

اندازه گیری و مدل سازی تعادل فازي 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

حسن پهلوانزاده*⁺، حمید بخشی زرین آبادی

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی

چکیده: در این پژوهش دستگاه تعادل فازي گاز- مایع در فشار بالا طراحی و ساخته شد و با استفاده از آن داده های حلالیت کربن دی اکسید در حلال های تولوئن و اتانول در بازه ی دمای ۳۱۸،۱۵ K-۲۹۸،۱۵ K و تا فشار ۷۸ bar اندازه گیری شد. داده های به دست آمده نشان می دهد که حلالیت کربن دی اکسید در هر دو حلال با افزایش فشار افزایش یافته و با افزایش دما، کاهش می یابد. داده های حلالیت به دست آمده با استفاده از معادله حالت های پنگ- رابینسون و سواو- ردلیش- کوانگ و با قوانین اختلاط واندروالس و هوران- ویدال مدل سازی شد و مؤلفه های تنظیم شونده این مدل ها به همراه خطای هر مدل به دست آمد. مشخص شد که مدل SRK-HV با خطای متوسط ۲،۵۲٪ برای سامانه کربن دی اکسید - تولوئن در چهار دمای آزمایش شده و خطای متوسط ۳،۷۹٪ برای سامانه کربن دی اکسید - اتانول در سه دمای آزمایش شده، مناسب ترین مدل در میان سایر مدل های استفاده شده در پژوهش می باشد. میانگین خطای معادله حالت سواو- ردلیش- کوانگ در همه دماها و فشارهای آزمایش شده ۴،۹۵٪ و برای معادله حالت پنگ رابینسون ۵،۱۵٪ است. همچنین بررسی منحنی انبساط حجمی نسبی حلال های تولوئن و اتانول در دماها و فشارهای گوناگون نشان می دهد که دمای ۲۹۸،۱۵ K فشار حدود ۵۷ bar مناسب ترین شرایط عملیاتی برای انجام فرایند گاز- ضد حلال با استفاده از حلال های تولوئن و اتانول می باشد.

واژه های کلیدی: حلالیت، کربن دی اکسید، انبساط حجمی، معادله حالت، تعادل فازي.

KEY WORDS: Solubility, Carbon dioxide, Volume expansion, Equation of state, Phase equilibrium.

مقدمه

در سال های اخیر از فناوری سیالات فوق بحرانی به طور گسترده در جهت تولید ذرات ریز استفاده می شود. مهمترین این روش ها، روش های انبساط سریع محلول فوق بحرانی^(۱)، گاز - ضد حلال^(۲) می باشند. در فرایند گاز - ضد حلال، گاز فشرده شده را

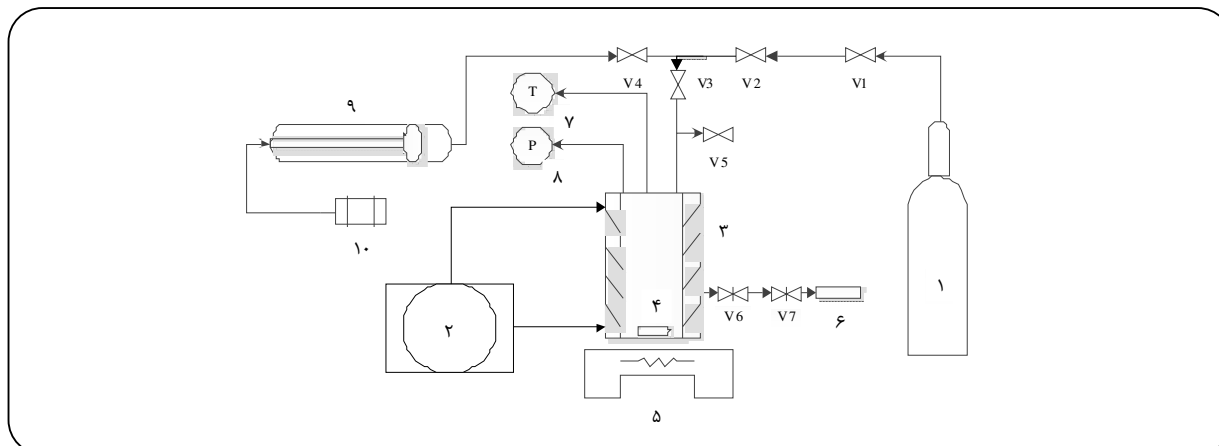
در داخل محلولی که شامل حلال آلی و ماده جامد حل شده در آن است، وارد می کنند. به دلیل انبساط حجمی ایجاد شده در حلال آلی توسط گاز فشرده شده که ضد حلال نامیده می شود، قدرت حل کنندگی حلال آلی نسبت به جزء جامد کاهش پیدا می کند

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

*عهده دار مکاتبات

(۱) Rapid Expansion of Supercritical Solution (RESS)

(۲) Gas Antisolvent (GAS)



شکل ۱- دستگاه تعادلی مایع - گاز (۱: مخزن گاز کربن دی اکسید، ۲: چرخاننده، ۳: مخزن اصلی دو جداره، ۴: میله همزن، ۵: همزن مغناطیسی، ۶: ظرف نمونه گیری، ۷: حسگر دما، ۸: حسگر فشار، ۹: سیلندر و پیستون ایجاد فشار، ۱۰: موتور الکتریکی.

بخش تجربی

گاز کربن دی اکسید با خلوص 99.99% از شرکت گاز سیلان تهیه شده است. حلال‌های اتانول و تولوئن با خلوص 99.98% از شرکت مرک^(۳) خریداری و در این آزمایش‌ها مورد استفاده قرار گرفت. برای اندازه‌گیری حلالیت گاز و انبساط حجمی حلال آلی، دستگاه تعادلی مایع گاز در فشار بالا ساخته شده که شمای آن در شکل ۱ دیده می‌شود. جزء اصلی دستگاه، یک مخزن^(۵) استوانه‌ای فشار بالا با قطر 2.5 cm و طول 13 cm از جنس استیل ضد زنگ می‌باشد که با یک پوشاننده برای ثابت نگه‌داشتن دما در بر گرفته شده است. دمای مخزن به وسیله‌ی یک چرخاننده مدل لودا^(۶) با دقت 0.1 K ثابت نگه داشته می‌شود. محلول داخل مخزن به وسیله یک همزن مغناطیسی که در زیر مخزن قرار دارد، هم خورده و یکنواخت می‌شود. فشار مخزن به وسیله یک حسگر^(۷) فشار مدل بی دی^(۸) با دقت 0.1 bar بار و دمای سیستم با استفاده از یک حسگر دما پی تی - 100 ^(۹) با دقت 0.1 K اندازه‌گیری می‌شود. همچنین برای تأمین و تنظیم فشار داخل مخزن یک سیلندر و پیستون در کنار دستگاه گذاشته شده است. جابه‌جایی این پیستون با استفاده از یک موتور الکتریکی و جعبه دنده انجام می‌شود.

که پیامد آن رسوب جامد حل شده در حلال به صورت ذرات ریز است [۵-۱]. بر همین اساس دی لا فوتته^(۱) و همکاران، با ارایه‌ی تعریف تازه‌ای از کمیت فیزیکی انبساط حجمی نسبی و با استفاده از داده‌های تعادلی آزمایشگاهی نشان دادند که بهترین فشار برای تولید ذرات ریز در محلول، فشاری است که انبساط حجمی حلال آلی کمترین مقدار خود را داشته باشد [۱۰-۶].

مدل‌های تعادلات فازی به‌طور معمول از یک معادله حالت مکعبی استفاده می‌کنند. در این میان معادله حالت‌های پنگ - رایینسون^(۲) (PR) [۱۱] و سواو - ردلیش - کوانگ^(۳) (SRK) [۱۲] بیشترین کاربرد را برای محاسبه‌های تعادل فازی در فشارهای بالا داشته‌اند. این معادلات در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در این پژوهش، دستگاه تعادلی گاز-مایع در فشار بالا طراحی و ساخته شد و با استفاده از آن حلالیت کربن دی اکسید در حلال‌های اتانول و تولوئن در بازه‌ی دمای 298.15 K - 318.15 K و تا فشار 78 bar اندازه‌گیری شد. داده‌های تعادلی به‌دست آمده با استفاده از معادله‌های حالت PR و SRK و قوانین اختلاط $vdW 1$ ، $vdW 2$ و HV مدل شد و بهینه مؤلفه‌های به‌دست آمده برای این قانون‌های اختلاط به همراه خطای هر مدل گزارش شد.

(۱) del la Fuente

(۲) Peng-Roninson

(۳) Soave-Redlich-Kwong

(۴) Merck

(۵) Cell

(۶) Luda

(۷) Sensor

(۸) BD

(۹) PT-100

برای به کار بردن این معادله‌ها حالت به یک قانون اختلاط نیاز است. معروف‌ترین قانون‌های اختلاط، قانون اختلاط واندروالس می‌باشد. این قانون اختلاط می‌تواند یک یا دو مؤلفه تنظیم شونده داشته باشد. برخی قانون‌های اختلاط از کمیت انرژی گیبس اضافی برای محاسبه مؤلفه برهم کنش مخلوط در معادله حالت استفاده می‌کنند. نخستین قانون اختلاط موفق از این دست، قانون اختلاط ارایه شده توسط هوران و ویدال می‌باشد، که برای محاسبات تعادل فازی در فشارهای بالا ارایه شد [۱۴]. این قانون اختلاط به صورت ذیل می‌باشد:

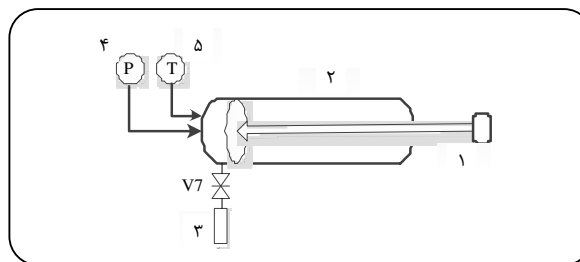
$$a_m = b_m \left\{ \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{g_{\infty}^E}{C^*} \right\} \quad (1)$$

در این پژوهش از این قانون اختلاط همراه با مدل ضریب فعالیت NRTL، ارایه شده توسط رنون^(۱) و پراونسیتز^(۲) [۱۵] برای محاسبه انرژی گیبس اضافی در فشار بی‌نهایت استفاده شده است.

نتیجه‌ها و بحث

جزء مولی گاز کربن دی‌اکسید حل شده در حلال تولوئن و انبساط حجمی نسبی حلال آلی مذکور در بازه‌ی دمای ۳۱۸٫۱۵-۳۹۸٫۱۵ K و تا فشار ۷۵ bar در جدول شماره ۲ و جزء مولی کربن دی‌اکسید در حلال اتانول و انبساط حجمی نسبی آن در بازه‌ی دمای ۳۱۳٫۱۵-۳۹۸٫۱۵ K و تا فشار حدود ۷۸ bar در جدول ۳ نشان داده شده است. علاوه بر این داده‌های آزمایشگاهی حلالیت با استفاده از معادله حالت‌های PR و SRK به همراه قانون‌های اختلاط ۱ vdW، ۲ vdW و HV مدل‌سازی شده‌اند. شایان گفتن است که برای اطمینان از درستی عملکرد دستگاه تعادلی ساخته شده، آزمایش‌ها در هر دما و فشار ۳ بار تکرار شد. داده‌های به‌دست آمده، با داده‌های گزارش شده توسط پژوهشگران دیگر [۱۷، ۱۶، ۱۰] مقایسه شد که به‌خوبی تطابق لازم را نشان می‌دهد.

همچنین میزان حلالیت‌های آزمایشگاهی و محاسبه شده در فشارها و دماهای گوناگون برای هر ترکیب در شکل‌های ۳ و ۴ نشان داده شده‌اند. مؤلفه‌های مدل‌های گوناگون در هر دما به همراه خطای هر مدل برای دو سیستم مورد مطالعه در جدول‌های ۴ و ۵ نشان داده شده است. دیده می‌شود که مدل SRK-HV بهتر از سایر مدل‌های استفاده شده رفتار تعادلی سامانه‌ها را پیش‌بینی می‌نماید.



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.

برای تجزیه و تحلیل نمونه‌های تعادلی و تعیین ترکیب درصد محلول از یک سیلندر و پیستون مدرج به قطر ۵ cm و طول ۴۰ cm و مجهز به حسگر فشار و دما، استفاده شده است که شمای آن در شکل ۲ نشان داده شده است. برای انجام آزمایش حلال آلی به داخل مخزن ریخته شده و درب مخزن بسته می‌شود. سپس برای زدودن هوای داخل مخزن گاز کربن دی‌اکسید به مدت حداقل ۵ دقیقه از مخزن گاز به داخل مخزن هدایت شده و با استفاده از شیرهای تخلیه شماره ۷۵ و ۷۶ از مخزن تخلیه می‌شود. دمای مخزن با استفاده از چرخاننده ثابت شده و گاز کربن دی‌اکسید تا رسیدن به فشار دلخواه به داخل مخزن تزریق می‌شود.

با ثابت شدن دما و فشار مخزن پس از گذشت زمان لازم نمونه‌گیری از فاز مایع انجام می‌شود. نمونه گرفته شده به سیلندر و پیستون مدرج منبسط شونده (شکل ۲) متصل می‌شود. سپس با باز کردن شیر شماره ۷۷ به آهستگی گاز حل شده درون مایع به داخل سیلندر مدرج هدایت شده و باعث جابجایی پیستون می‌شود. پیستون مربوطه تا جایی جابه‌جا می‌شود که فشار داخل سیلندر به فشار جو برسد. با اندازه‌گیری میزان جابه‌جایی پیستون می‌توان حجم کربن دی‌اکسید آزاد شده را به‌دست آورد.

بخش نظری

رابطه‌بندی تعادلات فازی از جمله داده‌های حلالیت گاز در فاز مایع به یک معادله حالت مناسب نیاز دارد. در این پژوهش معادله حالت‌های PR و SRK مورد استفاده قرار گرفته‌اند. پارامترهای معادله حالت با استفاده از ω ضریب دوری از مرکز T_C و P_C که به ترتیب دمای بحرانی و فشار بحرانی هر ترکیب می‌باشند به دست آمده که مقادیر آنها در مرجع [۱۳] موجود بوده و در جدول ۱ نشان داده شده است.

(۱) Renon

(۲) Prausnitz

جدول ۱- جرم مولی (Mw)، دمای بحرانی (Tc)، فشار بحرانی (Pc) و ضریب دوری از مرکز (ω) اجزاء [۱۳].

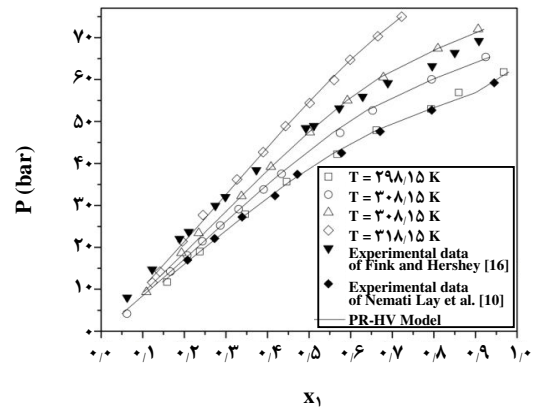
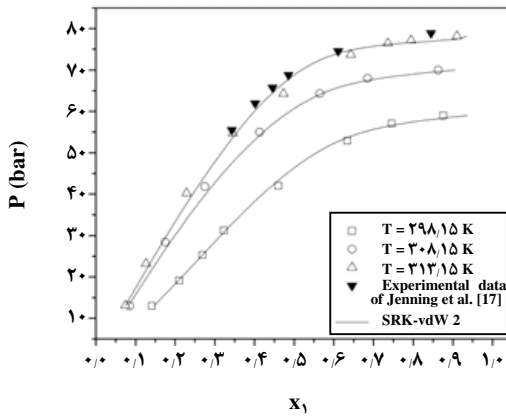
| جزء | Mw (g.mol ⁻¹) | T _c (K) | P _c (bar) | ω |
|---------------|---------------------------|--------------------|----------------------|-------|
| کربن دی اکسید | ۴۴ | ۳۰۴٫۲ | ۷۳ | ۰٫۲۲۵ |
| تولوئن | ۹۲٫۱۳۸ | ۹۱٫۷۵ | ۴۱٫۰۸ | ۰٫۲۶۴ |
| اتانول | ۴۶٫۰۶۸ | ۵۱۵ | ۶۱٫۳۷ | ۰٫۶۴۳ |

جدول ۲- حالیت تعادلی گاز کربن دی اکسید (۱) در تولوئن (۲) و انبساط حجمی حلال آلی در دماها و فشار گوناگون.

| T=۲۹۸٫۱۵ K | | | T=۳۰۳٫۱۵ K | | |
|------------|----------------|-------------------|------------|----------------|-------------------|
| P (bar) | x ₁ | Δv/v ₀ | P (bar) | x ₁ | Δv/v ₀ |
| ۱۱٫۷ | ۰٫۱۵۸۸ | -۰٫۰۶۵۸ | ۴٫۲ | ۰٫۰۶۲۴ | -۰٫۰۱۵۰ |
| ۱۹ | ۰٫۲۳۷۳ | -۰٫۱۱۵۹ | ۱۴٫۲ | ۰٫۱۶۶۵ | -۰٫۰۹۲۰ |
| ۲۷٫۹ | ۰٫۳۴۶۴ | -۰٫۱۸۸۶ | ۱۸٫۱ | ۰٫۲۰۷۱ | -۰٫۱۲۵۲ |
| ۳۵٫۶ | ۰٫۴۴۵۹ | -۰٫۲۶۷۰ | ۲۱٫۴ | ۰٫۲۴۲۷ | -۰٫۱۵۱۷ |
| ۴۲٫۲ | ۰٫۵۶۷۴ | -۰٫۳۳۹۴ | ۲۵٫۲ | ۰٫۲۸۶۶ | -۰٫۱۷۷۲ |
| ۴۷٫۹ | ۰٫۶۶۱۷ | -۰٫۴۰۱۳ | ۲۹٫۱ | ۰٫۳۳۰۵ | -۰٫۱۹۹۵ |
| ۵۳ | ۰٫۷۹۳۱ | -۰٫۴۵۰۲ | ۳۳٫۸ | ۰٫۳۹۰۷ | -۰٫۲۳۳۴ |
| ۵۶٫۹ | ۰٫۸۶۰۱ | -۰٫۴۷۵۴ | ۳۷٫۵ | ۰٫۴۳۳۹ | -۰٫۲۶۱۷ |
| ۶۱٫۸ | ۰٫۹۶۸۰ | -۰٫۴۵۷۴ | ۴۷٫۳ | ۰٫۵۷۴۷ | -۰٫۳۲۹۰ |
| | | | ۵۲٫۶ | ۰٫۶۵۲۹ | -۰٫۳۷۱۰ |
| | | | ۶۰ | ۰٫۷۹۴۶ | -۰٫۴۱۴۷ |
| | | | ۶۵٫۴ | ۰٫۹۲۴۹ | -۰٫۳۹۴۶ |
| T=۳۰۸٫۱۵ K | | | T=۳۱۸٫۱۵ K | | |
| P (bar) | x ₁ | Δv/v ₀ | P (bar) | x ₁ | Δv/v ₀ |
| ۹٫۴ | ۰٫۱۰۹۰ | -۰٫۰۴۵۰ | ۱۱٫۶ | ۰٫۱۲۳۳ | -۰٫۰۷۶۰ |
| ۱۷٫۷ | ۰٫۱۹۳۰ | -۰٫۱۱۰۵ | ۱۴٫۲ | ۰٫۱۴۱۴ | -۰٫۰۸۱۱ |
| ۲۳٫۴ | ۰٫۲۳۴۶ | -۰٫۱۴۳۹ | ۲۱٫۴ | ۰٫۱۹۵۴ | -۰٫۱۱۷۴ |
| ۳۲٫۲ | ۰٫۳۳۷۳ | -۰٫۲۰۳۵ | ۲۷٫۷ | ۰٫۲۴۴۷ | -۰٫۱۵۰۶ |
| ۳۹٫۲ | ۰٫۴۰۸۱ | -۰٫۲۴۲۷ | ۳۶٫۲ | ۰٫۳۲۶۸ | -۰٫۱۹۶۱ |
| ۴۷٫۴ | ۰٫۵۰۲۱ | -۰٫۲۹۹۴ | ۴۲٫۷ | ۰٫۳۸۹۶ | -۰٫۲۳۴۹ |
| ۵۵ | ۰٫۵۹۲۲ | -۰٫۳۵۲۸ | ۴۸٫۹ | ۰٫۴۴۳۷ | -۰٫۲۶۵۴ |
| ۶۰٫۵ | ۰٫۶۷۸۶ | -۰٫۳۹۷۷ | ۵۴٫۴ | ۰٫۵۰۱۴ | -۰٫۲۹۴۳ |
| ۶۷٫۴ | ۰٫۸۰۹۴ | -۰٫۴۳۹۵ | ۵۹٫۹ | ۰٫۵۶۰۱ | -۰٫۳۲۲۶ |
| ۷۲ | ۰٫۹۰۶۳ | -۰٫۴۴۲۲ | ۶۴٫۷ | ۰٫۵۹۸۸ | -۰٫۳۴۸۹ |
| | | | ۷۰٫۳ | ۰٫۶۶۵۵ | -۰٫۳۸۱۹ |
| | | | ۷۵ | ۰٫۷۲۲۴ | -۰٫۴۱۰۱ |

جدول ۳- حلالیت تعادلی گاز کربن دی اکسید در اتانول و انبساط حجمی حلال آلی در دماها و فشار گوناگون.

| T=۲۹۸٫۱۵ K | | | T=۳۰۸٫۱۵ K | | | T=۳۱۳٫۱۵ K | | |
|------------|--------|----------------|------------|--------|----------------|------------|--------|----------------|
| P (bar) | x_1 | $\Delta v/v_0$ | P (bar) | x_1 | $\Delta v/v_0$ | P (bar) | x_1 | $\Delta v/v_0$ |
| ۱۳ | ۰٫۱۴۱۴ | -۰٫۰۰۴۱ | ۱۳ | ۰٫۰۸۵۵ | ۰٫۰۳۰۲ | ۱۳٫۱ | ۰٫۰۷۵۰ | ۰٫۰۵۲۴ |
| ۱۹٫۱ | ۰٫۲۱۰۰ | -۰٫۰۲۹۰ | ۲۸٫۴ | ۰٫۱۷۵۰ | -۰٫۰۱۰۸ | ۲۳٫۲ | ۰٫۱۲۶۸ | ۰٫۰۲۶۴ |
| ۲۵٫۳ | ۰٫۲۶۹۰ | -۰٫۰۵۳۷ | ۴۱٫۸ | ۰٫۲۷۴۸ | -۰٫۰۴۷۴ | ۴۰٫۳ | ۰٫۲۲۸۷ | -۰٫۰۲۱۲ |
| ۳۱٫۲ | ۰٫۳۲۳۱ | -۰٫۰۷۵۹ | ۵۵ | ۰٫۴۱۲۹ | -۰٫۰۹۱۳ | ۵۴٫۷ | ۰٫۳۴۵۶ | -۰٫۰۶۶۲ |
| ۴۲ | ۰٫۴۶۰۰ | -۰٫۱۲۰۳ | ۶۴٫۳ | ۰٫۵۶۴۷ | -۰٫۱۲۵۷ | ۶۴٫۳ | ۰٫۴۷۳۴ | -۰٫۱۰۰۶ |
| ۵۲٫۹ | ۰٫۶۳۴۰ | -۰٫۱۶۸۳ | ۶۸ | ۰٫۶۸۴۷ | -۰٫۱۴۳۲ | ۷۳٫۷ | ۰٫۶۴۲۸ | -۰٫۱۳۹۳ |
| ۵۷٫۱ | ۰٫۷۴۶۰ | -۰٫۱۸۴۴ | ۷۰ | ۰٫۸۶۳۴ | -۰٫۰۸۷۴ | ۷۶٫۵ | ۰٫۷۳۶۴ | -۰٫۱۴۴۰ |
| ۵۹ | ۰٫۸۷۶۱ | -۰٫۱۳۹۵ | | | | ۷۷٫۲ | ۰٫۷۹۴۷ | -۰٫۱۴۰۰ |
| | | | | | | ۷۸٫۲ | ۰٫۹۱۰۳ | -۰٫۰۹۸۰ |



شکل ۴- منحنی حلالیت کربن دی اکسید در اتانول بر حسب جزء مولی گاز در فاز مایع در دماها و فشارهای گوناگون به همراه پیش بینی مدل SRK-vdW 2.

شکل ۳- منحنی حلالیت کربن دی اکسید در تولوئن بر حسب جزء مولی گاز در فاز مایع در دماها و فشارهای گوناگون به همراه پیش بینی مدل PR-HV.

شکل‌های ۵ و ۶ به ترتیب نمودار انبساط حجمی نسبی بر حسب فشار را برای سیستم‌های کربن دی اکسید - تولوئن و کربن دی اکسید - اتانول شده نشان می‌دهند. همان‌گونه که در شکل ۵ دیده می‌شود، منحنی انبساط حجمی حلال آلی در برابر فشار برای سامانه کربن دی اکسید - تولوئن در دماهای

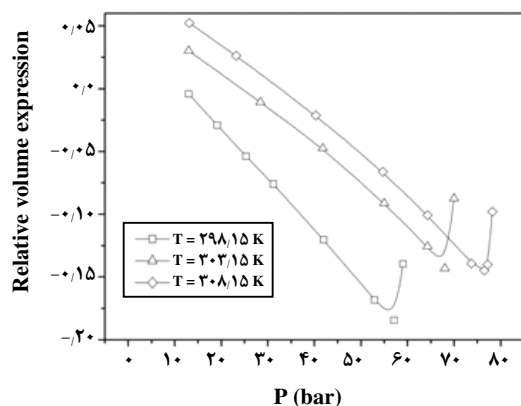
شکل‌های ۵ و ۶ به ترتیب نمودار انبساط حجمی نسبی بر حسب فشار را برای سیستم‌های کربن دی اکسید - تولوئن و کربن دی اکسید - اتانول شده نشان می‌دهند. همان‌گونه که در شکل ۵ دیده می‌شود، منحنی انبساط حجمی حلال آلی در برابر فشار برای سامانه کربن دی اکسید - تولوئن در دماهای

جدول ۴- مؤلفه‌های فیت شده و درصد خطای معادله حالت‌های PR و SRK همراه با قوانین اختلاط 1 vdW، 2 vdW و HV در دماهای گوناگون برای سامانه کربن دی اکسید - تولوئن.

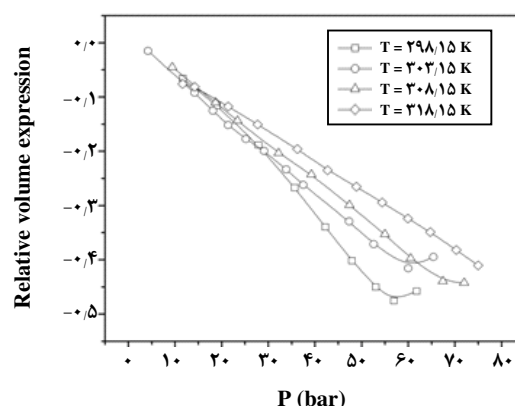
| مدل | مؤلفه‌های مدل | T=۲۹۸٫۱۵ K | T=۳۰۳٫۱۵ K | T=۳۰۸٫۱۵ K | T=۳۱۸٫۱۵ K | متوسط |
|------------|---------------------|------------|------------|------------|------------|-------|
| PR- vdW 1 | k_{12} | ۰٫۰۸۸۱ | ۰٫۰۸۹۷ | ۰٫۰۹۵۹ | ۰٫۰۹۲۳ | |
| | AARD% | ۶٫۱۶ | ۳٫۸۹ | ۴٫۹۶ | ۱٫۷۳۳۵ | ۴٫۱۸ |
| PR- vdW 2 | k_{12} | ۰٫۰۸۸۵ | ۰٫۰۹۲۷ | ۰٫۱۰۳۲ | ۰٫۰۹۴۵ | |
| | l_{12} | ۰٫۰۰۰۳ | ۰٫۰۰۴۲ | ۰٫۰۱۶۲ | ۰٫۰۰۵۱ | |
| | AARD% | ۶٫۱۵ | ۳٫۴۰ | ۴٫۱۶ | ۱٫۶۲ | ۳٫۸۳ |
| PR- HV | τ_{12} of NRTL | ۴٫۶۶۱۴ | ۴٫۹۵۳۱ | ۴٫۹۸۰۷ | ۴٫۵۰۶۴ | |
| | τ_{21} of NRTL | -۱٫۱۰۴۹ | -۱٫۲۳۱۶ | -۱٫۲۵۷۱ | -۱٫۲۳۵۸ | |
| | AARD% | ۵٫۱۰ | ۲٫۵۰ | ۲٫۰۹ | ۱٫۵۱ | ۲٫۸۰ |
| SRK- vdW 1 | k_{12} | ۰٫۰۸۸۰ | ۰٫۰۹۱۳ | ۰٫۰۹۷۷ | ۰٫۰۹۴۸ | |
| | AARD% | ۵٫۵۶ | ۳٫۱۸ | ۴٫۷۱ | ۱٫۸۰ | ۳٫۸۱ |
| SRK- vdW 2 | k_{12} | ۰٫۰۸۷۰ | ۰٫۱۰۰۰ | ۰٫۱۰۷۸ | ۰٫۰۹۷۴ | |
| | l_{12} | -۰٫۰۰۲۱ | ۰٫۰۰۹۳ | ۰٫۰۱۴۷ | ۰٫۰۰۵۴ | |
| | AARD% | ۵٫۴۹ | ۳٫۳۳ | ۴٫۰۸ | ۱٫۶۲ | ۳٫۶۳ |
| SRK- HV | τ_{12} of NRTL | ۲٫۳۴۳۰ | ۲٫۳۹۲۷ | ۲٫۴۲۸۰ | ۲٫۲۴۴۳ | |
| | τ_{21} of NRTL | -۰٫۶۲۹۶ | -۰٫۶۳۳۲ | -۰٫۶۴۵۲ | -۰٫۶۴۶۲ | |
| | AARD% | ۳٫۹۶ | ۲٫۵۹ | ۲٫۰۹ | ۱٫۵۲ | ۲٫۵۲ |

جدول ۵- مؤلفه‌های فیت شده و درصد خطای معادله حالت‌های PR و SRK همراه با قوانین اختلاط 1 vdW، 2 vdW و HV در دماهای گوناگون برای سامانه کربن دی اکسید - اتانول.

| مدل | مؤلفه‌های مدل | T=۲۹۸٫۱۵ K | T=۳۰۸٫۱۵ K | T=۳۱۳٫۱۵ K | متوسط |
|------------|---------------------|------------|------------|------------|-------|
| PR- vdW 1 | k_{12} | ۰٫۰۶۶۲ | ۰٫۰۹۱۱ | ۰٫۱۰۰۲ | |
| | AARD% | ۱۵٫۳۲ | ۴٫۷۹ | ۹٫۹۳ | ۱۰٫۰۲ |
| PR- vdW 2 | k_{12} | ۰٫۱۰۱۱ | ۰٫۰۹۲۱ | ۰٫۱۰ | |
| | l_{12} | ۰٫۰۵۴۳ | ۰٫۰۰۷۱ | ۰٫۰۰۱۹ | |
| | AARD% | ۳٫۹۸ | ۳٫۵۱ | ۹٫۷۶ | ۵٫۷۵ |
| PR- HV | τ_{12} of NRTL | ۴٫۸۹۵۱ | ۲٫۵۰۴۵ | ۲٫۶۵۱۰ | |
| | τ_{21} of NRTL | -۱٫۶۰۹۲ | ۰٫۳۲۵۶ | ۰٫۰۰۰۷ | |
| | AARD% | ۳٫۷۵ | ۲٫۰۹ | ۶٫۹۹ | ۴٫۲۸ |
| SRK- vdW 1 | k_{12} | ۰٫۰۵۸۵ | ۰٫۰۹۷۷ | ۰٫۰۹۷۵ | |
| | AARD% | ۱۳٫۹۵ | ۴٫۵۱ | ۹٫۶۲ | ۹٫۳۶ |
| SRK- vdW 2 | k_{12} | ۰٫۰۹۱۸ | ۰٫۰۸۷۱ | ۰٫۰۹۷۴ | |
| | l_{12} | ۰٫۰۵۰۱ | -۰٫۰۰۱۹ | ۰٫۰۰۲۳ | |
| | AARD% | ۵٫۷۶ | ۴٫۴۸ | ۹٫۵۳ | ۶٫۵۹ |
| SRK- HV | τ_{12} of NRTL | ۲٫۳۵۹۱ | ۱٫۱۱۴۷ | ۱٫۱۲۹۲ | |
| | τ_{21} of NRTL | -۰٫۸۰۱۹ | ۰٫۲۴۵۷ | ۰٫۱۷۹۴ | |
| | AARD% | ۲٫۹۵ | ۳٫۹۲ | ۴٫۵۰ | ۳٫۷۹ |



شکل ۶- نمودار انبساط حجمی حلال آلی اتانول در اثر حل شدن کربن دی اکسید در دماها و فشار گوناگون.



شکل ۵- نمودار انبساط حجمی حلال آلی تولوئن در اثر حل شدن کربن دی اکسید در دماها و فشار گوناگون.

حالت SRK با خطای کمتری نسبت به معادله حالت PR تعادل فازي این دو سامانه را پیش بینی می‌نماید. مدل SRK-HV با خطای متوسط ۲/۵۲٪ برای سامانه کربن دی اکسید - تولوئن در چهار دما و ۳/۷۹٪ برای سامانه کربن دی اکسید - اتانول در سه دما، در میان سایر مدل‌های استفاده شده کمترین خطا را داراست. همچنین بررسی منحنی انبساط حجمی حلال‌های تولوئن و اتانول در دماها و فشارهای گوناگون نشان می‌دهد که دمای ۲۹۸/۱۵ K و فشار حدود ۵۷ bar برای انجام فرایند گاز - ضدحلال مناسب تر می‌باشد.

و ۶۸ bar و مقدار کمینه‌ای برای انبساط حجمی نسبی وجود دارد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش دستگاه تعادل فازي گاز- مایع در فشار بالا طراحی و ساخته شد و با استفاده از آن داده‌های حلالیت کربن دی اکسید در حلال‌های تولوئن و اتانول در بازه‌ی دمای ۲۹۸/۱۵-۳۱۸/۱۵ K و تا فشار ۷۸ bar اندازه‌گیری شد. در ادامه داده‌های آزمایشگاهی به‌دست آمده با استفاده از معادله‌های حالت PR و SRK همراه با قوانین اختلاط 1 vdW، 2 vdW و HV رابطه‌بندی شده و مؤلفه‌های تنظیم شونده این مدل‌ها گزارش شد. مدل‌سازی داده‌های حلالیت نشان داد که معادله

تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۲/۱ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۰/۶/۲۱

مراجع

- [1] Matson D.W., Fulton J.L., Petersen R.C., Smith R.D., Rapid Expansion of Supercritical Fluid Solutions: Solute Formation of Powders, Thin Film and Fibers, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, p. 2298 (1987).
- [2] Chattopadhyay P., Gupta R.B., Production of Antibiotic Nanoparticles Using Supercritical CO₂ as Antisolvent with Enhanced Mass Transfer, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, p. 3530 (2001).
- [3] Kikic I., Lora M., Bertucco A., Thermodynamic Analysis of Three Phase Equilibria in Binary and Ternary Systems for Applications in Rapid Expansion of a Supercritical Solution (RESS), Particles from Gassaturated Solutions (PGSS) and Supercritical Antisolvent Crystallization (SAS), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, p. 5507 (1997).

- [4] Cocero M.J., Ferrero S., Crystallization of β -Carotene by a GAS Process in Batch: Effect of Operating Parameters, *J. Supercrit. Fluids*, **22**, p. 237 (2002).
- [5] Kalogiannis C.G., Eleni P., Panayiotou C.G., Production of Amoxicillin Microparticles by Supercritical Antisolvent Precipitation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, p. 9339 (2005).
- [6] de la Fuente J.C., Peters C.J., de Swaan Aronsq J., Volume Expansion in Relation to the Gas Antisolvent Process, *J. Supercrit. Fluids*, **17**, p. 13 (2000).
- [7] Kordikowski A., Schenk A.P., Van Nielen R.M., Peters C.J., Volume Expansions and Vapor-Liquid Equilibria of Binary Mixtures of a Variety of Polar Solvents and Certain Near-Critical Solvents, *J. Supercrit. Fluids*, **8**, p. 205 (1995).
- [8] Prausnitz J.M., Benson P.R., Solubility of Liquids in Compressed Hydrogen, Nitrogen and Carbon Dioxide, *AIChE J.*, **5**, p. 161 (1959).
- [9] Wu W., Ke J., Poliakoff M., Phase Boundaries of CO₂ + Toluene, CO₂ + Acetone, and CO₂ + Ethanol at High Temperatures and High Pressures, *J. Chem. Eng. Data*, **51**, p. 1398 (2006).
- [10] Nemati Lay E., Taghikhani V., Ghotbi C., Measurement and Correlation of CO₂ Solubility in the Systems of CO₂ + Toluene, CO₂ + Benzene, and CO₂ + n-Hexane at Near-Critical and Supercritical Conditions, *J. Chem. Eng. Data.*, **51**, p. 2197 (2006).
- [11] Peng D.Y., Robinson D.B., A New Two-Constant Equation of State, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **15**, p. 59 (1976).
- [12] Soave G., Equilibrium Constants From a Modified Redlich- Kwong Equation of State, *Chem. Eng. Sci.*, **27**, p. 1197 (1972).
- [13] Prausnitz J.M., Rüdiger N.L., Gomes de Azevedo E., "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", 3 rd, Prentice-Hall, (1999).
- [14] Huron M.J., Vidal J., New Mixing Rules in Simple Equations of State for Representing Vapor-Liquid Equilibria of Strongly Non-Ideal Mixtures, *Fluid Phase Equilib.*, **3**, p. 255 (1979).
- [15] Reno H., Prausnitz J.M., Local Compositions in Thermodynamics Excess Functions for Liquid Mixtures, *AIChE Journal*, **14**, p. 135 (1968).
- [16] Fink S.D., Hershey H.C., Modeling the Vapor-Liquid Equilibria of 1,1,1-Trichloroethane+Carbon Dioxide and Toluene + Carbon Dioxide at 308, 323 and 353 K, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, p. 295 (1990).
- [17] Jennings D.W., Lee R.J., Teja A.S., Vapor-Liquid Equilibria in the Carbon Dioxide + Ethanol and Carbon Dioxide + 1-Butanol Systems, *J. Chem. Eng. Data.*, **36**, p. 303 (1991).