

## بررسی تعادل فازی سامانه سه جزئی نفتالین - تولوئن - کربن دی اکسید در فرایند GAS

حسن پهلوانزاده\*<sup>+</sup>، حبیب‌الله شیرازی‌زاده

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی

**چکیده:** در این پژوهش، تعادل فازی سامانه سه جزئی نفتالین - تولوئن - کربن دی اکسید به وسیله دستگاه تعادلی جامد - مایع - گاز ساخته شده مورد بررسی قرار گرفت. داده‌های تعادلی این سامانه در دماهای ۲۹۸٫۱۵ K و ۳۰۸٫۱۵ K در بازه فشاری ۹٫۶ تا ۷۵٫۶ bar اندازه‌گیری شد. داده‌های به دست آمده نشان می‌دهد که با افزایش فشار، حلالیت کربن دی اکسید در فاز مایع افزایش یافته و حلالیت نفتالین در آن کاهش می‌یابد. همچنین با افزایش فشار، جزء مولی حلال آلی در فاز مایع کم می‌شود. داده‌های حلالیت با استفاده از معادله حالت سواو - ردلیش - کوانگ و با قوانین اختلاط واندروالس ۱ و ۲ مدل‌سازی شده و مولفه‌ی تنظیم شونده این مدل به همراه خطای آن به دست آمد. مشخص شد که مدل SRK-vdW2 با خطای متوسط ۱۱٫۷۵ خطای کمتری نسبت به مدل SRK-vdW1 با خطای متوسط ۱۴٫۴۱ دارد. همچنین با رسم نمودار داده‌های تعادلی و مقایسه آن با نتیجه‌های به دست آمده از مدل‌سازی بازه‌ی فشاری مناسب جهت رسوب بیش از ۹۰٪ ماده جامد حل شونده در محلول آلی پیشنهاد شد.

**واژه‌های کلیدی:** تعادل فازی؛ کربن دی اکسید؛ حلالیت؛ معادله حالت.

**KEY WORDS:** Phase equilibrium; Carbon dioxide; Solubility; Equation of state.

### مقدمه

مورد استفاده قرار می‌گیرند، به طور معمول دو جزئی (شامل جزء سنگین جامد و حلال فوق بحرانی در فرایند RESS<sup>(۱)</sup>) و یا سه جزئی (شامل حلال آلی، جزء جامد و ضد حلال فوق بحرانی در فرایند GAS<sup>(۲)</sup>) هستند که در آن‌ها سیال فوق بحرانی در تماس با جزء حل شونده و یا حلال آلی دارای جزء حل شونده قرار می‌گیرد. این روش‌های متنوع برای تولید ذره‌های ریز به اندازه‌های میکرومتر و نانومتر در صنایع داروسازی، تولید رنگ‌دانه‌ها، فرایندهای زیستی، کاتالیست‌ها و پروتئین‌های فعال‌ساز

یکی از روش‌های جدید و مهم در تولید ذره‌های ریز در اندازه‌های میکرو و نانو، استفاده از سیال‌های فوق بحرانی می‌باشد. استفاده از روش‌های کلاسیک برای تولید ذره‌ها (ساییدن، آسیاب کردن)، که مشکلاتی چون توزیع نامناسب اندازه ذرات، پسماندهای حلال در محلول، هزینه بالا و زمان زیاد فرایند را در پی داشت، سبب توجه بیش‌تری به فناوری سیال‌های فوق بحرانی شد. مهم‌ترین ایراد این روش‌ها در تولید مواد حساس به دما مانند مواد دارویی و غذایی است. سامانه‌های فوق بحرانی که برای تولید ذره‌های ریز

\*عهده دار مکاتبات

+E-mail: pahlavzh@modares.ac.ir

(۱) Rapid Expansion of Supercritical Solution

(۲) Gas Antisolvent

گزارش داده شده است [۷]. همچنین گوپتا<sup>(۴)</sup> داده‌های تعادلی مربوط به ایتراکونازول در اسید مالیک که مصرف دارویی دارد را ارائه کرده است [۸]. هان<sup>(۵)</sup> و همکاران رفتار فازی سامانه سه جزئی کربن دی اکسید - کلسترول - استون به روش فرایند GAS مورد مطالعه قرار دادند [۹].

در این پژوهش دستگاه تعادلی فشار بالا برای تعیین داده‌های تعادلی سامانه سه فازی طراحی و ساخته شد. با استفاده از دستگاه تعادل فازی ساخته شده، داده‌های تعادلی نفتالین - تولوئن - کربن دی اکسید در دمای ۲۹۸٫۱۵ K و ۳۰۸٫۱۵ K تا فشار ۷۵٫۶ bar به دست آمده و گزارش شد. داده‌های تعادلی به دست آمده با استفاده از معادله حالت سووا-ردلیش-کوانگ<sup>(۶)</sup> (SRK) [۱۰] و قوانین اختلاط vdW1, vdW2 مدل شد و بهینه پارامترهای به دست آمده برای این قانون‌های اختلاط به همراه خطای مدل گزارش شد.

### بخش تجربی

حلال آلی تولوئن و ماده نفتالین با خلوص ۹۹٫۹۸٪ از شرکت مرک<sup>(۷)</sup> خریداری و در این آزمایش‌ها مورد استفاده قرار گرفت. گاز کربن دی اکسید با خلوص ۹۹٫۹۹٪ از شرکت گاز سبلان تهیه شد. جهت بررسی سامانه تعادلی مایع - جامد - گاز، دستگاه تعادلی نشان داده شده در شکل ۱ ساخته شد.

مخزن<sup>(۸)</sup> استوانه ای فشار بالا از جنس استیل ضدزنگ که توسط یک ژاکت جهت ثابت نگه داشتن دما احاطه شده است به عنوان قسمت اصلی دستگاه می‌باشد. اندازه‌های این مخزن استوانه‌ای طول ۱۳ Cm و قطر ۲٫۵ Cm می‌باشد. برای ثابت نگه داشتن دمای داخل مخزن از یک دستگاه جریان ساز مدل لادا<sup>(۹)</sup> با دقت ۰٫۱ K استفاده می‌شود. دمای سامانه با استفاده از یک حسگر<sup>(۱۰)</sup> دما پی تی-۱۰۰<sup>(۱۱)</sup> با دقت ۰٫۱ K و فشار مخزن به وسیله یک حسگر فشار مدل بی دی<sup>(۱۱)</sup> با دقت ۰٫۱ bar بار اندازه‌گیری می‌شود. محلول داخل مخزن به وسیله یک همزن مغناطیسی که در زیر آن قرار دارد، هم خورده و یکنواخت می‌شود. همچنین برای تأمین و تنظیم فشار داخل مخزن یک سیلندر و پیستون در کنار دستگاه

استفاده می‌شوند [۲، ۱]. در فرایند GAS، محلول آلی که جسم جامد مورد نظر به صورت اشباع در آن حل شده است را در تماس با گاز فشرده (کربن دی اکسید) قرار می‌دهند. به علت حل شدن گاز فشرده در حلال و انبساط حجمی ایجاد شده، قدرت حل‌شوندگی حلال آلی نسبت به جزء جامد کاهش پیدا می‌کند که منجر به رسوب جامد حل‌شونده در حلال به صورت ذره‌های ریز می‌شود [۳]. داده‌های تعادل فازی سامانه‌های سه جزئی در فرایند GAS، کمتر مورد مطالعه قرار گرفته‌اند، بنابراین مطالعه تعادل‌های فازی سامانه‌های یاد شده و تعیین تجربی داده‌های سامانه سه جزئی در حضور سه فاز و تخمین آنها با استفاده از مدل‌سازی مناسب ترمودینامیکی به گونه‌ای که قادر باشد رفتار تعادلی سامانه یاد شده را پیش‌بینی نماید، برای طراحی فرایند GAS و انتخاب شرایط بهینه عملیاتی آن، مفید خواهد بود. افزون بر این در بسیاری از موارد که جداسازی اجزای یک ترکیب با روش‌های معمول استخراج با حلال و تقطیر امکان پذیر نیست، استخراج به کمک سیال فوق بحرانی به عنوان یکی از روش‌های جایگزین مورد توجه قرار می‌گیرد. همچنین مدل‌سازی ترمودینامیکی میزان حلالیت یک جزء جامد در سیال فوق بحرانی در طراحی سامانه استخراج فوق بحرانی مورد نیاز خواهد بود. از این رو در مطالعه حاضر تعادل فازی سامانه سه جزئی با تکیه بر فرایند GAS و همچنین مدل‌سازی ترمودینامیکی سامانه سه جزئی برای استفاده در فرایندهای استخراج فوق بحرانی و تولید ذره‌های ریز به روش GAS مورد مطالعه قرار می‌گیرد [۴]. پژوهشگران زیادی به بررسی تعادل سامانه سه جزئی SLV (جامد - مایع - گاز) در فشارهای بالا پرداخته‌اند. دیکسون و جانسون<sup>(۱)</sup> حلالیت نفتالین و پانتالین را در حلال تولوئن و در حضور کربن دی اکسید در دمای ۲۹۸٫۱۵K مورد مطالعه قرار دادند [۵]. پیترز<sup>(۲)</sup> سامانه تعادلی سه جزئی کربن دی اکسید - نفتالین - تولوئن در بازه‌ی دمای ۲۸۳٫۱۵-۳۴۳٫۱۵ K و تا فشار ۱۲ MPa مورد بررسی قرار داد [۶]. حلالیت برخی داروها همچون استامینوفن، آنتولول، کاربامازپین در سامانه سه جزئی و به روش گاز - ضدحلال توسط ایرنو کیکیک<sup>(۳)</sup> و همکاران

(۱) Dixon, D. J. and K. P. Johnston

(۲) Peters

(۳) Ireneo Kikic

(۴) Gupta

(۵) Han

(۶) Soave-Redlich-Kwong

(۷) Merck

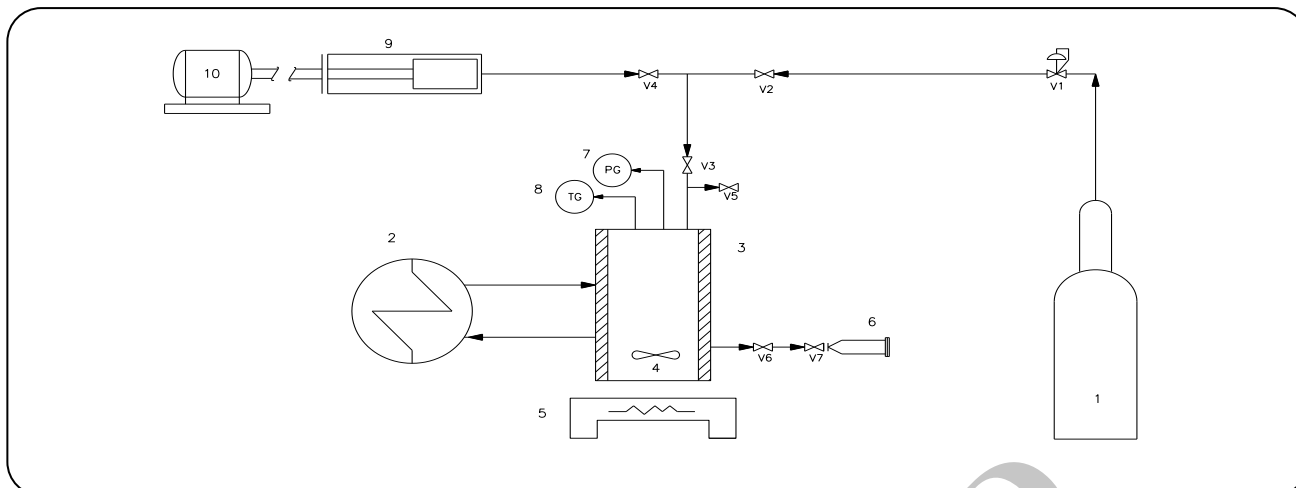
(۸) Cell

(۹) Luda

(۱۰) Sensor

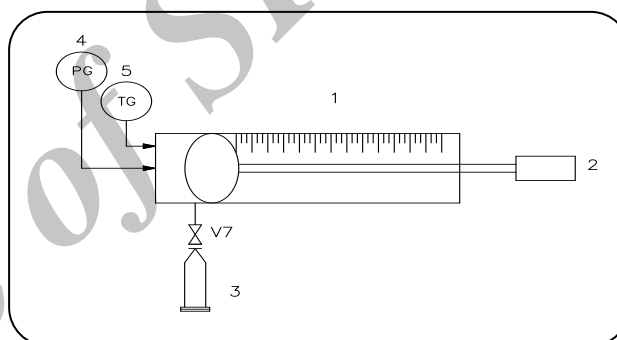
(۱۱) PT-100

(۱۲) BD



شکل ۱- دستگاه تعادلی: (۱) سل اصلی دو جداره، (۲) کپسول گاز کربن دی اکسید، (۳) همزن مغناطیسی، (۴) بازچرخاننده، (۵) ظرف نمونه‌گیری، (۶) میله همزن، (۷) حسگر فشار، (۸) حسگر دما، (۹) سیلندر و پیستون ایجاد فشار، (۱۰) موتور الکتریکی.

از جداره مخزن تعادلی، دمای مخزن ثابت نگه داشته می‌شود. با باز کردن تنظیم کننده فشار و شیرهای ورودی به مخزن اصلی (شیر شماره ۳) گاز کربن دی‌اکسید خالص به داخل مخزن هدایت می‌شود. سپس زمان لازم به سامانه داده می‌شود تا محلول حلال آلی جزء جامد و کربن دی‌اکسید در دمای مورد نظر به تعادل برسند. با ثابت ماندن دما و فشار مخزن پس از گذشت زمان لازم اجزای درون مخزن به تعادل رسیده اند. پس از به تعادل رسیدن، با استفاده از شیر شماره V8 نمونه ای از فاز مایع به حجم مشخص جدا می‌شود. نمونه گرفته شده را پس از وزن کردن به سیلندر و پیستون مدرج منبسط شونده (شکل ۲) متصل می‌شود. سپس با باز کردن شیر شماره V8 به آهستگی گاز حل شده درون مایع به داخل سیلندر مدرج هدایت شده و باعث جابه‌جایی پیستون می‌شود. پیستون مربوطه تا جایی جابه‌جا می‌شود که فشار داخل سیلندر به فشار اتمسفری برسد. با اندازه‌گیری میزان جابه‌جایی پیستون می‌توان حجم کربن دی اکسید آزاد شده از حلال آلی (نمونه) را به‌دست آورد. از آنجایی که در فشار اتمسفری کربن دی اکسید خالص به تقریب مانند گاز ایده آل رفتار می‌کند با استفاده از قانون گاز ایده‌آل می‌توان (با در نظر گرفتن  $Z=1$ ) تعداد مول‌های کربن دی اکسید را محاسبه کرد. سپس محلول باقیمانده شامل حلال آلی و جزء جامد حل شده در آن به حجم رسانده شود. محلول، جهت اندازه‌گیری مقدار جامد حل شده در آن (نفتالین) با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC) مدل ۷۸۹۰ (Agilent) همراه با نمونه‌گیری خودکار انجام شد.



شکل ۲- سیلندر و پیستون مدرج برای تعیین میزان گاز حل شده در حلال: (۱) پیستون، (۲) سیلندر، (۳) نمونه، (۴) حسگر فشار، (۵) حسگر دما.

تعبیه شده است. برای جابه‌جایی این پیستون از یک موتور الکتریکی و جعبه دنده استفاده شده است. برای آنالیز نمونه‌های تعادلی و تعیین ترکیب درصد محلول از یک سیلندر و پیستون مدرج به قطر ۵ Cm و طول ۳۸/۵ Cm و مجهز به حسگر فشار و دما، استفاده شد که در شکل ۲ نشان داده شده است.

### روش انجام آزمایش

در فرایند GAS به‌واسطه حل شدن کربن دی اکسید فشار بالا یا فوق بحرانی در فاز مایع، جزء جامد حل شده در مایع اشباع رسوب می‌کند. پس از شستشوی، تمیز کردن و خشک کردن مخزن اصلی (تعادلی)، محلول اشباع درست شده از جزء جامد در داخل مخزن ریخته می‌شود. با چرخش آب درون بازچرخاننده

## بخش نظری

ظرفیت گرمایی و  $v_r^S$  حجم مولی جزء جامد می‌اشد. معادله حالت SRK می‌تواند برای محاسبه  $f_r^L(T, P_{tp})$  مورد استفاده قرار گیرد.

$$f_r^S = f_r^L(T, P_{tp}) \exp \left[ \frac{\Delta H_{fus}}{R} \left( \frac{1}{T_{tp}} - \frac{1}{T} \right) + \frac{v_r^S}{R} (P - P_{tp}) - \frac{\Delta C_p}{R} \left( \ln \left( \frac{T_{tp}}{T} \right) - \frac{T_{tp}}{T} + 1 \right) \right] \quad (7)$$

اختلاف‌های ظرفیت گرمایی  $\Delta C_p$ ، اختلاف‌های میان ظرفیت گرمایی فاز مایع و حل شونده جامد در دمای ذوب است. برای حل معادله‌های (۱) تا (۶) از معادله حالت SRK استفاده می‌شود [۱۰].

رابطه‌های معادله حالت SRK به صورت زیر است:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (8)$$

$$a(T) = 0.42747 \frac{R^2 T_c}{P_c} \alpha(T_c, \omega) \quad (9)$$

$$\alpha(T_c, \omega) = \left[ 1 + m(1 - T_r^{\omega}) \right]^2 \quad (10)$$

$$m = 0.480 + 1.57\omega - 0.176\omega^2 \quad (11)$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (12)$$

معادله SRK براساس ضریب تراکم پذیری (Z) به شکل زیر می‌باشد:

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad (13)$$

که در این معادله A و B بدین صورت محاسبه می‌شوند:

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad (14)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (15)$$

a و b در معادله‌های (۱۴) و (۱۵) از طریق معادله‌های (۱۰) تا (۱۲) به دست می‌آیند.

برای حل معادله‌های بالا، مقدرهای مربوط به ویژگی‌های فیزیکی مواد استفاده شده از مرجع [۱۲] استفاده شده و در جدول ۱ نشان داده شده است.

مدل‌سازی تعادل‌های فازی از جمله داده‌های حلالیت یک سامانه سه جزیی به یک معادله حالت EOS<sup>(۱)</sup> مناسب نیاز دارد. به طور معمول انتخاب معادله حالت مناسب برای یک سامانه تجربی است. برای یک مخلوط سیال واقعی، یک معادله حالت برای محاسبه فوگاسیته اجزاء در فاز بخار مورد استفاده قرار می‌گیرد. فوگاسیته اجزاء در فاز مایع ممکن است با استفاده از یک معادله حالت یا یک معادله ضریب فعالیت محاسبه شود. روشی که در این پژوهش برای برابر قراردادن فوگاسیته‌ها استفاده شده است به عنوان روش  $\phi$ - $\phi$  شناخته می‌شود. در این روش حالت گاز ایده آل به عنوان حالت مرجع برای هر دو فاز مورد استفاده قرار می‌گیرد.

در سامانه‌های واقعی تولید ذره‌های ریز با استفاده از سیال فوق‌بهرانی هر سه فاز جامد، مایع و گاز وجود دارند. سامانه تعادلی جامد - گاز - مایع (SVLE)، هنگامی که فاز جامد رسوب کرده خالص در نظر گرفته شود، شش مجهول دارد که شامل جزء مولی‌های ضد حلال (۱) - حلال (۲) و حل‌شونده (۳) در فازهای سیال (مایع و بخار) هستند. این مجهول‌ها بر اساس اصل برابری فوگاسیته هر جزء در فازهای تعادلی، با استفاده از معادله‌های زیر به دست می‌آیند:

$$P \cdot y_r \cdot \phi_r^v(T, P, y) = P \cdot x_r \cdot \phi_r^l(T, P, x) \quad (1)$$

$$P \cdot y_r \cdot \phi_r^v(T, P, y) = P \cdot x_r \cdot \phi_r^l(T, P, x) \quad (2)$$

$$\sum_i x_i = 1 \quad (3)$$

$$\sum_i y_i = 1 \quad (4)$$

$$P \cdot x_r \cdot \phi_r^l(T, P, y) = f_r^S \quad (5)$$

$$P \cdot y_r \cdot \phi_r^v(T, P, y) = P \cdot x_r \cdot \phi_r^l(T, P, x) \quad (6)$$

در حقیقت، در دما و فشار ثابت، معادله‌های (۱) تا (۶)، ۶ معادله با ۶ مجهول می‌باشد که با حل آن، ترکیب درصد اجزا در فاز مایع و بخار به دست می‌آید.

برای به دست آوردن فوگاسیته جامد در معادله (۵)،  $(f_r^S)$  از رابطه جداگانه‌ای که برای جامد خالص می‌اشد استفاده می‌شود [۱۱] که در آن  $f_r^L(T, P_{tp})$  فوگاسیته حل شونده مایع خالص زیر سرد<sup>(۲)</sup> در دمای تعادل و فشار مرجع می‌باشد.  $\Delta H_{fus}$  گرمای سوختن حل شونده در دمای ذوب  $T_{tp}$ ، دمای نقطه سه گانه،  $\Delta C_p$  اختلاف

(۱) Equation of State

(۲) sub cooled

جدول ۱- ویژگی‌های فیزیکی مواد مورد استفاده [۱۲].

جزء	Mw (g/mol)	T <sub>c</sub> (K)	P <sub>c</sub> (bar)	ω	T <sub>m</sub> (K)	T <sub>ip</sub> (K)	P <sub>ip</sub> (bar)	ΔH <sub>fus</sub> (J/mol)	ΔCp (J/mol.K)
کربن دی اکسید	۴۴٫۰۱	۳۰۴	۷۳٫۸۳	۰٫۲۲۵	—	—	—	—	—
تولوئن	۹۲٫۱۴	۵۹۲	۴۱٫۰۸	۰٫۲۶۴	—	—	—	—	—
نفتالین	۱۲۸٫۱۷	۷۴۸	۴۰٫۵۱	۰٫۳۰۲	۳۵۳	۳۵۳	۰٫۰۰۹۹۱	۱۸۹۸۰	۵۳٫۷

نشان داده شده است. شایان ذکر است برای اطمینان از صحت عملکرد دستگاه تعادلی ساخته شده، آزمایش‌ها در هر دما و فشار، ۳ بار تکرار شد و میانگین داده‌ها گزارش شده است. برای سامانه سه جزئی نفتالین - تولوئن - کربن دی اکسید داده‌های به‌دست آمده با داده‌های گزارش شده توسط دیکسون<sup>(۲)</sup> در دمای ۲۹۸٫۱۵ K مقایسه شده است که در شکل ۳ دیده می‌شود [۵]. در شکل ۳ جزء مولی آزمایشگاهی هر یک از اجزای نفتالین - تولوئن - کربن دی اکسید در فاز مایع به همراه مقادیر محاسبه شده این جزء مولی‌ها با استفاده از معادله حالت SRK و قانون اختلاط vdW2 در دمای ۲۹۸٫۱۵ K نشان داده شده است. شکل ۴ نتیجه‌های مدل‌سازی معادله حالت SRK و قانون اختلاط vdW1 در دمای ۳۰۸٫۱۵ K نشان داده شده است. خطوط نمایشگر نتیجه‌های معادله حالت و نقاط داده‌های آزمایشگاهی را نشان می‌دهد.

همان‌گونه که در شکل‌های ۳ و ۴ دیده می‌شود با افزایش فشار حلالیت کربن دی اکسید در فاز مایع افزایش یافته و حلالیت نفتالین در آن کاهش می‌یابد. همچنین با افزایش فشار، جزء مولی حلال آلی در فاز مایع نیز کاهش می‌یابد. در دمای ۲۹۸٫۱۵ K و در فشاری حدود ۵۷ بار، جزء مولی نفتالین در فاز مایع کاهش یافته و به تقریب به صفر می‌رسد. در واقع، این کاهش غلظت با نتیجه‌های ارایه شده توسط پهلوان‌زاده و بخشی و فشار متناظر با کمینه مقدار انبساط حجمی سامانه دوجزبی حلال - ضد حلال مطابقت کامل دارد [۱۳].

این بدان معناست که در فشاری که انبساط حجمی فاز مایع در سامانه دو جزئی حلال آلی - گاز ضد حلال (بدون حضور فاز جامد) دارای کمینه می‌باشد جزء مولی جامد مورد نظر در سامانه سه جزئی به کم‌ترین مقدار خود می‌رسد. در واقع این فشار، فشار عملیاتی مناسب در فرایند GAS است. همچنین همان‌گونه که در شکل ۳ دیده می‌شود داده‌های تعادلی این آزمایش در دمای

معادله کلی تعیین ضریب فوگاسیته با استفاده از معادله حالت SRK بدین صورت است:

$$\ln \phi_i = -\ln(Z-B) + \frac{1}{b} \left( \frac{\partial(n_i b)}{\partial n_i} \right)_{T,v,n_j} (Z-1) + \quad (16)$$

$$\left( \frac{a}{RTb} \right) \left[ \frac{1}{a} \left( \frac{\partial(n_i a)}{\partial n_i} \right)_{T,v,n_j} - \frac{1}{b} \left( \frac{\partial(n_i b)}{\partial n_i} \right)_{T,v,n_j} \right] \ln \left( \frac{Z}{Z+B} \right)$$

به طور معمول قانون‌های اختلاط مربعی برای به‌دست آوردن پارامترهای مخلوط برحسب ترکیب درصد تعادل مخلوط مورد استفاده قرار می‌گیرند. معروف‌ترین قانون اختلاط، قانون اختلاط واندروالس<sup>(۱)</sup> می‌باشد دو پارامتر برهمکنش K<sub>ij</sub> و L<sub>ij</sub> فیت شده و به‌دست می‌آیند و سبب می‌شوند تا پیش بینی بهتر از ترکیب درصد‌های تعادلی به‌دست آید. اغلب L<sub>ij</sub> برابر با صفر قرار داده می‌شود و تنها یک (K<sub>ij</sub>) پارامتر برهمکنش مورد استفاده قرار می‌گیرد.

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j \cdot a_{ij} \quad (17)$$

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{1/2} (1 - K_{ij}) \quad (18)$$

$$b = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j \cdot b_{ij} \quad (19)$$

$$b_{ij} = \left( \frac{b_i b_j}{2} \right)^{1/2} (1 - L_{ij}) \quad (20)$$

در این پژوهش از قوانین اختلاط vdW1 و vdW2 برای به‌دست آوردن پارامترها استفاده شده است.

## نتیجه‌ها و بحث

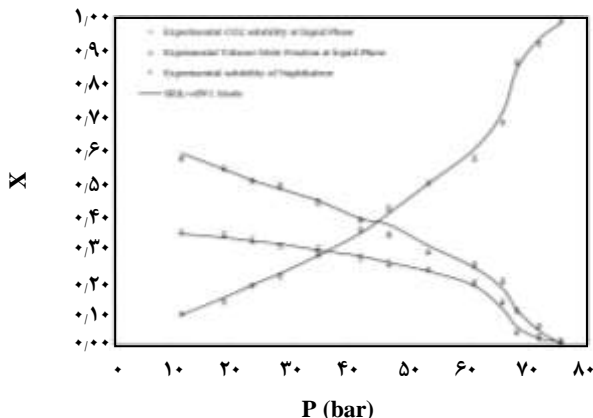
جزء مولی ترکیب‌های در فاز مایع برای سامانه نفتالین - تولوئن - کربن دی اکسید در دماهای ۲۹۸٫۱۵ K و ۳۰۸٫۱۵ K و در بازه‌ی فشار ۹٫۶ تا ۷۵٫۶ بار به ترتیب در جدول ۲

(۱) van der Waals

(۲) Dixon

جدول ۲- داده های تعادلی سامانه نفتالین - تولوئن - کربن دی‌اکسید، در دماهای ۲۹۸/۱۵ K و ۳۰۸/۱۵ K.

۲۹۸/۱۵ K						
P ( bar)	L (cm)	PPM toluene (mg/L)	PPM naphthalene (mg/L)	X CO <sub>2</sub>	X toluene	X naph.
۹,۶	۳,۵	۴۶۹۹۶	۲۹۹۹۰	۰,۱۸۵۲	۰,۵۵۹۲	۰,۲۵۵۶
۱۵,۰	۵,۷	۴۷۸۷۳	۳۱۳۷۶	۰,۲۰۶۳	۰,۵۳۹۴	۰,۲۵۴۳
۲۰,۰	۷,۰	۴۷۰۶۹	۳۱۹۸۸	۰,۲۴۰۱	۰,۵۰۹۶	۰,۲۵۰۳
۲۵,۱	۹,۵	۴۶۰۶۱	۳۳۱۹۸	۰,۲۸۲۲	۰,۴۷۳۳	۰,۲۴۴۵
۲۹,۵	۱۰,۱	۲۲۴۸۰	۱۶۶۶۲	۰,۳۲۳۴	۰,۴۴۱۸	۰,۲۳۴۸
۳۲,۸	۱۴,۴	۲۱۷۳۸	۱۶۵۲۴	۰,۳۵۷۹	۰,۴۱۵۴	۰,۲۲۶۷
۳۵,۲	۱۴,۶	۲۱۳۰۶	۱۶۵۷۵	۰,۳۷۹۶	۰,۳۹۸۱	۰,۲۲۲۳
۳۹,۰	۲۰,۷	۲۰۷۷۵	۱۶۵۴۵	۰,۴۱۵۲	۰,۳۷۱۷	۰,۲۱۳۱
۴۴,۲	۲۶,۸	۱۹۷۲۰	۱۵۲۴۱	۰,۴۸۵۵	۰,۳۳۱۰	۰,۱۸۳۵
۴۹,۹	۳۱,۰	۱۸۴۱۸	۱۱۸۷۳	۰,۵۹۵۲	۰,۲۷۷۲	۰,۱۲۷۶
۵۳,۷	۲۸,۵	۱۵۳۷۶	۹۵۷۳	۰,۶۹۹۰	۰,۲۰۷۹	۰,۰۹۳۱
۵۸,۴	۳۴,۳	۲۷۵۷	۱۳۶۶	۰,۹۱۹۶	۰,۰۵۹۱	۰,۰۲۱۳
۶۱,۲	۳۷,۵	۸۵۸	۵۹۹	۰,۹۷۰۸	۰,۰۱۸۸	۰,۰۱۰۴
۳۰۸/۱۵ K						
P ( bar)	L (cm)	PPM toluene (mg/L)	PPM naphthalene (mg/L)	X CO <sub>2</sub>	X toluene	X naph.
۱۱,۴	۲,۵	۴۵۹۱۵	۳۷۸۰۰	۰,۰۹۰۸	۰,۵۷۱۲	۰,۳۳۸۰
۱۸,۶	۳,۹	۴۴۸۳۹	۳۸۶۰۵	۰,۱۳۳۷	۰,۵۳۵۱	۰,۳۳۱۲
۲۳,۴	۵,۵	۲۱۸۴۴	۱۹۱۶۴	۰,۱۸۲۳	۰,۵۰۱۴	۰,۳۱۶۳
۲۸,۱	۶,۵	۲۱۷۳۴	۱۸۹۶۵	۰,۲۱۰۸	۰,۴۸۴۹	۰,۳۰۴۳
۳۴,۵	۹,۰	۲۰۹۹۱	۱۹۱۹۳	۰,۲۷۲۳	۰,۴۳۹۱	۰,۲۸۸۶
۴۱,۷	۱۲,۴	۱۹۹۴۰	۱۹۱۹۹	۰,۳۴۹۶	۰,۳۸۴۳	۰,۲۶۶۱
۴۶,۵	۱۵,۷	۳۷۴۱۰	۳۷۵۴۰	۰,۴۱۵۴	۰,۳۳۹۵	۰,۲۴۵۱
۵۳,۱	۱۹,۹	۳۳۴۴۵	۳۷۲۱۴	۰,۴۹۱۱	۰,۲۸۲۷	۰,۲۲۶۲
۶۰,۹	۲۵,۰	۳۱۵۶۰	۳۳۶۱۰	۰,۵۶۶۹	۰,۲۴۵۳	۰,۱۸۷۸
۶۵,۷	۳۴,۱	۲۸۳۵۶	۲۵۶۸۲	۰,۶۸۰۲	۰,۱۹۳۷	۰,۱۲۶۱
۶۸,۱	۲۸,۱	۱۰۱۹۴	۴۵۵۲	۰,۸۵۹۲	۰,۱۰۶۶	۰,۰۳۴۲
۷۱,۸	۳۷,۷	۵۷۱۹	۲۶۷۹	۰,۹۲۱۴	۰,۰۵۸۸	۰,۰۱۹۸
۷۵,۶	۳۱,۱	۲۸۴	۱۰۸۹	۰,۹۸۸۴	۰,۰۰۳۱	۰,۰۰۸۵



شکل ۴- منحنی داده های تعادلی نفتالین - تولوئن - کربن دی اکسید در دمای ۳۰۸/۱۵ K به همراه نتیجه های به دست آمده از پارامترهای فیت شده از داده های آزمایشگاهی سه جزئی به همراه پیش بینی مدل SRK-vdW1.

پارامترهای تنظیم شونده مدل یاد شده با استفاده از کمینه کردن تابع متوسط نسبی انحراف های مطلق<sup>(۲)</sup> (AARD%) به عنوان تابع هدف به دست آمده اند که بدین صورت تعریف می شود:

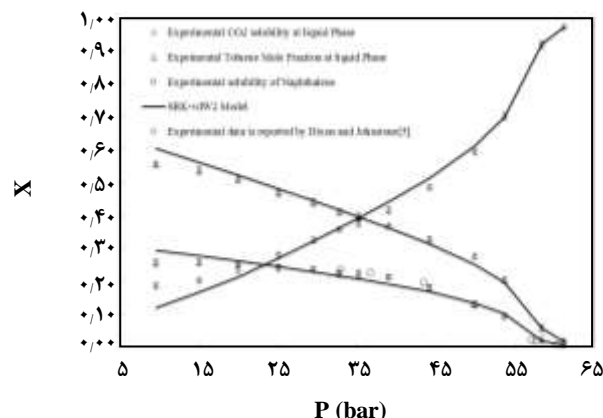
$$AARD\% = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{X_{exp} - X_{cal}}{X_{exp}} \right| \quad (21)$$

در این معادله  $X_{cal}$  و  $X_{exp}$  به ترتیب حلالیت های آزمایشگاهی و محاسبه شده کربن دی اکسید در حلال هستند و N تعداد نقطه های آزمایشگاهی در هر دما می باشد.

میزان میانگین انحراف (AAD) از مقدار مطلق برای سامانه سه جزئی یاد شده برای قانون اختلاط vdW1 برابر با ۱۴/۴۱ بوده و این میزان انحراف برای این سامانه برای معادله حالت SRK به همراه قانون اختلاط vdW2 برابر با ۱۱/۷۵ می باشد. همان گونه که دیده می شود معادله حالت SRK به همراه قانون اختلاط vdW2 خطای کمتری نسبت به معادله حالت SRK به همراه قانون اختلاط vdW1 دارا می باشد.

### نتیجه گیری

در پژوهش حاضر دستگاه تعادل فازسی گاز - مایع - جامد در فشار بالا طراحی و ساخته شده و با استفاده از آن داده های حلالیت نفتالین و کربن دی اکسید در حلال آلی تولوئن در دمای ۲۹۸/۱۵ K و ۳۰۸/۱۵ K تا فشار ۷۵/۶ bar اندازه گیری شده است



شکل ۳- منحنی داده های تعادلی نفتالین - تولوئن - کربن دی اکسید در دمای ۲۹۸/۱۵ K به همراه نتیجه های به دست آمده از پارامترهای فیت شده از داده های آزمایشگاهی سه جزئی به همراه پیش بینی مدل SRK-vdW2.

۲۹۸/۱۵ K بسیار نزدیک به داده های گزارش شده توسط دیکسون در دمای ۲۹۸/۱۵ K می باشد و از تطابق خوبی برخوردار است [۵]. در دمای ۳۰۸/۱۵ K، جزء مولی جامد در تولوئن از فشار ۶۸ بار با شیب تندتر شروع به سقوط کرده و به سمت صفر میل می کند و در بازه ی فشار ۷۵-۷۳ بار به صفر می رسد. نکته مهم این است که فشاری که غلظت ذره ها در فاز مایع سقوط می کند، مستقل از نوع جامد حل شونده می باشد. این کاهش غلظت در فشاری متناظر با کمینه مقدار انبساط حجمی سامانه دوجزئی حلال - ضد حلال رخ می دهد و که با نتیجه های دی لا فوته<sup>(۱)</sup> و همکاران، مطابقت دارد [۱۴].

در شکل ۵ جزء مولی نفتالین و تولوئن در فاز مایع با یکدیگر مقایسه شده اند. از نمودار پیداست که با افزایش دما غلظت این دو جزء در فاز مایع افزایش می یابد. از این رو افزایش دما می تواند این حسن را داشته باشد که میزان جزء جامد بیشتری در فاز مایع حل شده و بدین ترتیب در یک فشار رسوب ذره ها مقدار بیشتری از جامد تولید شده به دست آید. یعنی در یک بار انجام این عملیات ناپیوسته، می توان میزان بیش تری از ریز ذره های مورد نظر به دست آورد. گرچه در این حالت برای تشکیل رسوب ذره ها به فشارهای بالاتری نیاز است. فارغ از شرایط بهینه ترمودینامیکی، انتخاب دقیق تر دمای تولید ذره ها به برآورد اقتصادی و تعیین هزینه عملیاتی فرایند ناپیوسته نیاز دارد.

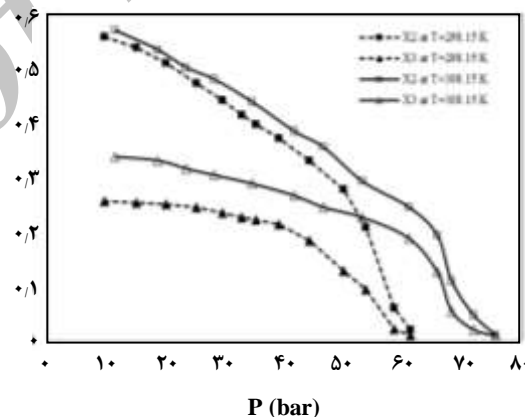
(۱) de la Fuente

(۲) Average Absolute Relative Deviation

جدول ۳- پارامترهای فیت شده و درصد خطای معادله حالت SRK همراه با قانون‌های اختلاط vdW1 و vdW2 در دماهای ۲۹۸/۱۵ K و ۳۰۸/۱۵ K.

مدل	مؤلفه های مدل	T=۲۹۸/۱۵ K	T=۳۰۸/۱۵ K	متوسط
SRK- vdW 1	k <sub>12</sub>	۰/۰۸۷۹	۰/۰۵۰۲	
	k <sub>13</sub>	۰/۱۰۲۷	۰/۱۴۹۱	
	k <sub>23</sub>	۰/۰۰۸۴	-۰/۰۰۹۵	
	AARD%	۶،۶۴	۲۲،۱۸	۱۴/۴۱
SRK- vdW 2	k <sub>12</sub>	۰/۰۸۰۳	۰/۱۵۸۲	
	k <sub>13</sub>	۰/۰۸۱۶	-۰/۰۴۱۸	
	k <sub>23</sub>	-۰/۰۱۶۸	-۰/۰۵۳۳	
	l <sub>12</sub>	-۰/۰۰۸۴	۰/۰۴۸۱	
	l <sub>13</sub>	-۰/۰۳۹۳	-۰/۱۸۴۵	
	l <sub>23</sub>	-۰/۰۱۵۹	-۰/۰۳۶۲	
	AARD%	۵،۸۶	۱۷،۶۴	۱۱/۷۵

در ادامه داده‌های آزمایشگاهی به‌دست آمده با استفاده از معادله حالت SRK همراه با قانون‌های اختلاط vdW1 و vdW2، مدل‌سازی شده و پارامترهای تنظیم شونده مدل‌های مذکور گزارش شد. دیده می‌شود که در دمای ۲۹۸/۱۵ K و در بازه‌ی فشاری ۷۵-۷۳ بار شیب نمودار حلالیت نفتالین به شدت کاهش یافته است که بدان معناست رسوب زیادی تشکیل شده و غلظت نفتالین کاهش چشمگیری داشته است.



شکل ۵ - مقایسه جزء مولی تولوئن (۲) و نفتالین (۳) در دماهای ۲۹۸/۱۵ K و ۳۰۸/۱۵ K.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۶/۲۴؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۱۱/۱۹

## مراجع

- [1] Chattopadhyay P., Gupta R. B., Production of Griseofulvin Nanoparticles Using Supercritical CO<sub>2</sub> as Antisolvent with Enhanced Mass Transfer, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**:3530-3539 (2001).
- [2] Cocero M.J., Ferrero S., Crystallization of  $\beta$ -carotene by a GAS Process in Batch: Effect of Operating Conditions, *J. Supercrit. Fluids*, **22**: 237-245 (2002).
- [3] Kalogiannis C.G., Eleni P., Panayiotou C.G., Production of Amoxicillin Microparticles by Supercritical Antisolvent Precipitation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**: 9339-9346 (2005).



- [4] Nemati lay E., Taghikhani V. and Ghotbi C., [Measurement and Correlation of CO<sub>2</sub> Solubility in the Systems of CO<sub>2</sub>+ Toluene, CO<sub>2</sub>+ Benzene, and CO<sub>2</sub> + n-Hexane at Near-Critical and Supercritical Conditions](#), *J. Chem. Eng. Data.*, **51**: 2197-2200 (2006).
- [5] Dixon D.J., Johnston K.P., [Molecular Thermodynamics of Solubilities in Gas Antisolvent Crystallization](#), *AIChE journal.*, **37**(10): 1441-1449 (1991).
- [6] Breure B., Kordikowski A., Wilmes B., Peters C.J., [Measurements of the Phase Behavior of Ternary Systems of Interest to the GAS Process: III. The System CO<sub>2</sub>+ Toluene + Naphthalene](#), *Journal of Supercritical Fluids*, **76**: 10-16 (2013).
- [7] Kikic I., De Zordi N., Moneghini M., Solinas D., [Solubility Estimation of Drugs in Ternary Systems of Interest for the Antisolvent Precipitation Processes](#), *Journal of Supercritical Fluids*, **55**: 616-622 (2010).
- [8] Courtney A., Stephen O., Montgomery E., Gupta R.B., [Formation of Itraconazole/ L-Malic Acid Cocrystals by Gas Antisolvent Cocrystallization](#), *Journal of powder thechnology*, **236**: 122-131 (2013).
- [9] Liu Z., Wang J., Song L., Yang G., Han B., [Study on the Phase Behavior of Cholesterol-Acetone- CO<sub>2</sub> System and Recrystallization of Cholesterol by Antisolvent CO<sub>2</sub>](#), *Journal of Supercritical Fluids*, **24**: 1-6 (2002).
- [10] Soave. G., [Equilibrium Constants From a Modified Redlich- Kwong Equation of State](#), *Chem. Eng. Sci.*, **27**:1197-1203 (1972).
- [11] Prausnitz J.M., Rüdiger N.L., Gomes de Azevedo E., "Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria", 3 rd. ed, Prentice-Hall, (1999).
- [12] Green D.W., Perry's R. H. Chemical Engineers' Handbook, 8th Edition, Nc Graw-hill, New York, USA, (2008).
- [۱۳] پهلوانزاده، حسن؛ بخشی زرین آبادی، حمید؛ اندازه گیری و مدل سازی تعادل فازسی سامانه های دو جزئی کربن دی اکسید - تولوئن و کربن دی اکسید - اتانول در فشارهای بالا برای تعیین شرایط بهینه تولید ریز ذرات جامد در فرایند گاز - ضد حلال، نشریه شیمی و مهندسی شیمی / ایران، (۴) : ۳۰ تا ۱ (۱۳۹۰).
- [14] De la Fuente J. C., Shariati A. and Peters C.J., [On the Selection of Optimum Thermodynamic Conditions for the GAS Process](#), *Journal of Supercritical Fluids*, **32**: 55-61 (2004).