

توسعه‌ی معادله حالت CPA برای انجام محاسبات تعادل فازی و حلالیت در سیستم های گاز ضدحلال

سعیده حجت زاده، علیرضا شریعتی*

بخش مهندسی گاز، دانشکده مهندسی شیمی نفت و گاز، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

مشخصات مقاله	چکیده
تاریخچه مقاله: دریافت: ۲۱ اردیبهشت ۱۳۹۶ دریافت پس از اصلاح: ۲۵ آذر ۱۳۹۶ پذیرش نهایی: ۲۸ بهمن ۱۳۹۶	استفاده از سیالات فوق بحرانی روشی نوین برای تولید نانوذرات است. هدف از پژوهش حاضر مدل‌سازی ترمودینامیکی و محاسبات حلالیت فرآیند گاز ضدحلال (Gas Anti-Solvent Process) می‌باشد. جهت محاسبه‌ی حلالیت در این فرآیند مدلی ترمودینامیکی برای محاسبه و پیش‌بینی حلالیت حل‌شونده‌ی جامد در فرآیند و بهینه‌سازی متغیرهای عملیاتی، با استفاده از معادله حالت CPA (Cubic Plus Association) مورد استفاده قرار گرفته است. ابتدا مقادیر بهینه‌ی پارامترهای معادله‌ی CPA برای مواد خالص، با استفاده از برازش همزمان داده‌های تجربی فشار بخار و چگالی مایع اشباع به دست آمده است. سپس مقادیر بهینه‌ی پارامتر برهم‌کنش دوجزیبی بین ترکیبات دوجزیبی سیستم‌های مورد مطالعه، با استفاده از داده‌های تجربی محاسبه شده و با بهره‌گیری از آنها، مدل‌سازی رفتار فازی سیستم جامد-مایع-بخار برای مخلوط‌های دی‌اکسیدکربن-تولون-نفتالین، دی‌اکسیدکربن-۱-پروپانول-سالسیلیک‌اسید، دی‌اکسیدکربن-اتیل‌استات-سالسیلیک‌اسید، دی‌اکسیدکربن-کربن-اتانول-استامینوفن، دی‌اکسیدکربن-استون-استامینوفن و دی‌اکسیدکربن-استون-کلسترویل در دما و گستره‌ی فشاری مشخص انجام شده است. سپس نتایج مدل‌سازی با مقادیر تجربی و محاسبه‌شده بوسیله معادله حالت SRK مقایسه شده است.
کلمات کلیدی: فرآیند گاز ضدحلال سیال فوق‌بحرانی مدلسازی تعادل فازی معادله حالت CPA	

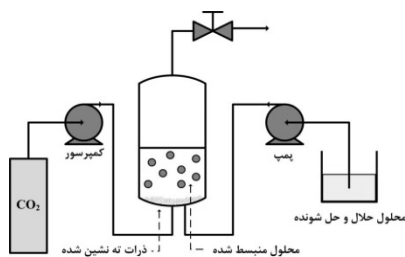
* عهده دار مکاتبات

shariati@shirazu.ac.ir

حقوق ناشر محفوظ است.

۱- مقدمه

یک فرآیند نیمه پیوسته است. در فرایند GAS همان طور که در شکل ۱ مشخص است، جزء جامد حل شونده بصورت فوق اشباع در حلال مایع حل شده و در ته نشین کننده قرار می گیرد. سپس ضدحلال فوق بحرانی (گاز فشرده شده) درون مخزن پمپ می شود. هم چنان که غلظت گاز در محلول با افزایش فشار، افزایش می یابد، محلول منبسط می شود. در اثر این انبساط حجمی^۷، قدرت حل کنندگی حلال نسبت به جزء حل شونده کاهش پیدا می کند و ذرات ریز ماده حل شده بصورت جامد شروع به ته نشینی می کنند. محلول به جا مانده نیز پس از گذشت مدت زمانی از طریق شیر موجود در بالای ته نشین کننده از ظرف خارج می شود [۲].



شکل (۱) نمای کلی از تجهیزات فرآیند GAS

نکته‌ی مهم در این روش استفاده از دی اکسید کربن (به عنوان سیال فوق بحرانی) است که به صورت مناسب در اکثر حلال‌های آلی حل می شود. لذا با حل شدن این سیال فوق بحرانی در حلال آلی، حالت فوق اشباع برای جزء حل شدنی پدید می آید و موجب تبلور جزء مورد نظر می گردد. دی اکسید کربن سیالی است که به صورت گسترده و بیش از سایر سیالات، در فرآیندهای فوق بحرانی مورد استفاده قرار می گیرد که از دلایل آن می توان به خصوصیات از جمله ارزان بودن، عدم آلاینده‌گی، آتش زنا نبودن، سمی نبودن و هم چنین دارا بودن پارامترهای بحرانی قابل دسترس جهت فراهم آوردن در دستگاه‌های صنعتی اشاره کرد [۴، ۵، ۶].

به دلیل مزیت های تولید نانوذرات با استفاده از سیالات فوق بحرانی در بین فرآیندهای تولید نانوذرات، محققان در تلاشی مداوم در جستجوی راه‌های متفاوت برای بهبود شرایط عملیاتی برای این تکنولوژی بوده‌اند. در سال‌های اخیر، تلاش‌های تحقیقاتی زیادی برای مدلسازی فرآیندهای تولید نانوذرات با استفاده از یک سیال فوق بحرانی صورت گرفته است که در ادامه به برخی از مهم‌ترین پژوهش‌ها اشاره خواهد شد.

یکی از زمینه‌های نوین تحقیقاتی، فناوری نانو و تهیه مواد با اندازه‌های بسیار ریز و یکنواخت می باشد که با توجه به ویژگی‌های خاص نانوذرات، در بسیاری از بخش‌ها به ویژه در بخش صنعتی، تمایل به تهیه و بکارگیری این مواد در حال افزایش است. در یکی دو دهه‌ی اخیر بسیاری از فرآیندهایی که در زمینه تولید ذرات ریز مورد بررسی قرار می گیرند، فرآیندهایی هستند که در آن‌ها از سیالات فوق بحرانی استفاده شده است. با توجه به خصوصیات سیالات فوق بحرانی، این فرآیندها معمولاً انعطاف پذیر بوده و آسیب‌های زیست محیطی کمتری دارند.

فرآیندهای فوق بحرانی بر حسب اهداف عملیاتی مختلف، تنوع بسیاری دارند ولی اساس همه این روش‌ها یکسان می باشد. مهمترین این روش‌ها، روش‌های انبساط سریع محلول‌های فوق بحرانی^۱، گاز ضدحلال^۲ و محلول ضدحلال فوق بحرانی^۳ می باشند. این تکنیک‌های متنوع برای تولید ذرات ریز به اندازه‌های میکرومتر و نانومتر در صنایع داروسازی، فرآیندهای بیولوژیکی، تولید رنگ‌دانه‌ها، پروتئین‌های فعال ساز، بیوپلیمرها و کاتالیست‌ها استفاده می شوند [۱].

حلالیت کم مواد دارویی در سیالات فوق بحرانی در روش RESS، موجب محدودیت در تولید ذرات با اندازه‌های میکرو و نانو در مقیاس گسترده می شود. جهت رفع این مشکل، بسیاری از پژوهشگران استفاده از سیالات فوق بحرانی را به عنوان ضدحلال ترجیح می دهند. در این روش حلالیت حل شونده در گاز ضدحلال فوق العاده ناچیز است، در صورتی که ضدحلال باید به میزان خوبی در حلال حل شود. در این صورت زمانی که یک محلول به اندازه‌ی کافی توسط یک گاز منبسط شود، حلالیت حل شونده در حلال کاهش می یابد و به دنبال آن ذرات حل شونده در اندازه‌های ریز رسوب خواهند کرد. فرآیندهای GAS و SAS دو نمونه از فرآیندهایی هستند که در آن‌ها سیال فوق بحرانی به عنوان ضدحلال مورد استفاده قرار می گیرد [۲]. تفاوت این دو فرآیند در نوع سیستم پیوسته^۴ و یا ناپیوسته^۵ مورد استفاده و نحوه‌ی تماس محلول اشباع و سیال فوق بحرانی می باشد [۳]. فرآیند سیال فوق بحرانی ضدحلال یک فرآیند پیوسته یا نیمه پیوسته می باشد. در حالی که فرآیند گاز ضدحلال

¹ Rapid Expansion of Supercritical Solutions (RESS)

² Gas Anti-Solvent (GAS)

³ Supercritical Anti-Solvent (SAS)

⁴ Continuous

⁵ Batch

⁶ Precipitator

⁷ Volumetric expansion

ضدحلال عمل می‌کند. از معادله حالت پنگ-رابینسون اصلاح- شده توسط استرایجک- ورا^۸ (PRSV)، برای مدلسازی این سیستم استفاده شد. مقایسه‌ی نتایج آزمایشگاهی با نتایج مدلینگ مشخص کرد که معادله حالت PRSV توانایی پیش‌بینی داده‌ها را با خطای ۰/۳۹ درصد داشته است [۹].

در سال ۲۰۰۵، یانگ و ژونگ^۹ معادله حالت تئوری آماری سیالات همبسته^{۱۰} (SAFT) را برای مدلسازی حلالیت جامدات آروماتیک در سیالات فوق‌بحرانی به‌کار گرفتند. در قسمتی از پژوهش برای پنج سیستم، پارامترهای برهم‌کنش دوجزبی را با برآزش داده‌های تعادل فازي سیستم دوجزبی به‌دست آورده و معادله حالت SAFT برای پیش‌بینی حلالیت اجزای جامد در دی‌اکسیدکربن با کمک حلال مورد استفاده قرار گرفت، که خطای نسبی به‌دست آمده معادل ۲۰/۴۳ درصد گزارش شد. در بخشی دیگر، برای یازده سیستم دیگر پارامتر برهم‌کنش دوجزبی^{۱۱} جامد-کمک‌حلال با برآزش داده‌های حلالیت سه‌جزبی به‌دست آمد و خطای این روش ۱۶/۴۵ درصد محاسبه شد. مقایسه‌ی این روش با معادله حالت PRSV نشان داد معادله حالت SAFT نسبت به PRSV دقت بالاتری در پیش‌بینی و تخمین داده‌ها دارد. بنابراین از این مدل می‌توان برای پیش‌بینی رفتار حلالیت جامدات در سیالات فوق‌بحرانی با کمک حلال با دقت قابل قبولی استفاده کرد [۱۰].

شمسی‌پور و همکاران^{۱۲} در سال ۲۰۰۸، به بررسی آزمایشگاهی حلالیت مشتقات ۹ و ۱۰-آنتراکینون^{۱۳} در دی‌اکسیدکربن فوق‌بحرانی در دماهای ۳۰۸، ۳۱۸، ۳۲۸، ۳۳۸ و ۳۴۸ کلوین در محدوده‌ی فشاری ۱۵/۲ تا ۳۵/۵ مگاپاسکال پرداختند. سپس نتایج آزمایشگاهی به‌دست‌آمده را با معادله حالت پنگ-رابینسون، با قوانین اختلاط یک و دو پارامتری مدل کردند. مشاهده شد که با تنظیم پارامترهای برهم‌کنش دوجزبی، مدل ارائه شده می‌تواند نتایج قابل قبولی را برای حلالیت ماده‌ی مورد نظر ارائه دهد. به‌صورتی که درصد خطای نسبی نسبت به نتایج آزمایشگاهی در محدوده‌ی ۱۳/۹-۳/۹ درصد قرار داشت [۱۱].

در سال ۲۰۱۴، ارجمند و همکاران^{۱۴} حلالیت ایسوپروپن دی‌اکسیدکربن فوق‌بحرانی را در محدوده‌ی فشاری ۸ تا ۱۳

در پژوهشی که در سال ۱۹۹۱ توسط دیکسون و جانسون^۱ به انجام رسید، از یک مدل ترمودینامیکی ملکولی برای مایع منبسط‌شده، برای پیش‌بینی حلالیت جامد خالص در مایع منبسط‌شده توسط گاز ضدحلال استفاده شد. این پژوهشگران، مدل تئوری محلول منظم و معادله حالت برای مایع منبسط شده را برای سیستم‌های دی‌اکسیدکربن - تولوئن^۲ - فنانتین^۳ و دی‌اکسیدکربن - تولوئن - نفتالین^۴ مورد استفاده قرار دادند. حلالیت ماده‌ی جامد در سیستم، توسط تئوری محلول منظم در دامنه‌ی فشارهای کم تا متوسط قابل پیش‌بینی بوده، اما این تئوری توانایی توصیف رفتار سیستم در فشارهای بالاتر را نداشت. در صورتی که مدل معادله حالت برای مایع منبسط‌شده، توانایی پیش‌بینی حلالیت در دامنه‌ی گسترده‌ای از شرایط عملیاتی را از خود نشان داد [۷].

دلا فوئنته بادیلوا و همکاران^۵ در سال ۲۰۰۰، انبساط حجمی فاز مایع را در فرآیند GAS مورد مطالعه قرار دادند. آنها از معادله حالت پنگ-رابینسون^۶ برای توصیف فازهای سیال استفاده کرده و یک تعریف جدید برای محاسبه‌ی انبساط حجمی فاز مایع، به جای تعریف کلاسیک این خاصیت ارائه کردند. به دلیل پیچیدگی تعادل فازي جامد-مایع-بخار در سیستم‌های سه‌جزبی و ساده نبودن تشخیص شرایط عملیاتی (دما و فشار) بهینه و حلال و ضدحلال مناسب برای یک حل‌شونده‌ی خاص، چند سیستم متفاوت ضدحلال-حلال-حل‌شونده مثل دی‌اکسیدکربن-تولوئن-نفتالین و پروپان-استون-بنزوئیک‌اسید مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج به‌دست آمده از این مدلسازی نشان داد که استفاده از تعریف جدید انبساط حجمی فاز مایع برای انتخاب فشار بهینه در فرآیند GAS مناسب‌تر بوده و محاسبات انجام‌شده، تطبیق خوبی با داده‌های تجربی نشان دادند [۸].

شریعتی و پیترز^۷ در سال ۲۰۰۲، اندازه‌گیری آزمایشگاهی و مدلسازی رفتار فازي سیستم سه‌جزبی دی‌اکسیدکربن - ۱- پروپانول - سالیسیلیک‌اسید را برای فرآیند GAS انجام دادند. از نتایج آزمایشگاهی مشخص شد که غلظت دی‌اکسیدکربن، تأثیر بسزایی بر روی شرایط عملیاتی بهینه دارد. CO₂ در غلظت‌های پایین باعث افزایش حلالیت شده و در غلظت‌های بالا به عنوان

⁸ Peng-Robinson equation of state modified by Stryjek and Vera (PRSV EoS)

⁹ Yang and Zhong

¹⁰ Statistical Associating Fluid Theory (SAFT)

¹¹ Binary Interaction Parameter (BIP)

¹² Shamsipur et al.

¹³ 9,10-Anthraquinone derivatives

¹⁴ Ardjmand et al.

¹ Dixon and Johnston

² Toluene

³ Phenanthrene

⁴ Naphthalene

⁵ De La Fuente Badilla et al.

⁶ Peng-Robinson

⁷ Shariati and Peters

در این تحقیق به کمک معادله حالت CPA مدل‌سازی فرآیند گاز ضدحلال برای چندین سیستم مختلف همبسته و غیر همبسته شامل سیال فوق بحرانی انجام گرفته و نتایج با داده‌های تجربی و معادله حالت SRK مقایسه شده است.

۲- مدل ترمودینامیکی

بسیاری از پژوهش‌های انجام شده بر روی تولید مواد دارویی در ابعاد نانو و میکرو با استفاده از فرآیند GAS، به بررسی تأثیر شرایط عملیاتی از جمله دما، فشار و سرعت افزودن ضدحلال، بر روی اندازه‌ی ذرات و توزیع اندازه‌ی آن‌ها و همچنین ریخت‌شناسی^{۱۱} آن‌ها پرداخته‌اند. اما برای بررسی عملیاتی بودن یک فرآیند و نیز جهت بهینه کردن انتخاب متغیرهای عملیاتی، مطالعه‌ی رفتار فازی سیستم موردنظر ضروری می‌باشد [۹].

در فرآیند GAS حداقل تعداد اجزای موجود سه جزء می‌باشند: یک حلال، گاز ضدحلال با فراریت بالا و جامد حل‌شونده. از نظر ترمودینامیکی رفتار فازی این نوع سیستم‌ها کاملاً پیچیده خواهد بود. برای یک سیستم در حال تعادل، از نظر ترمودینامیکی، ملاک تعادل فازی برابری پتانسیل شیمیایی هر یک از اجزاء در فازهای موجود است؛ که برای سیستم‌های دماثابت، معیار برابری فوگاسیته‌ی هر جزء در فازهای مختلف می‌باشد [۱۴].

بسیاری از ترکیبات موجود در فرآیند گاز ضدحلال موجب تشکیل سیستم‌های همبسته می‌شوند. سیستم‌هایی که شامل موادی نظیر الکل‌ها، آب و ... می‌باشند توانایی تشکیل پیوند هیدروژنی را دارا می‌باشند. موادی که پیوندهای هیدروژنی تشکیل می‌دهند، معمولاً رفتار ترمودینامیکی نامعمولی را از خود نشان می‌دهند. در واقع نیروهای جاذبه‌ی قوی بین ملکول‌ها، باعث ایجاد یک قالب ملکولی می‌شود. در مخلوط‌ها، پیوندهای هیدروژنی ممکن است بین ملکول‌های مشابه (خود همبسته^{۱۲}) و یا نامتشابه (حلال پوشی^{۱۳} یا متقاطع نامتشابه^{۱۴}) تشکیل گردد که این برهم‌کنش‌ها تأثیر بسیار زیادی بر روی خواص ترمودینامیکی سیال خواهند داشت. بنابراین برای بیان یک مدل ترمودینامیکی قابل قبول، تعادلات شیمیایی قالب‌های ملکولی باید در نظر گرفته شوند [۱۵].

مگا پاسکال و دماهای ۳۰۸، ۳۱۳ و ۳۱۸ کلوین مورد بررسی آزمایشگاهی قرار داده و این فرآیند را با استفاده از هفت معادله حالت تجربی - همچون میندز-تجا- و هم‌چنین معادلات حالت مکعبی و اندروالس، ردلیخ-کوانگ^۱، سواوه-ردلیخ-کوانگ، پنگ-پنگ-رابینسون، استرایجک-ورا^۲، پتل-تجا-والدراما^۳ و پازوکی^۴ پازوکی^۴ مدل‌سازی کردند. آن‌ها در کار خود از قوانین اختلاط یک^۵ و دو^۶ پارامتری و اندروالس برای محاسبه‌ی خواص محلول محلول فوق‌بحرانی بهره گرفتند. نتایج به‌دست آمده از این مدل‌سازی‌ها بیانگر خطای پایین معادلات حالت پازوکی و سواوه-ردلیخ-کوانگ (با درصد خطای به‌ترتیب ۱۹/۸۵ و ۱۹/۲۰ برای vdW1 و ۸/۷۹ و ۱۰/۰۳ برای vdW2) در پیش-بینی حلالیت ایسوپروپن در دی‌اکسیدکربن فوق‌بحرانی، در مقایسه با سایر معادلات حالت مکعبی بود. از میان معادلات حالت نیمه‌تجربی نیز کمترین خطای محاسبه‌ی حلالیت (کمتر از ۱۰ درصد) با استفاده از معادلات بارتل اصلاح شده^۷ و میندز-میندز-تجا اصلاح شده^۸ به‌دست آمد [۱۲].

با توجه به بالا بودن فشار در سیستم‌های فوق‌بحرانی و تأثیر بالای نیروهای بین ملکولی، برای بررسی رفتار فازی سیستم‌های همبسته در فرآیند گاز ضدحلال باید از معادله حالتی استفاده کرد که بتواند بدرستی رفتار این سیستم‌ها را پیش‌بینی کند، بنابراین در این بررسی نمی‌توان معادلات مکعبی را به‌کار گرفت؛ زیرا مشکل عمده‌ی معادلات مکعبی عدم توانایی آن‌ها در پیش‌بینی رفتار فازی سیستم‌های همبسته است. برای رفع مشکل معادلات حالت مکعبی، می‌توان از معادله حالت مکعبی-همبستگی^۹ استفاده کرد. این معادله ترکیبی از معادله‌ی کلاسیک سواوه-ردلیخ-کوانگ^{۱۰} و یک عبارت همبستگی می‌باشد. هدف از این معادله استفاده از یک مدل براساس معادله حالت مکعبی و در عین حال قابل استفاده برای سیستم‌های همبسته است؛ معادله‌ای که توانایی توصیف تعادل مخلوط‌های پیچیده شامل مواد قطبی یا همبسته را داشته باشد. در واقع معادله حالت SRK اثر متقابل فیزیکی بین ملکول‌ها را در نظر می‌گیرد و عبارت همبستگی، اثر ناشی از پیوندهای هیدروژنی بین ملکول‌ها را لحاظ می‌کند [۱۳].

¹ Redlich-Kwong (RK)

² Stryjek-Vera (SV)

³ Patel-Teja-Valderrama

⁴ Pazuki

⁵ vdW1

⁶ vdW2

⁷ Modified Bartle

⁸ Modified Mendez-Teja

⁹ Cubic Plus Association Equation of State (CPA EoS)

¹⁰ Soave-Redlich-Kwong (SRK)

¹¹ Morphology

¹² Self-association

¹³ Solvation

¹⁴ Cross-association

برای بررسی رفتار فازي سیستم‌های همبسته باید از معادله حالتی استفاده کرد که بتواند به‌درستی رفتار این سیستم‌ها را پیش‌بینی کند. بنابراین در این بررسی معادلات مکعبی را به دلیل عدم توانایی آن‌ها در پیش‌بینی رفتار فازي سیستم‌های پیچیده و دارای همبستگی، نمی‌توان به‌کار گرفت. برای رفع این مشکل، از معادله حالت CPA استفاده می‌شود که ترکیبی از معادله‌ی SRK و یک عبارت همبستگی می‌باشد. این معادله با دقت بالایی توانایی توصیف تعادل مخلوط‌های پیچیده شامل مواد قطبی یا همبسته را دارد.

میکلسن و هندریک^۱، شکل کلی معادله حالت CPA را به‌صورت مجموع معادله حالت SRK و عبارت همبستگی به شکل زیر بیان کردند [۱۶]:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a(T)}{V_m(V_m + b)} - \frac{1}{2} \frac{RT}{V_m} \left(1 + \rho \frac{\partial \ln g}{\partial \rho}\right) \sum_i x_i \sum_{A_i} (1 - X_{A_i}) \quad (10)$$

در این رابطه، V_m حجم مولی، ρ چگالی مولی، x_i جزء مولی ترکیب i و X_{A_i} (جایگاه همبستگی ناپیوندی) جزئی از سایت‌های A روی ملکول i می‌باشد که با دیگر سایت‌های فعال، تشکیل پیوند نداده است. قسمت اول این رابطه، همان معادله حالت مکعبی SRK و قسمت دوم مربوط به عبارت همبستگی می‌باشد.

هوانگ و رادوز، X_{A_i} را که یک عنصر کلیدی در عبارت همبستگی است بر اساس تعداد ذرات الکترون‌دهنده و گیرنده به‌صورت زیر ارائه کرده‌اند [۱۷]:

$$X_{A_i} = \frac{1}{1 + \rho \sum_j x_j \sum_{B_j} X_{B_j} \Delta^{A_i B_j}} \quad (11)$$

B_j تمام جایگاه‌های موجود در ملکول j می‌باشد. روش محاسبه‌ی X_{A_i} برای سیستم‌های خود همبسته و همبسته متقاطع، متفاوت است. هوانگ و رادوز [۱۷] معادلات این پارامتر را برای حالت اول و به‌طور صریح برای هشت طرح همبسته مختلف به‌دست آورده‌اند. در حالت دوم که اثر متقاطع نیز وجود دارد، معادله‌ی X_{A_i} به نتیجه‌ی صریحی نمی‌رسد و باید با روش حدس و خطا محاسبه شود. $\Delta^{A_i B_j}$ قدرت همبستگی^۳ بین دو جایگاه از دو ملکول مختلف می‌باشد که به‌صورت زیر قابل محاسبه است [۱۳]:

زمانی که سه فاز در تعادل قرار می‌گیرند، سه شرط اولیه برقرار خواهد بود:

۱- برابری دما در همه‌ی فازها

$$T^S = T^L = T^V \quad (1)$$

۲- برابری فشار در همه‌ی فازها

$$P^S = P^L = P^V \quad (2)$$

۳- برابری فوگاسیته‌ی هر یک از اجزاء در همه‌ی فازها

$$\hat{f}_i^S = \hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V \quad (3)$$

بر اساس روابط فوق، تعادل سه‌فازی جامد-مایع-بخار برای سیستم سه‌جزیی ضدحلال-حلال-حل‌شونده با معادلات زیر بیان می‌شود:

$$\frac{\hat{\phi}_1^L}{\hat{\phi}_1^V} x_1 - y_1 = 0 \quad (4)$$

$$\frac{\hat{\phi}_2^L}{\hat{\phi}_2^V} x_2 - y_2 = 0 \quad (5)$$

$$\frac{\hat{\phi}_3^L}{\hat{\phi}_3^V} x_3 - y_3 = 0 \quad (6)$$

معادلات (۴)، (۵) و (۶) شرایط تعادل بخار-مایع را بیان می‌کنند. در تعادل جامد-مایع، فرض می‌شود که فاز جامد خالص باشد. بنابراین شرط تعادل در فاز جامد بصورت معادله (۷) بیان می‌شود:

$$\frac{\phi_3^S}{\hat{\phi}_3^L} - x_3 = 0 \quad (7)$$

هم‌چنین شرایط زیر برای فازهای مایع و بخار بیان می‌شوند:

$$\sum_{i=1}^3 x_i - 1 = 0 \quad (8)$$

$$\sum_{i=1}^3 y_i - 1 = 0 \quad (9)$$

معادلات فوق در دما و فشار مشخص، یک دستگاه معادلات غیرخطی با شش مجهول را تشکیل می‌دهند که از حل این دستگاه می‌توان ترکیب هر یک از اجزاء را در فازهای مختلف به‌دست آورد.

¹ Michelsen and Hendriks

² Site monomer fraction

³ Association strength

این منظور، قوانین ترکیب^۴ مختلفی توسط درآوی و همکاران [۱۸] ارائه شده که قوانین مورد استفاده در ادامه ذکر می‌گردند. در سیستم‌های شامل اجزای همبسته و غیر همبسته در کنار هم، اگرچه انرژی و حجم همبستگی برای ترکیبات غیر همبسته صفر در نظر گرفته می‌شود، ولی به دلیل برهم‌کنش این ترکیبات با اجزای همبسته سیستم، تأثیر این برهم‌کنش‌ها باید در محاسبه قدرت همبستگی در نظر گرفته شود. جهت محاسبه حلالیت در این سیستم‌ها از قانون ترکیب CR-1^۵ اصلاح شده استفاده می‌شود. در این قانون، حجم همبستگی مقاطع $\beta^{A_i B_j}$ (BETCR) از طریق داده‌های تجربی تعیین شده و انرژی همبستگی سیستم، برابر میانگین حسابی انرژی های همبستگی اجزای همبسته موجود در سیستم خواهد بود:

$$\varepsilon^{A_i B_j} = \frac{\varepsilon_{\text{associating}}}{2} \quad (20)$$

$$\beta^{A_i B_j} = \text{BETCR} (\text{fitted}) \quad (21)$$

۲-۲- طرح‌های همبستگی

همان‌طور که در رابطه‌ی (۱۱) مشاهده شد، عبارت همبستگی معادله CPA به طرح همبستگی^۶ انتخابی وابسته است. طرح‌های همبستگی متفاوتی برای ترکیبات مختلف پیشنهاد شده [۱۳]، که در این پژوهش برای اسیدها طرح 1A، الکل‌ها طرح 2B و آب طرح 4C مورد استفاده قرار گرفته است. در بررسی رفتار فازی سیستم‌های مختلف، لازمه‌ی محاسبات تعادل فازی، معادلاتی است که به کمک آن‌ها بتوان ضریب تراکم‌پذیری (فازهای بخار و مایع) و ضریب فوگاسیته مواد را محاسبه نمود. جهت محاسبه ضریب فوگاسیته مخلوط‌ها دو قسمت مکعبی و همبستگی معادله CPA به صورت مجزا در نظر گرفته می‌شود:

$$\ln \hat{\phi}_i = -\ln \left(\frac{v-b}{v} \right) + b_i \left[\frac{1}{v-b} - \frac{a}{bRT(v+b)} \right] - \frac{a}{bRT} \left(\frac{2 \sum_j x_j a_{ij}}{a} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \left(\frac{v+b}{v} \right) + \sum_{A_i} \ln X_{A_i} - \frac{1}{2} \frac{0.475 b_i}{v-0.475 b} \sum_i x_i \sum_{A_i} (1 - X_{A_i}) - \ln Z \quad (22)$$

به دلیل اینکه معادله حالت CPA قادر به پیش‌بینی رفتار تعادلی فاز جامد نیست، معادله‌ی دیگری برای محاسبه‌ی

$$\Delta^{A_i B_j} = g(\rho) \left[\exp \left(\frac{\varepsilon^{A_i B_j}}{RT} \right) - 1 \right] b_{ij} \beta^{A_i B_j} \quad (12)$$

به ترتیب انرژی همبستگی^۱ و حجم همبستگی^۲ می‌باشند.

$g(\rho)$ تابع توزیع شعاعی، نشان‌دهنده‌ی ساختار میکروسکوپی دسته‌ای از ملکول‌هاست. مقدار این تابع که برای گاز ایده‌آل برابر یک و برای سیالات غیرایده‌آل در شعاع‌های کمتر از شعاع متوسط ملکولی، صفر و با افزایش شعاع مقدار آن افزایش می‌یابد، از رابطه زیر محاسبه می‌شود [۱۳]:

$$g(\rho) = \frac{1}{1 - 1.9\eta} \quad (13)$$

η چگالی کاهیده سیال و $a(T)$ پارامتر انرژی به طریق زیر محاسبه می‌شوند:

$$\eta = \frac{1}{4} b \rho \quad (14)$$

$$a(T) = a_0 \left(1 + c_1 (1 - \sqrt{T_r}) \right)^2 \quad (15)$$

T_r دمای کاهیده برای جزء i برابر $T_r = \frac{T}{T_c}$ است.

معادله حالت CPA برای مواد خالص پنج پارامتر قابل تنظیم دارد که برای مواد مختلف متفاوت هستند. این پارامترها عبارتند از: $\varepsilon^{A_i B_j}$ ، $\beta^{A_i B_j}$ ، a_0 ، b ، c_1 . در این میان $\varepsilon^{A_i B_j}$ و $\beta^{A_i B_j}$ مربوط به اثرات همبستگی و سه پارامتر دیگر، از متغیرهای ذاتی معادله SRK می‌باشند. تمام این پارامترها با برازش همزمان فشاربخار و چگالی مایع اشباع سیالات همبسته برای ماده‌ی خالص به دست می‌آیند [۱۳]. برای مواد غیر همبسته معادله CPA تبدیل به معادله مکعبی SRK می‌شود.

استفاده از معادلات حالت در مخلوط‌ها نیازمند بکارگیری قوانین اختلاط^۳ است. قوانین اختلاطی که در اینجا بکار می‌روند، برای قسمت SRK مربوط به معادله استفاده می‌شوند:

$$a(T) = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (16)$$

$$b = \sum_j x_j b_j \quad (17)$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (18)$$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \quad (19)$$

برای محاسبه‌ی $\Delta^{A_i B_j}$ در مخلوط‌ها، پارامترهای $\varepsilon^{A_i B_j}$ و $\beta^{A_i B_j}$ مربوط به مخلوط باید مورد استفاده قرار بگیرند. برای

⁴ Combining rules

⁵ Modified CR-1 (mCR-1)

⁶ Association scheme

¹ Association energy

² Association volume

³ Mixing rules

در رابطه‌ی فوق، ϕ_3^L ضریب فوگاسیته‌ی جامد خالص در فاز مایع در دمای T و فشار P می‌باشد که از معادله حالت CPA قابل محاسبه می‌باشد.

۳- نتایج و بحث

داده‌های آزمایشگاهی مورد استفاده جهت بهینه‌سازی پارامترهای مواد مختلف از مرجع [۱۹] استخراج و نتایج حاصل از بهینه‌سازی این پارامترها در محدوده‌ی دمایی $0.55T_r$ تا $0.9T_r$ در جدول ۱ ارائه شده است.

بر اساس آن چه که بیان شد، در فرآیند گاز ضدحلال تعادل ترمودینامیکی بین سه فاز برقرار می‌شود. در انجام محاسبات تعادل فازی، پارامترهای بهینه شده‌ی مواد خالص در جدول ۱ و پارامتر برهم‌کنش دوجزیی بهینه شده برای سیستم‌های دوجزیی در جدول ۲، مورد استفاده قرار می‌گیرد. محاسبات تعادل فازی برای سیستم‌های موجود در فرآیند گاز ضدحلال با استفاده از معادله حالت SRK نیز انجام گرفته و دقت پیش‌بینی مقادیر تجربی برای این معادله و معادله حالت CPA، مورد مقایسه قرار گرفته است. این نتایج در ادامه برای سیستم‌های مختلف ارائه شده است.

ضریب فوگاسیته در فاز جامد مورد استفاده قرار می‌گیرد. شکل ساده شده‌ی این معادله به صورت زیر بیان می‌شود [۹]:

$$\ln \phi_3^S = \ln \phi_3^L + \frac{\Delta H_{tp}}{R} \left(\frac{1}{T_{tp}} - \frac{1}{T} \right) + \frac{V_{tp}}{RT} (P - P_{tp}) \quad (23)$$

برای استفاده از معادله حالت CPA، در ابتدا باید مقادیر بهینه‌ی پنج پارامتر a_0 ، b ، c_1 ، ε و β برای مواد خالص همبسته (سیستم‌های خود همبسته) با استفاده از داده‌های تجربی فشاربخار و چگالی مایع اشباع مشخص گردد. خواص ترمودینامیکی مواد خالص مورد استفاده در این پژوهش از مرجع [۱۹] استخراج گردیده است. در این پژوهش جهت بهینه‌سازی پارامترهای معادله حالت CPA برای مواد خالص، الگوریتم ژنتیک با تابع هدف زیر مورد استفاده قرار گرفته است.

$$OF = \frac{100}{N} \sum \left(\frac{P_{exp}^S - P_{cal}^S}{P_{exp}^S} \right)^2 + \frac{100}{N} \sum \left(\frac{\rho_{exp}^L - \rho_{cal}^L}{\rho_{exp}^L} \right)^2 \quad (24)$$

که در آن N تعداد نقاط، P_{exp}^S و ρ_{exp}^L فشاربخار و چگالی مایع اشباع تجربی و P_{cal}^S و ρ_{cal}^L فشاربخار و چگالی مایع اشباع محاسبه شده از طریق معادله حالت CPA می‌باشد.

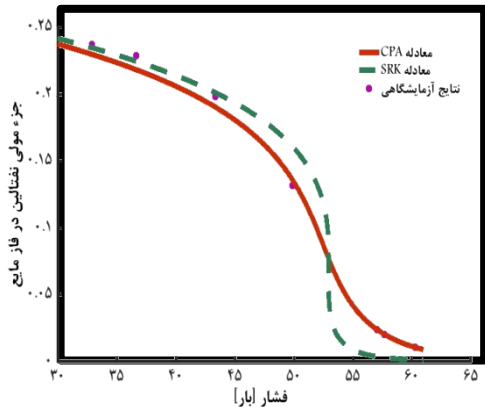
جدول (۱) نتایج حاصل از بهینه‌سازی پارامترهای مواد خالص در معادله حالت CPA

اجزاء	طرح تجمعی	$a_0 * 10^5$ (bar.m ⁶ /mol ²)	$b * 10^5$ (m ³ /mol)	c_1	ε (bar.m ³ /mol)	β	درصد خطا	
							چگالی مایع اشباع	فشار بخار
آب	4C	۰/۱۱۹۵۴	۱/۴۴۲	۰/۶۷۷	۰/۱۶۵۷	۰/۰۷۲۵	۱/۷۴	۰/۰۰۳۴
متانول	2B	۰/۳۷۱۴۰	۳/۰۴۱	۰/۴۴۴	۰/۲۴۹۶	۰/۰۱۸۵	۰/۰۰۱۸	۰/۰۰۷۹
اتانول	2B	۰/۸۶۳۸۰	۴/۹۱۶	۰/۷۱۸	۰/۲۱۸۷	۰/۰۰۷۶۸	۰/۰۰۳۷	۰/۰۰۵۹
۱-پروپانول	2B	۱/۱۸	۶/۴۱۴	۰/۹۳۴	۰/۲۱۱۷	۰/۰۰۷۸۶	۰/۰۰۳۷	۰/۰۰۷۸
استون	2B	۰/۷۸۶۵	۵/۹۲۱۲	۰/۹۹۵۱	۰/۱۱۱۶۸	۰/۲۸۹	۰/۰۰۷۳	۰/۰۱۳
استامینوفن	2B	۳/۹۱۶	۱۵/۶۹۴	۱/۶۰۷	۰/۱۷۷۴	۰/۰۲۸۲۷	۰/۰۱۹	۰/۰۴۱
	غیر تجمعی	۴/۵۴۵	۱۵/۶۷۵	۱/۶۵۷	-	-	۰/۰۷۱	۰/۰۹۱
دی‌اکسیدکربن	غیر تجمعی	۰/۳۵۳	۲/۷۲۶	۰/۷۶	-	-	۰/۰۳۷	۰/۰۰۶
سالیسیلیک‌اسید	غیر تجمعی	۳/۲۱	۱۰/۳۷۹	۱/۶۲۲	-	-	۰/۰۶۱	۰/۰۱۵
اتیل‌استات	غیر تجمعی	۱/۸۶۹	۸/۲۶۱	۰/۹۴۹	-	-	۰/۰۱۴	۰/۰۱۲
تولوئن	غیر تجمعی	۲/۳۶۲	۹/۳۰۳	۰/۸۰۱	-	-	۰/۰۰۷	۰/۰۱۶
نفتالین	غیر تجمعی	۳/۷۴	۱۱/۷۰۴	۰/۸۷۵	-	-	۰/۰۱۰	۰/۰۳۳
فنانتربن	غیر تجمعی	۶/۰۹	۱۵/۵۳	۱/۰۱۵	-	-	۰/۰۲۹	۰/۰۰۴۵
کلسترول	غیر تجمعی	۱۷/۷۵	۳۸/۳۳	۱/۳۶۲	-	-	۰/۱۵	۰/۱۴

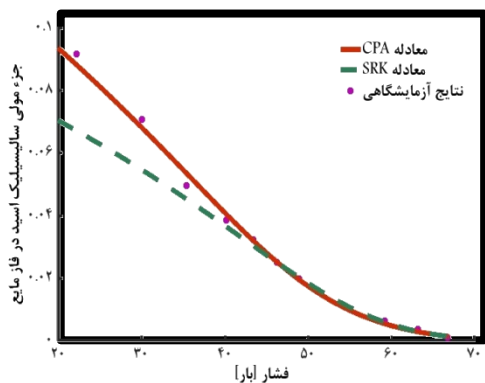
جدول (۲) مقادیر بهینه شده پارامتر برهم کنش دوجزیبی

مخلوط	دما (K)	معادله حالت: طرح تجمعی	k_{ij}	مرجع داده‌های تجربی
دی اکسید کربن-تولوئن	۲۹۸	CPA: غیر تجمعی/غیر تجمعی	۰/۰۱	[۷]
		SRK	۰/۰۷	
دی اکسید کربن-نفتالین	۲۹۸	CPA: غیر تجمعی/غیر تجمعی	۰/۱۱۱۸	[۷]
		SRK	۰/۲۴	
تولوئن- نفتالین	۲۹۸	CPA: غیر تجمعی/غیر تجمعی	-۰/۰۰۱۹	[۷]
		SRK	۰/۰۰۱	
دی اکسید کربن-اتیل-استات	۳۰۸/۱۵	CPA: غیر تجمعی/غیر تجمعی	۰/۰۰۹	[۲۰]
		SRK	۰/۰۴	
دی اکسید کربن-سالیسیلیک اسید	۳۰۸/۱۵	CPA: غیر تجمعی/غیر تجمعی	۰/۰۴۱	[۲۰]
		SRK	۰/۰۱۵	
دی اکسید کربن-سالیسیلیک اسید	۲۹۸	CPA: غیر تجمعی/غیر تجمعی	۰/۰۰۷	[۹]
		CPA: غیر تجمعی/غیر تجمعی	۰/۰۶۷	
اتیل استات-سالیسیلیک اسید	۳۰۸/۱۵	CPA: غیر تجمعی/غیر تجمعی	-۰/۰۷۲	[۲۰]
		SRK	-۰/۰۹	
دی اکسید کربن-اتانول	۲۹۸/۱۵	CPA: غیر تجمعی/2B	۰/۰۰۲	[۲۱]
		SRK	۰/۰۲۷	
دی اکسید کربن-۱-پروپانول	۲۹۸	CPA: غیر تجمعی/2B	۰/۰۸۹	[۹]
		CPA: غیر تجمعی/2B	۰/۰۸۰۳	
دی اکسید کربن-استامینوفن	۲۹۸/۱۵	CPA: غیر تجمعی/غیر تجمعی	۰/۰۲۴۶	[۲۱]
		CPA: غیر تجمعی/2B	۰/۱	
اتانول- استامینوفن	۲۹۸/۱۵	CPA: غیر تجمعی/2B	-۰/۰۶۶۶	[۲۱]
		CPA: 2B/2B	-۰/۰۳	
دی اکسید کربن- استون	۳۰۸/۱۵	CPA: غیر تجمعی/2B	۰/۰۲۹۱	[۲۱]
		SRK	۰/۰۷۱	
استون- استامینوفن	۲۹۸/۱۵	CPA: 2B/غیر تجمعی	-۰/۰۶	[۲۱]
		CPA: 2B/2B	-۰/۰۳	
دی اکسید کربن-کلسترویل	۳۰۸/۱۵	CPA: غیر تجمعی/غیر تجمعی	۰/۰۶۰۱	[۲۲]
		SRK	۰/۱۷۴	
استون- کلسترویل	۳۰۸/۱۵	CPA: 2B/غیر تجمعی	-۰/۰۰۸۷	[۲۲]
		SRK	۰/۰۰۸	
۱-پروپانول-سالیسیلیک اسید	۲۹۸	CPA: 2B/غیر تجمعی	-۰/۰۸۷۵	[۹]
		CPA: 2B/غیر تجمعی	-۰/۰۹۱	

CPA با خطای ۱/۴۱ درصد، نسبت به معادله حالت SRK با خطای ۲/۱۱ درصد از دقت بالاتری در محاسبات تعادل فازي سیستم دی‌اکسیدکربن- اتیل استات- سالیسیلیک‌اسید برخوردار است.



شکل (۲) نمودار جزء مولی نفتالین در فاز مایع در سیستم سه‌جزئی دی‌اکسیدکربن-تولون-نفتالین بر حسب فشار در دمای ۲۹۸/۵ کلوین



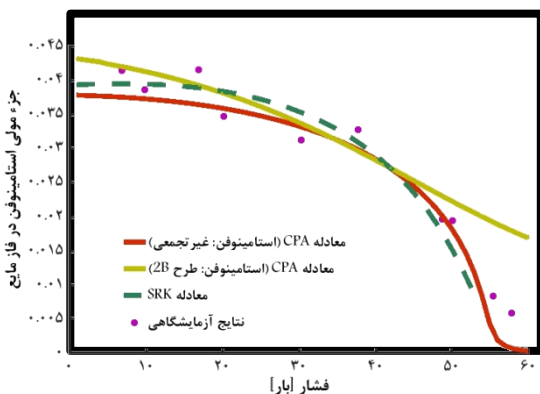
شکل (۳) نمودار جزء مولی سالیسیلیک‌اسید در فاز مایع در سیستم دی‌اکسیدکربن- اتیل استات- سالیسیلیک‌اسید بر حسب فشار در دمای ۳۰۸/۱۵ کلوین

سیستم دیگری که در این تحقیق مورد مطالعه قرار گرفت، فرآیند گاز ضدحلال برای جداسازی استامینوفن در ابعاد نانو، در سیستم سه‌جزئی دی‌اکسیدکربن- اتانول- استامینوفن می‌باشد. جهت بررسی روند تهنشینی استامینوفن با تغییر فشار، محاسبات تعادل فازي در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین برای این سیستم انجام گرفته است. در این محاسبات، با توجه به نتایج موجود در جدول ۱، استامینوفن به دو صورت همبسته (با طرح همبستگی 2B) و غیرهمبسته در نظر گرفته شده است. معادله حالت CPA در هر دو حالت بر روی این سیستم اعمال شده و با نتایج معادله حالت SRK و داده‌های تجربی [۲۱] در شکل ۴ مقایسه شده است. نمودار پیوسته، مدل

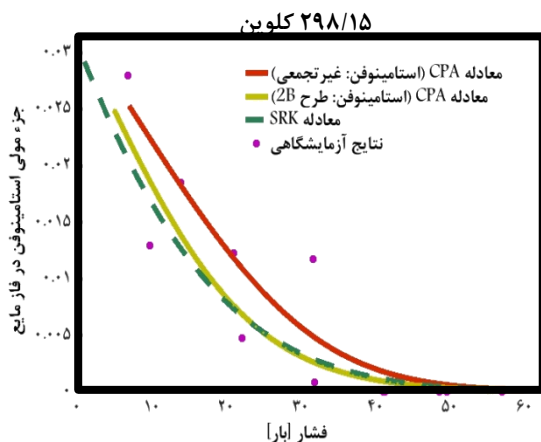
در این تحقیق، محاسبات تعادل فازي برای سیستم سه‌جزئی دی‌اکسیدکربن-تولون-نفتالین در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین انجام گرفته است. مواد موجود در این سیستم، به‌صورت غیر همبسته در نظر گرفته شده اند. نتایج مدلسازی معادلات حالت CPA و SRK و مقایسه‌ی آن‌ها با مقادیر تجربی [۷] در شکل ۲ ارائه شده است. در این شکل، نمودار پیوسته نمایانگر نتایج حاصل از معادله حالت CPA و نمودار خط‌چین، نتایج معادله حالت SRK می‌باشد. همان‌طور که در شکل مشخص است، با افزایش فشار، جزء مولی نفتالین در فاز مایع کاهش می‌یابد. این روند کاهشی در فشارهای اولیه تا نزدیک به ۴۰ بار، شیب ملایمی دارد؛ اما از فشار حدود ۴۳ تا ۵۷ بار، با شیب تندی ادامه می‌یابد. در انتهای فرآیند نیز، کاهش جزء مولی در فاز مایع با شیب ملایمی اتفاق می‌افتد. در واقع می‌توان گفت بیشتر نفتالین حل‌شده، در محدوده‌ی فشاری کمی رسوب می‌کند. به وضوح مشخص است که معادله حالت CPA با دقت مطلوبی روند کاهشی جزء مولی فاز مایع با فشار را پیش‌بینی می‌کند و نسبت به معادله حالت SRK از دقت بیشتری در پیش‌بینی مقادیر تجربی برخوردار است. خطای معادلات حالت CPA و SRK در محاسبه‌ی تعادل فازي این فرآیند، به ترتیب ۰/۰۸۹ و ۳۰/۸۵ درصد به‌دست آمده است. در سیستمی دیگر، مدلسازی فرآیند گاز ضدحلال برای دی‌اکسیدکربن- اتیل استات- سالیسیلیک‌اسید، در دمای ۳۰۸/۱۵ کلوین مورد بررسی قرار گرفته است. هر سه جزء موجود در این سیستم به‌صورت غیر همبسته در نظر گرفته می‌شوند. نتایج معادلات حالت CPA و SRK برای این سیستم در شکل ۳ آورده شده و با مقادیر تجربی [۲۰] مقایسه شده است. در این نمودار نیز، حلالیت سالیسیلیک‌اسید در محلول با افزایش فشار کاهش می‌یابد. با افزایش فشار مخزن، رسوب سالیسیلیک‌اسید افزایش یافته و دی‌اکسیدکربن به‌عنوان ضدحلال در سیستم عمل خواهد کرد. بنابراین با افزایش فشار سیستم، حلالیت سالیسیلیک‌اسید در محلول کاهش یافته و به‌صورت رسوب در مخزن تهنشین خواهد شد. رسوب سالیسیلیک‌اسید تا فشار ۵۰ بار با شیب زیاد و قابل قبولی انجام می‌شود، به‌طوری که در محدوده‌ی فشار ۲۲ تا ۵۰ بار به مقدار ۷۸ درصد مولی تهنشین می‌شود. با ادامه‌ی افزایش فشار، شیب تهنشینی کاهش یافته تا مقدار حل‌شونده در فاز مایع به کمترین مقدار خود می‌رسد. در نهایت، ۹۸/۷ درصد مولی سالیسیلیک‌اسید موجود در محلول تا فشار ۶۸ بار به‌صورت ذرات نانو رسوب می‌کند. معادله حالت

نتایج حاصل از سه مدل ذکر شده و مقایسه‌ی آن‌ها با مقادیر تجربی [۲۱] در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که از روند داده‌های تجربی مشخص است، از ابتدای فرآیند با افزایش فشار، جزء مولی استامینوفن در فاز مایع مرتباً کاهش می‌یابد و در فشار ۳۲ بار به میزان ۰.۹۷٪ مقدار اولیه خود (۰/۲۸) می‌رسد. با ادامه‌ی روند افزایش فشار، در فشارهای ۴۱ بار و پس از آن، حلالیت استامینوفن در محلول به صفر می‌رسد؛ بدین معنا که ۱۰۰ درصد استامینوفن موجود در محلول به‌صورت رسوب در مخزن ته‌نشین شده است.

از مقایسه‌ی سه نمودار ترسیم شده در شکل ۵ با مقادیر تجربی، مشخص می‌شود که معادله حالت CPA زمانی که استامینوفن به‌صورت غیرهمبسته در نظر گرفته می‌شود (نمودار پیوسته)، با خطای ۲۷/۷۵ درصد با دقت مطلوب‌تری نسبت به دو مدل CPA همبسته و SRK (به ترتیب با خطای ۶۸/۷ و ۸۵/۴۳ درصد)، داده‌های تجربی را پیش‌بینی می‌کند.



شکل (۴) نمودار جزء مولی استامینوفن در فاز مایع در سیستم سه‌جزیی دی‌اکسیدکربن- اتانول - استامینوفن بر حسب فشار در دمای



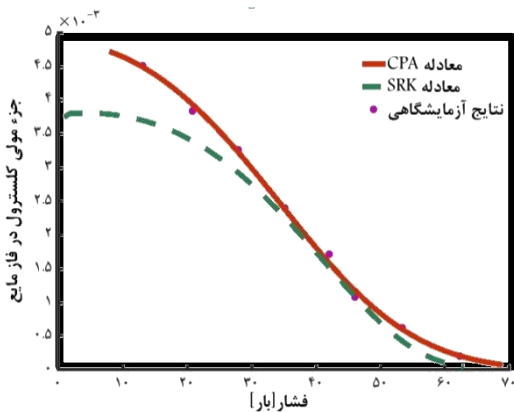
شکل (۵) نمودار جزء مولی استامینوفن در فاز مایع در سیستم دی‌اکسیدکربن- استون - استامینوفن بر حسب فشار در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین

معادله حالت CPA برای سیستم با استامینوفن غیرهمبسته و نمودار خط چین حالت همبسته استامینوفن را نشان می‌دهد. با شروع فرآیند و افزایش فشار مخزن، جزء مولی استامینوفن در فاز مایع تدریجاً کاهش می‌یابد و حل‌شونده به‌صورت رسوب در مخزن ته‌نشین می‌گردد. این روند تدریجی کاهش حلالیت که تا فشار ۳۸ بار ادامه می‌یابد، موجب می‌شود نمودار حلالیت بر حسب فشار با شیب ملایمی کاهش یابد. در فشار ۳۸ بار، شیب تغییرات حلالیت، بیشتر شده و رسوب بیشتری تولید خواهد شد، به‌طوری‌که در محدوده‌ی فشاری ۳۸ تا ۵۵ بار حدود ۷۴ درصد مولی استامینوفن در مخزن ته‌نشین خواهد شد. در فشارهای بالاتر، کاهش حلالیت با روندی تدریجی ادامه می‌یابد؛ به‌صورتی‌که در فشار ۵۸ بار استامینوفن به میزان ۸۵٪ از مقدار اولیه رسوب کرده است. همان‌طور که در شکل ۴ دیده می‌شود، زمانی که جایگاه همبستگی برای استامینوفن در نظر گرفته نمی‌شود، معادله حالت CPA با دقت مطلوبی روند کاهش حلالیت با فشار را پیش‌بینی می‌کند. در فشارهای بیشتر از فشارهای اندازه‌گیری شده روند نمودار به خوبی پیش‌بینی شده و در انتهای نمودار، حلالیت استامینوفن با شیب ملایمی کاهش یافته و تدریجاً به صفر نزدیک می‌شود. خطای معادله CPA در این حالت، ۰/۶۱ درصد محاسبه شده در حالی که معادله حالت SRK، با خطای ۱/۲۳ درصد، دقت کمتری در پیش‌بینی حلالیت استامینوفن در سیستم دارد.

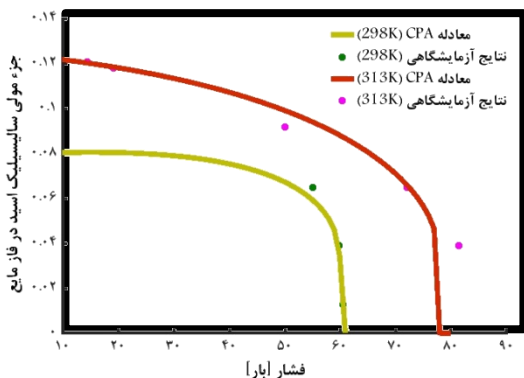
زمانی که استامینوفن به‌صورت همبسته در نظر گرفته می‌شود (نمودار خط چین) تغییر شیب نمودار حلالیت با افزایش فشار به‌صورت دقیقی پیش‌بینی نمی‌شود و خطای محاسبه‌ی تعادل فازی، ۰/۵۴ درصد می‌باشد. با مقایسه سه نمودار رسم شده در شکل ۴ مشخص می‌شود که مدل معادله حالت CPA بدون در نظر گرفتن حالت همبستگی برای استامینوفن، می‌تواند مدل مناسبی برای بیان رفتار فازی سیستم دی‌اکسیدکربن- اتانول - استامینوفن باشد.

همچنین محاسبات تعادل فازی برای سیستم دی‌اکسیدکربن- استون - استامینوفن در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین و در سه حالت مورد بررسی قرار گرفته است. حالت اول مدل معادله حالت CPA برای زمانی است که استامینوفن بدون جایگاه همبستگی در نظر گرفته می‌شود. در حالت بعدی، معادله حالت CPA با در نظر گرفتن طرح همبستگی 2B برای استامینوفن اعمال شده و در حالت سوم، تعادل فازی سیستم مورد نظر با استفاده از معادله حالت SRK مدل شده است.

کلوین (با خطای ۲۰/۰۴ درصد) می‌باشد. همان‌طور که به وضوح دیده می‌شود، مدل ارائه شده در هر دو دما، روند مقادیر تجربی را به خوبی و با دقت مطلوبی پیش‌بینی می‌کند.



شکل (۶) نمودار جزء مولی کلسترول در فاز مایع در سیستم سه جزیی دی‌اکسیدکربن- استون- کلسترول بر حسب فشار در دمای ۳۰۸/۱۵ کلوین



شکل (۷) نمودار جزء مولی سالیسیلیک اسید در فاز مایع در سیستم دی‌اکسیدکربن- ۱- پروپانول- سالیسیلیک- اسید بر حسب فشار در دمای ۲۹۸ و ۳۱۳ کلوین

۴- نتیجه گیری

در پژوهش حاضر، با استفاده از معادله حالت CPA، محاسبات رسوب ماده جامد به وسیله فرآیند گاز ضد حلال برای چندین سیستم مختلف شامل مواد تجمعی و غیرتجمعی، در دما و گستره فشاری مشخص انجام شده و نتایج حاصل نیز با معادله حالت SRK و مقادیر تجربی موجود در مراجع مقایسه شده است. بررسی نتایج شش سیستم سه جزیی مورد پژوهش نشان می‌دهد معادله حالت CPA با دقت مطلوبی

کلسترول از موادی است که برای تولید نانوذرات آن، فرآیند گاز ضد حلال بر روی سیستم سه جزیی دی‌اکسیدکربن- استون- کلسترول اعمال می‌شود. در این تحقیق، مدل معادلات حالت CPA و SRK برای این سیستم در دمای ۳۰۸/۱۵ کلوین، مورد بررسی قرار گرفته و نتایج آن‌ها با داده‌های تجربی [۲۲] در شکل ۶ مقایسه شده است. در روند نتایج این سیستم نیز همانند سیستم‌هایی که پیش از این مورد بحث قرار گرفت، ابتدا با افزایش فشار، جزء مولی حل‌شونده در فاز مایع با شیب ملایمی کاهش می‌یابد. در ادامه‌ی افزایش فشار در محدوده‌ی فشاری ۲۰ تا ۵۳ بار، کاهش حلالیت کلسترول با سرعت بیشتری ادامه می‌یابد و ۸۴٪ کلسترول در این بازه‌ی فشاری ته‌نشین می‌شود. در فشارهای بالاتر، روند کاهش حلالیت مجدداً با شیب ملایمی پیش می‌رود. نهایتاً در فشار ۶۲ بار، ۹۵ درصد مولی از مقدار اولیه کلسترول، در مخزن ته‌نشین خواهد شد.

همان‌گونه که در شکل ۶ مشخص است، معادله حالت CPA روند کاهشی مقادیر تجربی را با دقت بالاتری نسبت به معادله حالت SRK پیش‌بینی می‌کند. خطای محاسبه شده برای هر یک از این معادلات به ترتیب ۰/۲۰۶ و ۸/۴۹ درصد می‌باشد. بنابراین می‌توان این معادله را برای پیش‌بینی مقدار حلالیت در شرایط عملیاتی دیگر نیز به کار برد.

در این پژوهش، محاسبات تعادل فازي بر اساس معادله حالت CPA برای سیستم دی‌اکسیدکربن- ۱- پروپانول- سالیسیلیک اسید، در دو دمای ۲۹۸ و ۳۱۳ کلوین نیز مورد بررسی قرار گرفته است. در این سیستم، ۱- پروپانول به صورت همبسته با طرح 2B و دی‌اکسیدکربن و سالیسیلیک اسید به صورت غیرتجمعی در نظر گرفته می‌شوند. نتایج معادله حالت CPA برای این سیستم و مقایسه‌ی آن با مقادیر تجربی [۹]، در شکل ۷ ارائه شده است. در هر دو دمای مورد بررسی، در شروع فرآیند با افزایش تدریجی فشار، حلالیت سالیسیلیک اسید به صورت تدریجی و با شیب ملایمی کاهش می‌یابد. اما پس از رسیدن مخزن به یک فشار مشخص، شیب تغییرات افزایش یافته و مقدار زیادی از سالیسیلیک اسید در محدوده‌ی فشاری کوچکی رسوب خواهد کرد. این تغییر محسوس شیب، برای دمای ۲۹۸ کلوین از فشار حدوداً ۵۰ بار و برای دمای ۳۱۳ کلوین، از فشار تقریبی ۷۰ بار آغاز می‌شود. در شکل ۷ نمودار پیوسته سبز رنگ نمایانگر مدل معادله حالت CPA برای این سیستم در دمای ۲۹۸ کلوین (با خطای ۳۱/۳ درصد)، و نمودار پیوسته قرمز رنگ در دمای ۳۱۳

- [12] M. Ardjmand, M. Mirzajanzadeh, and F. Zabihi (2014) "Measurement and Correlation of Solid Drugs Solubility in Supercritical Systems", *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 22, 549-558
- [13] G. M. Kontogeorgis, and G. K. Folas (2010) *Thermodynamic Models for Industrial Applications*, 1st ed., John Wiley & Sons, United Kingdom
- [14] H. Haghghi, A. Chapoy, R. Burgass, and B. Tohidi (2011) "On the phase behaviour of the carbon dioxide-water systems at low temperatures", In *Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrate*.
- [15] G. M. Kontogeorgis, E. C. Voutsas, I. V. Yakoumis, and D. P. Tassios (1996) "An equation of state for associating fluids", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35, 4310-4318
- [16] M. L. Michelsen, and E. M. Hendriks (2001) "Physical properties from association models", *Fluid Phase Equilibria*, 180, 165-174
- [17] S. H. Huang, and M. Radosz (1990) "Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 29, 2284-2294
- [18] S. O. Derawi, G. M. Kontogeorgis, M. L. Michelsen, and E. H. Stenby (2003) "Extension of the cubic-plus-association equation of state to glycol-water cross-associating systems", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42, 1470-1477
- [19] T. E. Daubert, R. P. Danner, H. Sibul, and C. Stebbins (1989) *Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals: Data Compilation*, ed., Hemisphere Publishing Corporation, New York
- [20] D. M. McDuffett (2004) "Thermodynamic Modeling of Binary and Ternary Systems of Interest to Gas Antisolvent Precipitation", In *Department of Chemical Engineering*, North Carolina State University: Raleigh, North Carolina, Vol. Degree of Master of Science.
- [21] D. Taylor III (2004) "Measurement of binary phase equilibria and ternary/quaternary gas antisolvent (GAS) system measurement and analysis", In *Chemical & Biomolecular Engineering*, Georgia Institute of Technology: Georgia, Vol. Degree of Master of Science.
- [22] Z. Liu, J. Wang, L. Song, G. Yang, and B. Han (2002) "Study on the phase behavior of cholesterol-acetone-CO₂ system and recrystallization of cholesterol by antisolvent CO₂", *The Journal of Supercritical Fluids*, 24, 1-6
- مقادیر تجربی حلالیت حل‌شونده در دما و گستره فشاری مشخص را پیش‌بینی می‌کند و هم‌چنین در مقایسه با معادله حالت SRK از دقت بسیار بالاتری برخوردار است. لازم به ذکر است در سیستم‌هایی که استامینوفن به‌عنوان حل‌شونده مورد استفاده قرار گرفته است، بهترین حالت مدلسازی معادله حالت CPA زمانی است که استامینوفن فاقد نیروهای همبستگی در نظر گرفته می‌شود.

مراجع

- [1] K. A. Larson, and M. L. King (1986) "Evaluation of supercritical fluid extraction in the pharmaceutical industry", *Biotechnology Progress*, 2, 73-82
- [2] R. Parhi, and P. Suresh (2013) "Supercritical fluid technology: a review", *Journal of Advanced Pharmaceutical Science and Technology*, 1, 13-36
- [3] P. G. Debenedetti, J. W. Tom, Y. Sang-Do, and L. Gio-Bin (1993) "Application of supercritical fluids for the production of sustained delivery devices", *Journal of Controlled Release*, 24, 27-44
- [4] D. W. Matson, J. L. Fulton, R. C. Petersen, and R. D. Smith (1987) "Rapid expansion of supercritical fluid solutions: solute formation of powders, thin films, and fibers", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 26, 2298-2306
- [5] C. A. Eckert (1996) "Supercritical fluids as solvents for chemical and materials processing", *Nature*, 383, 313-318
- [6] B. Subramaniam, R. A. Rajewski, and K. Snavely (1997) "Pharmaceutical processing with supercritical carbon dioxide", *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 86, 885-890
- [7] D. J. Dixon, and K. P. Johnston (1991) "Molecular thermodynamics of solubilities in gas antisolvent crystallization", *AIChE Journal*, 37, 1441-1449
- [8] J. C. De La Fuente Badilla, C. J. Peters, and J. De Swaan Arons (2000) "Volume expansion in relation to the gas-antisolvent process", *The Journal of Supercritical Fluids*, 17, 13-23
- [9] A. Shariati, and C. J. Peters (2002) "Measurements and modeling of the phase behavior of ternary systems of interest for the GAS process: I. The system carbon dioxide+1-propanol+salicylic acid", *The Journal of Supercritical Fluids*, 23, 195-208
- [10] H. Yang, and C. Zhong (2005) "Modeling of the solubility of aromatic compounds in supercritical carbon dioxide-cosolvent systems using SAFT equation of state", *The Journal of Supercritical Fluids*, 33, 99-106
- [11] M. Shamsipur, J. Fasihi, A. Khanchi, Y. Yamini, A. Valinezhad, and H. Sharghi (2008) "Solubilities of some 9, 10-anthraquinone derivatives in supercritical carbon dioxide: A cubic equation of state correlation", *The Journal of Supercritical Fluids*, 47, 154-160

Development of the CPA Equation of State for Phase Equilibria and Solubility Calculations in the Gas Anti-Solvent Systems

Saeideh Hojatzadeh, Alireza Shariati*

Natural Gas Engineering Department, School of Chemical and Petroleum Engineering, Shiraz University, Shiraz, Iran

ABSTRACT

Supercritical fluids are recently used as a new method for producing nanoparticles. The purpose of this study is to thermodynamically model and solubility calculations of the gas anti-solvent process. For this purpose, a thermodynamic model based on the cubic-plus-association (CPA) equation of state (EoS) was applied to determine and predict the solubility of solid solutes in the process and to optimize the operational conditions. At the first, the optimum parameters of the CPA EoS were obtained for the pure compounds, using simultaneous regression of liquid density and vapor pressure data. Then, the binary interaction parameters were optimized using phase equilibrium experimental data. By applying these parameters, the modeling of the phase behaviour of six solid-liquid-vapor (S-L-V) systems containing CO₂ + toluene + naphthalene, CO₂ + 1-propanol + salicylic acid, CO₂ + ethyl acetate + salicylic acid, CO₂ + ethanol + acetaminophen, CO₂ + acetone + acetaminophen and CO₂ + acetone + cholesterol was performed at the specific temperature and pressure ranges. The modeling results of this work were also compared with the literature data and the calculated results of the SRK EoS.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: May 11, 2017

Received in revised form: December 16, 2017

Accepted: February 17, 2018

Key words:

Gas Anti-Solvent Process
Supercritical Fluid
Modeling
Phase Behavior
CPA Equation of State

All right reserved.

* Corresponding author
shariati@shirazu.ac.ir