

بررسی حالیت مواد جامد در حلال‌های فوق بحرانی با استفاده از معادله حالت حجم انتقالی پنگ-رابینسون

حمیدرضا باقری^{۱*} و حسن هاشمی‌پور^۲

۱- دانشجوی دکترای مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران

۲- استاد مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران

دریافت: فروردین ۱۳۹۶، بازنگری: اردیبهشت ۱۳۹۶، پذیرش: خرداد ۱۳۹۶

چکیده: در این پژوهش، مدل حجم انتقالی معادله حالت پنگ-رابینسون (VTPR EoS) برای سامانه‌های جامد-سیال فوق بحرانی به منظور تخمین حالیت مواد جامد در محدوده وسیع از ترکیب و فشار، توسعه داده شده است. جامدات بررسی شده ۲ و ۳-دی‌متیل نفتالن، ۲ و ۶-دی‌متیل نفتالن، آنتراسن، ایندول، سینامیک اسید، تری‌فینیل، کرایزین، کلسترول، فن‌ترین و نفتالین و سیالات فوق بحرانی کربن‌دی‌اکسید، اتیلن و اتان هستند. نتیجه‌های به‌دست آمده از شبیه‌سازی نشان داد، معادله VTPR تطابق بهتری با داده‌های تجربی نسبت به معادله PR دارد. کمترین درصد خطای مطلق میانگین (AAPD) برای معادله VTPR و سامانه آنتراسن-اتان (۳/۷۲٪) و بیشترین مقدار AAPD برای معادله PR و سامانه کلسترول-کربن‌دی‌اکسید (۲۰/۴۴٪) بود.

واژه‌های کلیدی: معادله حالت، حجم انتقالی، سیالات فوق بحرانی، مواد جامد، حالیت

مقدمه

مورد استفاده قرار گیرند. در بسیاری از این جداسازی‌ها، تغییرات فیزیکی بوده و نیازمند روش‌های جداسازی مانند تقطیر و استخراج هستند [۵]. در برخی از فرایندهای جداسازی، به دلایل گوناگون مانند حساسیت مواد به دمای بالا، خلوص فراورده‌ها، تأمین و بازیابی حلال، نمی‌توان از روش‌های معمول استخراج استفاده کرد. یکی از روش‌هایی که امروزه به‌عنوان راه‌حلی برای رفع مشکلات فرایندهای جداسازی مطرح است، استخراج به‌وسیله سیال فوق بحرانی است. سیالات فوق بحرانی، سیالاتی هستند که در دما و فشارهای بالاتر از حالت بحرانی خود قرار دارند و از مشخصات محدوده فوق بحرانی، عدم امکان تبدیل به مایع تحت هرگونه افزایش فشار است. برخلاف مایعات، در حالت فوق

امروزه تمایل روبه رشدی به توسعه فناوری جایگزین برای کاهش تأثیر سوء بر محیط‌زیست، کاهش انرژی مصرفی، پسماندهای سمی کمتر، استفاده بهتر از فراورده‌های جانبی، کیفیت و ایمنی بهتر فراورده‌های نهایی پدید آمده است [۱ و ۲]. استفاده از حلال‌های سمی و آتش‌گیر از مهم‌ترین مسائل مخاطره‌آمیز در صنایع شیمیایی هستند. ورود این حلال‌ها به محیط‌زیست سبب ایجاد آلاینده‌های مضر می‌شود [۳ و ۴]. از این‌رو، حلال‌ها باید بازیافت شوند و با بازگرداندن دوباره به فرایند، مورد استفاده قرار گیرند. آب، هیدروکربن‌های پرفلوره شده، سیالات فوق بحرانی و مایعات یونی از جمله حلال‌های سبز هستند که می‌توانند دوباره

فرایند استخراج فوق بحرانی آن است که افزون بر تغییر مقدار حالیت با تغییر فشار و دما، می‌توان مقدار گزینش‌پذیری را نیز با افزودن مقادیر بسیار کمی از یک یا چند ماده به سیال فوق بحرانی به‌عنوان کمک حلال تغییر داد. این دو ویژگی بسیار راه‌گشا و کارساز هستند و انگیزه زیادی را برای پژوهش در زمینه سیالات فوق بحرانی و فرایندهای استخراج به کمک این نوع سیالات ایجاد می‌کند. انتخاب حلال مهم‌ترین مسأله در طراحی یک فرایند استخراج فوق بحرانی است. با انتخاب حلال مناسب، هزینه‌های عملیاتی کاهش‌یافته و خلوص فراورده‌ها افزایش می‌یابد. حلال مصرفی باید ارزان و غیرسمی، سهولت دسترسی و قدرت حالیت بالایی داشته باشد. در مقیاس صنعتی، گازهای کربن‌دی‌اکسید، اتان، اتیلن و پروپان به دلیل داشتن این شرایط، مناسب‌ترین حلال‌ها به شمار می‌آیند [۴ تا ۷].

توانایی یک سیال فوق بحرانی در حل کردن مواد جامد با فشار بخار کم، برای نخستین بار در سال ۱۸۷۹ میلادی توسط Hannay و Hogarth گزارش شد [۵]. در آزمایش‌های انجام شده توسط این پژوهشگران، جامداتی مانند کلرید کبالت و یدید پتاسیم در اتانول حل شده و بعد از کاهش فشار به زیر فشار بحرانی، جامد حل شده به‌صورت دانه‌های بلوری برف مانند ته‌نشین شدند. در سال ۱۸۹۶، ویلارد توانستید، آلکان‌ها، استتاریک اسید و کافور را در اتیلن فوق بحرانی حل کند. نخستین داده‌های تجربی تعادل فازی در فشار بالا برای سامانه‌های دوجزیی در سال ۱۹۳۰ به‌دست آمد [۸]. نخستین پیشنهاد برای کاربرد صنعتی فرایند استخراج فوق بحرانی در سال ۱۹۴۳ و برای دی‌آسفالت کردن روغن‌های نفتی بود. Williams [۹] در سال ۱۹۸۱ نخستین بار فرایند حذف ترکیبات با وزن مولکولی پایین را از زغال‌سنگ به کمک سیالات فوق بحرانی انجام داد. Lira [۳] در سال ۱۹۸۸ نشان داد که نتیجه‌های به‌دست آمده از فرض عدم حالیت جامد در سیال فوق بحرانی با نتیجه‌های تجربی مطابقت خوبی دارد. Kurnik و همکارانش [۱۰] در اوایل دهه ۹۰ میلادی سامانه بنزوئیک اسید و کربن‌دی‌اکسید فوق بحرانی را با فرض رفتار ایده‌آل برای فاز فوق بحرانی مدل کردند که نتیجه‌هایی با دقت

بحرانی تغییر ناچیز در دما، فشار و یا هر دوی آن‌ها، تغییرات شدیدی در ویژگی‌های فیزیکی به‌ویژه چگالی سیال ایجاد می‌کند. این ویژگی در استخراج افزون بر انتخاب‌پذیری بالا، سبب بازیابی مواد استخراجی با انبساط ناگهانی می‌شود. سیالات فوق بحرانی از نظر انحلال‌پذیری مانند مایعات و از نظر ویژگی‌های انتقالی و نفوذ مانند گازها (نفوذپذیری بالا و گرانش کمی) رفتار می‌کنند، در نتیجه سیال فوق بحرانی به‌راحتی در جامدات متخلخل یا لیفی نفوذ می‌کند [۶]. از مزایای عمده سیالات فوق بحرانی، انتخاب‌پذیری و جداسازی کامل حلال و حل‌شونده و از معایب مهم این روش، فشار بالای موردنیاز در فرایند است. سیالات فوق بحرانی در صنایع متفاوت کاربردهای متنوعی دارند که از جمله آن‌ها می‌توان به صنایع شیمیایی، دارویی، نفت، گاز، پتروشیمی، پلیمر و صنایع غذایی اشاره کرد [۴].

سیالات فوق بحرانی نسبت به حلال‌های مایع از مزایای بیشتری برخوردار هستند. از جمله این مزایا می‌توان به این موارد اشاره کرد [۴ تا ۶]:

- فرایند استخراج بیشتر سیالات فوق بحرانی در دمای پایین انجام می‌شود. بنابراین، این فرایند برای مواد حساس به دما مناسب است.
- در فرایند استخراج به کمک سیالات فوق بحرانی، حلال به‌طور کامل از فراورده قابل بازیابی است و به‌دلیل کاهش مصرف حلال و استفاده مجدد از آن از نظر اقتصادی مقرون‌به‌صرفه است.
- عدم حضور حلال در فراورده نهایی سبب بالا رفتن کیفیت فراورده نهایی می‌شود.

گزینش‌پذیری به معنای تفاوت زیاد بین توانایی حل‌کنندگی یک سیال برای برخی مواد، در مقایسه با سایر مواد موجود در یک مخلوط است. به‌عبارت‌دیگر، این کمیت نشان‌دهنده کیفیت عملیات جداسازی آن مواد از یکدیگر، در فرایند استخراج فوق بحرانی است. بدین ترتیب می‌بایست در یک فرایند استخراج به کمک سیال فوق بحرانی، افزون بر تغییر مقدار حالیت، به ویژگی گزینش‌پذیری نیز توجه داشت [۱]. از دیگر ویژگی‌های

ویژگی‌های بحرانی نیست. این مدل‌ها به‌طور معمول نتیجه‌های مطلوبی را برای همبستگی داده‌های آزمایشگاهی ایجاد می‌کنند ولی نیازمند اطلاعات دقیق آزمایشگاهی هستند [۱۰ و ۱۴]. به دلیل بالا بودن فشار، معادله‌های نیم‌تجربی نمی‌توانند حلالیت مواد جامد را به‌خوبی پیش‌بینی کنند. به‌تازگی معادله‌های حالتی بر اساس ترمودینامیک آماری به‌دست آمده‌اند. این معادله‌ها که به معادله‌های نظری آماری سیال تجمعی^۷ معروف هستند، رفتاری را از مولکول‌ها که به حالت واقعی نزدیک‌تر است، ارائه می‌دهند. اما حل این معادله‌ها دارای پیچیدگی‌های ریاضی فراوانی است و بنابراین، نسبت به معادله‌های درجه سوم کمتر مورد استقبال قرار گرفته‌اند [۱۶ و ۱۵]. Zhong و Yang حلالیت چند آروماتیک در سیال فوق بحرانی کربن‌دی‌اکسید را با استفاده دو معادله حالت SAFT و PR مورد بررسی قرار دادند [۱۵]. آن‌ها بیان کردند که معادله حالت SAFT تطابق بهتری با نتیجه‌های تجربی نسبت به معادله حالت PR دارد. Gregorowicz حلالیت ماده جامد eicosane را در اتیلن و اتان فوق بحرانی با استفاده معادله حالت SAFT بررسی کرد [۱۶]. باقری و شریعتی حلالیت بنزوئیک اسید در کربن‌دی‌اکسید فوق بحرانی را با استفاده از معادله حالت PC-SAFT^۸ مورد بررسی قرار دادند [۱۷]. آن‌ها عامل‌های معادله حالت PC-SAFT را برای بنزوئیک اسید خالص با استفاده از فشار بخار به‌دست آورده و سپس با استفاده از آن عامل‌ها سامانه دوتایی کربن‌دی‌اکسید-بنزوئیک اسید را مدل‌سازی کردند که نتیجه‌ها رضایت‌بخش بود [۴ تا ۶].

پس از ارائه نخستین معادله حالت درجه سوم توسط واندروالس^۹، معادله‌های حالت درجه سوم دیگری نیز بر اساس تصحیحات انجام شده بر روی عبارت جاذبه^{۱۰} این معادله حالت، ارائه شد [۲]. معادله‌های حالت درجه سوم تنها دو نیروی بین‌مولکولی جاذبه و دافعه^{۱۱} را در نظر می‌گیرند از طرفی در مایعات نیروهای بین‌مولکولی دیگری نیز وجود دارند. از این‌رو، معادله‌های حالت درجه سوم در پیش‌بینی چگالی مایعات دارای ضعف هستند.

بسیار پایین به‌دست آمد. آن‌ها همچنین، این سامانه را با استفاده از معادله حالت PR^۱ نیز مدل کردند که نتیجه‌ها با عامل برهم‌کنش دوجزیی^۲ منفی گزارش شد. Coimbra و همکارانش [۱۱] نیز از معادله حالت SRK^۳ برای پیش‌بینی حلالیت مواد جامد در کربن‌دی‌اکسید فوق بحرانی استفاده کردند. کربن‌دی‌اکسید فوق بحرانی برای استخراج مواد دارویی نیز مورد استفاده قرار گرفته است که نتیجه‌های خوبی به‌دست آمده است. با توجه به بالا بودن فشار و اهمیت نیروهای بین‌مولکولی در فشار بالا، در سال‌های اخیر پژوهشگران تلاش‌های فراوانی برای یافتن معادله حالتی که در فشار بالا با نتیجه‌های تجربی سازگار باشد، انجام داده‌اند که از جمله آن‌ها می‌توان به معادله حالت ارائه شده توسط اسماعیل‌زاده و روشن‌فکر^۴ اشاره کرد [۸]. آن‌ها حلالیت ۵۲ ماده جامد مرسوم را در کربن‌دی‌اکسید فوق بحرانی به کمک معادله حالت ER بررسی و نتیجه‌ها را با معادله حالت PR مقایسه کردند که نتیجه‌های معادله حالت ER دارای خطای کمتری بودند. Sima و همکارانش [۱۲] با استفاده از معادله حالت کلی درجه سوم^۵ سامانه‌های کربن‌دی‌اکسید فوق بحرانی و مایعات را مدل کرده که نتیجه‌های آن‌ها تطابق خوبی با داده‌های تجربی داشت. حسن‌دخت و بزرگمهر حلالیت دو ماده جامد را در پروپانول فوق بحرانی به کمک معادله‌های حالت PR، Pazuki و PR اصلاح شده بررسی کردند که نتیجه‌های به‌دست آمده از معادله‌های حالت Pazuki تطابق بهتری با داده‌های تجربی داشت [۱۳]. تعدادی از پژوهشگران با استفاده از حلالیت مواد جامد درون کربن‌دی‌اکسید فوق بحرانی را با استفاده از روش‌های مشارکت گروهی^۶ مورد بررسی قرار دادند که نتیجه‌ها تطابق خوبی با داده‌های تجربی داشت [۶ و ۱۲]. با توجه به این‌که به‌دست آوردن داده‌های آزمایشگاهی تعادل فازی در فشارهای بالا مشکل و پرهزینه است، گسترش و اصلاح مدل‌های موجود برای مدل‌سازی مناسب داده‌های آزمایشگاهی برای یک سامانه سیال فوق بحرانی بسیار مفید است. در مدل‌سازی به‌وسیله مدل‌های نیم‌تجربی برای تخمین مقدار حلالیت، نیازی به

1. Peng-Robinson Equation of State (PR EoS) 2. Binary interaction parameter 3. Soave-Redlich-Kwong Equation of State (SRK EoS)
 4. Esmaeilzadeh-Roshanfeker Equation of State (ER EoS) 5. General cubic equation of state (GEoS) 6. Group Contribution (GC)
 7. Statistical Associating Fluid Theory (SAFT) 8. Perturbed – Chain-SAFT (PC-SAFT EoS) 9. van der Waals
 10. Attractive forces 11. Repulsive forces

همچنین، در فشارهای بالا نیز افزون بر دو نیروی جاذبه و دافعه، نیروهای بین‌مولکولی دیگر مانند نیروی تجمعی^۱ از اهمیت ویژه‌ای برخوردار هستند که معادله‌های حالت درجه سوم قادر به پیش‌بینی این نیروها نیستند. استفاده از معادله‌های حالت دقیق‌تر مانند معادله‌های خانواده SAFT به دلیل پیچیدگی‌های ریاضی زیاد کمتر مورد استقبال پژوهشگران قرار گرفته است [۳]. با مقایسه بین حجم مولی مایع پیش‌بینی شده با معادله حالت و مقدار تجربی، انحراف سامان‌مندی^۲ دیده می‌شود. این انحراف با افزودن یک ثابت به حجم مولی پیش‌بینی شده با معادله حالت، به حداقل خواهد رسید (معادله ۱) [۱۸]:

$$c = v_{EoS} - v_{Exp} \quad (1)$$

در واقع عامل "c" همان خطای سامان‌مند است. نخستین بار Peneloux و همکارانش این مفهوم را برای معادله حالت SRK به کار بردند. آن‌ها عبارت تصحیح حجم مولی مایع را به صورت تابعی از ضریب تراکم‌پذیری راکت بیان کردند. در واقع آن‌ها عامل c را به صورت تابعی از ویژگی‌های بحرانی و ضریب بی‌مرکزی ارائه کردند. Jhaveri و Youngren نیز شبیه به کار Peneloux و همکارانش، روش volume shift را برای معادله حالت PR به کار بردند که نتیجه‌ها رضایت‌بخش بود [۲]. پژوهشگران زیادی از مفهوم حجم انتقالی برای مدل‌سازی سامانه‌های دوتایی بخار-مایع شامل مواد قطبی و غیرقطبی [۱۸]، چگالی هیدروکربن‌های خالص [۲۰ و ۱۹]، چگالی مایع اشباع و متراکم در فشارهای بالا [۲۱] و چگالی مخلوط مایعات یونی [۲۲] استفاده کرده‌اند.

یک روش برای بهبود پیش‌بینی رفتار معادله‌های حالت و کاهش مقدار خطای معادله‌های حالت، استفاده از عامل قابل تنظیم k_{ij} ضریب برهم‌کنش دوتایی است. این عامل در فشارهای بالا به تنهایی قادر به بهبود رفتار معادله‌های حالت نیست [۲]. به‌تازگی برای پیش‌بینی رفتار سامانه‌های تعادلی در فشارهای بالا معادله‌های حالت SAFT پیشنهاد شده است [۶ و ۸]. معادله‌های خانواده SAFT با وجود پایه نظری قوی، نیاز به محاسبات پیچیده دارند که در مدل‌سازی سامانه‌های واقعی چندان مورد استقبال

قرار نمی‌گیرند. البته دقت این دسته از معادله‌ها 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. با افزودن عامل c به محاسبات تعادلی در فشارهای بالا، مقدار انحراف از داده‌های تجربی کاهش می‌یابد [۲]. در این پژوهش مفهوم حجم انتقالی به همراه معادله حالت PR معمولی (VTPR) برای مدل‌سازی حلالیت ۱۰ ماده جامد ۲ و ۶-دی‌متیل نفتالن، ۲ و ۳-دی‌متیل نفتالن، ایندول، آنتراسن، فن‌ترین، سینامیک اسید، کرایزین، تری‌فنیلین، نفتالین و کلسترول در سیالات فوق بحرانی کربن‌دی‌اکسید، اتان و اتیلن بکار برده شده است. ترکیب معادله حالت PR معمولی با حجم انتقالی سبب بهبود رفتار سامانه در فشارهای بالاتر شده است. برای بررسی صحت مدل مورد استفاده، نتیجه‌ها با داده‌های تجربی و معادله حالت PR معمولی مقایسه شده‌اند. همچنین، یک معادله جدید برای تخمین حلالیت جامدات در سیال فوق بحرانی بر اساس روش رگرسیون غیرخطی پیشنهاد شده است.

مدل‌سازی 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. ترکیبات فازی تعادلی به متغیرهای متفاوتی مانند دما، فشار، ماهیت شیمیایی و غلظت مواد موجود در مخلوط بستگی دارند. برای طراحی عملیات جداسازی، ویژگی‌های تعادلی موردنیاز بوده که این ویژگی‌ها از برقراری شرایط تعادل به دست می‌آیند. شرایط تعادل، برابری دما، فشار و فوگاسیته تمام اجزای سامانه در تمام فازها است. برای یافتن غلظت‌های تعادلی باید به کمک معادله‌های ترمودینامیکی، فوگاسیته هر یک از اجزای سامانه را به غلظت آن جزء نسبت داد که با توجه به سامانه در حال تعادل

1. Thermal conductivity detector (TCD)

می دهد [۳]:

$$y_1 = \frac{p_1^{\text{sat}}}{P} E_1 \quad (6)$$

به دلیل اینکه E_1 به طور معمول بزرگ تر از واحد است، آن را فاکتور افزایش^۱ می نامند که برابر خواهد بود با [۳]:

$$E_1 = \frac{\phi_1^{\text{sat}}}{\hat{\phi}_1^{\text{scf}}} \exp\left(\frac{v_1^s(P - p_1^{\text{sat}})}{RT}\right) \quad (7)$$

تابع E_1 از طریق ϕ_1^{sat} و $\hat{\phi}_1^{\text{scf}}$ غیرایده آل های فاز فوق بحرانی و از طریق تابع نمایی ضریب پوینتینگ^۲ اثر فشار بر فوگاسیته جامد را نشان می دهد. در فشارهای متوسط و بالا غیرایده آل های فاز فوق بحرانی مهم هستند و در فشارهای بسیار بالا حتی ضریب پوینتینگ را نمی توان حذف کرد. بر پایه معادله ۶ فاکتور افزایش سبب می شود تا انحلال پذیری جامد از مقدار به دست آمده در غیاب آثار اجباری فشار بزرگ تر شود. همچنین، ضریب فوگاسیته جزء ۱ در فاز فوق بحرانی به کمک معادله ۸ به دست می آید [۲]:

$$\ln \hat{\phi}_1^{\text{scf}} = \frac{1}{RT} \int_V^\infty \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_1} \right)_{T,V,n_i} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln Z \quad (8)$$

برای محاسبه انتگرال معادله ۸، باید از معادله حالت استفاده شود.

معادله های حالت

معادله های حالت نقش مهمی در مدل سازی ترمودینامیکی به عهده دارند و همچنین، نقش آن ها در محاسبات تعادل فازی سیالات خالص و مخلوطها نیز انکارناپذیر است. معادله های حالت درجه سوم با توجه به سادگی، مورد استقبال بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته اند. یکی از امتیازات معادله های حالت درجه سوم این است که این دسته از معادله ها، به تقریب به سهولت قابل استفاده هستند و بیشتر شبیه سازها از آن ها بهره می برند [۳]. برای یافتن مقدار حلالیت مواد جامد در فاز فوق بحرانی، باید معادله ۶ را حل کرد. در این معادله، عبارت $\hat{\phi}_1^{\text{scf}}$ به کمک به معادله حالت به دست می آید. در ادامه معادله های حالت استفاده شده در این مقاله مورد بررسی قرار می گیرند.

Peng و Robinson با بهبودترم جاذبه معادله واندروالس معادله حالت PR را ارائه کردند [۲]:

معادله های فوگاسیته اجزاء در هر فاز متفاوت خواهد بود [۱ تا ۳]. حلالیت عبارت است از غلظت ماده یا مواد حل شونده در فاز دیگر در دما و فشار معین، هنگامی که در تعادل با سایر اجزاء باشد. حلالیت سبب تسریع مراحل اولیه استخراج و کاهش زمان فرایند می شود [۶]. به طور کلی مقدار حلالیت دلالتی بر قابلیت استخراج نسبی مواد برحسب تابعی از دما و فشار داشته و در شرایط عملیاتی برای دست یابی به استخراج مناسب ترکیبات، مهم است. بنابراین حلالیت یکی از کلیدهای مهم برای به دست آوردن استخراج کمی در مدت زمان معقول با کمترین مقدار مصرف سیال فوق بحرانی است. در این پژوهش تعادل یک جامد خالص (جزء ۱) با یک مخلوط بخار دوجزیی را که حاوی جزء ۱ و جزء دیگری (جزء ۲) است و بنا به فرض، در فاز جامد حل نمی شود، مورد بررسی قرار گرفته است. به دلیل این که جزء ۲ به طور معمول جزء اصلی فاز فوق بحرانی است، آن را حلال می نامند. 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 نمی شود. بنابراین فقط یک معادله تعادل فاز برای یک سامانه می توان نوشت [۱]:

$$f_1^s = \hat{f}_1^{\text{scf}} \quad (2)$$

فوگاسیته فاز جامد برابر خواهد بود با [۱۷]:

$$f_1^s = \phi_1^{\text{sat}} p_1^{\text{sat}} \exp\left[\int_{p_1^{\text{sat}}}^P \left(\frac{v_1^s}{RT} \right) dp \right] \quad (3)$$

که در آن P فشار سامانه، P_1^{sa} فشار اشباع جامد - بخار در دمای سامانه، v_1^s بخار اشباع خالص است. اگر فرض شود که حجم مولی جامد و ϕ_1^{sat} تابع ضعیفی از فشار باشد، معادله ۳ برابر خواهد بود با [۳]:

$$f_1^s = \phi_1^{\text{sat}} p_1^{\text{sat}} \exp\left(\frac{v_1^s(P - p_1^{\text{sat}})}{RT} \right) \quad (4)$$

و فوگاسیته جزء ۱ در فاز فوق بحرانی برابر خواهد بود با [۳]:

$$\hat{f}_1^{\text{scf}} = y_1 P \phi_1^{\text{scf}} \quad (5)$$

که در آن ϕ_1^{sat} ضریب فوگاسیته جزء ۱ در فاز فوق بحرانی است. با ترکیب معادله های ۴ و ۵ و حل آن نسبت به y_1 ، نتیجه

1. Enhance factor

2. Poynting factor

با کاربرد معادله ۱، معادله حالت VTPR برابر خواهد بود با [۲۲]:

$$P = \frac{RT}{v+c-b} - \frac{a_c \alpha}{(v+c)(v+c+b)+b(v+c-b)} \quad (21)$$

عامل‌های a_c ، α ، و b با استفاده از معادله‌های ۱۰ تا ۱۲ به دست

می‌آیند و عامل C برای یک جزء برابر خواهد بود با [۱۹]:

$$c = 0.40768 \frac{RT_c}{P_c} (0.29441 - Z_{RA}) \quad (22)$$

$$Z_{RA} = 0.29056 - 0.08775\omega \quad (23)$$

برای استفاده از معادله‌های ۲۲ و ۲۳ برای مخلوط، از قوانین

اختلاط استفاده می‌شود [۲۲]:

$$c = \sum_i y_i c_i \quad (24)$$

با توجه به معادله‌های ۲۲ و ۲۳، عامل c تابع دمای بحرانی،

فشار بحرانی و ضریب بی‌مرکزی است. ضریب تراکم‌پذیری نیز

برابر خواهد بود با [۲۲]:

$$Z^3 + (B - 1 + 3C)Z^2 + (A - 2B - 3B^2 + 3C^2 + 2BC - 2C)Z + (B^3 + B^2 - AB + BC^2 + C^3 - 3B^2C - C^2 - 2BC + AC) = 0 \quad (25)$$

که در آن عامل‌های A و B از معادله‌های ۱۶ و ۱۷ به دست

می‌آیند و عامل C برابر خواهد بود با [۲۲]:

$$C = \frac{cP}{RT} \quad (26)$$

و ضریب فوگاسیته جزء جامد در فاز فوق بحرانی نیز برابر

خواهد بود [۲۲]:

$$\ln \hat{\phi}_1^{scf} = \frac{b_1}{b} (Z + C - 1) - \ln(Z + C - B) + \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left(\frac{2 \sum_{j=1}^N y_j \sqrt{a_1 a_j} (1 - k_{1j})}{a} - \frac{b_1}{b} \right) \ln \left(\frac{Z + C + (1 - \sqrt{2})B}{Z + C + (1 + \sqrt{2})B} \right) \quad (27)$$

ویژگی‌های ترمودینامیکی و حجم مولی جامدات مورد استفاده

در این مقاله در جدول ۱ آمده است. همچنین برای محاسبه فشار

بخار مواد جامد از معادله آنتوان استفاده شده است که ثابت‌های

این معادله برای مواد متفاوت در جدول ۲ آمده است.

$$\ln P^{sat} = A - \frac{B}{C + T(K)} \quad (28)$$

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a_c \alpha}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (9)$$

که در آن V حجم مولی و R ثابت جهانی گازها است. سایر

عامل‌ها برابر خواهند بود با [۲]:

$$a_c = 0.457235 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (10)$$

$$b = 0.077796 \frac{R T_c}{P_c} \quad (11)$$

$$\alpha = \left[1 + m \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2 \quad (12)$$

که m عامل برای مواد سبک از معادله ۱۳ و برای مواد سنگین

از معادله ۱۴ به دست می‌آید [۲].

$$m = 0.37464 + 1.5422\omega - 0.26992\omega^2 \quad (13)$$

$$m = 0.3976 + 1.485\omega - 1.1644\omega^2 + 0.01667\omega^3 \quad (14)$$

در معادله‌های ۱۰ تا ۱۴ P_c و T_c به ترتیب ضریب بی‌مرکزی،

دما و فشار بحرانی ماده خالص هستند. با توجه به معادله ۸ برای

محاسبه ضریب فوگاسیته ماده جامد در فاز فوق بحرانی نیاز به

ضریب تراکم‌پذیری فاز فوق بحرانی است. بنابراین معادله ۹

برحسب ضریب تراکم‌پذیری^۲ برابر خواهد بود با:

$$Z^3 + (B - 1)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z + (B^3 + B^2 - AB) = 0 \quad (15)$$

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad (16)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (17)$$

به دلیل اینکه باید ضریب فوگاسیته در مخلوط محاسبه شود از

قوانین اختلاط^۲ برای محاسبه ضرایب a و b استفاده می‌شود که

این قوانین برابر خواهند بود با [۲]:

$$a = \sum_i \sum_j y_i y_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (18)$$

$$b = \sum_i y_i b_i \quad (19)$$

در معادله ۱۸، k_{ij} ضریب برهم‌کنش دوتایی است که به کمک

داده‌های تجربی بهینه می‌شود. با جایگذاری معادله‌های ۱۵ تا ۱۹

در معادله ۸، ضریب فوگاسیته جزء جامد در فاز فوق بحرانی برابر

خواهد بود [۲]:

$$\ln \hat{\phi}_1^{scf} = \frac{b_1}{b} (Z - 1) - \ln(Z - B) + \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left(\frac{2 \sum_{j=1}^N y_j \sqrt{a_1 a_j} (1 - k_{1j})}{a} - \frac{b_1}{b} \right) \ln \left(\frac{Z + (1 - \sqrt{2})B}{Z + (1 + \sqrt{2})B} \right) \quad (20)$$

1. Acentric factor

2. Compressibility factor

3. Mixing rules

جدول ۱ ویژگی‌های ترمودینامیکی مواد جامد

شماره مرجع	$v^s(\text{cm}^3/\text{mol})$	ω	$P_c(\text{bar})$	$T_c(\text{K})$	ماده
[۲۳]	۱۵۴٫۷	۰٫۴۲۴۰	۳۲٫۲۰	۷۸۵٫۰۰	۲ و ۳- دی‌متیل نفتالن
[۲۳]	۱۵۵٫۸	۰٫۴۲۰۱	۳۲٫۲۲	۷۷۷٫۰۰	۲ و ۶- دی‌متیل نفتالن
[۲۳]	۱۴۲٫۶۰	۰٫۵۳۲۰	۳۴٫۸۶	۸۶۹٫۳۰	آنتراسن
[۲۴]	۱۲۰٫۰۰	۰٫۳۸۰۰	۴۳٫۰۰	۷۹۱٫۰۰	ایندول
[۲۳]	۱۱۸٫۸۰۰	۰٫۶۸۸۰	۳۸٫۵۸	۸۰۳٫۹۴	سینامیک اسید
[۲۳]	۱۷۵٫۰۰۰	۰٫۴۹۲۰	۲۹٫۲۸	۳۰۴٫۲۰	تری فینیلین
[۲۴]	۱۷۹٫۰۰۰	۰٫۴۸۲۰	۲۸٫۹۰	۱۰۲۷٫۸۰	کرایزین
[۲]	۱۵۳٫۰۰	۰٫۴۳۷۰	۳۱٫۷۲	۸۲۲٫۶۵	فنن‌ترین
[۲]	۱۲۵٫۰۰	۰٫۲۶۹۰	۴۰٫۵۱	۷۴۸٫۴۰	نفتالین
[۲۴]	۳۷۱٫۵۶	۰٫۹۵۰۰	۴۱٫۵۵	۱۱۶۸٫۲۳	کلسترول
[۲]	-	۰٫۲۲۴۰	۷۳٫۸۳	۳۰۴٫۲۰	کربن‌دی‌اکسید
[۲]	-	۰٫۱۰۰۰	۴۸٫۷۲	۳۰۵٫۳۰	اتان
[۲]	-	۰٫۰۸۷۰	۵۰٫۴۰	۲۸۲٫۳۰	ایتیلن

جدول ۲ ثوابت معادله آنتوان برای محاسبه فشار بخار مواد جامد

شماره مرجع	واحد فشار	C	B	A	ماده
[۲۴]	Pa	۰	۴۳۰۲٫۵	۱۴٫۰۷	۲ و ۳- دی‌متیل نفتالن
[۲۴]	Pa	۰	۴۴۱۹٫۴	۱۴٫۴۲	۲ و ۶- دی‌متیل نفتالن
[۲۴]	bar	۰	۵۳۱۰٫۰	۹٫۷۰	آنتراسن
[۲۴]	Pa	۲۲٫۱	۲۲۵۶٫۶	۱۱٫۰۵	ایندول
[۲۴]	bar	۰	۳۲۸۵٫۱	۱۵٫۴۴	سینامیک اسید
[۲۴]	bar	۰	۵۱۹۷٫۵	۱۲٫۴۸	تری فینیلین
[۲۴]	Pa	۳۱٫۴	۳۴۸۴٫۱	۱۰٫۶۷	کرایزین
[۲۴]	bar	۰	۳۸۴۹٫۸	۹٫۱۵	کلسترول
[۲۳]	bar	۰	۴۸۷۰٫۰	۹٫۶۰	فنن‌ترین
[۲۳]	Pa	۵۲٫۵	۲۶۲۰٫۰	۱۱٫۷۰	نفتالین

الگوریتم محاسبات

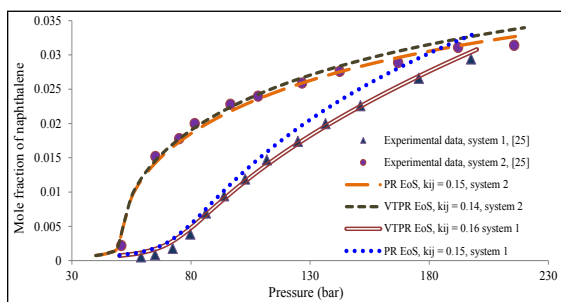
طبق قاعده فاز 'درجه آزادی' یک سامانه بسته (منظور سامانه‌ای که تبادل جرم با اطراف خود نداشته باشد) برابر است با [۱]:

$$F = 2 - \pi + N \quad (29)$$

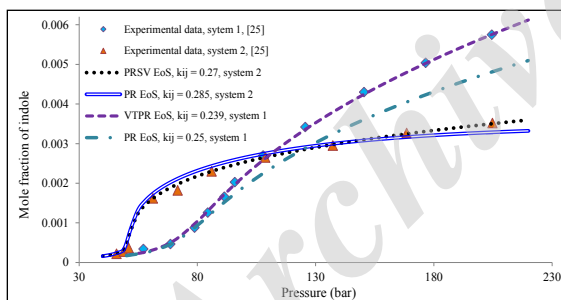
که در آن π تعداد فازهای در حال تعادل و N تعداد اجزای سامانه است. با توجه این که سامانه‌های مورد بررسی در این پژوهش در دو فاز جامد و فوق بحرانی هستند و از طرفی تعداد اجزای سامانه نیز برابر دو است، بنابراین، درجه آزادی سامانه دو است. با توجه به داده‌های تجربی موجود در مقالات [۲۵ تا ۳۰] (دما، فشار و درصد ترکیب جامد در فاز فوق بحرانی)، دو ویژگی دما و فشار انتخاب می‌شود. محاسبات تعادل فازی بر اساس معادله ۲ در محیط MATLAB نوشته شده است. برای محاسبه حلالیت جامد در سیال فوق بحرانی ابتدا به کمک ویژگی‌های ترمودینامیکی مواد جامد و سیالات فوق بحرانی (جدول ۱)، ضرایب معادله‌های PR و VTPR و سپس عامل Z محاسبه شده و به کمک معادله‌های ۲۰ و ۲۷، ضریب فوگاسیته برای هریک از معادله‌های PR و VTPR

1. Phase Rule 2. Degree of freedom

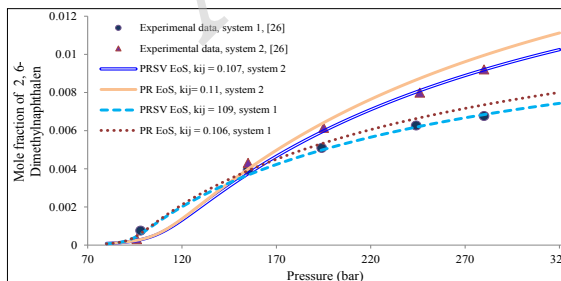
حلالیت کلسترول کم است. با افزایش فشار و در نتیجه افزایش چگالی حلال فوق بحرانی، کاهش ضریب فوگاسیته کلسترول در فاز فوق بحرانی، $\hat{\phi}_1^{scf}$ و افزایش فاکتور افزایش، حلالیت کلسترول نیز افزایش می‌یابد اما به این که مقدار حلالیت جامد در فاز فوق بحرانی به مقدار اشباع، غلظت تعادلی، می‌رسد، این روند صعودی نخواهد بود. کلسترول دارای عامل OH و مولکولی قطبی است. با افزودن عامل c به عبارت‌های جاذبه و دافعه معادله حالت PR و ایجاد معادله VTPR، رفتار سامانه بهبود یافته است.



شکل ۱ حلالیت نفتالین در: سامانه ۱ (اتیلن) و سامانه ۲ (اتان) در دمای ۳۰۸٫۱۵ کلون با استفاده از معادله‌های حالت PR و VTPR و با k_{ij} های متفاوت



شکل ۲ حلالیت ایندول در: سامانه ۱ (اتیلن) و سامانه ۲ (اتان) در دمای ۳۰۸٫۱۵ کلون با استفاده از معادله‌های حالت PR و VTPR و با k_{ij} های متفاوت



شکل ۳ حلالیت ۲ و ۶-دی‌متیل‌نفتالین در کربن‌دی‌اکسید فوق بحرانی (سامانه ۱، ۳۱۸ کلون. سامانه ۲، ۳۲۸ کلون) با استفاده از معادله‌های حالت PR و VTPR و با k_{ij} های متفاوت

به‌دست می‌آید. در نهایت برای یافتن مقدار حلالیت جامد در سیال فوق بحرانی از معادله‌های ۶ و ۷ استفاده می‌شود.

نتیجه‌ها و بحث

در این پژوهش داده‌های تجربی P-y چهارده سامانه جامد-سیال فوق بحرانی در دمای ثابت مورد بررسی قرار گرفت و نتیجه‌ها در شکل‌های ۱ تا ۵ و در جدول ۳ ارائه شده است. حلالیت نفتالین و ایندول در اتیلن و اتان فوق بحرانی در دمای ۳۰۸٫۱۵ کلون به ترتیب در شکل‌های ۱ و ۲ نشان داده شده است. با توجه به این شکل‌ها، حلالیت با افزایش فشار، افزایش می‌یابد. با افزایش فشار، اتیلن و اتان در منطقه به‌طور کامل فوق بحرانی قرار گرفته و چگالی آن‌ها افزایش می‌یابد که سبب افزایش حلالیت نفتالین و ایندول در فاز فوق بحرانی می‌شود. هر دو معادله حالت در منطقه فشار کم تا متوسط از روند داده‌های تجربی به‌خوبی پیروی می‌کنند اما در فشارهای بالا معادله حالت PR از داده‌های تجربی انحراف دارد و معادله حالت VTPR به دلیل استفاده از عامل c، توانسته است در فشارهای بالا نیز رفتار سامانه را به‌خوبی پیش‌بینی کند. البته هر دو معادله حالت برای پیش‌بینی رفتار سامانه‌ها نیاز به عامل برهمکنش دوتایی داشتند. این عامل با استفاده از الگوریتم ژنتیک به‌دست آمده است.

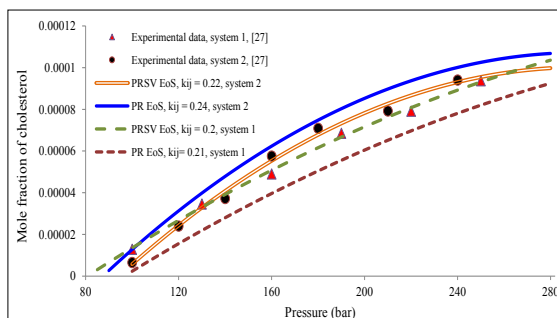
شکل ۳، حلالیت ۲ و ۶-دی‌متیل‌نفتالین را در کربن‌دی‌اکسید فوق بحرانی و در دو دمای ۳۱۸ و ۳۲۸ کلون نشان می‌دهد. در فشارهای پایین نیروی جاذبه اثر بیشتری نسبت به نیروی دافعه دارد و در فشارهای بالا اثر دافعه بیشتر است. عبارت‌های جاذبه و دافعه در معادله حالت VTPR نسبت به معادله حالت PR متفاوت هستند. در واقع با افزودن عامل c به عبارت‌های جاذبه و دافعه معادله حالت VTPR، این عبارت‌ها تصحیح شده و در نتیجه سبب بهبود رفتار این معادله حالت نسبت به معادله PR شده‌اند. به دلیل این که حلالیت سیال فوق بحرانی با افزایش فشار، داده‌های تجربی و نتیجه‌های مدل‌سازی هر دو معادله حالت روند افزایشی دارند. شکل ۴ حلالیت کلسترول را در کربن‌دی‌اکسید فوق بحرانی و در دو دمای ۳۱۳٫۱۵ و ۳۱۸٫۱۵ کلون نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، در فشارهای کم به دلیل پایین بودن فاکتور افزایش و چگالی حلال فوق بحرانی،

۳ نشان داده شده است. همچنین در جدول ۳ مقدار درصد خطا وقتی که از عامل برهم کنش دوتایی استفاده نشود نیز ارائه شده است که در این حالت مقدار درصد خطا به طور قابل توجهی افزایش یافته است. در این جدول AADP^۱ بیانگر درصد انحراف مطلق متوسط است که با استفاده از معادله ۳۰ که در مرجع [۸] آمده است، محاسبه می شود:

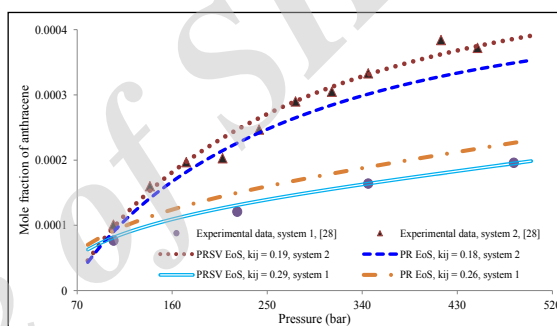
$$AADP = \frac{1}{ND} \sum_{i=1}^{ND} \left| \frac{y_i^{Exp} - y_i^{Calc}}{y_i^{Exp}} \right| \times 100 \quad (30)$$

نتیجه گیری

در این پژوهش، حلالیت ده ماده جامد در سیالات فوق بحرانی کربن دی اکسید، اتیلن و اتان، در قالب چهارده سامانه دوتایی (۲۱۴ داده تجربی) و با استفاده از معادله های حالت VTPR و PR مورد بررسی قرار گرفت. هر دو معادله حالت در فشارهای بالا پیش بینی کاملاً دقیقی از رفتار سامانه ها نداشته و با افزودن عامل k_{ij} ، مقدار درصد خطای آن ها کاهش یافت. نتیجه های مدل سازی نشان داد معادله حالت PR معمولی به خوبی قادر به پیش بینی حلالیت مواد جامد در سیالات فوق بحرانی نیست و نتیجه های به دست آمده دارای خطا هستند. این مقدار درصد خطا برای حالتی که از k_{ij} استفاده شده ۱۴٫۸۲ و برای حالتی که این عامل مورد استفاده قرار نگرفت، ۲۳٫۸۲ است. که با توجه به ضعف معادله های حالت درجه سوم در فشارهای بالا مقادیر خطا قابل توجهی است. برای کاهش مقدار خطا و تطابق بیشتر نتیجه های مدل سازی با داده های تجربی، معادله حالت VTPR، که با افزودن عامل c به معادله حالت PR معمولی به دست آمده است، برای سامانه ها مورد استفاده قرار گرفت. معادله حالت VTPR نسبت به معادله حالت PR معمولی به خوبی توانست حلالیت مواد جامد را پیش بینی کند. مقادیر درصد خطا برای معادله حالت VTPR در حالتی که از عامل k_{ij} استفاده شد ۸٫۰۸ و در حالتی که از این عامل استفاده نشد مقدار خطا ۱۳٫۶۵ بود. این مقادیر درصد خطا در هر دو حالت، از معادله حالت PR معمولی کمتر هستند. همچنین عامل k_{ij} با استفاده الگوریتم ژنتیک به دست آمد.



شکل ۴ حلالیت کلسترول در کربن دی اکسید فوق بحرانی (سامانه ۱، ۳۱۳٫۱۵ کلوین، سامانه ۲، ۳۱۸٫۱۵ کلوین) با استفاده از معادله های حالت PR و VTPR و با k_{ij} های متفاوت



شکل ۵ حلالیت آنتراسن در اتان فوق بحرانی (سامانه ۱، ۳۰۸٫۱۵ کلوین، سامانه ۲، ۳۲۳٫۱۵ کلوین) با استفاده از معادله های حالت PR و VTPR و با k_{ij} های متفاوت

شکل ۵ حلالیت آنتراسن را در اتان فوق بحرانی و در دو دمای ۳۰۸٫۱۵ و ۳۲۳٫۱۵ کلوین نشان می دهد. با توجه به این شکل، در فشارهای پایین، با افزایش فشار، حلالیت جامد با شیب کمی افزایش می یابد. دلیل این رفتار، نزدیکی به شرایط فوق بحرانی حلال است و بنابراین حلالیت جامد در فاز فوق بحرانی با تغییر فشار افزایش چشم گیری ندارد. با افزایش فشار و دور شدن از نقطه بحرانی اتان و افزایش چگالی حلال فوق بحرانی، حلالیت با شیب بیشتری افزایش می یابد و 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. نتیجه های مدل سازی سایر سامانه ها با جزئیات بیشتر در جدول

1. The percentage average absolute deviation in saturation pressure

جدول ۳ نتیجه‌های مدل‌سازی سامانه‌های جامد - سیال فوق بحرانی

شماره مرجع	درصد خطا ($k_{ij} = 0$) PR EoS	درصد خطا ($k_{ij} = 0$) VTPR EoS	درصد خطا ($k_{ij} \neq 0$) PR EoS	درصد خطا ($k_{ij} \neq 0$) VTPR EoS	محدوده فشار (بار)	محدوده دما (کلوین)	تعداد داده‌های تجربی	ماده
[۲۵] ^a	۲۸,۲۶	۱۶,۵۷	۱۷,۴۳	۱۰,۲۸	۵۹-۱۹,۷۵	۳۰۸,۱۵	۱۳	نفتالین-اتیلن
[۲۵] ^a	۳۰,۶۴	۲۰,۲۴	۱۹,۲۳	۱۲,۸۷	۴,۸۱-۲۱,۵۶	۳۰۸,۱۵	۱۲	نفتالین-اتان
[۲۵] ^a	۲۷,۱۴	۱۴,۹۲	۱۶,۷۳	۸,۲۶	۵,۷۲-۲۰,۴۵	۳۰۸,۱۵	۱۱	ایندول-اتیلن
[۲۵] ^a	۲۰,۴۸	۱۱,۸۰	۱۲,۱۱	۵,۵۶	۴,۵۸-۲۰,۴۸	۳۰۸,۱۵	۱۱	ایندول-اتان
[۲۶] ^b	۱۷,۵۵	۹,۹۶	۱۰,۱۹	۴,۴۵	۷۷-۲۸۰	۳۰۸-۳۲۸	۱۸	۲ و ۳-دی‌متیل نفتالن-اتیلن
[۲۶] ^b	۲۳,۹۲	۱۰,۰۸	۱۳,۶۷	۶,۹۷	۹۹-۲۸۰	۳۰۸-۳۲۸	۱۵	۲ و ۳-دی‌متیل نفتالن-کربن‌دی‌اکسید
[۲۶] ^b	۱۸,۶۸	۱۱,۶۹	۱۱,۰۲	۷,۸۱	۷۸-۲۸۰	۳۰۸-۳۲۸	۱۸	۲ و ۶-دی‌متیل نفتالن-اتیلن
[۲۶] ^b	۲۲,۹۴	۱۲,۸۸	۱۴,۵۱	۸,۰۲	۹۶-۲۸۰	۳۰۸-۳۲۸	۱۵	۲ و ۶-دی‌متیل نفتالن-کربن‌دی‌اکسید
[۲۷] ^c	۲۸,۱۶	۱۹,۳۷	۲۰,۴۴	۱۲,۷۸	۱۰۰-۲۵۰	۳۱۳,۱۵-۳۳۳,۱۵	۲۴	کلسترول-دی‌اکسیدکربن
[۲۸] ^d	۱۸,۴۵	۹,۱۱	۱۰,۵۱	۳,۷۲	۱۰۴,۳-۴۸۳,۵	۳۰۳,۱۵-۳۴۳,۱۵	۲۷	آنتراسن-اتان
[۲۹] ^e	۲۶,۳۰	۱۶,۶۲	۱۹,۰۴	۱۱,۱۷	۱۲,۳۰-۳۲,۶۱	۳۰۸,۲-۳۲۸,۲	۱۹	سینامیک اسید-کربن‌دی‌اکسید
[۳۰] ^f	۱۹,۹۵	۸,۲۸	۱۰,۰۹	۴,۳۷	۱۰۱-۱۴۵	۳۱۸,۱۵-۳۲۸,۱۵	۷	فنن‌ترین-کربن‌دی‌اکسید
[۳۰] ^f	۲۱,۲۲	۱۰,۸۱	۱۲,۷۹	۵,۵۹	۸۴-۱۴۰	۳۰۸,۱۵	۶	کرایزین-کربن‌دی‌اکسید
[۳۰] ^f	۲۹,۷۴	۱۸,۷۴	۱۹,۶۸	۱۱,۱۸	۸۵-۲۵۱	۳۰۸,۱۵-۳۲۸,۱۵	۱۸	تری‌فینلین-کربن‌دی‌اکسید
							۲۱۴	مجموع داده‌های تجربی
	۲۳,۸۲	۱۳,۶۵	۱۴,۸۲	۸,۰۸				میانگین درصد خطا

a: Get permission from Elsevier publisher, The Journal of Supercritical Fluids publication, License Number: 4160701473502.

b: Get permission from ACS publisher, Journal of Chemical and Engineering Data publication.

c: Get permission from Elsevier publisher, The Journal of Supercritical Fluids publication, License Number: 4160710493397.

d: Get permission from ACS publisher, Journal of Industrial & Engineering Chemistry Research publication.

e: Get permission from Elsevier publisher, Journal of Fluid Phase Equilibria publication, License Number: 4160700722492.

f: Get permission from ACS publisher. Journal of Chemical and Engineering Data publication.

مراجع

- [1] Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N., de Azevedo, E. G; Molecular Thermodynamics of Fluid-phase Equilibria Prentice-Hall PTR, 178-454; 1999
- [2] Danesh, A; PVT and Phase Behaviour of Petroleum Reservoir Fluids Elsevier Science, Amsterdam; 174-318; 1998
- [3] Smith, J. M., Van Ness, H. C.; Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics McGraw-Hill, New York; 400-601; 1975
- [4] Beckman, E. J.; J. Supercrit. Fluids.; 28, 121-191; 2004.
- [5] Saito, M; J. Bioeng.; 115, 590-599; 2013.
- [6] حمیدرضا باقری چاروک (۱۳۹۲) "پیش‌بینی حلالیت مواد جامد در کربن‌دی‌اکسید فوق بحرانی"، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه شیراز.
- [7] Knez, Z. Markocic, E. Leitgeb, M. Primozic, M. Hrnac, M. K. Skerget, M.; Energy; 77, 235-243; 2014.
- [8] Yazdizadeh, M. Eslamimanesh, A. Esmaeilzadeh, F.; J. Supercrit. Fluids.; 55, 861-875; 2011.

- [9] Espinosa, S. Diaz, S. Fornari, T.; Fluid Phase Equilibr.; 231, 197-210; 2005.
- [10] Perrut, M; J. Supercrit. Fluids.; 66, 359-371; 2012.
- [11] Kikic, I, Vecchione, F.; J. Supercrit. Fluids.; 37, 399-405; 2003.
- [12] Sima, S. Feroiu, V. Geana, D.; Fluid Phase Equilibr.; 325, 45-52; 2012.
- [13] Housaindokht, M. R. Bozorgmehr, M. R.; J. Supercrit. Fluids.; 43, 390-397; 2008.
- [۱۴] عروج، رضا. وطنی، ضحی. ابوالقاسمی، حسین. مهدویان، محمد.؛ مجله مهندسی شیمی ایران؛ ۴۰؛ ۱۳-۲۳؛ ۱۳۸۸.
- [15] Yang, H. Zhong, H.; J. Supercrit. Fluids.; 33, 99-106; 2005.
- [16] Gregorowicz, J; J. Supercrit. Fluids.; 26, 95-113; 2003.
- [17] Bagheri, H. Shariati, A.; Int. J. Chem. Mater. Sci. & Eng.; 8, 72-74; 2014.
- [18] Abudour, A. M. Mohammad, S. A. Robinson Jr., R. L. Gasem, K. A. M.; Fluid Phase Equilibr.; 349, 37-55; 2013.
- [19] Baled, H. Enick, R. M. Wu, Y. McHugh, M. R. Burgess, W. Tapriyal, D. Morreale, B. D.; Fluid Phase Equilibr.; 317, 65-76; 2012.
- [20] Nazarzadeh, M. Moshfeghian, M.; Fluid Phase Equilibr.; 337, 214-223; 2013.
- [21] Tsai, J. Ch. Chen, Y. P.; Fluid Phase Equilibr.; 145, 193-215; 1998.
- [22] Sheikhi-Kouhsar, M. Bagheri, H. Raeissi, S.; Fluid Phase Equilibr.; 395, 51-57; 2015.
- [23] Perry, R. H. Green, D. W.; Perry's Chemical Engineering Handbook McGraw -Hill, New York; 2008
- [24] <http://webbook.nist.gov/>.
- [25] Sako, S. Ohgaki, K. Katayama, T.; J. Supercrit. Fluids.; 1, 1-6; 1988.
- [26] Kurnlk, R. T. Holla, S. J. Reid, R. C.; J. Chem. Eng. Data.; 26, 47-51; 1981.
- [27] Huang, Z. Kawi, S. Chiew, Y. C.; J. Supercrit. Fluids.; 30, 25-39; 2004.
- [28] Johnston, K. P. Zlger, D. H. Eckert, Ch. A.; Ind. Eng. Chem. Fundam.; 21, 191-197; 150-875; 1982.
- [29] Chen, Y. P. Chen, Y. M. Tang, M.; Fluid Phase Equilibr.; 275, 33-38; 2009.
- [30] Barna, L. Blanchard, J. M. Rauzy, E. Berro, Ch.; Fluid Phase Equilibr.; 41, 1466-1469; 1996.
- [31] McHugh, M. Paulaitis, M. E.; J. Chem. Eng. Data.; 25, 326-329; 1980.

Investigation of the solubilities of solid compounds in supercritical solvents using a volume translation on the peng-robinson equation of state

H.R. Bagheri^{1,*} and H. Hashemipour²

1. PhD student of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran
2. Prof. of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran

Received: April 2017, Revised: May 2017, Accepted: June 2017

Abstract: In this study, a volume-translated version of the Peng–Robinson equation of state (VTPR EoS) is developed for solid-supercritical fluids binary mixtures to estimate solubilities of solid component within a wide range of compositions and pressures. The solid investigated consisted of 2,3-dimethylnaphthalene, 2,6-dimethylnaphthalene, anthracene, indole, cinnamic acid, triphenylene, chrysene, cholesterol, phenanthrene and naphthalene, and the supercritical fluids consisted of carbon dioxide, ethylene, and ethane. Simulation results showed that the VTPR EoS had a better agreement with experimental data than conventional PR EoS. Minimum value of the percentage average absolute deviation (AAPD) was for VTPR EoS and anthracene-ethane system 3.72% and maximum value of AAPD was for PR EoS and cholesterol-carbon dioxide system 20.44%.

Keywords: Equations of state, Translated volume, Supercritical fluids, Solid compounds, Solubility