

## بررسی مدل‌های مختلف ارائه شده برای مدل سازی حلالیت در سیال فوق بحرانی

رضا عروج<sup>۱</sup>، ضحی وطنی<sup>۱</sup>، حسین ابوالقاسمی<sup>۱\*</sup>، محمد مهدویان<sup>۱</sup>

۱- تهران، دانشگاه تهران، پردیس دانشکده های فنی، دانشکده مهندسی شیمی

۲- تهران، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران

پیام نگار: hoab@ut.ac.ir

### چکیده

طراحی و توسعه فرآیند استخراج با سیال فوق بحرانی وابسته به توانایی مدل سازی حلالیت حل شونده در حلال فوق بحرانی دارد. یک حلالیت خوب باعث تسریع مراحل اولیه استخراج و تا حدودی کاهش زمان انجام فرآیند می گردد. بنابراین میزان حلالیت یکی از پارامترهای مهم برای بدست آوردن میزان مناسب استخراج در شرایط عملیاتی بهینه می باشد. با توجه به محدودیتهای انجام آزمایشات میزان حلالیت در سیال فوق بحرانی، امروزه مدل سازی حلالیت و اصلاح مدل‌های موجود برای بدست آوردن مدل‌های مناسبتر بطور وسیعی مورد توجه قرار گرفته شده است. بطور کلی سه روش برای مدل سازی حلالیت وجود دارد: (i) روش بر پایه دانسیته، (ii) روش پارامتر حلالیت که در آن رفتار سیال فوق بحرانی را مانند یک مایع در نظر می گیرند، و (iii) روش استفاده از معادلات حالت که در آن رفتار سیال فوق بحرانی مانند یک گاز فشار بالا در نظر گرفته می شود. در این مقاله هر یک از آنها مورد بررسی قرار گرفته است.

کلمات کلیدی: حلالیت، سیال فوق بحرانی، مدل نیمه تجربی، معادلات حالت، مدل تئوری محلولهای منظم.

### ۱- مقدمه

حلالیت عبارت است از غلظت حل شونده در فاز فوق بحرانی در دما و فشار معین، هنگامی که در تعادل با جزء خالص می باشد. حلالیت باعث تسریع مراحل اولیه استخراج و کاهش زمان فرآیند می شود. بطور کلی میزان حلالیت دلالتی بر قابلیت استخراج نسبی ماده بر حسب تابعی از دما و فشار دارد و در شرایط کاری برای بدست آوردن استخراج مناسب ترکیبات، مهم می باشد. بنابر این حلالیت یکی از کلیدهای مهم برای بدست آوردن استخراج کمی در مدت زمان معقول بوسیله کمترین میزان مصرف سیال فوق بحرانی می باشد [۴-۲].

در سالهای اخیر توجه زیادی به استفاده از روش استخراج بوسیله سیال فوق بحرانی<sup>۱</sup> به جای روش استخراج با حلالهای آلی متداول صورت گرفته است. SFE در زمینه های مختلفی مانند فرآیندهای استخراج وخالص سازی، شیمی و بیوشیمی و اخیراً در استخراج فلزات و فرآیندهای پلیمری مورد توجه قرار گرفته است [۱].

1. Supercritical Fluid Extraction (SFE)

$$AARD(\%) = \frac{1}{n} \left| \sum \frac{y_{2,\text{exp}} - y_{2,\text{calc}}}{y_{2,\text{exp}}} \right| \times 100 \quad (1)$$

که n تعداد نقاط تجربی می باشد.

در این مقاله به بررسی روشهای ارائه شده برای مدل سازی حلالیت در ناحیه فوق بحرانی پرداخته شده است.

## ۲. مدل سازی حلالیت با استفاده از مدل‌های نیمه تجربی

### ۲-۱ مدل کراستیل

مدل کراستیل میزان حلالیت حل شونده در سیال فوق بحرانی را به دانسیته سیال خالص فوق بحرانی و دمای مطلق مربوط می سازد. این مدل بر پایه این فرض که یک مولکول حل شونده A با k مولکول از حلال B تشکیل کمپلکس AB<sub>k</sub> را می دهد، می باشد. فرم معادله کراستیل به صورت زیر می باشد:

$$\ln S_r = k \ln \rho + \frac{\alpha}{T} + \beta \quad (2)$$

$\beta$  ثابت مربوط به جرم مولکولی جزء حل شونده و حلال و  $\alpha$  ثابت و مساوی با  $\frac{\Delta H}{R}$  است ( $\Delta H$  مجموع آنتالپی های تبخیر و حل شدن حل شونده می باشد) [۹].

رابطه S با  $\gamma$  بصورت زیر می باشد [۱۰]:

$$S_2 = \frac{r M_{\text{wsolute}} y_2}{M_{\text{wsolute}} (1 - y_2)} \quad (3)$$

### ۲-۲ مدل دل واله و آگولیرا

فرم اصلاح شده معادله کراستیل به خاطر بهتر کردن همبستگی داده‌های حلالیت بوسیله دل واله و آگولیرا ارائه شد که در آن وابستگی دما بیشتر مورد توجه قرار گرفته شده است:

$$\ln S = k \ln \rho + \frac{\alpha_1}{T} + \frac{\alpha_{11}}{T^2} + \beta \quad (4)$$

که ثوابت معادله فوق از خطی داده های آزمایشگاهی بدست می آیند. در مدل‌های کراستیل و دل واله و آگولیرا اگر چه دانسیته تابع دما و فشار می باشد، ولی عامل فشار بصورت صریح وارد نشده است و به عبارت دیگر این دو معادله برای مدل سازی حالت ایزوبار مناسب هستند [۱۱].

از طرف دیگر با توجه به اینکه بدست آوردن داده های آزمایشگاهی تعادل فازی در فشارهای بالا بسیار مشکل و پرهزینه است، گسترش و اصلاح مدل‌های موجود برای مدل سازی مناسب داده های آزمایشگاهی برای یک سیستم سیال فوق بحرانی - حل شونده بسیار مفید می باشد [۵].

مدل سازی بوسیله مدل‌های نیمه تجربی برای تخمین میزان حلالیت نیازی به خواص بحرانی نمی باشد و نتایج مطلوبی را برای همبستگی داده های آزمایشگاهی ایجاد می کنند، ولی نیازمند اطلاعات دقیق آزمایشگاهی هستند [۲]. در مدلسازی حلالیت با استفاده از معادلات حالت، سیال فوق بحرانی مانند یک گاز فشار بالا در نظر گرفته می شود [۶]. در مدل سازی با استفاده از مدل تئوری محلول منظم<sup>۱</sup> سیال فوق بحرانی به عنوان یک حلال مایع در نظر گرفته می شود و ضریب اکتیویته در رقت بی نهایت برای محاسبه میزان غیر ایده آل بودن تعادل حلال-حل شونده به کار برده می شود [۷].

برای اندازه گیری میزان حلالیت در سیالات فوق بحرانی دو روش استاتیکی و دینامیکی وجود دارد. در روش استاتیکی حجم معینی از سیال فوق بحرانی در تعادل با نمونه قرار می گیرد. بعد از به تعادل رسیدن، شیر خروجی باز شده تا همراه با افت فشار، آنالیت (نمونه مورد آزمایش) وارد ظرف جمع آوری شده و سپس میزان حلالیت در دما و فشار مورد نظر اندازه گیری می شود. در روش دینامیکی سیال تازه با سرعت جریان معینی بطور پیوسته از میان نمونه عبور می کند و بعد از اشیاع شدن با آنالیت، وارد تله<sup>۲</sup> می شود. بعد از جمع آوری و اندازه گیری نمونه، با توجه به سرعت جریان و زمان عبور سیال فوق بحرانی اشیاع شده، میزان حلالیت محاسبه می شود. برای اندازه گیری آنالیت جمع آوری شده در تله، معمولاً از روشهای وزن سنجی، کروماتوگرافی و اسپکتروفتومتری استفاده می شود.

با استفاده از روش استاتیک می توان حلالیت جامدات سنگین و پلیمرها را تعیین کرد. در این روش از حداقل مقدار آنالیت برای اندازه گیری حلالیت استفاده می شود. روش دینامیک ساده تر است اما برای تعیین حلالیت مولکولهای سنگین مناسب نیست [۸].

درصد میانگین قدر مطلق خطای نسبی<sup>۳</sup> (AARD%) برای میزان حلالیت حل شونده در سیال فوق بحرانی از رابطه زیر محاسبه می گردد:

1. Regular Solution Theory Model
2. Trap
3. Average Absolute Relative Deviation

جدول ۱- مقادیر میانگین قدر مطلق خطای نسبی برای مدل‌های نیمه تجربی [۱۴]

Eq(۲)	Eq(۴)	Eq(۵)	Eq(۶)	Eq(۷)	ماده حل شده
۱۶/۰	۱۶/۳	۱۸/۶	۱۲/۶	۱۱/۸	اسنفتالین <sup>۱</sup>
۶/۳	۵/۴	۶/۱	۴/۵	۳/۹	کافئین
۱۱۲/۰	۱۲۲/۱	۳۳۶/۲	۸۵/۷	۵۱/۵	کوماریک اسید- <sup>۲</sup> m
۵۷/۳	۶۲/۵	۱۰۶/۸	۴۵/۷	۳۶/۲	کوماریک اسید- <sup>۲</sup> P
۲۷/۴	۲۹/۳	۴۸/۸	۳۴/۲	۳۷/۲	د د ت ۴
۸۰/۷	۹۴/۱	۱۸۲/۹	۶۰/۱	۵۲/۸	اندرین ۵
۵۵/۵	۶۰/۵	۷۸/۸	۳۰/۸	۲۳/۵	نفتالین
۵/۷	۷/۱	۳/۱	۷/۷	۸/۳	پروپیلن گالیت ۶
۶۴/۲	۷۱/۴	۶۹/۹	۵۵/۶	۴۵/۴	اسید وانیلیک ۷
۱۲/۸	۱۰/۶	۵/۱	۹/۸	۹/۹	ویتامین K

## ۳-۲- مدل یو و همکارانش

در این مدل کسر مولی حل شونده به دما و فشار ارتباط داده می شود که به صورت زیر می باشد:

$$y_p = C_0 + C_1P + C_2P^2 + C_3PT(1 - y_p) + C_4T + C_5T^2 \quad (5)$$

در این مدل متغیر وابسته  $y_2$  بر حسب متغیر مستقل  $PT(1 - y_2)$  بکار برده شده است. این بدین معنی می باشد که برای محاسبه  $y_{2,calc}$  در دما و فشار مشخص، باید مقادیر  $y_{2,exp}$  مشخص باشد. گرفتن لگاریتم ساده از دو طرف معادله باعث بالا رفتن دقت تا دو برابر می گردد [۱۲].

۳. یک رابطه خطی بین  $\ln y_p$  و  $\ln p_p$  در رنج‌های مختلف دمایی و فشاری مشاهده می گردد.

با در نظر گرفتن موارد بالا و برای رسیدن به یک معادله با دقت بالا،

معادله تجربی زیر توسط جویبان و همکارانش ارائه شد:

$$\ln y_p = M_0 + M_1P + M_2P^2 + M_3PT + \frac{(M_4T)}{P} + M_5 \ln p \quad (7)$$

که  $M_0$  تا  $M_5$  ثوابت معادله فوق می باشند [۱۴].

جویبان و همکارانش میزان حلالیت ۱۰۶ ماده را توسط ۵ معادله نیمه تجربی فوق مورد بررسی قرار دادند. در جدول (۱) میزان خطای مدل‌های فوق برای تعدادی از مواد لیست شده اند.

## ۴-۲- مدل گوردیلو

گوردیلو و همکارانش مدل زیر را برای مدل سازی داده های آزمایشگاهی حلالیت در حالت فوق بحرانی ارائه دادند:

$$\ln y_p = D_0 + D_1P + D_2P^2 + D_3PT + D_4T + D_5T^2 \quad (6)$$

ثوابت معادله فوق از خطی داده های آزمایشگاهی بدست می آیند [۱۳].

## ۵-۲- مدل جویبان و همکارانش

با مرور داده های آزمایشگاهی و مدل‌های ارائه شده، جویبان و همکارانش نتیجه گرفتند که:

۱. یک رابطه خطی بین  $\ln y_p$  و فشار در شرایط ایزوترم مشاهده می شود.

۲. یک نسبت غیر خطی بین  $\ln y_p$  و دما در شرایط ایزوبار وجود دارد.

## ۶-۲- مدل بارتل

مدل ارائه شده توسط بارتل و همکارانش برای پیش بینی حلالیت در سیال فوق بحرانی به صورت زیر می باشد:

$$\ln\left(\frac{yP}{P_{ref}}\right) = A + C(\rho - \rho_{ref}) \quad (8)$$

که

$$A = a_1 + \frac{a_2}{T} \quad (9)$$

از دو معادله فوق، فرم معادله ارائه شده توسط بارتل و همکارانش به صورت زیر حاصل می گردد:

1. Acenaphthalene
2. m-Coumaric acid
3. p-Coumaric acid

$$\ln E = \alpha \left[ \frac{V_r (\gamma \delta_1 \delta_r - \delta_r^2)}{RT} - \ln \left( 1 - \frac{\delta_r^2}{P} \right) \right] + \beta \quad (15)$$

ثوابت  $\alpha, \beta$  معادله فوق هستند که از خطی داده های آزمایشگاهی بدست می آیند [17].

#### ۱۰-۲- مدل برانش واکرت

برانش واکرت رابطه زیر را برای پیش بینی ضریب افزایش در حلال فوق بحرانی ارائه کردند:

$$(16)$$

$$\text{Log} E = -1.04 + 5.14V_x - 2.88T_R V_x + 1.16\rho_R + 0.52\rho_R \pi_2^* - 0.11\rho_R + 0.83T_R \sum \alpha_2^H - 0.22\rho_R \sum \alpha_2^H + 0.70\rho_R \sum \beta_2^H$$

مشکل اصلی مدل فوق عدم وجود مقادیر عددی متغیرهای مدل برای بسیاری از مواد می باشد. سایر محققان برای پیش بینی حلالیت توسط این روش، خطایی در حدود ۵۶٪ را گزارش کرده اند.

با توجه به اینکه معادلات (۱۵) و (۱۶) نیازمند خواص فیزیکی می باشند و این خواص برای بسیاری از مواد موجود نمی باشند، استفاده از روشهای تخمین خواص برای تخمین خواص فیزیکی مواد، سرچشمه ایجاد خطا در محاسبات بعدی می گردد [18].

#### ۱۱-۲- مدل تان و همکارانش

با توجه به اینکه در نزدیکی نقطه بحرانی میزان دانسیته حلال بطور محسوسی کاهش می یابد، برهمکنش مولکولی بین مولکولها نیز کاهش می یابد و تاثیر بر همکنش بین مولکولها نیز بزرگ می شود و بنابراین میزان خطای مدل کراستیل نیز افزایش می یابد.

تان و همکارانش ترکیب تاثیر فیزیکی و پیوندی را مورد بررسی قرار دادند. با توجه به این مطالعات، در یک سیستم شامل حل شونده و سیال فوق بحرانی، مولکولهای حل شونده (A) درون فاز سیال بوسیله برهمکنش با سیال تبخیر شده و سپس واکنش با مولکولهای سیال (B) برای تشکیل کمپلکس  $AB_k$  انجام می شود. واکنش تعادلی به صورت زیر می باشد:



که k ثابت تعادلی واکنش می باشد و به صورت زیر بیان می شود:

$$\ln \left( \frac{yP}{P_{ref}} \right) = a_1 + \frac{a_2}{T} + C(\rho - \rho_{ref}) \quad (10)$$

در این رابطه  $P_{ref}$  عبارت از فشار استاندارد ۱ بار و  $P_{ref}$  عبارت از دانسیته استاندارد و برابر با  $\frac{Kg}{m^3}$  می باشد. برای محاسبه ثوابت، ابتدا در دمای ایزوترم از معادله (۸) مقادیر A و C را بدست می آوریم. میانگین مقادیر C را گرفته و  $C_{ave}$  بدست می آید. با  $C_{ave}$ ، مقادیر A دوباره محاسبه می گردند. در انتها مقادیر A بر حسب  $\frac{1}{T}$  رسم شده و از روی نمودار با توجه به شیب خط و عرض از مبدا به ترتیب مقادیر  $\alpha_1$  و  $\alpha_2$  حاصل می گردند [15].

#### ۷-۲- مدل مندز-سنتیاگو و تیجا

مندز و همکارانش یک رابطه خطی ساده را برای مدل سازی حلالیت جامدات در سیال فوق بحرانی به صورت زیر ارائه دادند:

$$T \ln(yP) = A' + B'\rho + C'T \quad (11)$$

ثوابت  $A', B', C'$  با استفاده از خطی داده های آزمایشگاهی با معادله فوق بدست می آیند [16].

#### ۸-۲- مدل نیمه تجربی بر پایه دانسیته

در این مدل فرض می شود که یک رابطه خطی بین لگاریتم میزان حلالیت و لگاریتم دانسیته سیال فوق بحرانی وجود دارد:

$$\ln \left( \frac{S}{S_0} \right) = p \ln \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right) \quad (12)$$

با ساده سازی معادله فوق خواهیم داشت:

$$\ln(S) = p \ln \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right) + \ln S_0 \quad (13)$$

که با فرض  $\ln S_0 = q$  و جایگذاری در رابطه فوق، مدل نیمه تجربی بر پایه دانسیته به صورت رابطه (۱۲) حاصل می شود:

$$\ln S = p \ln(\rho) + q \quad (14)$$

p ثابت مربوط به حل شدن جزء حل شونده در سیال فوق بحرانی و q میزان حلالیت در  $\rho = \frac{gr}{Lit}$  می باشد [8].

#### ۹-۲- مدل زیگر واکرت

زیگر واکرت مدلی را ارائه دادند که بر پایه تئوری محلولهای منظم، ضریب افزایش در حلال فوق بحرانی به صورت زیر محاسبه می گردد:

جدول ۲- درصد خطا بوسیله مدل سازی حلالیت توسط مدل‌های نیمه تجربی

حلال	شماره مرجع	Eq(۲۱)	Eq(۱۱)	Eq(۱۰)	Eq(۶)	Eq(۴)	Eq(۲)
دای د پی ام <sup>۱</sup>	۱۰	-	۱/۹۵	-	-	-	۷/۷۷
۵۱ - ان دی ای <sup>۲</sup>	۱۰	-	۱/۰۷	-	-	-	۱/۸۲
P ۰۱ اسیدکوماریک <sup>۳</sup>	۲	۲۲/۰۸۷	-	-	-	-	۲۸/۵۷
اسید کافیک <sup>۴</sup>	۲	۱۲/۳۸	-	-	-	-	۳۰/۳۳
اسید فرولیک <sup>۵</sup>	۲	۸/۸۳	-	-	-	-	۹/۶۵
رنگ فتوکرومیک <sup>۶</sup>	۲۱	-	۶/۳	۶/۶	-	-	۷/۹
هورستیل <sup>۷</sup>	۲۰	-	-	-	۷/۶۳	۱۰۱/۵۶	۱۳/۹۳

$$\ln E = A + Bp \quad (۲۱)$$

برای محاسبه E در دما و فشار مشخص، نیاز به داشتن فشار بخار می‌باشد. این مدل همبستگی مناسبی را با داده های تجربی نشان می‌دهد. همچنین مشاهده می‌گردد که زمانی که از داده های حلالیت در حول و حوش نقطه بحرانی صرف نظر می‌کنیم، میزان خطا بطور محسوسی کاهش می‌یابد [۲].

در جدول (۲) میزان خطا برای مدل سازی حلالیت حل شونده های مختلف در حالت فوق بحرانی توسط مدل‌های نیمه تجربی مورد بررسی قرار گرفته شده است که بطور خلاصه در این جدول ارائه شده است.

### ۳- مدل سازی حلالیت با استفاده از معادلات حالت

برای انجام عملیات مدل سازی با استفاده از معادلات حالت یک سیستم دو جزئی شامل جزء ۱ (حلال فوق بحرانی) و جزء ۲ (حل شونده) در نظر گرفته می‌شود. جامد حل شونده را خالص در نظر گرفته و از نفوذ حلال فوق بحرانی در حل شونده جامد صرف نظر می‌شود. استفاده از روش تعادل فاز و مساوی قرار دادن فوگاسیته دو فاز جامد و فوق بحرانی برای جزء حل شونده، متداولترین روش برای محاسبه کسر مولی

$$k = \frac{\hat{f}_r}{\left[ \hat{f}_r^* \left( \hat{f}_1 \right)^n \right]} \quad (۱۸)$$

که زیر نویس ۱ به حل شونده، ۲ به حلال فوق بحرانی و ۳ به کمپلکس حلال-حل شونده اشاره دارد. با قرار دادن عبارتهای فوگاسیته در معادله (۱۷)، معادله نهایی به صورت زیر حاصل می‌گردد:

$$\frac{y}{(1-y)^n} = \left[ k \hat{\phi}_1^* \exp \left[ \frac{V_r (P - P_r^{Sub})}{RT \hat{\phi}_r} \right] \right] P^{n-1} \quad (۱۹)$$

که \* اشاره به حالت خالص دارد.

اگر هیچ پیوندی رخ ندهد یعنی هنگامی که  $n=0$  باشد، در این حالت معادله تبدیل به معادله ای می‌شود که از معادلات حالت بدست می‌آید. اگر حلال فوق بحرانی گاز ایده آل در نظر گرفته شود، فرم معادله ارائه شده توسط کراستیل حاصل می‌شود. در حالتی که  $y \ll 1$ ،  $n \neq 0$  باشد، معادله زیر حاصل می‌گردد:

$$\ln y_r = H_1 \ln(\rho T) + H_2 \rho + \frac{H_3}{T} + H_4 \quad (۲۰)$$

در معادله فوق  $H_1$  عدد پیوندی و سایر پارامترها ثوابت مدل هستند که از خطی داده های آزمایشگاهی بدست می‌آیند [۱۹].

### ۱۲-۲- مدل اشمیت و رد

مدل ارائه شده توسط اشمیت و رد بصورت زیر می‌باشد:

- 1- DADPM
- 2- 1,5-NDA
- 3- P-Coumaric Acid
- 4- Caffeic Acid
- 5- Ferulic Acid
- 6- Photochromic Dye
- 7- Horsetail

جدول ۳- برخی از معادلات حالت درجه سوم متداول [۲۱،۲۲]

معادلات تحلیلی	مؤلف
$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)}$	۱۵ سوآو و ریدلیچ
$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)}$	پنگ و رابینسون
$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+c(v-b)}$	و پاتل تیجا
$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v^2 + ubv + wb^2}$	اشمیت و ونزل
$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v^2 + cbv - (c-1)b^2}$	هارمنسز و نپ
$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{(v+c)^2}$	۱۶ کبیک
$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v^2 + (c+b)v - bc}$	هنری

$$\alpha(T_r) = [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (30)$$

$$m_1 = \lambda_1 + \lambda_r \omega + \lambda_r \omega^2 \quad (31)$$

$\lambda_1, \lambda_r, \eta_1, \eta_r$  ثوابتی هستند که برای معادلات حالت مختلف مقادیر متفاوت را دارا می باشند. همانطور که گفته شد خواص فوق تابع خواص بحرانی و ضریب بی مرکزی می باشند که برای محاسبه این ضرایب از روشهای زیر می توان استفاده کرد:

۱- برای موادی که خواص آنها موجود می باشد، با جایگذاری در روابط مربوطه، این پارامترها محاسبه می گردند.

۲- روش دوم استفاده از روش گروه‌های کمکی<sup>۱</sup> (GCM) می باشد. در این روش برای تخمین خواص مواد نیاز به ساختار مولکولی ترکیب می باشد و از این روش برای مخلوطهایی که دارای ترکیب ناشناخته دارند نمی توان استفاده کرد. اولین کسی که از این روش برای تخمین خواص

1. Groups Contribution Method

حل شونده در سیال فوق بحرانی می باشد. معادله تعادل به صورت زیر بیان می شود:

$$f_p^S = f_p^V \quad (22)$$

از روش کلاسیک برای محاسبه فوگاسیته حل شونده با بکارگیری فشار بخار و ضریب پوینتینگ خواهیم داشت:

$$f_2^{OS}(p) = f_2^{OS}(P_2^{Sub}) \exp\left(\frac{v_2^S(P - P_2^{Sub})}{RT}\right) \quad (23)$$

برای محاسبه فوگاسیته حل شونده در فاز فوق بحرانی با استفاده از ضریب فوگاسیته  $(\phi_p^V)$  و فشار جزئی  $(Py_p)$  خواهیم داشت:

$$f_p^V = Py_p \phi_p^V \quad (24)$$

از معادلات (۲۲)، (۲۳) و (۲۴) میزان کسر مولی حلالیت به صورت رابطه زیر نتیجه می شود:

$$y_r = \frac{f_r^S}{\phi_r^V P} = \frac{P_r^{Sub} \exp\left(\frac{v_r^S(P - P_r^{Sub})}{RT}\right)}{P \phi_r^V} \quad (25)$$

در معادله فوق در دما و فشار مشخص، ضریب فوگاسیته با استفاده از معادلات حالت محاسبه می شود.

در مدل سازی حلالیت توسط معادلات حالت، معادلات درجه سوم ساده ترین نوع می باشند زیرا کمترین میزان داده را نیاز دارد و آن را در شرایط فوق بحرانی نیز می توانیم به کار ببریم. فرم کلی معادلات درجه سوم در معادله (۲۶) نشان داده شده است:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{\varepsilon(b, T) + \gamma(b, T)v + v^2} \quad (26)$$

یک معادله حالت خوب، معادله ای می باشد که بتواند در حوالی نقطه بحرانی نیز به خوبی میزان حلالیت را پیش بینی کند. [۲۱]. در جدول (۳) برخی از معادلات حالت متداول ارائه شده است. در جدول (۴) نیز برخی از قوانین اختلاط ارائه شده است.

$a$ ،  $b$  و  $c$  در روابط فوق وابسته به خواص بحرانی و ضریب بی مرکزی می باشند. این پارامترها از روابط زیر محاسبه می گردند:

$$b = h_1 R \frac{T_c}{P_c} \quad (27)$$

$$a(T) = a_c a(T_r) \quad (28)$$

که

$$a_c = \eta_r \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (29)$$

جدول ۴- برخی از قوانین اختلاط [۲۱]

a	b	c	علامت	پارامترها
$a = \sum_i \sum_j y_i y_j a_j$ $a_j = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_j)$	$b = \sum_i \sum_j y_i y_j b_j$ $b_j = \frac{b_i + b_j}{2}$	$c = \sum_i \sum_j y_i y_j c_j$ $c_j = \frac{c_i + c_j}{2}$	vdW <sup>۱</sup>	k <sub>ij</sub>
$a = \sum_i \sum_j y_i y_j a_j$ $a_j = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_j)$	$b = \sum_i \sum_j y_i y_j b_j$ $b_j = \frac{b_i + b_j}{2} (1 - l_j)$	$c = \sum_i \sum_j y_i y_j c_j$ $c_j = \frac{c_i + c_j}{2}$	vdW <sup>۲</sup>	k <sub>ij</sub> & l <sub>ij</sub>
$a = \sum_i \sum_j y_i y_j a_j$ $a_j = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_j + (k_j - k_j) y_i)$	$b = \sum_i \sum_j y_i y_j b_j$ $b_j = \frac{b_i + b_j}{2}$	$c = \sum_i \sum_j y_i y_j c_j$ $c_j = \frac{c_i + c_j}{2}$	mrPR	k <sub>ij</sub> & k <sub>ji</sub>
$a = \sum_i \sum_j y_i y_j a_j \left(\frac{b}{b_j}\right)^{m_j}$ $m_j = m_j = 1$ $a_j = \sqrt{a_i a_j}$	$b = \sum y_i b_i$ $b_j = \sqrt{b_i b_j}$	$c = \sum y_i c_i$ $c_j = \sqrt{c_i c_j}$	MR	m <sub>ij</sub>

مشاهده می شود که خطای تقریباً بالایی برای بسیاری از مواد وجود دارد که این خود سرچشمه ایجاد خطا در مراحل بعدی مدل سازی می گردد. از سایر معایب این روش می توان به پیچیدگی برخی از معادلات ارائه شده برای تخمین خواص بحرانی اشاره کرد.

#### ۴- مدل سازی با استفاده از مدل تئوری محلول منظم

در این مدل سیال فوق بحرانی به عنوان یک حلال مایع در نظر گرفته می شود و ضریب اکتیویته در رقت بی نهایت برای محاسبه میزان غیر ایده آل بودن تعادل حلال-حل شونده به کار برده می شود. با استفاده از این مدل، کسر مولی حل شونده از رابطه زیر محاسبه می شود:

$$y_r = \frac{f_r^S}{f_r^L \gamma_r} \quad (۳۲)$$

نسبت دو فوگاسیته از رابطه (۳۳) حاصل می شود:

$$h \frac{f_2^S}{f_2^L} = \frac{\Delta H_2^f}{R} \left( \frac{1}{T_{2,m}} - \frac{1}{T} \right) \quad (۳۳)$$

استفاده نمود، لیدسن<sup>۱</sup> بوده است.

تا کنون روشهای متعددی برای پیش بینی خواص مواد توسط GCM ارائه شده است که بنسون<sup>۲</sup> بر حسب میزان پیچیدگی معادله ارائه شده به صورت زیر دسته بندی کرد:

**روش درجه صفر:** در این روش تنها کمکی های اتمی در نظر گرفته می شود و برای پیشگویی با دقت بالا مناسب نیستند.

**روش درجه یک:** در این روش مولکولها به صورت گروههایی از اتمها تقسیم بندی می شوند ولی از تاثیر باندهای گروههای اطراف بر یکدیگر صرف نظر می شود.

**روش درجه دو:** در این روش برای هر یک از گروههای کمکی در نظر گرفته شده بر همکنش با نزدیکترین گروه در نظر گرفته می شود [۲۳، ۲۴].

به عنوان مثال در جدول زیر مقادیر تخمین زده برای دمای بحرانی توسط روش جوبک<sup>۳</sup> و کنستانتینو<sup>۴</sup> با مقادیر واقعی آن مقایسه شده است:

1. Lydresen
2. Benson
3. Joback
4. Constantinou

جدول ۵- مقادیر تخمین زده برای دمای بحرانی [۲۳]

$T_c$				دمای آزمایشگاهی (کلوین)	مواد
جوک		کنستانتیو			
مقدار پیش‌بینی شده	میزان انحراف	مقدار پیش‌بینی شده	میزان انحراف		
۴۲۳/۲	۵۳/۴	۳۴۸/۵	۲۱/۳	۳۶۹/۸	پروپان
۵۶۹/۴	۵۰/۲	۵۹۸/۸	۲۰/۸	۶۱۹/۶	۳- اتیل-۲ و ۲- دی متیل هگزان
۵۶۹/۴	۶۶/۳	۵۹۸/۶	۳۷/۱	۶۳۵/۷	۳- اتیل-۲ و ۳- دی متیل هگزان
۵۵۸/۹	۶۶/۹	۵۹۶/۶	۲۹/۲	۶۲۵/۸۰	۳- اتیل-۲ و ۴- دی متیل هگزان
۵۶۹/۴	۷۰/۷	۶۰۲/۱	۳۸	۶۴۰/۱۰	۳- اتیل-۳ و ۴- دی متیل هگزان
۵۵۸/۹	۶۶/۹	۵۹۶/۶	۲۹/۲	۶۲۵/۸	۴- اتیل-۲ و ۳- دی متیل هگزان
۵۶۹/۴	۸۷/۸	۵۹۸/۶	۴۹/۶	۶۴۳/۲	۳ و ۳- دتیل-۲- متیل پنتان
۵۶۴/۳	۷۶/۶	۵۹۲/۲	۴۸/۷	۶۴۰/۹	۳- اتیل-۲ و ۳- تری متیل پنتان
۵۵۳/۵	۶۷/۸	۵۸۶/۳	۳۴/۹	۶۲۱/۲	۳- اتیل-۲ و ۲- تری متیل پنتان
۵۵۳/۵	۹۰/۴	۵۸۶/۲	۵۷/۷	۶۴۳/۹	۳- اتیل-۲ و ۳- تری اتیل پنتان
۵۴۵/۸	۳۸/۱	۵۳۵/۲	۴۸/۷	۵۸۳/۹	۱- بروموپروپان
۵۲۷/۳	۲۸/۸	۵۲۲/۸	۳۳/۲	۵۵۶	۲- بروموپروپان
۶۵۱/۵	۳۲/۳	۶۲۳/۸	۶۰	۶۸۳/۸	۳ و ۴- دی متیل پیرودین
۶۵۱/۵	۱۵/۷	۶۲۳/۸	۳۴/۴	۶۶۷/۲	۳ و ۵- دی متیل پیرودین
۷۱۲/۱	۶۳/۱	۵۱۷/۳	۶۶/۳	۶۴۹	۲- متیل بنزن آمین
۶۲۹/۶	۳۶/۴	۶۰۳/۹	۶۲/۱	۶۶۶	۱ و ۲- دی برمواتان

ضریب اکتیویته در رقت بی نهایت بوسیله مدل محلول منظم از رابطه زیر حاصل می شود:

$$(\delta_1 - \delta_2)^2 - 1 + \left(\frac{v_2}{v_1}\right) - \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right)$$

برای محاسبه  $\Delta H_2^f$ ، یا داده های آن موجود می باشند یا اینکه می شود از روش یالکاسکی استفاده کرد.  $\delta_1$  بطور مستقیم از معادله حالت پنگ-رابینسون قابل محاسبه می باشد.  $v_1$  بوسیله معادله حالت جکسون و استوارد بدست می آید.  $\Delta U_2^{Vap}$  بوسیله روش گروه‌های کمکی ارائه شده توسط فدور تخمین زده می شود و  $\delta_2$  با توجه به رابطه (۳۵) با داشتن حجم مولی حل شونده بدست می آید. حجم مولی حل شونده به صورت یک پارامتر متغیر در نظر گرفته می شود و بوسیله مینیمم کردن تابع خطا حاصل می گردد [۷].

$\delta_1$  از رابطه زیر محاسبه می شود [۲۵]:

$$\ln \gamma_r^\infty = \left(\frac{v_r}{RT}\right) (\delta_1 - \delta_r)^2 + 1 - \left(\frac{v_r}{v_1}\right) + \ln\left(\frac{v_r}{v_1}\right) \quad (34)$$

رابطه پارامتر حل شونده با حجم مولی حل شونده به صورت زیر می باشد:

$$\delta_i = \left(\frac{\Delta U_i^{Vap}}{v_i}\right) \quad (35)$$

با جایگذاری روابط (۳۳) و (۳۴) در رابطه (۳۲)، کسر مولی حل شونده به صورت زیر حاصل می شود:

$$\ln y_2 = \frac{\Delta H_2^f}{R} \left(\frac{1}{T_{2,m}} - \frac{1}{T}\right) - \left(\frac{v_2}{RT}\right) \quad (36)$$



## ۵- نتیجه گیری

با توجه به اهمیت میزان حلالیت مناسب در حلال فوق بحرانی برای رسیدن به شرایط مطلوب عملیاتی و همچنین هزینه بالای آزمایشات تجربی، مدل سازی حلالیت در ناحیه فوق بحرانی بطور وسیعی مورد توجه قرار گرفته شده است. در سه روش ارائه شده برای اندازه گیری حلالیت که در این مطالعه مورد بررسی قرار گرفتند، هر یک دارای یک سری مزایا و معایب می باشند. بطور مثال مدل‌های نیمه تجربی مدل‌های ساده ای هستند که همبستگی مناسبی را نشان می دهند ولی پیشگویی را ندارند. معادلات حالت اگر چه توانایی پیش بینی حلالیت بدون خطی سازی داده های آزمایشگاهی را دارند، ولی نیازمند خواص بحرانی حل شونده می باشند که این خواص برای بسیاری از موجود نمی باشد و استفاده از روشهای تخمین نیز موجب ایجاد خطا در محاسبات بعدی و بالا رفتن میزان خطا می گردد. مدل محلولهای منظم هم نیازمند خواص فیزیکی حل شونده می باشد و هم دارای پارامتر تغییر پذیر هستند ولی در مقایسه با مدل‌های نیمه تجربی با تعداد یکسان پارامتر تغییر پذیر، نتایج مطلوب تری را ایجاد می کنند.

برای مقایسه بین مدل‌های نیمه تجربی و معادلات حالت، در این مطالعه مدل سازی حلالیت برای تری فنیل متان- اتان<sup>۱</sup> و پیرن-دیاکسید کربن<sup>۲</sup> مورد بررسی قرار گرفته شد. در جدول (۸) خواص بحرانی حل شونده ها، در جدول (۹) رنج دمایی و فشاری ارائه شده اند. برای مدل‌های نیمه تجربی از نرم افزار Eviews<sup>۳,۰</sup> استفاده شد و بعد از مدل سازی ضرایب هر یک از مدل‌ها حاصل شد. در جداول (۱۰) الی (۱۳) ضرایب معادلات (۲)، (۴)، (۶) و (۱۱) به ترتیب گزارش شده است. در جدول (۱۴) مقادیر خطا برای مواد مورد آزمایش ارائه شده است.

$$\delta_1 = \sqrt{\rho \int_0^p \left( \frac{P}{\rho^2} - \frac{T}{\rho^2} \left[ \frac{\partial P}{\partial T} \right]_p \right) d\rho} \quad (37)$$

گیدینگ رابطه زیر را برای محاسبه  $\delta_1$  ارائه داد:

$$\delta_1 = 1.25 P_C^{0.5} \left( \frac{\rho_r}{\rho_{r(Liq)}} \right) \quad (38)$$

که  $\rho_{r(Liq)} = 2/66$  می باشد. گیگارد و استریو دو رابطه زیر را برای پارامتر حل شونده ارائه کردند که بصورت زیر می باشند:

$$\delta_\gamma = A + B\rho \quad (39)$$

$$\delta_\gamma = a + b(\rho)^p \quad (40)$$

که  $A, B, b, a, p$  ثوابت معادلات فوق هستند [۲۶].

سو و همکارانش مدل محلول منظم را برای مدل سازی حلالیت ۶۰ ماده دارویی در دی اکسید کربن فوق بحرانی بکار بردند.  $v_2$  بصورت یک پارامتر تغییر پذیر در نظر گرفتند و رابطه زیر را برای حجم مولی حل شونده ارائه کردند:

$$\ln v_\gamma = \alpha \ln \rho_1 + \beta \quad (41)$$

ثوابت معادله فوق از خطی داده های تجربی حاصل می شوند. سو و همکارانش همچنین برای ارائه یک رابطه عمومی تر برای  $v_2$ ، میانگین مقادیر  $\beta$  را بدست آورده و حال با مقدار جدید آن، برای هر یک از مواد مقدار  $\alpha$  را بدست آوردند. آنها همچنین از سه مدل نیمه تجربی ارائه شده در روابط (۲)، (۱۱) و (۱۴) برای مدل سازی استفاده کردند و نتایج را با مقادیر بدست آمده توسط مدل محلول منظم در هر دو حالت که دارای یک و دو پارامتر متغیر پذیر است، مقایسه کردند که مقادیر خطا برای برخی از حل شونده ها در جدول (۶) ارائه شده است. میانگین خطای بدست آمده توسط مدل‌های فوق برای ۶۰ ماده رنگی در جدول (۷) لیست شده است.

همانطور که از جدول (۷) نیز مشاهده می گردد برای تعداد مساوی پارامتر تغییر پذیر، مدل بر پایه محلولهای منظم نتایج مناسب تری را برای مدل سازی حلالیت نسبت به مدل های نیمه تجربی نشان می دهد. مدل محلول منظم نیازمند خواص فیزیکی حل شونده می باشد. بسیاری از این خواص برای ماده مورد نظر موجود نمی باشند و این مشکل اصلی در استفاده از مدل بر پایه محلول منظم می باشد.

1. Triphenylmethane-Ethane
2. Pyrene- CO<sub>2</sub>

جدول ۶- درصد خطا برای مدل سازی حلالیت مواد دارویی در دی اکسید کربن فوق بحرانی [۷]

مواد	Eq.(۱۴)	Eq.(۱۱)	Eq.(۲)	مدل تئوری محلول منظم	
				مدل تک پارامتری	مدل دو پارامتری
آسپرین	۴/۷	۳۰/۳	۵/۲	۱۹/۷	۱۱/۵
کافئین	۲۸/۱	۴۸/۱	۲۱/۳	۳۱/۶	۲۰/۴
گلسترویل	۶/۲	۲۴/۶	۶	۸/۶	۷
کدئین	۱۱/۳	۴۲/۳	۱۲/۶	۱۶/۶	۲۸/۵
P- اسید کوماریک	۱۹	۴۹/۱	۲۰/۴	۳۰/۲	۲۸/۵
د د ت	۷/۶	۲۵/۴	۲/۸	۲۶/۵	۱۳/۳
دیازپام	۱۲/۳	۳۲	۱۱/۶	۱۵/۸	۱۱/۳
اسید فرولیک	۶/۶	۴۱/۹	۵/۴	۱۵/۲	۶/۱
G پنیسیلین	۲۵	۴۸/۷	۲۴/۹	۳۶/۷	۳۱/۲
پیروکسیکام	۸/۱	۳۳/۴	۸/۳	۲۴/۹	۸/۱
C ویتامین	۱/۴	۲	۲	۳/۷	۲

جدول ۷- مقادیر خطا [۷]

نوع معادله	مدل تئوری محلول منظم		Eq. (۲)	Eq. (۱۱)	Eq. (۱۴)
	مدل دو پارامتری	مدل یک پارامتری			
AARD%	۱۶/۵	۲۳/۷	۱۲/۷	۱۳	۷۳/۳

جدول ۸- مشخصات فیزیکی حل شونده ها [۲۷ و ۲۸]

M [g/mol]	P <sub>c</sub> [MPa]	T <sub>c</sub> [K]	ω	حل شونده
۲۴۴/۳۴	۲/۲۴	۸۶۳	۰/۵۷۶۰	تری فنیل متان
۲۰۲/۲۵	۲/۶۱	۹۳۶	۰/۵۰۹	پیرن

جدول ۹- شرایط عملیاتی

T (K)	P (bar)	حل شونده
۳۰۳/۱۵-۳۲۳/۱۵	۶۹/۹-۳۸۰/۱	تری فنیل متان-اتان
۳۲۳/۱۵-۳۴۳/۱۵	۱۰۴/۳-۴۸۳/۴	پیرن- دی اکسید کربن

جدول ۱۰- ضرایب معادله (۲)

K	$\alpha$	$\beta$	حل شونده
۵/۷۸۴	-۴۳۶۴/۳۶۴	-۱۸/۴۳۸۲	تری فنیل متان-اتان
۵/۲۴۳	-۴۶۰۵/۰۶	-۲۰/۶۶۵	پیرن- دی اکسید کربن

جدول ۱۱- ضرایب معادله (۴)

k	$\alpha_1$	$\alpha_{11}$	$\beta$	حل شونده
۵/۸۱۵	-۴۳۶۴/۳۶۴	-۱۸/۴۳۸۲	۱۰۱۳۳۹۱۳/۱	تری فنیل متان-اتان
۵/۲۴	-۶۱۶۰/۶۵	-۱۸/۲۸۰	۲۵۳۰۳۴/۴	پیرن- دی اکسید کربن

جدول ۱۲- ضرایب معادله (۶)

$D_0$	$D_1$	$D_2$	$D_3$	$D_4$	$D_5$	حل شونده
۱۰۲/۲۱۵	-۰/۱۳۸	-۰/۰۰۰۰۲	۰/۰۰۰۵۱	-۰/۶۴۰	۰/۰۰۰۹۱	تری فنیل متان-اتان
۲۵/۴۲	-۰/۰۴۴	-۰/۰۰۰۰۴	۰/۰۰۰۲۴	-۰/۱۷۲	۰/۰۰۰۱۶	پیرن- دی اکسید کربن

جدول ۱۳- ضرایب معادله (۱۱)

A'	B'	C'	حل شونده
۸۹۰۱/۰۲۹	۶/۸۸۶	۱۸/۹۲۰	تری فنیل متان-اتان
۸۵۹۸/۵۵۰	۶/۰۷۲	۱۶/۱۶۰	پیرن- دی اکسید کربن

جدول ۱۴- درصد میانگین قدر مطلق خطای نسبی با استفاده از مدل‌های نیمه تجربی و معادلات حالت

Eq. (۲)	Eq. (۴)	Eq. (۶)	Eq. (۱۱)	PR-EOS	SRK-EOS	N	حل شونده
۹/۶۵	۷/۳۲	۲۱/۴۹	۱۰/۸۷	۴۳/۳۳	۳۴/۳۸	۱۹	تری فنیل متان-اتان
۲۳/۴۳	۲۳/۳۸	۵۹/۲۴	۴۴/۵۴	۱۶/۴۱	۲۶/۰۷	۲۰	پیرن- دی اکسید کربن

190.

[14] Abolghasem Jouyban, Hak-Kim Chan, and Neil R. Foster "Mathematical Representation of Solute Solubility in Supercritical Carbon Dioxide using Empirical Expressions" *Journal of Supercritical Fluids* 24 (2002) 19-35.

[15] K.D. Bartle, A.A. Clifford, S.A. Jafar, G.F. Shilstone, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 20 (1991) 713-757.

[16] J. M'endez-Santiago, A.S. Teja, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 4767-4771.

[17] D.H. Ziger, C.A. Eckert "Correlation and prediction of solid supercritical fluid phase equilibria" *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev* 22 (1983) 582.

[18] D. Bush, C.A. Eckert "Estimation of solid solubilities in supercritical carbon dioxide from solute solvatochromic parameters, in: M.A. Abraham, A.K. Sunol (Eds.), *Supercritical Fluids: Extraction and Pollution*" American Chemical Society, Washington, DC (1997) 37-50.

[19] Qilong Ren,\* Baogen Su, Mei Huang, and Pingdong Wu "Solubility of Troeger's Base in Supercritical Carbon Dioxide" *J. Chem. Eng. Data* 45 (2000) 464-466.

[20] Leandro Danielski, Eliane M.Z. Michielin, Sandra R.S. Ferreira "Horsetail (*Equisetum giganteum* L.) oleoresin and supercritical CO<sub>2</sub>: Experimental solubility and empirical data correlation" *Journal of Food Engineering* 78 (2007) 1054-1059.

[21] P. Coimbra, M.H. Gil, C.M.M. Duarte, B.M. Heron, and H.C. de Sousa "Solubility of a Spiroindolinonaphthoxazine Photochromic dye in Supercritical Carbon Dioxide: Experimental Determination and Correlation" *Fluid Phase Equilibria* 238 (2005) 120-128.

[22] Fleur Bordet, Jean-P. Passarello, Thierry Chartier, Roland Tufeu, and Jean F. Baumard "Modeling Solutions of Hydrocarbons in Dense CO<sub>2</sub> gas" *Journal of the European Ceramic Society* 21, (2001) 1219-1227.

[23] Didier Dalmazzone, Anna Salmon, and Sofiana Guella "A Second Group Contribution Method for Prediction of Critical Temperature and Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds" *Fluid Phase Equilibria* 242 (2006) 29-42.

[24] Leonidas Contantinou, and Rafiqul Gani "New Group Contribution Method for Estimating Properties of Pure Compounds" *AJChE Journal* 40 (1994) 1697-1710.

[25] David Bush, Charles A. Eckert "Prediction of solid-fluid equilibria in supercritical carbon dioxide using linear salvation energy relationships" *Fluid Phase Equilibria* 150-151 (1998) 479-492.

[26] Marleny D.A. Saldana, Bruno Tomberli, Selma E. Guigard Saul Goldmand, Chris G. Gray, Feral Temelli "Determination of vapor pressure and solubility correlation of phenolic compounds in supercritical CO<sub>2</sub>" *J. of Supercritical Fluids* 40 (2007) 7-19.

[27] Keith P. Johnston, Davld H. Zlger, and Charles A. Eckert' "Solubilities of Hydrocarbon Solids in Supercritical Fluids. The Augmented van der Waals Treatment" *Ind. Ens. Chem. Fundam* 21(1982) 191-197

[28] Ronald T. Kurnlk, Samuel J. Holla, and Robert C. Reid "Solubility of Solids in Supercritical Carbon Dioxide and Ethylene" *J.Chem. Eng. Data* 26(1981) 47-51.

علامت و نشانه ها

حجم مولی جامد	$V_2^S$	E ضریب افزایش
کسر مولی حل شونده	$y_2$	$f_1$ فوگالیته جزء آ
پارامتر حلالیت حلال فوق بحرانی	$\delta_1$	$f_2^{0S}$ فوگالیته جامد خالص
پارامتر حلالیت حل شونده	$\delta_2$	$f_2^V$ فوگالیته حل شونده در فاز فوق بحرانی
ضریب فوگالیته جزء آ	$\phi_1$	N تعداد نقاط تجربی
ضریب اکتیویته در رقت بی نهایت	$\gamma_1^\infty$	P فشار سیستم
نسبت قطبیت به قطبش پذیری	$\pi_2^*$	$P_R$ فشار کاهش یافته
دانسیته دی اکسید کربن خالص	$\rho$	$P_2^{Sub}$ فشار تصعید حل شونده
تأثیر اسیدیته باندهای هیدروژنی	$\sum \alpha_2^{II}$	R ثابت گازها
تأثیر قدرت یازی بیوندها	$\sum \beta_2^{II}$	S میزان حلالیت حل شونده
انتالپی ذوب حل شونده	$\Delta H_2^f$	T دمای سیستم
انرژی داخلی تبخیر حل شونده	$\Delta U_2^{Vap}$	$T_{2,m}$ دمای جوش حل شونده
		$T_R$ دمای کاهش یافته

## مراجع

[۱] حسین ابوالقاسمی، رضا عروج، محمد مهدویان، ضحی وطنی "پیش بینی حلالیت فتوکرمیک رنگی Spiroindolinonaphthoxazine در دی اکسیدکربن فوق بحرانی با استفاده از معادلات حالت درجه سوم" *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، دوره ۲۶، ۱۳۸۶.

[2] Ruth Murga, Maria Teresa Sanaz, Sagrario Beltran, and Jose Luis Cabezas "Solubility of three Hydroxycinnamic Acids in Supercritical Carbon Dioxide" *J. of Supercritical Fluids* 27 (2003) 239-245.

[3] Mustafa Z. Ozel, Keith D. Bartle, Anthony A. Clifford, and Mark D. Burford "Extraction, Solubility and Stability of Metal Complexes using Stainless Steel Supercritical Fluid Extraction System" *Analytica Chimica Acta* 417 (2000) 172-184.

[4] William Cross, Jr., Aydin Akgerman, and Can Erkey "Determination of Metal-Chelate Complex Solubilities in Supercritical Carbon Dioxide" *Ind. Eng. Chem. Res* 35 (1996) 1765-1770.

[5] Hao Li, Simon X. Yang "Modelling of Supercritical Fluid Extraction by Hybrid Peng-Robinson Equation of State and Genetic Algorithms" *Biosystems Engineering* 86 (2003) 1725-.

[6] G. Soave "A Simple Model for the Supercritical Extraction of Solids" *Journal of Supercritical Fluids* 19 (2000) 19-24.

[7] Chie-Shaan Su, Yan-Ping Chen "Correlation for the solubilities of pharmaceutical compounds in supercritical carbon dioxide" *Fluid Phase Equilibria* 254 (2007) 167-173.

[۸] رضا عروج، پایان نامه کارشناسی ارشد «جداسازی فلزات از بسترهای جامد با استفاده از روش سیال فوق بحرانی» دانشگاه تهران-دانشکده فنی، بهمن ۱۳۸۵.

[9] F.J. Chrastil "Solubility of Solids and Liquids in Supercritical Gases" *phys. Chem* 86 (1982) 3016-3021.

[10] Kamel Khimeche, Paolo Alessi, Ireneo Kikic, Abdallah Dahmani "Solubility of diamines in supercritical carbon dioxide Experimental determination and correlation" *J. of Supercritical Fluids* 41 (2007) 10-19.

[11] del Valle, J. M., & Aguilera, J. M. "An improved equation for predicting the solubility of vegetable oils in supercritical CO<sub>2</sub>" *Industrial and Engineering Chemistry Research* 27 (1988)1551-1553.

[12] Z. Yu, B. Singh, S.S.H. Rizvi, J.A. Zollewg "Solubilities of fatty acids, fatty acid esters, and fats and oils in supercritical carbon dioxide" *J. Supercrit. Fluids* 7 (1994) 51.

[13] Gordillo, M. D., Blanco, M. A., Molero, A., & Martinez de la Ossa, E "Solubility of the antibiotic Penicillin G in supercritical carbon dioxide" *Journal of Supercritical Fluids* 15 (1999) 183-