

# مدل ترمودینامیکی برای محاسبه حلالیت ۲- فنول، اکریدین، ۱، ۴- نفتوکوئینون و اسید بنزوئیک در اتان و اسید بنزوئیک در فلوروفرم در شرایط فوق بحرانی

محمد نادر لطف‌اللهی  
دانشجوی دکتری  
دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

حمید مدرس  
استادیار  
دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

غلامعلی منصور  
استاد  
دانشکده مهندسی، دانشگاه ایللی نویز

## چکیده

در این کار پژوهشی با استفاده از قواعد اختلاط مبتنی بر تئوری محلول‌های Conformal و سه معادله حالت درجه سه مختلف، مدل‌سازی ترمودینامیکی برای فرآیند استخراج توسط حلال فوق بحرانی انجام شده است. به این منظور مقادیر حلالیت ۲- فنول، اکریدین، ۱، ۴- نفتوکوئینون و اسید بنزوئیک در اتان فوق بحرانی و اسید بنزوئیک در فلوروفرم فوق بحرانی محاسبه و با نتایج تجربی مقایسه گردیده است. مقایسه نتایج محاسباتی برای حلالیت با نتایج تجربی نشان می‌دهد که درصد خطای محاسبات با معادله حالت Redlich-Kwong کمتر از معادلات حالت دیگر است. مقایسه نتایج به دست آمده با استفاده از قواعد اختلاط مختلف، اهمیت انتخاب صحیح قواعد اختلاط در محاسبات را نشان می‌دهد. همچنین از نتایج محاسباتی می‌توان دریافت که برای مدل‌سازی ترمودینامیکی سیستم‌هایی که دارای اندرکنش‌های بین مولکولی پیچیده هستند، همچون سیستم اسید بنزوئیک در فلوروفرم فوق بحرانی، استفاده از معادلات حالت درجه سه نتایج قابل قبولی را ارائه نمی‌دهد و باید از معادلات حالت مبتنی بر تئوری‌های مکانیک آماری برای سیالات همبسته (associating fluids) استفاده شود.

## *Thermodynamic modeling for solubility calculation of 2-Naphthol, Acridine, 1, 4 - Naphthoquinone and Benzoic acid in supercritical Ethane and Benzoic acid in supercritical Fluoroform*

M. Lotfollahi  
Ph. D. Student  
Department of Chemical Engineering,  
Amirkabir University of Technology

H. Modarress  
Assistant Professor  
Department of Chemical Engineering,  
Amirkabir University of Technology

G. A. Mansoori  
Professor  
Department of Chemical Engineering,  
University of Illinois at Chicago, Chicago

## Abstract

*In this work the solubilities of 2-Naphthol, Acridine, 1, 4 - Naphthoquinone and Benzoic acid in supercritical fluids have been calculated and compared with experimental data. A mixing rule based on conformal solution theory has been combined with three cubic equations of state. Comparing the results of calculations with experimental data indicates lower absolute average deviation for Redlich-Kwong equation of state. The results obtained by application of different mixing rules show the importance of selecting the appropriate mixing rule in the calculation. These results can also demonstrate that for the systems with complex intermolecular interactions, such as Benzoic acid in supercritical Fluoroform, the deviations of results obtained from cubic equation of state compared with experimental data are too high. Therefore using statistical thermodynamic equation of states for associating fluids can be considered in our future studies on these systems.*

## مقدمه

انجام می شود و محصول تبلوری با توزیع اندازه یکنواخت به دست می آید. این موضوع باعث می گردد که محصولات جامد دارویی تولیدی با این روش کیفیتی مطلوب داشته باشند. در صنایع دارویی می توان از تولید مرفین و استخراج ویتامین E از روغن دانه های خرما با دی اکسید کربن فوق بحرانی نام برد. ([۴]) (Ohgaki and Tsukahara, ۱۹۸۹)

چون عملیات استخراج توسط حلال دی اکسید کربن در دماهای کمی بالاتر از دمای محیط انجام می شود، استفاده از استخراج فوق بحرانی برای محصولاتی که نسبت به افزایش دما حساس هستند، مناسب است و در نتیجه در صنایع غذایی طعم و مزه طبیعی محصولات تولیدی با این روش حفظ می شود. از آنجایی که مواد غذایی با محتوای کلسترول کمتر دارای مزیت تجاری است، یکی از موارد کازبردی استخراج فوق بحرانی جداسازی کلسترول از زرده تخم مرغ ([۵]) Levi, ۱۹۸۸ and Sim) و شیر ([۶]) Watts, ۱۹۸۹ می باشد.

از جمله کاربردهای دیگر این روش جداسازی محصولات شیمیایی مایع از چوب درختان است. در مقاله ای که توسط McDonald منتشر گردیده ([۷])، نتایج جداسازی رزینها و اسیدهای چرب از چوب درختان سدر و صنوبر توسط اتیلن، دی اکسید کربن و پروپان فوق بحرانی گزارش گردیده است.

در سال ۱۹۹۳ نیز، Yokoyama ([۸]) اکسید سرب و همچنین کریستال های سیلیکا را توسط آب فوق بحرانی استخراج کرد. در مقاله ای که توسط Coutsikos و همکارانش در سال ۱۹۹۷ منتشر گردیده ([۹]) مواد جامد

سیال در شرایط دما و فشار بالاتر از نقطه بحرانی را سیال فوق بحرانی (Supercritical Fluid) می نامند. سیالات فوق بحرانی همچون مایعات دارای قدرت حلالیت زیاد و همچون گازها دارای ویسکوزیته کم و ضریب نفوذ زیاد می باشند و چون مقدار کشش سطحی در شرایط نقطه بحرانی نزدیک به صفر است، در فرآیندهای مرتبط با مواد متخلخل، جداسازی به سهولت انجام می شود. ویژگی های فوق باعث گردیده که استفاده از سیالات فوق بحرانی در طیف وسیعی از فرآیندهای استخراجی و تبلور گسترش یابد. اهمیت فرآیند در آن است که کنترل فرآیند با فشار امکان پذیر است. ([۱]) (Clifford and Bartle, ۱۹۹۳)

نخستین بار در سال ۱۸۷۹، Hannay and Hogarth [۲] به استخراج با استفاده از سیال فوق بحرانی اشاره کردند. آنها دریافتند که ترکیبات جامد مانند یدید پتاسیم در اتان فوق بحرانی که دانسیته ای نزدیک به فاز مایع دارد، حل می شوند و با انبساط مخلوط، یدید پتاسیم رسوب میکند. اما اولین پیشنهاد برای استفاده از این روش توسط Messmore [۳] در سال ۱۹۴۳ ارائه شد. او از این روش برای جداسازی مواد آسفالتین برش های نفتی استفاده کرد. امروزه در کشورهای صنعتی در صنایع دارویی، صنایع غذایی و در جداسازی مواد معطر و اسانسها به طور وسیعی از سیالات فوق بحرانی استفاده می شود که بعضی از آنها در مقیاس صنعتی مقرون به صرفه تشخیص داده شده است.

برخلاف روش های تبلور حرارتی، فرآیند تبلور پس از استخراج فوق بحرانی با انبساط ناگهانی مخلوط

آلی Anthraquinone - ۹، ۱۰ - m Quinone توسط دی اکسید کربن فوق بحرانی استخراج شده اند. از مواد فوق در ساخت رنگ استفاده می شود.

یکی از روش های سریع و مؤثر برای تشخیص میزان آلودگی آب به مواد آلی سمی، استخراج توسط حلال فوق بحرانی می باشد، در سال ۱۹۹۷، Curren [۱۰] و همکارانش میزان حلالیت Acidic Pesticides را در آب اندازه گیری کردند و استفاده از استخراج فوق بحرانی را یک روش مناسب برای آنالیز و تشخیص میزان مواد آلی سمی در آب معرفی کردند. از جمله کاربردهای دیگر می توان به مقاله منتشر شده در سال ۱۹۹۷ در مورد جداسازی الکل از آب سیب تخمیر شده [۱۱] و مقاله مربوط به جداسازی اسانس از برگ های فلفل در سال ۱۹۹۶ توسط دی اکسید کربن فوق بحرانی اشاره کرد. [۱۲].

اولین مرحله در طراحی اینگونه فرآیندها بررسی ترمودینامیکی برای یافتن تعادلات فازی آنها می باشد. اگر بخواهیم با به کار گیری روش های آزمایشگاهی و انجام اندازه گیری این مرحله از طراحی را انجام دهیم، این مرحله خیلی مشکل و پرهزینه خواهد بود. ولی توسط روش های محاسباتی و معادلات مربوطه می توان حجم کار تجربی را کاهش داد و فقط با داشتن داده های محدود آزمایشگاهی و با حصول اطمینان از دقت روش های نظری، طراحی و مدلسازی فرآیند را انجام داد.

## ۲- تئوری

برای مدلسازی ترمودینامیکی پدیده استخراج فوق بحرانی در حالت تعادل از تساوی پتانسیل های شیمیایی که توابعی از دما، فشار و ترکیبات هستند، استفاده می کنیم.

$$\mu^G(T, P; \{y_i\}) = \mu^G(T, P; \{x_i\}) \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (۱)$$

در رابطه فوق  $\mu_i^G$  پتانسیل ترکیب شیمیایی  $i$  در فاز گاز متراکم و  $\mu_i^C$  پتانسیل شیمیایی ترکیب  $i$  در فاز جامد یا مایع می باشد. از طرفی تساوی پتانسیل شیمیایی، برابری فیوگاسیته های ترکیبات در دو فاز را نتیجه می دهد. با استفاده از تساوی فیوگاسیته ها برای دو فاز جامد و سیال فوق بحرانی می توان رابطه زیر را نوشت:

$$y_i = (P_i^{sat} / P) \times (1 / \Phi_i) \Phi_i^{sat} \exp \left\{ \int_{P_i^{sat}}^P (v_i^{solid} / RT) dP \right\} \quad (۲)$$

در رابطه فوق  $\Phi_i^{sat}$  ضریب فیوگاسیته فاز جامد در فشار اشباع  $P_i^{sat}$  ترکیب خالص  $i$  و  $\Phi_i$  ضریب فیوگاسیته فاز گاز فوق بحرانی در فشار  $P$  برای ترکیب  $i$  در مخلوط می باشد. در این رابطه از حلالیت فاز گاز در جامد صرف نظر شده است. در ضمن از آنجایی که فشار بخار جامد کم است، ضریب فیوگاسیته جامد خالص در فشار اشباع را می توان تقریباً برابر با واحد در نظر گرفت. همچنین اگر فرض کنیم که حجم مولی جامد  $V_i^{sat}$  مستقل از فشار باشد، معادله (۲) را می توان به صورت زیر بازنویسی کرد.

$$y_i = (P_i^{sat} / P) \times (1 / \Phi_i) \exp \{ v_i^{solid} (P - P_i^{sat}) / RT \} \quad (۲)$$

برای حلالیت ها در فاز فوق بحرانی، از عبارت زیر برای یافتن ضریب فیوگاسیته جزء  $i$  در سیال فوق بحرانی استفاده می شود.

$$RT \ln \Phi_i = \int_V^{\infty} \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} - (RT/V) \right] dV - RT \ln Z \quad (۴)$$

برای یافتن عبارت  $(\partial P / \partial n_i)_{T, V, n_j}$  از یک معادله حالت و قواعد اختلاط و قواعد ترکیب استفاده می شود.

در این مقاله برای محاسبات تعادل فازی، از سه معادله حالت Peng-Robinson (PR) [۱۳]، Redlich-Kwong (RK) [۱۴] و Yu-Lu (YL) [۱۵] برای تعیین حلالیت جامدات آلی در حلال های فوق بحرانی در دامنه وسیعی از دما و فشار استفاده شده است. معادلات حالت Redlich-Kwong, Peng-Robinson و Yu-Lu به ترتیب در معادلات (۵)، (۶) و (۷) نشان داده شده اند.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V-b)+b(V-b)} \quad (۵)$$

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{0.5} V(V+b)} \quad (۶)$$

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+c)+b(3V+c)} \quad (۷)$$

$$h_{ij} = (1 - L_{ij}) (h_{ii} + h_{jj}) / 2 \quad (14)$$

در معادلات فوق  $k_{ij}$  و  $L_{ij}$  پارامترهای قابل تنظیم می باشند.

از طرفی در سال ۱۹۶۸، Leland و همکارانش [۱۶] قواعد اختلاط و اندروالس را بر اساس تئوری مکانیک آماری برای پارامتر انرژی پتانسیل بین مولکولی ( $\epsilon_{ij}$ ) و پارامتر طول بین مولکولی ( $\sigma_{ij}$ ) به دست آوردند. این قواعد اختلاط به صورت زیر هستند:

$$\epsilon \sigma^3 = \sum \sum x_i x_j \epsilon_{ij} \sigma_{ij}^3 \quad (15)$$

$$\sigma^3 = \sum \sum x_i x_j \sigma_{ij}^3 \quad (16)$$

ضرائب  $a$  و  $b$  در معادله حالت و اندروالس طبق روابط زیر با  $\epsilon$  و  $\sigma$  متناسب هستند [۱۷].

$$a = 1.125RT_c V_c \infty N_o \epsilon \sigma^3 \quad (17)$$

$$b = 0.3333V_c \infty N_o \sigma^3 \quad (18)$$

با به کارگیری روابط (۱۷) و (۱۸) و جایگذاری آنها در روابط (۱۵) و (۱۶) قواعد اختلاط مرسوم و اندروالس به دست می آیند.

$$a = \sum \sum x_i x_j a_{ij}$$

$$b = \sum \sum x_i x_j b_{ij} \quad (19)$$

که قواعد ترکیب نیز توسط روابط زیر مشخص می شوند.

$$a_{ij} = (1 - K_{ij}) (a_{ii} a_{jj})^{1/2}$$

$$b_{ij} = (1 - L_{ij}) (b_{ii} + b_{jj}) / 2 \quad (20)$$

اما Kwak و همکارانش [۱۷] قواعد اختلاط دیگری را برای معادله حالت RK پیشنهاد کردند. استنتاج آنها براین اساس بود که  $a$  در این معادله حالت با  $a$  در معادلات حالت دیگر از لحاظ ابعادی تفاوت دارد و توسط رابطه زیر به پارامترهای تابع پتانسیل مربوط می شود.

برای تعمیم معادلات حالت از ترکیبات خالص به مخلوط ها از تئوری های ترمودینامیکی می توان سود جست. یکی از موفقترین روش ها استفاده از Conformal Solution Theory یا به طور اختصار CST می باشد که برای بهبود قواعد اختلاط استفاده می شود. در این تئوری توابع انرژی پتانسیل،  $U_{ij}$ ، برای اجزاء  $i$  و  $j$  در مخلوط به تابع پتانسیل  $U_{\infty}$  برای سیالات خالص مرجع به وسیله رابطه زیر مربوط می شوند.

$$U_{ij} = f_{ij} U_{\infty} (r / h_{ij})^{1/3} \quad (8)$$

شکل کلی تابع انرژی پتانسیل به صورت زیر بیان می شود.

$$U_{ij} = \epsilon_{ij} [ (\sigma_{ij} / r)^n - (\sigma_{ij} / r)^m ] \quad (9)$$

اگر توان های  $m$  و  $n$  در معادله بالا مساوی با مقادیر آنها برای مواد مرجع در نظر گرفته شوند، روابط زیر برای پارامترهای Conformal یعنی  $f_{ij}$  و  $h_{ij}$  برحسب پارامتر انرژی پتانسیل بین مولکولی ( $\epsilon_{ij}$ ) و پارامتر طول بین مولکولی ( $\sigma_{ij}$ ) ارائه می گردد.

$$f_{ij} = (\epsilon_{ij} / \epsilon_{\infty})^3$$

$$h_{ij} = (\sigma_{ij} / \sigma_{\infty})^3 \quad (10)$$

پارامترهای Conformal مخلوط یعنی  $f_{xx}$  و  $h_{xx}$  به صورت زیر به پارامترهای Conformal اجزاء مخلوط و جزء مولی  $x_i$ ، دانسیته  $\rho$  و دمای  $T$  مربوط می شوند.

$$f_{xx} = f_{xx} (f_{ij}, h_{ij}, x_i, \rho, T) \quad (11)$$

$$h_{xx} = h_{xx} (f_{ij}, h_{ij}, x_i, \rho, T) \quad (12)$$

معادلات فوق به عنوان قواعد اختلاط شناخته می شوند.

برای محاسبه پارامترهای  $f_{ij}$ ،  $h_{ij}$  باید از قواعد ترکیب استفاده شود که توسط روابط زیر بیان می شوند.

$$f_{ij} = (1 - K_{ij}) \times (f_{ii} f_{jj})^{1/2} \quad (13)$$

$$a = 1.2828 RT_c^{1.5} V_c \infty N_o \left(\frac{\varepsilon}{k}\right)^{1.5} \sigma^3 \quad (21)$$

در نتیجه با جایگذاری روابط (21) و (18) در روابط (15) و (16) قواعد اختلاط RK را به صورت زیر پیشنهاد کردند.

$$a = \left\{ \sum \sum x_i x_j a_{ij}^{2/3} b_{ij}^{1/3} \right\}^{1.5} / \left\{ \sum \sum x_i x_j b_{ij} \right\}^{0.5} \quad (22)$$

$$b = \sum \sum x_i x_j b_{ij} \quad (23)$$

$$a_{ij} = (1 - K_{ij}) (a_{ii} a_{jj})^{1/2} \quad (24)$$

$$b_{ij} = \left[ (1 - L_{ij}) (b_{ii}^{1/3} + b_{jj}^{1/3}) / 2 \right]^3 \quad (25)$$

با جایگذاری پارامترهای معادله حالت توسط قواعد اختلاط، معادله حالت به کسر مولی اجزاء در مخلوط مربوط می شود و توسط رابطه به دست آمده می توان آورد و در رابطه انتگرالی (4) جایگزین نمود. پس از انتگرال گیری تحلیلی ضریب فیوگاسیته جزء  $i$  در مخلوط،  $\phi_i$ ، برای هر معادله حالت به دست می آید. برای انجام محاسبات و یافتن غلظت حل شونده در سیال فوق بحرانی از روش تکرار استفاده می شود. ابتدا غلظت حل شونده در سیال فوق بحرانی را حدس می زنیم و ضریب فیوگاسیته حل شونده را می یابیم. با تعیین  $\phi_i$  و با استفاده از رابطه (3) مقدار جدیدی برای غلظت حل شونده به دست می آید. انجام محاسبات تکراری تا مرحله ای که اختلاف بین نتایج محاسباتی در دو مرحله متوالی کمتر از مقدار خطای مورد نظر باشد، ادامه می یابد.

## نتایج و بحث

در جدول (1) پس از مقایسه مقادیر تجربی گزارش شده توسط Schmitt و همکارانش [18] و نتایج محاسباتی حلالیت در سیستم های مختلف، مقادیر خطا گزارش شده است. سیستم های فوق عبارتند از: ۲- نفتول در اتان فوق بحرانی در دماهای ۳۰۸، ۳۱۸ و ۳۲۸ درجه کلون، اکریدین در اتان فوق بحرانی در دماهای ۳۰۸، ۳۱۸ و ۳۲۸ درجه کلون، ۱، ۴- نفتوکوبینون در اتان فوق بحرانی در دماهای ۳۰۸ و

۳۲۸ درجه کلون، اسید بنزوئیک در اتان فوق بحرانی در دمای ۳۱۸ درجه کلون و اسید بنزوئیک در فلوروفرم فوق بحرانی در دمای ۳۱۸ درجه کلون.

در ستون سوم تا پنجم جدول، مقادیر خطای محاسبه توسط معادله YL, PR و RK با استفاده از قواعد اختلاط مرسوم و اندروالس، در ستون ششم خطای محاسبه توسط معادله RK و قواعد اختلاط اصلاح شده توسط Kwak [17] و در ستون هفتم خطای محاسبه با معادله حالت RK و قواعد اختلاط مرسوم و اندروالس و دانسیته های حلال خالص آورده شده است. مقادیر کلی خطا برای هر یک از روش ها در پایین هر ستون آورده شده است.

در محاسبات از یک پارامتر قابل تنظیم  $K_{12}$  استفاده شده که در جدول (2) مقادیر آنها ذکر شده است. این پارامتر به نحوی انتخاب می شود که متوسط قدر مطلق خطای محاسباتی و تجربی حلالیت (AAD%) حداقل گردد.

$$ADD\% = \left[ \sum_{k=1}^n |y_2^{calc.} - y_2^{exp.}| / y_2^{exp.} \times 100 \right] / n \quad (26)$$

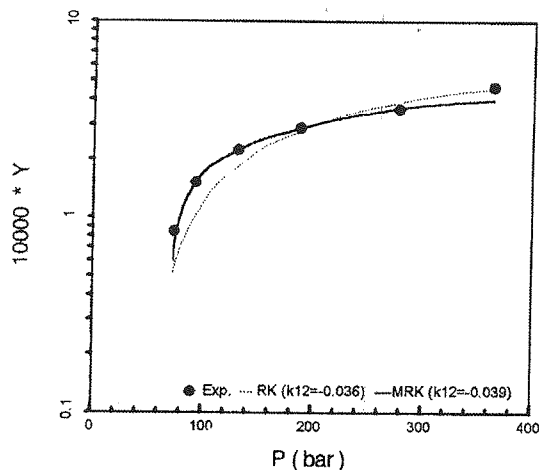
در رابطه فوق  $n$  تعداد نقاط و  $y_2$  کسر مولی حل شونده است. به این ترتیب در محاسبات انجام شده با به کارگیری فقط یک پارامتر قابل تنظیم یک قدم به پیش بینی حلالیت مواد آلی در سیال فوق بحرانی نزدیکتر شده ایم. از نتایج جدول (1) مشخص است که نتایج محاسباتی با استفاده از معادله حالت ردلیش-کوانگ و قواعد اختلاط مرسوم و اندروالس انحراف کمتری نسبت به داده های تجربی دارد و به خصوص اگر از مقادیر تجربی دانسیته حلال خالص در محاسبات استفاده شود بخشی از خطای محاسبات مربوط به محاسبه دانسیته توسط معادله حالت حذف شده و مقدار کلی خطا از ۶۴۵/۲۰٪ به ۱۱/۰۷۷٪ کاهش می یابد. از آنجایی که غلظت مواد حل شونده در حلال های فوق بحرانی خیلی کمتر از غلظت حلال می باشد، به کار بردن فرض فوق معقول است.

در شکل های (1) تا (10) منحنی تغییرات حلالیت حل شونده های مختلف نسبت به فشار ترسیم شده است. در این شکل ها نقاط مقادیر تجربی، منحنی نقطه چین مقادیر محاسباتی با استفاده از معادله حالت ردلیش-کوانگ و قواعد اختلاط مرسوم و اندروالس و منحنی توپر نتایج محاسباتی با استفاده از معادله حالت ردلیش

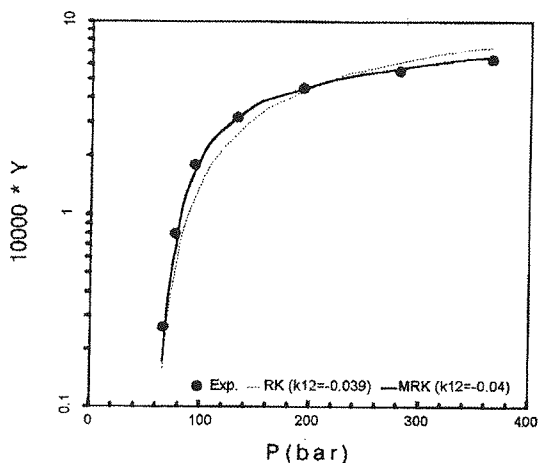
- کوانگ و قواعد اختلاط مرسوم و اندروالس و دانسیته های حلال خالص می باشند. در شکل ها بهبود نتایج با استفاده از روش اخیر مشهود است.

#### ۴ - پیشنهادات

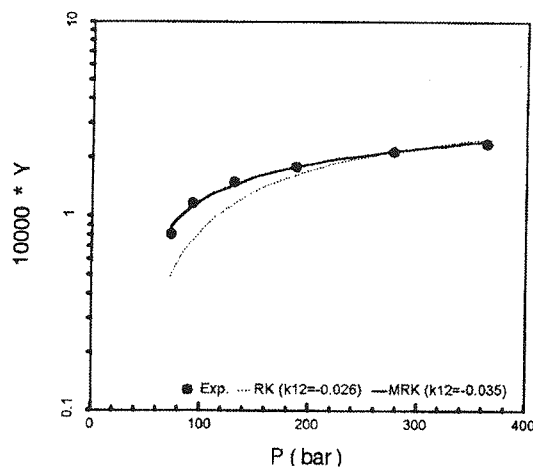
توجه به این نکته حائز اهمیت است که خطای محاسبات با استفاده از معادلات حالت مختلف برای سیستم اسید بنزوئیک در فلوروفرم به میزان قابل توجهی بیش از سیستم های دیگر است. این موضوع به دلیل قطبی بودن مولکول های اسید بنزوئیک و فلوروفرم می باشد که انحراف سیستم از حالت ایده آل را بیشتر می کند. در نتیجه برای مدلسازی دقیقتر چنین سیستم هایی بایستی از معادله حالت مبتنی بر تئوری های ترمودینامیک آماری برای سیستم های همبسته (associating fluids) استفاده شود و استفاده از معادله حالت درجه سه و قواعد اختلاط مرسوم و اندروالس فقط برای سیستم هایی مناسب است که حلال آنها همچون اتان، غیر قطبی باشند.



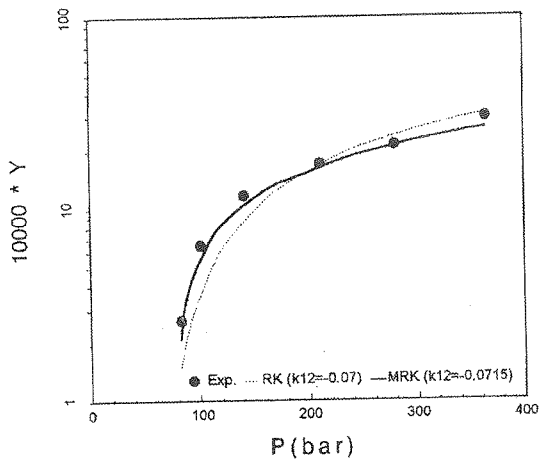
شکل (۲) حلالیت ۲ - نفتول در اتان فوق بحرانی در ۱۵ / ۳۱۸ درجه کلوین. نقاط مقادیر تجربی، منحنی نقطه چین نتایج محاسباتی توسط معادله حالت RK و منحنی توپر نتایج محاسباتی توسط معادله حالت RK و مقادیر دانسیته حلال خالص.



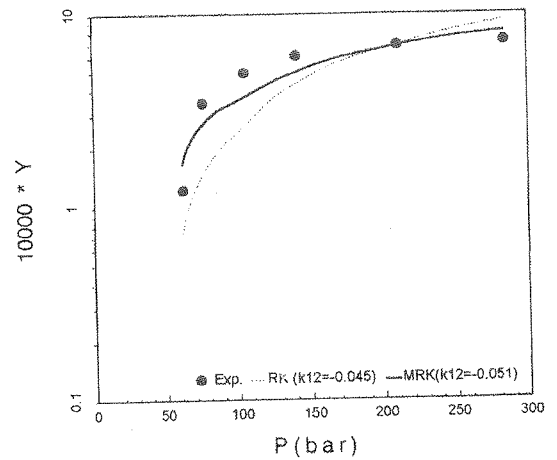
شکل (۳) حلالیت ۲ - نفتول در اتان فوق بحرانی در ۱۵ / ۳۲۸ درجه کلوین. نقاط مقادیر تجربی، منحنی نقطه چین نتایج محاسباتی توسط معادله حالت RK و منحنی توپر نتایج محاسباتی توسط معادله حالت RK و مقادیر دانسیته حلال خالص.



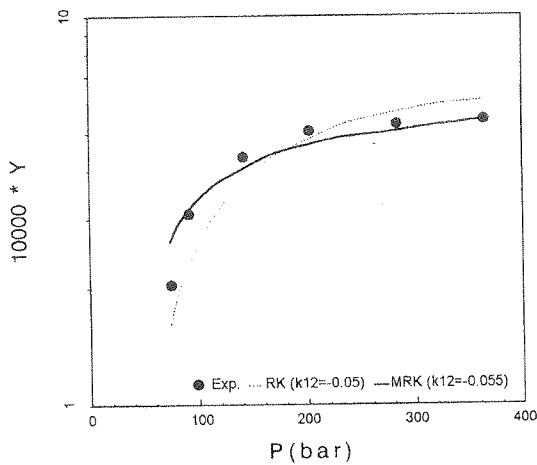
شکل (۱) حلالیت ۲ - نفتول در اتان فوق بحرانی در ۱۵ / ۳۰۸ درجه کلوین. نقاط مقادیر تجربی، منحنی نقطه چین نتایج محاسباتی توسط معادله حالت RK و منحنی توپر نتایج محاسباتی توسط معادله حالت RK و مقادیر دانسیته حلال خالص.



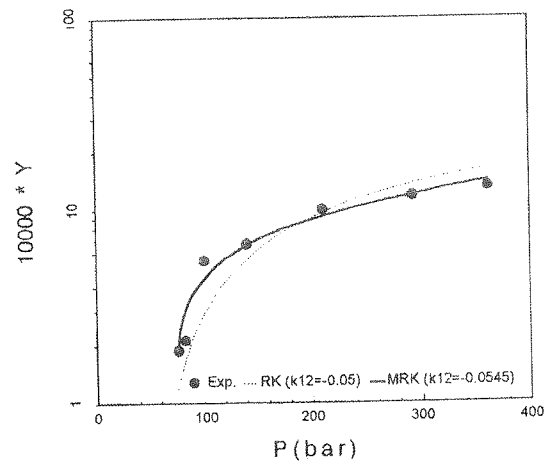
شکل (۶) حلالیت اکریلیدین در اتان فوق بحرانی در ۳۲۸ / ۱۵ درجه کلوین. نقاط مقادیر تجربی، منحنی نقطه چین نتایج محاسباتی توسط معادله حالت RK و منحنی توپر نتایج محاسباتی توسط معادله حالت RK و مقادیر دانسیته حلال خالص.



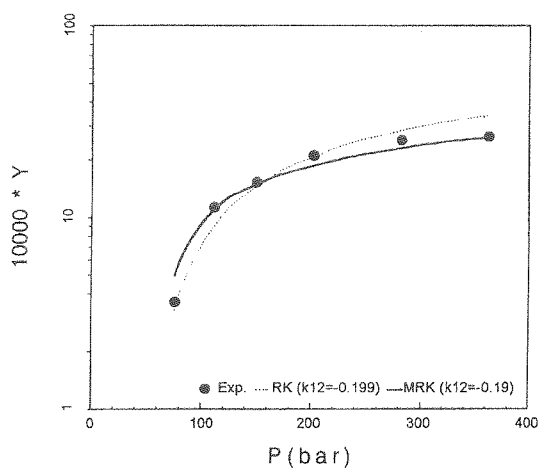
شکل (۴) حلالیت اکریلیدین در اتان فوق بحرانی در ۳۰۸ / ۱۵ درجه کلوین. نقاط مقادیر تجربی، منحنی نقطه چین نتایج محاسباتی توسط معادله حالت RK و منحنی توپر نتایج محاسباتی توسط معادله حالت RK و مقادیر دانسیته حلال خالص.



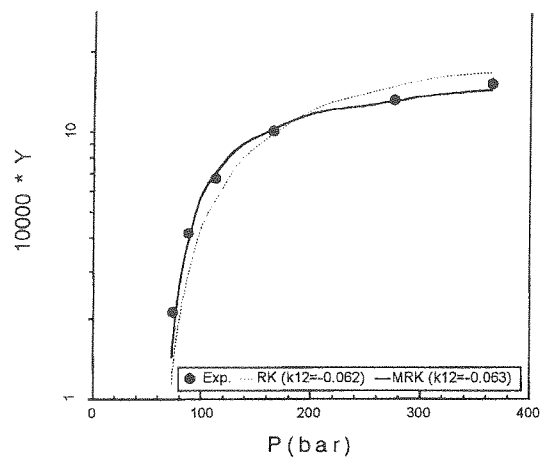
شکل (۷) حلالیت ۴،۱ - نفتو کوبینون در اتان فوق بحرانی در ۳۰۸ / ۱۵ درجه کلوین. نقاط مقادیر تجربی، منحنی نقطه چین نتایج محاسباتی توسط معادله حالت RK و منحنی توپر نتایج محاسباتی توسط معادله حالت RK و مقادیر دانسیته حلال خالص.



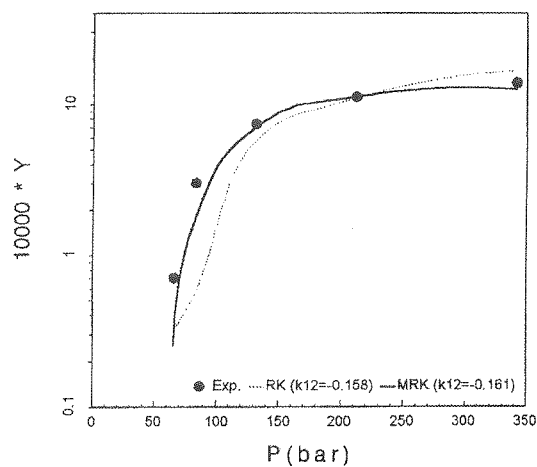
شکل (۵) حلالیت اکریلیدین در اتان فوق بحرانی در ۳۱۸ / ۱۵ درجه کلوین. نقاط مقادیر تجربی، منحنی نقطه چین نتایج محاسباتی توسط معادله حالت RK و منحنی توپر نتایج محاسباتی توسط معادله حالت RK و مقادیر دانسیته حلال خالص.



شکل (۹) حلالیت اسید بنزونیك در اتان فوق بحرانی در ۳۱۸/۱۵ درجه کلویں. نقاط مقادیر تجربی، منحنی نقطه چین نتایج محاسباتی توسط معادله حالت RK و منحنی توپر نتایج محاسباتی توسط معادله حالت RK و مقادیر دانسیته حلال خالص.



شکل (۸) حلالیت ۴،۱ - نفتوکوینون در اتان فوق بحرانی در ۳۲۸/۱۵ درجه کلویں. نقاط مقادیر تجربی، منحنی نقطه چین نتایج محاسباتی توسط معادله حالت RK و منحنی توپر نتایج محاسباتی توسط معادله حالت RK و مقادیر دانسیته حلال خالص.



شکل (۱۰) حلالیت اسید بنزونیك در فلوروفرم فوق بحرانی در ۳۱۸/۱۵ درجه کلویں. نقاط مقادیر تجربی، منحنی نقطه چین نتایج محاسباتی توسط معادله حالت RK و منحنی توپر نتایج محاسباتی توسط معادله حالت RK و مقادیر دانسیته حلال خالص.



جدول (۱) مقایسه مقادیر خطا برای معادلات حالت مختلف، نتایج تجربی از مرجع [۴] می باشد.

AAD%					تعداد نقاط	حل شونده ها
RK*	RK+	RK+	Yu+	PR+		
VdW1	VdW2	VdW1	VdW1	VdW1		
۷/۱۸	۲۶/۴۴	۱۹/۷	۲۶/۸۵	۲۵/۱۸	۱۹	۲ - نفتول در اتان
۱۳/۵	۳۷	۲۵	۲۶/۶۰	۳۳/۳۷	۱۹	اکریدین در اتان
۸/۳۳	۲۵/۵	۱۶/۸۲۵	۲۵/۶۳۵	۲۲/۹۵	۱۲	۴، ۱ - نفتوکویینون در اتان
۱۰/۸	۱۹/۹	۱۱/۰.۸	۲۳/۸۵	۲۰/۶	۶	اسید بنزوئیک در اتان
۲۳/۶	۳۳/۸۲	۲۸/۳۴	۴۳/۷۰	۴۲/۲	۵	اسید بنزوئیک در فلوروفرم
۱۱/۰.۷۷	۲۹/۵	۲۰/۶۴۵	۳۰/۷۳	۲۸/۲۴		درصد کلی خطا:

\* محاسبات با معادله حالت RK و قاعده اختلاط مرسوم و اندروالس و با به کار بردن نتایج تجربی دانسیته حلال خالص و

جدول (۲) مقادیر پارامتر قابل تنظیم  $K_{12}$  برای معادلات حالت مختلف.

$K_{12}$					دما	حل شونده ها
RK*	RK+	RK+	Yu+	PR+		
VdW1	VdW2	VdW1	VdW1	VdW1	K	
-۰/۰.۲۵	-۰/۰.۶۲	-۰/۰.۲۶	۰/۱۲	۰/۱۱	۳۰۸/۱۵	۲ - نفتول در اتان
-۰/۰.۲۹	-۰/۰.۸۳	-۰/۰.۲۶	۰/۱۲	۰/۰.۹۶	۳۱۸/۱۵	
-۰/۰.۴	-۰/۰.۸۳	-۰/۰.۲۹	۰/۱۲	۰/۱.۰۳	۳۲۸/۱۵	
-۰/۰.۵۱	-۰/۰.۵	-۰/۰.۴۵	۰/۱۳۴	۰/۱.۰۹	۳۰۸/۱۵	اکریدین در اتان
-۰/۰.۵۴۵	-۰/۰.۵۳	-۰/۰.۵	۰/۱۴	۰/۱.۰۷	۳۱۸/۱۵	
-۰/۰.۷۱۵	-۰/۰.۷۷	-۰/۰.۷	۰/۱۱۳	۰/۰.۹۵	۳۲۸/۱۵	
-۰/۰.۵۵	-۰/۰.۸	-۰/۰.۵	۰/۱۳۹	۰/۱۱	۳۰۸/۱۵	۴، ۱ - نفتوکویینون در اتان
-۰/۰.۶۳	-۰/۰.۸۷	-۰/۰.۶۲	۰/۱۴	۰/۱.۰۶	۳۲۸/۱۵	
-۰/۱۹	-۰/۲۷۹	-۰/۱۹۹	۰/۰.۵	۰/۰.۱	۳۱۸/۱۵	اسید بنزوئیک در اتان
-۰/۱۶۱	-۰/۲۲۶	-۰/۱۵۸	۰/۰.۶۱	۰/۰.۴	۳۱۸/۱۵	اسید بنزوئیک در فلوروفرم

\* محاسبات با معادله حالت RK و قاعده اختلاط مرسوم و اندروالس و با به کار گیری نتایج تجربی دانسیته حلال خالص

- [1] A. A. Clifford and K. D. Bartle, "Supercritical Fluid Extraction", J. Chem. Tech. Biotechnol., 58, 3, 307, 1993.
- [2] J. B. Hannay and J. Hogarth, J. Proc. Roy. Soc. (London) ser. A, 1879, 29, 324.
- [3] H. E. Messmore, U. S. Pat. 2420185, 1943.
- [4] K. Ohgaki and I. Tsukahara, "A fundamental study of extraction with the Supercritical Fluid. solubilities of  $\alpha$ -tocopherol, palmitic acid and tripalmitin in compressed CO<sub>2</sub> at 25°C and 40°C", International chem. Eng., April, 302, 1989.
- [5] S. Levi and J. Sim, "Selective Removal of Cholesterol from egg yolk products by supercritical CO<sub>2</sub> fluid extraction", can. Inst. Food. Sci. Technol., 21, 369, 1988.
- [6] S. Watts, "The catch of cholesterol free Milk", Food. Sci., April, 122, 16, 1989.
- [7] E. C. McDonald and et. al., "Chemicals from Forest products by SFE", Fluid Phase Equilibria, 10, 337-344, 1983.
- [8] C. Yokoyama, "Solubility of PbO in ScW", Fluid Phase Equilibria, V82, P323, 1993.
- [9] P. Coutsikos, "Solubilities of p-Quinone and 9, 10- Anthraquinone in Supercritical Carbon Dioxide", J. Chem. Eng. Data, 42, 463, 1997.
- [10] M. S. Curren and R. C. Burk, "Solubilities of Acidic Pesticides in Water and Liquid and Supercritical Carbon Dioxide", J. chem. Eng. Data, 42, 727, 1997.
- [11] I. Medina and J. L. Martinez, "Dealcoholisation of Cider by Supercritical Extraction with Carbon Dioxide", J. Chem. Tech. Biotechnol., 68, 14-18, 1997.
- [12] B. C. Roy and et. al. "Supercritical CO<sub>2</sub> Extraction of Essential Oils and Cuticular Waxes from Peppermint Leaves", J. Chem. Tech. Biotechnol., 67, 21-26, 1996.
- [13] D. Y. Peng and D. B. Robinsin, Ind. Eng. Chem. Fundam., 15, 59, 1976.
- [14] O. Redlich and J. n. S. Kwong, Chem. Rev., 44, 233, 1949.
- [15] J. M. Yu and B. C. Y. Lu, Fluid Phase Equilibria, 34, 1, 1987.
- [16] T. W. Leland and P. S. Rowlinson, "Recent developments in the theory of fluid mixtures," Ind. Eng. Chem., 60, P15, 1968.
- [17] T. K. Kwak and et. al. , "Vander Waals Mixing Rules for Cubic equations of State Application for SCE Modelling " Chem. Eng. Science, 41, 5, 1303-1309. 1986.
- [18] W. J. Schmitt and R.C. Reid , "Solubility of Monofunctional organic solids in chemically diverse supercritical fluids", J. Chem. Eng. Data, 31, 204-212, 1986.