روش جديد براي محاسبه پارامتر اختلاط و اصلاح مدل‌هاي نيمه تجربي براي مدل‌سازي حلاليت در حلال فوق بحراني

رضا عروج[۱]، حسين ابوالقاسمي*[۲]، ضحي وطني[۳] و محمد مهدويان[۳]
[۱] پژوهشگاه علوم وفنون هسته‌اي- سازمان انرژي اتمي ايران
[۲] دانشيار دانشكده مهندسي شيمي- پرديس دانشكده‌هاي فني - دانشگاه تهران
[۳] دانشکده مهندسی شیمی- پردیس دانشکده‌های فنی - دانشگاه تهران

(تاريخ دريافت ٨٦/١٢/٥ ، تاريخ دريافت روايت اصلاح شده ٨٩/٢/٢١ ، تاريخ تصويب ٨٩/٥/٩)

چكيده

براي مدل‌سازي حلاليت توسط معادلات حالت، به خواص بحراني ماده حل شونده نياز است. براي بسياري از مواد، خـواص بحرانـي وجـود ندارد. روش متداول استفاده از روش گروه‌هاي كمكي است كه باعث بالا رفـتن ميـزان خطـا در مـدل‌سـازي مـي‌شـود. در ايـن مطالعـه بـراي مدل‌سازي حلاليت توسط معادلات حالت معادله حالت ساو-ردليش- كوانگ (SRK) و پنگ-رابينسون (PR) از قوانين اختلاط Huron-Vidal استفاده شد. يک تابع جديد بر حسب دما و فشار براي محاسبه C_2 (پارامتر قوانين اختلاطHuron-Vidal) ارائه شد. براي مدل‌سازي حلاليت توسط مدل‌هاي نيمه تجربي، فرم جديدي از معادلات ارائه شده توسط Mendez و Chrastil مورد استفاده قرار گرفت. مدل‌سازي حلاليـت در حلال فوق بحراني براي ٢٠ ماده توسط روش‌هاي ذكر شده مورد بررسي قرار گرفت. نتايج حاصل نشان مي‌دهد كه در مدل‌سازي با اسـتفاده از معادلات نيمه تجربي ميزان خطا براي مدل‌هاي Charstil, Aguilera, Gordillo, Mendez و دو مدل اصلاح‌شده توسط اين گروه بـه ترتيـب ١٩.٨٩و٣٤.٨٩و١١.٧١و١٢.٠٧و١١.١٧و١٥.٧٠ و در مدل‌سازي با استفاده از معادلات حالت توسط SRK, PR به ترتيب ١۴و ١٩.٨۵ است.

واژه‌هاي كليدي: حلاليت، مدل‌سازي، روش گروه‌هاي كمكي، معادلات حالت، مدل نيمه تجربي

مقدمه

به دليل جداسازي ساده مواد استخراج‌شده از حلال بعد از استخراج و اجتناب از آلودگي محيط زيست، امروزه استخراج با سيال فوق بحراني به طور خاص مورد توجه واقع شده است. از جمله كاربردهاي استخراج با سيال فوق بحراني (SFE)[۱] مي‌توان به استخراج و خالص‌سازي مواد غذايي، دارويي، نفتي، صنايع شيميايي و پليمري اشاره كرد[۱و۲و۳].

از جمله امتيازهاي SFE مي‌توان به تنظيم ميزان حلاليت به وسيله فشار و دما، كار كردن در دماهاي پايين كه مانع از تجزيه اجزاي حساس به دما مي‌شود، ضريب نفوذ بالاتر و ويسكوزيته پايين‌تر نسبت به مايعات و قدرت حلاليت بالاتر نسبت به گازها اشاره كرد[۴و۵و۶].

براي طراحي يک فرآيند SFE كارآمد، نياز به دانستن ميزان حلاليت اجزاي استخراج شونده است. ميزان حلاليت مناسب باعث تسريع مراحل اوليه استخراج و كاهش زمان انجام فرآيند و ميزان حلال مصرفي و در نتيجه باعث كاهش هزينه‌ها خواهد شد. به طور كلي حلاليت، مشخص‌كننده توانايي استخراج به وسيله سيال فوق بحراني است[۷و۸و۹].

با توجه به اينكه به دست آوردن داده‌هاي آزمايشگاهي، تعادل فازي در فشار بخار بالا بسيار مشكل و پرهزينه است، گسترش و اصلاح مدل‌هاي موجود براي مدل‌سازي مناسب داده‌هاي آزمايشگاهي براي يک سيستم سيال فوق بحراني- حل‌شونده بسيار مفيد است[۱۰].

براي اندازه‌گيري ميزان حلاليت در سيالات فوق بحراني دو روش استاتيكي و ديناميكي وجود دارد. در روش استاتيكي حجم معيني از سيال فوق بحراني در تعادل با نمونه قرار مي‌گيرد. بعد از به تعادل رسيدن، شير خروجي باز شده تا همراه با افت فشار، آناليت (نمونه مورد آزمايش) وارد ظرف جمع آوري شده و سپس ميزان حلاليت در دما و فشار مورد نظر اندازه‌گيري مي‌شود. در روش ديناميكي سيال تازه با سرعت جريان معيني به طور

* نويسنده مسئول : تلفن : ٦٦٩٦٧٧٩١ , فاكس : ٦٦٩٥٧٧٨٤ ، Email: hoab@ut.ac.ir

پيوسته از ميان نمونه عبور مي‌كند و بعد از اشباع شدن با آناليت، وارد تله مي‌شود. بعد از جمع‌آوري و اندازه‌گيري نمونه، با توجه به سرعت جريان و زمان عبور سيال فوق بحراني اشباع شده، ميزان حلاليت محاسبه مي‌شود. براي اندازه‌گيري آناليت جمع‌آوري‌شده در تله، اغلب از روش‌هاي وزن‌سنجي، كروماتوگرافي و اسپكتروفتومتري استفاده مي‌شود [١١].

با افزايش فشار در دماي ثابت، دانسيته سيال فوق بحراني بالا مي‌رود كه باعث بالا رفتن قدرت حلاليت سيال فوق بحراني مي‌شود. مشاهده شده است كه در نزديكي نقطه بحراني، ميزان حلاليت به وسيله افزايش فشار به طور محسوسي بالا مي‌رود. افزايش بيشتر فشار تأثير قابل ملاحظه‌اي بر افزايش ميزان حلاليت ندارد، زيرا دانسيته به تدريج با افزايش فشار، كاهش مي‌يابد. تأثير فشار بر ميزان حلاليت در دماهاي بالا مشخص‌تر است. اين ممكن است به اين دليل باشد كه فشار بخار حل‌شونده و برهمكنش بين مولكولي حل‌شونده-حلال كه عوامل تأثيرگذار بر ميزان حلاليت هستند، نقش مهم‌تري را در دماهاي بالاتر ايفا مي‌كنند[٨و١٢]. دما يک اثر دوگانه بر ميزان حلاليت دارد. افزايش دما از يک سو باعث افزايش فشار بخار جزء حل‌شونده و از طرف ديگر باعث كاهش دانسيته سيال فوق بحراني مي‌شود و بسته به اينكه كدام عامل غالب است، حلاليت تغيير مي‌كند[٨].

در اين مقاله، حلاليت ٢٠ ماده در سيال فوق بحراني توسط معادلات حالت و روابط نيمه تجربي مدل‌سازي شده و نتايج با مقادير به دست آمده با ساير روش‌هاي متداول مقايسه شده است. در جدول (١) برخي مشخصات فيزيكي مورد نياز براي حل‌شونده‌ها ليست شده است. براي۴ ماده آخر با توجه به اينكه خواص بحراني آنها موجود نيست، با استفاده از روش گروه‌هاي كمكي تخمين زده شده‌اند[۶و۱۳و۱۴]. ميانگين قدر مطلق خطاي نسبي (AARD%)[٢] براي ميزان حلاليت حل‌شونده در سيال فوق بحراني از رابطه زير محاسبه مي‌شود:

$$AARD(\%) = \frac{1}{n}\left|\sum \frac{y_{2,\exp} - y_{2,calv}}{y_{2,\exp}}\right| \times 100 \qquad (١)$$

كه n تعداد نقاط تجربي است.

١. مدل‌سازي حلاليت با استفاده از مدل‌هاي نيمه تجربي

مدل‌هاي نيمه تجربي براي تخمين ميزان حلاليت، نيازي به خواص بحراني ندارند و نتايج مطلوبي را براي همبستگي داده‌هاي آزمايشگاهي ايجاد مي‌كنند، ولي نيازمند اطلاعات دقيق آزمايشگاهي هستند[٧]. در ادامه مدل‌هاي نيمه تجربي متداول براي مدل‌سازي حلاليت در ناحيه فوق بحراني و مدل‌هاي اصلاحي ارائه‌شده توسط اين گروه بررسي شده است.

جدول ١: مشخصات فيزيكي براي حل شونده ها

Solute	M [g/mol]	P_c [MPa]	T_c [K]	ω	A	B [K]	$V^{sol}*10^3$ [m^3/mol]
Phenanthrene	178.24	3.17	882.55	0.3299	14.631	4873.4	0.1512
Benzoic Acid	122.124	4.50	752.00	0.620	14.408	4618.1	0.0965
Hexachloroethane	236.74	3.45	714.60	0.1630	10.6322	2600.94	0.1132
Triphenylmethane	244.34	2.24	863.00	0.5760	14.7858	5228.0	0.2409
Naphthalene	128.174	4.05	748.15	0.3020	13.583	3733.9	0.1103
2,3-dimethynaphtalene	156.23	3.22	785.00	0.4240	14.0646	4302.5	0.1547
2,6-dimethynaphtalene	156.23	3.22	777.00	0.4201	14.4286	4419.5	0.1547
Fluorene	166.23	2.99	821.00	0.4070	14.2046	4561.8	0.1393
Anthracene	178.234	3.12	869.30	0.3531	12.147	4397.6	0.1426
Pyrene	202.25	2.61	936	0.509			0.6299
Ascorbyl Palmitate	414.50	1.156	870.81	1.85	-	-	0.3405
BHA	180.2	2.883	798.78	0.63	-	-	0.1688
Dodecyl Gallate	338.45	1.846	905.90	1.20	-	-	0.2679
Propyl Gallate	170.12	4.772	862.87	0.86	-	-	0.155

۱.۱ مدل **Chrastil**

مدل Chrastil میزان حلالیت حل‌شونده در سیال فوق بحراني را به دانسیته سیال خالص فوق بحراني و دماي مطلق مربوط مي‌کند. این مدل بر پایه این فرض است که یک مولکول حل‌شونده A با k مولکول از حلال B تشکیل کمپلکس AB_k را مي‌دهد. فرم معادله Chrastil به این ترتیب است:

$$\ln S_2 = k \ln \rho + \frac{\alpha}{T} + \beta \qquad (۲)$$

β ثابت مربوط به جرم مولکولي جزء حل‌شونده و حلال و α عامل ثابت و برابر با $\frac{\Delta H}{R}$ است(ΔH مجموع آنتالپي هاي تبخیر و حل شدن حل‌شونده است)[۱۵].

رابطه S_2 با y به این ترتیب است[۳]:

$$S_2 = \frac{\rho M_{Wsolute} y_2}{M_{Wsolvent}(1-y_2)} \qquad (۳)$$

۲.۱ مدل **Del valle and Aguilera**

فرم اصلاح‌شده معادله Chrastil به دلیل بهتر کردن همبستگي داده‌هاي حلالیت به وسیله Del valle and Aguilera ارائه شد که در آن وابستگي دما بیشتر مورد توجه قرار گرفته که به این ترتیب است:

$$\ln S_2 = k \ln \rho + \frac{\alpha_1}{T} + \frac{\alpha_{11}}{T^2} + \beta \qquad (۴)$$

ثوابت $k, \alpha_1, \alpha_{11}, \beta$ از رگراسیون داده‌هاي آزمایشگاهي به دست مي‌آیند.

در مدل‌هاي Chrastil و Del valle and Aguilera اگر چه دانسیته تابع دما و فشار است، ولي عامل فشار به صورت صریح وارد نشده است و به عبارت دیگر این دو معادله براي مدل‌سازي حالت ایزوبار مناسب هستند[۱۶].

۳.۱ مدل **Gordillo**

Gordillo و همکارانش مدل زیر را براي مدل‌سازي داده‌هاي آزمایشگاهي حلالیت در حالت فوق بحراني ارائه دادند:

$$\ln(y_2) = D_0 + D_1P + D_2P^2 + D_3PT + D_4T + D_5T^2 \qquad (۵)$$

ثوابت $D_0, D_1, D_2, D_3, D_4, D_5$ از رگراسیون داده‌هاي آزمایشگاهي به دست مي‌آیند[۱۷].

۴.۱ مدل **Mendez-Santiago and Teja**

Mendez و همکارانش یک رابطه خطي ساده را براي مدل‌سازي حلالیت در سیال فوق بحراني به صورت زیر ارائه دادند:

$$T \ln(yP) = A' + B'\rho + C'T \qquad (۶)$$

ثوابت A', B', C' با استفاده از رگراسیون داده‌هاي آزمایشگاهي با معادله ذکرشده در بالا به دست مي‌آیند[۱۸].

۵.۱ مدل‌هاي اصلاحي ارائه‌شده توسط این گروه

در روش ارائه‌شده توسط این گروه بر خلاف کارهاي قبلي، ضریب k در معادله (۲) و B' ضریب معادله (۶) به صورت تابعي از دما در نظر گرفته شده است و نتایج مدل‌سازي نشان مي‌دهد که تابعیت آنها بر حسب دما خطي است:

$$k = n_1T + m_1 \qquad (۷)$$

$$B' = n_2T + m_2 \qquad (۸)$$

با جایگذاري معادله (۷) در معادله (۲)، معادله اصلاح‌شده Chrastil به این شکل به دست مي‌آید:

$$\ln S_2 = (n_1T + m_1)\ln \rho + \frac{\alpha}{T} + \beta \qquad (۹)$$

به طور مشابه با جایگذاري رابطه (۸) در رابطه (۶)، مدل اصلاح‌شده Mendez حاصل مي‌شود:

$$T \ln(y_2P) = A' + (n_2T + m_2)\rho + C'T \qquad (۱۰)$$

نتایج مدل‌سازي براي مدل‌هاي نیمه تجربي

بعد از مدل‌سازي به کمک نرم‌افزار Eviews 3.1 و با کمک داده‌هاي آزمایشگاهي، ثوابت مدل‌هاي نیمه تجربي به دست آمده و با توجه به ضرایب به دست آمده براي هر یک از مدل‌ها، مقادیر خطا نیز به دست آمده و در جدول (۲) ارائه شده است.

به طور مشخص با افزایش تعداد ضرایب، میزان همپوشاني مناسبتر مي‌شود، ولي باید توجه داشت که نخست میزان خطا با مدل‌هاي با تعداد ضرایب یکسان مقایسه شود و دوم اینکه میزان کاهش خطا براي استفاده از ضرایب متغیر چه میزان است.

از میان مدل‌هاي نیمه تجربي مختلف استفاده‌شده، میزان خطاي میانگین به دست آمده براي ۲۰ ماده (حدود ۳۵۰ نقطه تجربي) نشان مي‌دهد که مدل اصلاح‌شده توسط این گروه، نتایج مطلوبي را حاصل

مي‌كند؛ به طوري كه خطاي به دست آمده توسط مدل اصلاح‌شده Chrastil كمترين ميزان خطا را در ميان مدل‌ها دارد. مي‌توان نتيجه‌گيري كرد كه اضافه كردن ترم $n_1 T \ln\rho$ به معادله Chrastil همبستگي مناسب‌تري را نسبت به ترم اضافه شده توسط Aguilera و همكارانش براي مدل‌سازي حلاليت ايجاد مي‌كند.

٢. مدل‌سازي حلاليت با استفاده از معادلات حالت

در اين حالت سيال فوق بحراني مانند يک گاز فشار بالا در نظر گرفته مي‌شود. براي انجام عمليات مدل‌سازي با استفاده از معادلات حالت يک سيستم دو جزئي شامل جزء ١ (حلال فوق بحراني) و جزء ٢ (حل شونده) در نظر گرفته مي‌شود. جامد حل‌شونده را خالص در نظر گرفته و از نفوذ حلال فوق بحراني در حل‌شونده جامد صرف نظر مي‌شود. استفاده از روش تعادل فازي و مساوي قرار دادن فوگاسيته دو فاز جامد و فوق بحراني براي جزء حل شونده، متداول‌ترين روش براي محاسبه كسر مولي حل‌شونده در سيال فوق بحراني است. ميزان حلاليت در سيال فوق بحراني از معادله (١١) حاصل مي‌شود:

$$y_2 = \frac{f_2^{0S}}{\varphi_2^v P} = \frac{P_2^{Sub}}{P} \frac{\exp(\frac{\upsilon_2^S (P - P_2^{Sub})}{RT})}{\varphi_2^V} \qquad (١١)$$

در دما و فشار مشخص، ضريب فوگاسيته ϕ_2^v با استفاده از معادلات حالت محاسبه مي‌شود.

در اين كار تحقيقاتي از معادلات حالت SRK و PR براي محاسبه ضريب فوگاسيته استفاده شد كه به ترتيب در روابط (١٢) و (١٣) ارائه شده‌اند:

$$P = \frac{RT}{\upsilon - b} - \frac{a}{\upsilon(\upsilon + b)} \qquad (١٢)$$

$$P = \frac{RT}{\upsilon - b} - \frac{a}{\upsilon(\upsilon + b) + b(\upsilon - b)} \qquad (١٣)$$

b, a در روابط بالا، وابسته به خواص بحراني و ضريب بي مركزي هستند. اين عوامل از روابط زير محاسبه مي‌شوند:

$$b = \eta_1 R \frac{T_C}{P_C} \qquad (١٤)$$

$$a(T) = a_c \alpha(T_r) \qquad (١٥)$$

كه

$$a_c = \eta_2 \frac{R^2 T_C^2}{P_C} \qquad (١۶)$$

$$\alpha(T_r) = [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2 \qquad (١٧)$$

$$m_1 = \lambda_1 + \lambda_2 \omega + \lambda_3 \omega^2 \qquad (١٨)$$

$\eta_1, \eta_2, \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ ثوابتي هستند كه براي معادلات حالت مختلف مقادير متفاوت را دارند. همان طور كه گفته شد، خواص فوق تابع، خواص بحراني و ضريب بي مركزي هستند كه براي محاسبه اين ضرايب از روش‌هاي زير مي‌توان استفاده كرد:

١. براي موادي كه خواص آنها موجود است، با جاي‌گذاري در روابط مربوط به آن، اين عوامل محاسبه مي‌شوند.

٢. روش دوم استفاده از روش گروه‌هاي كمكي (GCM)[٣] است. در اين روش براي تخمين خواص مواد نياز به ساختار مولكولي تركيب است و از اين روش براي مخلوط‌هايي كه تركيب ناشناخته دارند، نمي‌توان استفاده كرد.

مشاهده مي‌شود كه خطاي تقريبا بالايي براي بسياري از مواد وجود دارد كه اين خود سرچشمه ايجاد خطا در مراحل بعدي مدل‌سازي مي‌شود. از ساير معايب اين روش مي‌توان به پيچيدگي برخي از معادلات ارائه‌شده براي تخمين خواص بحراني اشاره كرد.

٣. در روش سوم كه اولين بار توسط اين گروه براي قوانين اختلاط Huron and Vidal مورد استفاده قرار گرفت، ارائه يک تابع بر حسب دما و فشار براي عامل اختلاط جزء حل‌شونده C_2 است. بسياري از مواد، قبل از اينكه به نقطه بحراني خود برسند تجزيه شده و امكان محاسبه اين خواص نيست. در روش ارائه‌شده توسط اين گروه، مدل‌سازي ميزان حلاليت بدون استفاده از خواص بحراني بررسي شده است.

قوانين اختلاط Huron and Vidal به اين صورت تعريف مي‌شوند:

$$B_m = \sum y_i B_i = y_1 B_1 + y_2 B_2 \qquad (١٨)$$

$$\frac{A_m}{B_m} = \sum y_i (\frac{A_i}{B_i} - \frac{\ln \gamma_i^\infty}{\ln 2}) = \sum_i y_i C_i \qquad (١٩)$$

مطابق رابطه (١٩)، C_2 به اين ترتيب تعريف مي‌شود:

$$C_2 = \frac{A_2}{B_2} - \frac{\ln \gamma_2^\infty}{\ln 2} \qquad (٢٠)$$

در اين مطالعه بر خلاف كارهاي قبلي كـه از روش گروه‌هاي كمكي استفاده كرده‌اند، تلاش بر ايـن بـوده است كه یک مدل رياضي براي C_2 ارائه شود كه بتواند بدون استفاده از خواص بحراني مقـادير C_2 را تخمـين بزند. براي اين هدف به كمک داده‌هاي تجربي موجود از نرم‌افزارهاي Matlab 7 و Eviews 3.1 استفاده شد و بـه طور كلي نتايج زير به دست آمده است:

الف) در فشار ثابت، C_2 تابعيت خطي بر حسـب دمـا دارد. نمودارهاي C_2 بر حسب دما در فشار ثابت بـراي برخـي از مواد آزمايش شده در اشكال (۱) تـا (۴) نشـان داده شـده است.

نمودارهاي مشابهي نيز براي ساير مواد مورد بررسي حاصل شد.

ب) همچنين مشاهده شد كه C_2 بر حسـب فشـار تابعيـت لگاريتمي دارد كه اين موضوع مي‌توانـد بـه دليـل ماهيـت لگاريتمي بودن ضريب فوگاسيته باشد. مقادير C_2 بر حسب دما و فشار با اسـتفاده از معـادلات حالـت سـاو-ردلـيش-كوانگ و پنگ-رابينسون براي دي متيل نفتـالن و فنـان ترن در نمودارهاي (۵) تا (۸) نشان داده شده است.

با توجه به توضيحات ارائه‌شده و نمودارهاي بـه دسـت آمده براي مواد مختلف و آناليز رياضي داده‌ها و نتـايج بـه دست آمده، تابعي به صورت زير براي C_2 ارائه شد:

$$C_2(T,P)=(a_1T+a_2)-(b_1T+b_2)\ln(\frac{P}{P_{ref}}) \quad (۲۱)$$

جايي كه ضرايب a_1,a_2,b_1,b_2 ثابت بوده و از طريق رگراسيون به دست مي‌آيند و P_{ref} فشار مرجع است.

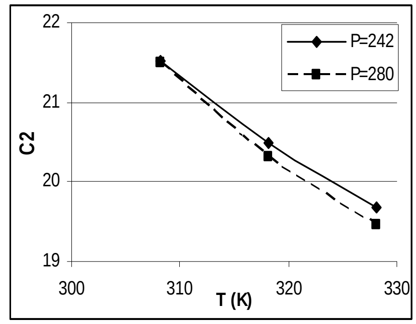
نتايج مدل‌سازي با استفاده از معادلات حالت

مدل‌سازي حلاليت براي مواد مورد نظر با استفاده از روش ارائه‌شده توسط اين گروه انجام شده است و در جداول (۳) و (۴) به ترتيب مقادير ثوابت رابطه (۲۱) براي هر دو معادله حالت ارائه شده است. در جدول (۵) مقادير خطا براي هر یک از دو مدل آورده شده است. مدل‌هاي ارائه‌شده در اين مطالعه براي مدل‌سازي حلاليت فتوكروميک رنگي Spiroindolinonaphthoxazine و تري بوتيل فسفات به كار برده شده است. خواص بحراني براي هيچ يك از دو ماده موجود نيست و با توجه به اينكه امكان محاسبه خواص بحراني براي تري بوتيل فسفات با استفاده از GCM نيست، تا كنون مدل‌سازي حلاليت با استفاده از معادلات حالت براي تري بوتيل فسفات انجام نشده است.

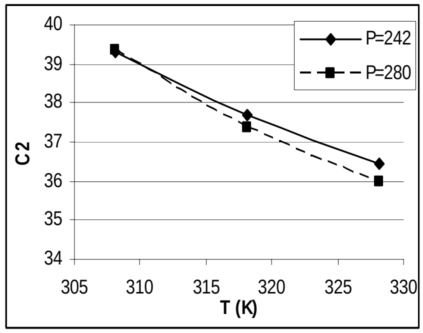
براي مدل‌سازي حلاليت فتوكروميک رنگي، روش‌هاي ارائه‌شده در اين مطالعه با آنچه Coimbra و همكارانش انجام داده‌اند(استفاده از فرم اصلي روابط Chrastil و Mendez و محاسبه خواص بحراني توسط GCM) در جدول (۶) مقايسه شده است كه نتايج نشان‌دهنده مدل‌سازي مناسب‌تر روش‌هاي ارائه‌شده در اين مقاله است[۲۱-۱۹]. در جدول (۷) مقادير خطا براي مدل‌سازي حلاليت TBP در دي اكسيد كربن فوق بحراني ارائه شده است[۲۲].

جدول ۲: درصد ميانگين قدر مطلق خطاي نسبي با استفاده از مدل‌هاي نيمه تجربي

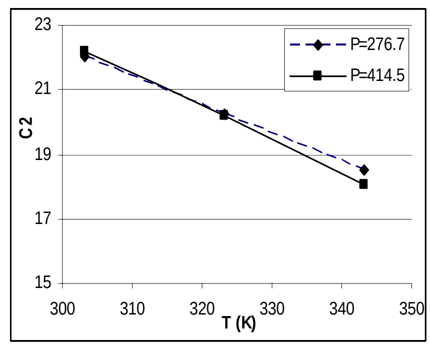
	Eq. (2)	Eq. (4)	Eq. (5)	Eq. (6)	Eq. (9)	Eq. (10)
Anthracene- CO_2	18.04	14.02	37.59	29.30	17.83	28.04
Anthracene-Ethane	9.94	9.47	7.09	13.75	9.30	13.11
Fluorene- CO_2	21.72	17.30	73.85	32.93	21.70	32.52
Fluorene-Ethylene	8.10	6.67	49.97	35.75	6.91	21.87
Naphthalene-Ethane	13.93	14.27	83.96	16.19	11.40	15.43
Triphenylmethane- CO_2	9.65	7.32	21.49	10.87	8.90	10.94
Pyrene- CO_2	23.43	23.38	59.24	44.54	20.28	34.78
Pyrene-ethylene	7.98	-	-	34.99	7.93	22.12
Phenantrene-CO_2	5.86	5.74	10.12	9.44	4.28	5.15
Phenanthrene-C_2H_4	11.15	9.04	8.92	10.22	10.63	7.34
Phenantrene-Ethylene	2.55	1.34	0.00	1.58	1.39	1.27
Dodecyl Gallate- CO_2	5.58	-	-	6.28	1.50	2.61
Propyl Gallate- CO_2	3.60	-	-	4.85	2.29	2.28
Ascorbyl Palmitate- CO_2	5.07	-	-	3.77	-	3.38
Butyl Hydroxyl Anisole- CO_2	8.30	-	0.00	10.06	3.78	4.74
2,6-Dimethlnaphthalene-C_2H_4	10.03	9.37	18.35	12.80	10.39	6.40
2,6-Dimethylnaphthalene-CO_2	9.38	9.36	23.16	15.54	8.89	9.01
2,3-Dimethylnaphthalene-CO_2	13.19	13.00	21.32	18.00	11.65	15.08
Benzoic acid-CO_2	9.81	9.67	11.74	16.16	9.22	9.54
Hexachloroethane-CO_2	15.30	15.29	16.99	15.63	14.53	10.26
Benzoic acid-C_2H_4	8.88	9.01	7.93	12.42	8.86	11.69
%Average	**12.07**	**11.71**	**34.89**	**19.89**	**11.17**	**15.70**



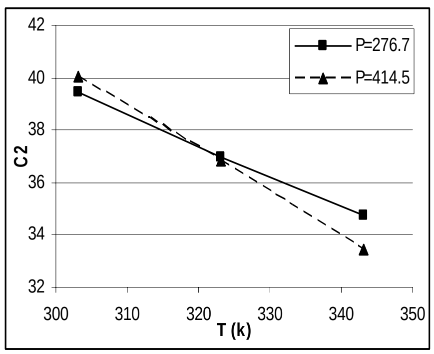
شكل ١:تغييرات C_2 بر حسب دما براي ٢و٣ دي متيل نفتالن با استفاده از **SRK-EOS**



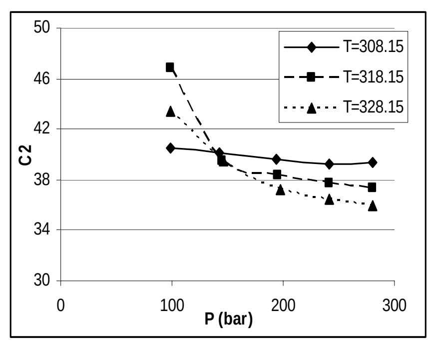
شكل ٢: تغييرات C_2 بر حسب دما براي ٢و٣ دي متيل نفتالن با استفاده از **PR-EOS**



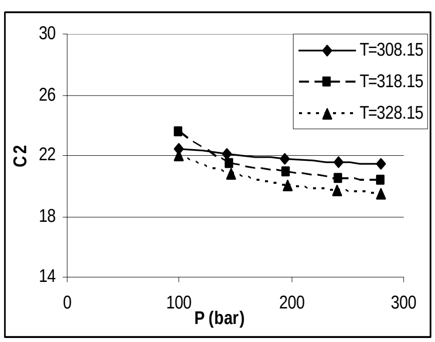
شكل ٣: تغييرات C_2 بر حسب دما براي فنان ترن در دي اكسيد كربن فوق بحراني با استفاده از **SRK-EOS**



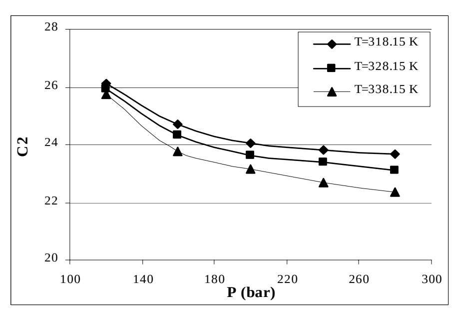
شكل ۴: تغييرات C_2 بر حسب دما براي فنان ترن در دي اكسيد كربن فوق بحراني با استفاده از **PR-EOS**



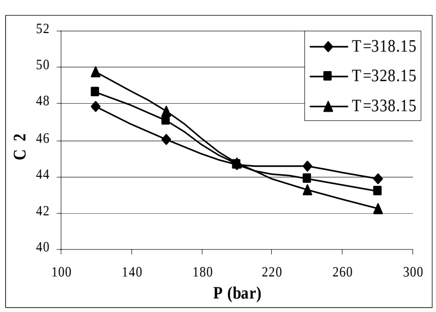
شكل ٥: تغييرات C_2 بر حسب دما و فشار ٢و٣ دي متيل نفتالن با استفاده از **PR-EOS**



شكل ٦: نمودار تغييرات C_2 بر حسب دما و فشار براي ٢و٣ دي متيل نفتالن با استفاده از **SRK-EOS**



شكل ٧: نمودار تغييرات C_2 بر حسب دما و فشار براي فنان ترن دردي اكسيد كربن فوق بحراني با استفاده از **SRK-EOS**



شكل ٨: نمودار تغييرات C_2 بر حسب دما و فشار براي فنان ترن دردي اكسيد كربن فوق بحراني با استفاده از **PR-EOS**

جدول ۳: ثوابت رابطه (۲۱) براي **PR-EOS**

	a_1	a_2	b_1	b_2	P_{ref}
Anthracene- CO_2	-11.71061	0.15181	-48.41242	0.15445	90.6
Anthracene-Ethane	63.95572	-0.06400	13.74482	0.04552	104.3
Fluorene- CO_2	31.57406	0.01874	-22.25118	0.07381	69.9
Fluorene-Ethylene	119.24868	-0.21770	11.15511	-0.02282	69.9
Naphthalene-Ethane	26.87023	0.03461	-38.78105	0.13394	35.4
Pyrene- CO_2	53.40834	0.00055	-14.19848	0.05861	104.3
Pyrene-ethylene	126.54046	-0.19651	12.68261	-0.02073	104.8
Phenantrene- CO_2	0.22600	-67.38105	0.11201	11.77612	80.9
Phenanthrene-C_2H_4	77.64750	-0.06460	-32.58310	0.12384	120
Phenantrene-Ethlene	106.85941	-0.24870	50.96796	-0.17492	276.8
Triphenylmethane-Ethane	56.221648	-0.00221	-72.679333	0.24111	69.9
Ascorbyl Palmitate- CO_2	44.22489	-0.10575	271.25330	-0.91581	130
BHA- CO_2	-46.75261	0.28427	-198.29651	0.62973	150
Dodecyl Gallate- CO_2	-363.61649	1.33476	-293.29176	0.95057	150
Propyl Gallate- CO_2	-221.55230	0.82812	-224.46840	0.71513	150
2,3-Dimethylnaphthalene- CO_2	5.58520	0.11695	-22.60553	0.07780	99
2,6-Dimethlnaphthalene- C_2H_4	120.13071	-0.22341	17.76860	-0.03965	80
2,6-Dimethylnaphthalene- CO_2	-12.20245	0.17150	-89.03309	0.297778	97
Benzoic acid- C_2H_4	98.70964	-0.14387	-4.21413	0.00493	120
Benzoic acid- CO_2	47.35324	0.01744	-35.37715	0.13352	120
Hexachloroethane- CO_2	-5.43943	0.10441	-46.73699	0.15133	99

جدول ۴: ثوابت رابطه (۲۱) براي **SRK-EOS**

	a_1	a_2	b_1	b_2	P_{ref}
Anthracene- CO_2	22.36295	-0.00874	-10.98372	0.03450	90.6
Anthracene-Ethane	40.01947	-0.05203	-3.94254	0.01390	104.3
Fluorene- CO_2	35.06430	-0.04513	-5.16126	0.01858	69.9
Fluorene-Ethylene	64.41210	-0.11899	6.78220	-0.01549	69.9
Naphthalene-Ethane	13.89840	0.02383	-19.27564	0.06826	35.4
Pyrene- CO_2	53.03783	0.00055	-14.19848	0.05861	104.3
Pyrene-ethylene	64.38652	-0.09852	2.62839	0.00007	104.8
Phenanthrene- C_2H_4	48.06919	-0.05757	-6.56959	0.02949	120
Phenantrene-CO_2	0.05001	-13.31905	-0.02305	33.15711	80.9
Phenantrene-Ethlene	58.23523	-0.13545	28.75895	-0.09792	276.8
Triphenylmethane-Ethane	48.62361	-0.05926	-20.99134	0.07141	69.9
Ascorbyl Palmitate- CO_2	25.88340	-0.06179	138.06860	-0.46581	130
BHA- CO_2	-18.73836	0.13650	-72.01950	0.22990	150
Dodecyl Gallate- CO_2	-129.90112	0.51080	-80.72521	0.26513	150
Propyl Gallate- CO_2	-79.57368	0.31978	-73.42003	0.233622	150
2,3-Dimethylnaphthalene- CO_2	30.73873	-0.02595	-22.60553	0.077795	99
2,6-Dimethlnaphthalene- C_2H_4	60.94417	-0.11113	8.87989	-0.021756	80
2,6-Dimethylnaphthalene- CO_2	18.41990	0.01194	-25.81840	0.08807	97
Benzoic acid- C_2H_4	55.57447	-0.08914	6.67402	-0.01351	120
Benzoic acid- CO_2	52.18188	-0.07855	9.16441	-0.02103	120
Hexachloroethane- CO_2	11.77513	0.01132	-7.38065	0.02559	99

نتیجه‌گیري و پیشنهادها

۱. در مدل‌سازي حلاليت توسط معادلات نيمه تجربي مشاهده شد كه مدل اصلاح‌شده Chrastil كمترين ميزان خطا (۱۱/۱۷%) و مدل ارائه‌شده توسط Gordillo بيشترين ميزان خطا را (۳۴/۸۹%) است.

۲. اضافه‌كردن ترم $n_1 T \ln\rho$ به معادله Chrastil همبستگي مناسب‌تري را نسبت به ترم اضافه‌شده توسط Aguilera و همكارانش براي مدل‌سازي حلاليت ايجاد مي‌كند.

۳. در مدل‌سازي حلاليت توسط معادلات حالت، مشاهده شد كه در فشار ثابت، C_2 تابعيت خطي بر حسب دما دارد. همچنين مشاهده شد كه C_2 بر حسب فشار تابعيت لگاريتمي دارد.

۴. معادله ساو-ردليش-كوانگ همپوشاني مناسب‌تري را در مدل‌سازي حلاليت در ناحيه فوق بحراني نسبت به معادله پنگ-رابينسون نشان مي‌دهد.

پيشنهاد مي‌شود با استفاده از داده‌هاي تجربي بيشتر، ميزان خطاي مدل‌هاي ارايه‌شده در اين مقاله با ساير مدل‌ها بررسي شده و در صورت امكان روابطي براي ضرايب ثابت مدل‌هاي نيمه تجربي و معادله حالت (C_2 (رابطه ارائه شود كه بدون نياز به داده‌هاي آزمايشگاهي بتوان ميزان حلاليت را بررسي كرد و محدوديت استفاده از C_2 كه وابسته به داده‌هاي واقعي است رفع شود.

فهرست علائم

f_2^{0S} : فوگاسيته جامد خالص
Mw: جرم مولکولي
N: تعداد نقاط تجربي
P: فشار سيستم
Pc: فشار بحراني
Pr: فشار کاهشي
P_2^{Sub} : فشار تصعيد حل‌شونده
R: ثابت گازها
S_2 : ميزان حلاليت حل‌شونده
T: دماي سيستم
Tc: دماي بحراني
Tr: دماي کاهشي
V_2^S : حجم مولي جامد
y_2 : کسر مولي حل‌شونده
$\hat{\phi}_i$: ضريب فوگاسيته جزء i
ρ : دانسيته دي اکسيد کربن خالص
$\gamma i\infty$: ضريب اکتيويته در رقت بي‌نهايت

جدول ۵: درصد ميانگين قدر مطلق خطاي نسبي با استفاده از معادلات حالت و رابطه (۲۱)

	SRK-EOS	PR-EOS	N
Anthracene- CO_2	17.22	15.73	23
Anthracene-Ethane	7.78	8.18	27
Fluorene- CO_2	10.02	11.59	30
Fluorene-Ethylene	21.07	30.16	24
Naphthalene-Ethane	30.34	42.44	23
Pyrene- CO_2	16.41	26.07	21
Pyrene-ethylene	12.93	15.92	15
Phenanthrene- C_2H_4	15.74	20.25	15
Phenantrene- CO_2	9.87	9.30	21
Phenantrene-Ethlene	3.02	2.94	6
Triphenylmethane- CO_2	34.38	43.33	19
Ascorbyl Palmitate- CO_2	6.32	6.41	8
BHA- CO_2	16.50	29.52	6
Dodecyl Gallate- CO_2	7.12	10.59	8
Propyl Gallate- CO_2	3.98	6.00	8
2,3-Dimethylnaphthalene- CO_2	8.86	22.62	15
2,6-Dimethlnaphthalene- C_2H_4	18.01	26.66	18
2,6-Dimethylnaphthalene- CO_2	10.79	22.13	15
Benzoic acid- C_2H_4	3.35	4.29	15
Benzoic acid- CO_2	5.93	13.53	15
Hexachloroethane- CO_2	6.58	23.41	15
%AARE	***14.00***	***19.85***	-

جدول ٦: مقايسه **AARD%** براي حلاليت فتوکروميک رنگي

	Mendez	Chrastil	SRK-EOS	PR-EOS
Coimbra و همکارانش	6.3	7.9	28.14	24.65
اين کار تحقيقاتي	6.2	6.9	13.70	18.15

جدول ۷: مقادير خطا براي مدل‌سازي تري بوتيل فسفات در دي اکسيد فوق بحراني

	Equation of state		Chrastil model	
	PR-EOS	SRK-EOS	Modified form	Main form
%AARD	17.01	8.97	5.99	6.40

مراجع

1- Lee, L.S., Fu, J.H., and Hsu, H.L. (2000). "Solubility of solid 1,4-dimethoxybenzene in supercritical carbon dioxide." *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 45, PP. 358-361.

2- Jouyban, A., Chan, H.K., and Foster, N.R. (2002). "Mathematical representation of solute solubility in supercritical carbon dioxide using empirical expressions." *J. of Supercritical Fluids*, Vol. 24, PP. 19-35.

3- Khimechea, K., Alessi, P., Kikic, I., and Dahmani, A. (2007). "Solubility of diamines in supercritical carbon dioxide experimental determination and correlation." *J. of Supercritical Fluids*, Vol. 41, PP. 10–19.

4- Saldana, M., Tomberli, B., Selma E., Goldmand, G.S., Gray, C.G., and Temelli, F. (2007). “Determination of vapor pressure and solubility correlation of phenolic compounds in supercritical CO_2.” *J. of Supercritical Fluids*, Vol. 40, PP. 7–19.

5- Abolghasemi, H., Orouj, R., Tabasi, M., (2006) “The study of effective parameters on metals extraction (Cu, Co, Hg, and U) with supercritical fluid.” *Iranian Association of Chemical Engineering*, Vol.23, PP.22-30.

6- Johnston, K.P., Zlger, D.H., and Eckert, C.A. (1982). “Solubilities of hydrocarbon solids in supercritical fluids. The augmented van der waals treatment.” *Ind. En$. Chem. Fundam*, Vol. 21, PP. 191-197.

7- Murga, R., Sanaz, M.T., Beltran, S., and Cabezas, J.L. (2003). "Solubility of three hydroxycinnamic acids in supercritical carbon dioxide." *J. of Supercritical Fluids*, Vol. 27, PP. 239-245.

8- Ozel, M.Z., Bartle, K.D., Clifford, A.A., and Burford, M.D. (2000) "Extraction, solubility and stability of metal complexes using stainless steel supercritical fluid extraction system." *Analytica Chimica Acta*, Vol. 417, PP. 172-184.

9- Cross, W., Akgerman. J.A., and Erkey, C. (1996). "Determination of metal-chelate complex solubilities in supercritical carbon dioxide." *Ind. Eng. Chem. Res*, Vol. 35, PP. 1765-1770.

10- Li, H., and Yang, S.X. (2003). “Modelling of supercritical fluid extraction by hybrid Peng-Robinson equation of state and genetic algorithms.” *Biosystems Engineering*, Vol. 86, PP. 17-25.

11- Orouj, R., (2007) “Investigation on extraction of metal elements from solid matrix with supercritical fluid.” *Thesis for MSc Degree*, Tehran University.

12- Jin, J., Zhong, C., Zhang, Z., and Li, Y. (2004). “Solubilities of benzoic acid in supercritical CO2 with mixed cosolvent.” *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 226, PP. 9–13.

13- Cortesi, A., Kikic, I., Alessi, P., Turtoi, G., and Garnier, S. (1999). “Effect of chemical structure on the solubility of antioxidants in supercritical carbon dioxide: experimental data and correlation.” *J. of Supercritical Fluids*, Vol. 14, PP. 139–144.

14- Kurnlk, R.T., Holla, S.J., and Reid R.C. (1981). “Solubility of solids in supercritical carbon dioxide and ethylene.” *J.Chem. Eng. Data*, Vol. 26, PP. 47-51.

15- Chrastil, F.J. (1982). “Solubility of solids and liquids in supercritical gases.” *phys. Chem*, Vol. 86, PP. 3016-3021.

16- del Valle, J.M., and Aguilera, J.M. (1988). “An improved equation for predicting the solubility of vegetable oils in supercritical CO_2.” *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 27, PP. 1551–1553.

17- Gordillo, M. D., Blanco, M. A., Molero, A., and Martinez de la Ossa, E. (1999). “Solubility of the antibiotic Penicillin G in supercritical carbon dioxide.” *J. of Supercritical Fluids*, Vol. 15, PP. 183–190.

18- Mendez-Santiago, J., Teja, A.S. (2000). *Ind. Eng. Chem. Res*., Vol. 39, PP. 4767–4771.

19- Orouj, R., Abolghasemi, H., Mahdavian, M., and Vatani, Z. (2007) “Prediction solubility of spiroindolinonaphthoxazine photochromic dye in supercritical carbon dioxide by using equation of states.” *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, Vol. 26.

20- Coimbra, P., Gil, M.H., Duarte, C.M.M., Heron, B.M., and de Sousa, H.C. (2005). "Solubility of a Spiroindolinonaphthoxazine photo chromic dye in Supercritical carbon dioxide: Experimental determination and correlation." *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 238, PP. 120-128.

21- Orouj, R., Abolghasemi, H., Tabasi, M., and Mahdavian, M. (2007). "Predicting solubility of spiroindolinonaphthoxazine photochromic dye in supercritical carbon dioxide by using equations of state." *5th International symposium in chemical engineering and high pressure processes*, Valladolid, Spain.

22- Orouj, R., Abolghasemi, H., Tabasi, M., and Mahdavian, M. (2007). "Predicting solubility of tributyl phosphate in supercritical carbon dioxide." *European Congress of Chemical Engineering* (ECCE-6) Copenhagen.

واژه های انگلیسی به ترتیب استفاده در متن

1- Super Critical Fluid Extraction
2- Absolute Average Relative Deviation
3- Group Contribution Method