Amsterdam.
- [22] R. Stryjek and J. H. Vera (1986) "PRSV: An Improved Peng-Robinson Equation of State for Pure Compounds and Mixtures", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 64, 323-333.
- [23] R. H. Perry and D. W. Green (2008) *Perry's Chemical Engineering Handbook*, McGraw Hill, New York.
- [24] <http://webbook.nist.gov/>.
- [25] P. Coimbra, M. R. Blanco, H. S. R. C. Silva, M. H. Gil and H. C. de Sousa (2006) "Experimental Determination and Correlation of Artemisinin's Solubility in Supercritical Carbon Dioxide", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 51, 1097-1104.
- [26] A. Chafer, T. Fornari, R. P. Stateva and A. Berna (2006) "D-Pinitol Solubility in Supercritical CO₂: Experimental Data and Correlation", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 51, 612-615.

Application of PRSV equation of state for prediction of the extraction of solid compounds using supercritical carbon dioxide

Hamidreza Bagheri^{1,2}, Ali Mohebbi^{1,*}

1. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran
2. Young Researchers society, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran

ABSTRACT

Prediction of solubilities of industrial solid compounds in supercritical carbon dioxide (SC-CO₂) have been a challenge since the last two decades. In this study, the Peng-Robinson-Stryjek-Vera equation of state (PRSV EoS) and the Soave-Redlich-Kwong equation of state (SRK EoS) were applied to estimate the solubilities of 10 common solid compounds in supercritical carbon dioxide. Simulation results showed that the PRSV EoS had good agreement with experimental data. Both EoS needed binary interaction parameter for prediction of phase behavior of solid-supercritical. In addition, with use of genetic algorithm, parameter for solid compounds and SC-CO₂ were calculated. Due to the lack of comprehensive correlations for prediction of solubilities of CO₂ + solids, in this work a correlation to predict the solubility of solid in SC-CO₂ was proposed. The main advantage of this correlation is its simplicity and having only two inputs, namely temperature and pressure. Minimum value of the average absolute percent deviation (AAPD) was for PRSV EoS and carbon dioxide-naphthalene system (2.77%) and maximum value of this parameter was for SRK EoS and carbon dioxide-anthracene system (19.38%).

ARTICLE INFO

Article history:
Received: June 18, 2016
Revised form: Sep. 18, 2016
Accepted: Nov. 20, 2016

Key words:
PRSV equations of state
Supercritical carbon dioxide
Solid compounds
Solubility
Genetic algorithm

All right reserved.

* Corresponding author
Email: amohbbi@uk.ac.ir
