



## تبادل شیمیایی و فازی در فرآیند استریفیکاسیون استیک اسید با اتانول در حضور دی اکسید کربن فوق بحرانی

علیرضا پورپروانه<sup>۱\*</sup>، محمود محمدی<sup>۲</sup>، مجید مهدویان<sup>۳</sup>، ایمان یعقوب خواه<sup>۴</sup>

۱- کارشناس نظارت بر نصب شرکت صنایع پتتان شیمی، پالایشگاه نفت ستاره خلیج فارس بندرعباس

۲- کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه مهندسی فناوری های نوین قوچان

۳- استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه مهندسی فناوری های نوین قوچان

۴- کارشناس HSE، پتروشیمی اروند، منطقه ویژه اقتصادی ماهشهر

\* alireza.pourparvaneh@gmail.com

ارسال: اردیبهشت ماه ۹۶ پذیرش: تیر ماه ۹۶

### چکیده

سیالات فوق بحرانی به خاطر دارا بودن طبیعت قابل تنظیم شان کاربردهای بسیاری در استخراج و فرآیندهای واکنشی و جداسازی دارند. از آنجایی که کاربردهای سیالات فوق بحرانی در حال افزایش و استفاده از آنها در حال تجاری شدن است، فهم بنیانی رفتار فازی این سیالات نیز مورد توجه بیشتری قرار گرفته است. با توجه به دشواری و هزینه بر بودن اندازه گیری های تجربی، با استفاده از مدل های ترمودینامیکی می توان تعداد داده های آزمایشگاهی مورد نیاز را برای یک مساله مورد طراحی مشخص کاهش داد. در پژوهش حاضر از مدل های درجه سوم معادلات حالت به همراه قوانین اختلاط استاندارد وان دروالس استفاده شده و با استفاده از داده های بحرانی مواد، تبادل فازی و شیمیایی برای فرآیند استریفیکاسیون استیک اسید با اتانول در حضور CO<sub>2</sub> فوق بحرانی مورد مطالعه قرار گرفت. با توجه به نتایج می توان گفت که هر دو مدل SRK و PR برای پیش بینی فرآیند شامل CO<sub>2</sub> فوق بحرانی به خوبی عمل نموده اند. هر دو مدل وجود دو فاز مایع و گاز نسبتاً متراکم را در شرایط مورد بررسی ۳۳۳ K و ۵۸/۶ bar پیش بینی نموده اند که با نتایج تجربی کاملاً مطابقت دارد. مقادیر ثابت تعادلی بدست آمده توسط هر دو مدل در دو دما نیز در بیشترین حالت ۴٪ با مقادیر تجربی اختلاف داشته اند.

کلمات کلیدی: تبادل شیمیایی، تعادل فازی، استریفیکاسیون، استیک اسید، اتانول، دی اکسید کربن فوق بحرانی.

### ۱. مقدمه

تحقیقات بنیادی روی تکنولوژی سیالات فوق بحرانی به خاطر کاربردهای فراوان آن در عرصه های گوناگون صنعتی اهمیت فراوانی دارد. به عنوان مثال بدون فهم بنیانی رفتار فازی ترمودینامیکی کافئین در دی اکسید کربن فوق بحرانی (SC<sup>۱</sup>) ممکن نیست بتوان شرایط بهینه و مزایای این تکنولوژی را ارزیابی و با دیگر روش های جایگزین مورد مقایسه قرار داد. موفقیت

<sup>۱</sup> Super Critical

تکنولوژی سیال فوق بحرانی ( $SCF^1$ ) در کاربردهای گوناگون دیده می‌شود؛ از جمله صنایع غذایی، دارویی، نساجی، تصفیه پساب‌ها، پاک‌کنندگی دقیق تجهیزات الکترونیکی و صنایع پالایشگاهی.

بر اساس تعریف، سیالات فوق بحرانی در دما و فشاری بزرگ‌تر یا مساوی دما و فشار بحرانی سیال هستند (به عنوان مثال برای دی‌اکسید کربن  $T_c = 304.2 K$  و  $P_c = 73.76 bar$ ). قابلیت انحلال بسیاری از ترکیبات در شرایط فوق بحرانی کاملاً معمولی است. به عنوان مثال در فشار بسیار زیاد تغییری اندک در دما موجب افزایش حلالیت شده و از طرف دیگر در فشارهای پایین اثری معکوس دیده می‌شود. بر اساس چنین خصوصیات انحلالی فرآیندهای جداسازی و خالص‌سازی را می‌توان با استفاده از سیالات فوق بحرانی به عنوان عامل استخراج طراحی نمود. این سیالات رفتار ویسکوز و نفوذی مشابه گاز و دانسیته مشابه مایع دارند [۱]؛ بنابراین ترکیب چنین خصوصیتی منجر به فرصت‌های جالبی در جداسازی، فرآیندی و واکنشی خواهد شد.

همانگونه که ذکر شد یک سیال فوق بحرانی خصوصیات فیزیکی بین مایع و گاز دارد. این سیالات بسیار آسان‌تر از یک مایع واقعی روی سطح پخش می‌شوند چون کشش سطحی کمتری نسبت به مایعات دارند. در عین حال سیالات فوق بحرانی این قابلیت آب که مواد را در خود حل کند را، بر خلاف گازها، دارا می‌باشند. سیالات فوق بحرانی یک رفتار توانی از قابلیت انحلال وابسته به فشار از خود نشان می‌دهند؛ فشار بیشتر، توان انحلال‌پذیری بیشتر. این توان حل شدن مشابه حلال‌های آلی اما با ضریب نفوذ بیشتر و ویسکوزیته و کشش سطحی کمتر می‌باشد. توان حل شدن را می‌توان با استفاده از تغییر فشار یا دما و یا به کار بردن دیگر حلال‌های همراه با سیالات فوق بحرانی (مثل متانول یا اتانول) تنظیم نمود [۱، ۲].

از میان مزایای بالقوه تکنولوژی سیال فوق بحرانی می‌توان موارد زیر را برشمرد [۲، ۳]:

- سیالات فوق بحرانی (همچون  $CO_2$ ) را می‌توان به عنوان حلال‌های بدون خطر مورد استفاده قرار داد.
- در مقایسه با تقطیر، جداسازی با استفاده از سیالات فوق بحرانی را می‌توان در دماهای پایین‌تری انجام داد.
- استخراج و تفکیک فازی در استفاده از سیالات فوق بحرانی سرعت زیادی دارد.
- معمولاً حلال‌های قابل تنظیمی هستند، بدین معنی که حلالیت حل‌شونده‌های مختلف در سیالات فوق بحرانی محدوده تغییر بسیار زیادی دارد.

سیالات فوق بحرانی به خاطر طبیعت قابل تنظیم‌شان کاربردهای بسیاری در استخراج و فرآیندهای واکنشی [۴] و جداسازی [۵] دارند. صنایع پالایشگاهی نیز از استخراج با سیال فوق بحرانی و کروماتوگرافی سیال فوق بحرانی در تخمین کلاس شیمیایی و شناسایی تعدادی از ترکیبات غیر فرار که بخشی از نفت خام می‌باشند، استفاده می‌شود [۷]. پروت<sup>۲</sup> به طور کلی کاربردهای حاضر سیال فوق بحرانی را بیان و مسیر حرکت آینده پیشرفت‌های صنعتی در این زمینه را به خوبی ترسیم کرده است [۸].

در پس تمام برنامه‌های کاربردی صنعتی در استفاده از هر تکنولوژی اطلاعات علمی گسترده‌ای وجود دارد که محاسبه خواص، عملکرد و هزینه‌ها را میسر می‌سازند. از آنجایی که کاربردهای واقعی ملاکی برای نشان دادن شکست یا موفقیت یک تکنولوژی هستند، لازم است که کاربرد تکنولوژی از زوایای گوناگون مورد بررسی قرار گیرد. این امر شامل مطالعه جنبه‌های بنیادی همانند ترمودینامیک، سینتیک، محاسبه خواص، انتقال جرم و مشابه هر فرآیند جدیدی، محاسبات اقتصادی در مراحل اولیه می‌باشد. اینجاست که مطالعات تجربی ضروری و تکنیک‌های مدلسازی ابزاری عالی برای ارائه پدیده‌های فیزیکی، صرفه‌جویی در زمان و ارزیابی مزایای فرآیندهای جایگزین مختلف سیال فوق بحرانی می‌باشند. از آنجایی که کاربردهای سیالات فوق بحرانی در حال افزایش و استفاده از آنها در حال تجاری شدن است، فهم بنیادی رفتار فازی این سیالات نیز مورد

<sup>1</sup> Super Critical Fluid

<sup>2</sup> Perrut

توجه بیشتری قرار گرفته است. فورناری<sup>۱</sup> و همکاران [۹] و دورن و برونر<sup>۲</sup> [۱۰] مروری کلی بر روشهای تجربی که برای بررسی تعادل فازی سیال فشار بالا با سیالات فوق بحرانی گسترش یافته، انجام داده‌اند. آنها دشواری و هزینه بر بودن اندازه‌گیری‌های تجربی را نشان داده و تاکید کرده‌اند که با استفاده از مدل‌های ترمودینامیکی می‌توان تعداد داده‌های آزمایشگاهی مورد نیاز را برای یک مساله مورد طراحی مشخص کاهش داد، اگرچه بعضی داده‌های تجربی برای تنظیم پارامترهای دوتایی مدل ضروری هستند.

همان‌گونه که اشاره شد، از آنجایی که کاربردهای سیالات فوق بحرانی رو به افزایش و در حال تجاری شدن هستند، فهم بنیادی رفتار فازی آنها نیز مورد توجه بیشتری قرار گرفته است. به طور خاص محاسبات تعادل فازی و شیمیایی در طراحی فرآیند مهم بوده و نقش مهمی در تعیین شرایط عملیاتی، فازها و ترکیب فازها درون سیستم ایفا می‌کند. دانش تعادل فازی با یا بدون واکنش شیمیایی همزمان به وضوح در طراحی و تجزیه و تحلیل طیف گسترده‌ای از عملیات فرآیندهای شیمیایی، از جمله راکتورها و واحدهای جداسازی برای شرایط فوق بحرانی، مهم است [۱۱]. حتی در مورد واکنش‌هایی که از نظر سینتیکی محدود هستند دانش تعادل فازی و شیمیایی می‌تواند بینشی از رفتار سیستم را با اشاره به محدودیت‌های ترمودینامیکی در درصد تبدیل‌های مورد انتظار ارائه دهد [۱۲].

از میان تمام مباحث مورد مطالعه برای فهم بهتر سیالات فوق بحرانی در این پژوهش بر محورهای زیر تمرکز شده است:

- مطالعه تعادل شیمیایی و فازی فشار بالا و اهمیت اعتبارسنجی ریاضیاتی تعداد فازها و ترکیب پس از واکنش
  - بررسی مدل‌های ترمودینامیکی برای پیش بینی خواص در یک فرآیند در حضور سیال فوق بحرانی
- در پروژه حاضر از مدل‌های درجه سوم معادلات حالت به همراه قوانین اختلاط استاندارد وان‌در‌والس استفاده شده و با استفاده از داده‌های بحرانی مواد، تعادل فازی و شیمیایی برای فرآیند استریفیکاسیون استیک اسید با اتانول در حضور CO<sub>2</sub> فوق بحرانی مورد مطالعه قرار گرفته است.

## ۲. مدل‌سازی تعادل فازی فوق بحرانی

هدف و مزیت مدل‌سازی هم مرتبط کردن نتایج موجود به یکدیگر است و هم توانایی پیش‌بینی تعادل فازی در نواحی که نتایج آزمایشگاهی موجود نمی‌باشند. در مدل‌سازی تعادل فازی سیال فوق بحرانی چندین مشکل عمده وجود دارد، از جمله: عدم تقارن مولکولی سیستم، تراکم‌پذیری بالا و منفرد بودن نقطه بحرانی از نظر ریاضیاتی [۱۳]. مدل‌های موجود برای تعادل فازی فوق بحرانی به چند دسته تقسیم می‌شوند. رایج‌ترین روش با سیال فوق بحرانی به عنوان یک گاز متراکم برخورد کرده و از یک معادله حالت برای محاسبه ضریب فوگاسیته حل‌شونده استفاده می‌کند. در این روش نتایج به دست آمده اغلب به انرژی‌های برهم‌کنش و فاکتور اندازه حساسند و نیاز است برای تخمین اندازه مخلوط و پارامترهای انرژی مورد نیاز معادله حالت، قوانین اختلاط را بهبود بخشید [۱۴]. روش دیگر مدل‌سازی با فاز سیال فوق بحرانی به عنوان یک مایع منبسط برخورد می‌کند [۱۵]. همچنین تعداد زیادی روابط نیمه تجربی و همچنین روابطی برای شبیه‌سازی کامپیوتری توسعه یافته‌اند. که در اینجا بحث بیشتر بر روی موضوعات با رویکرد معادلات حالت است.

### ۲.۱. معادلات حالت درجه سوم

رایج‌ترین روش برای مدل‌سازی تعادل فازی فوق بحرانی استفاده از یک معادله حالت است. مقدار حلالیت در یک گاز ایده‌آل برابر است با  $y_2 = \frac{p_2^{sat} \Phi_2^{sat}}{p}$ . بنابراین افزایش حلالیت به مقدار زیاد در سیالات فوق بحرانی همانند یک گاز ایده‌آل به

<sup>1</sup> Fornari

<sup>2</sup> Dohrn & Brunner

خاطر مقادیر کوچک از  $\Phi_2^{Sat}$  می‌باشد [۱۳]. یک معادله حالت مقادیر ضریب فوگاسیته حل‌شونده در فاز سیال فوق بحرانی را محاسبه می‌کند.

معادلات حالت درجه سوم بسیار ساده بوده و به طور قابل ملاحظه‌ای در مدل کردن رفتار فازی سیال فوق بحرانی موفق بوده‌اند؛ همچنین بیشترین استفاده را در بررسی داده‌های تجربی دارند. ساده‌ترین معادلات حالت درجه سوم را می‌توان از مدل اغتشاش درجه اول کره سخت به دست آورد. معادلات ردلیش-کوانز ( $RK^1$ ) و پنگ-رابینسون ( $PR^2$ ) با تعریف دما و چگالی به صورت توابعی از پتانسیل بین مولکولی به دست آمده‌اند [۱۶]. اگرچه غالباً محدودیت وجود دارد، اما معادله حالت PR تصویر کیفی خوبی از نوع رفتار فازی سیال فوق بحرانی ارائه داده و نتایج منطقی برای سیستم به دست می‌آورد [۱۷]. در واقع با مقایسه با چند معادله دیگر، معادله PR حتی از معادلات پیچیده‌تر به دست آمده از مدل کره سخت برای حوزه حلال‌های فوق بحرانی به خوبی جواب می‌دهد [۱۸، ۱۹].

معادلات PR و تصحیح شده معادله RK توسط ساو (یعنی  $SRK^3$ ) به طور گسترده‌ای برای مدل کردن تعادل فازی سیال فوق بحرانی به کار رفته‌اند. کورنیک<sup>۴</sup> و همکاران اطلاعات حلالیت هیدروکربن‌های آروماتیکی در اتیلن و  $CO_2$  فوق بحرانی را با موفقیت و با تعریف پارامترهای دوتایی برازش شده برای تخمین انرژی برخورد، به دست آورده‌اند [۲۰]. اغلب پژوهشگران دریافته‌اند که پارامترهای دوتایی تابع درجه حرارت می‌باشند. اشمیت و رید<sup>۵</sup> با حذف پارامترهای دوتایی و برازش پارامترهای اندازه حل‌شونده و انرژی به جای به دست آوردن آنها از خواص محاسبه شده بحرانی، به نتایج خوبی دست یافتند [۲۱]. معادلات حالت PR و SRK به طور گسترده‌ای در کاربردهای صنعتی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲۲]. مزیت این معادلات سهولت استفاده از آنها و نیز دقت بالا در به دست آوردن روابط بین دما، فشار و ترکیب فازها در سیستم‌های دو یا چندتایی است [۲۳]. در استفاده از این معادلات تنها به خواص بحرانی و ضریب بی‌مرکزی برای پارامترهای تعمیم یافته احتیاج می‌باشد.

#### ۱.۱.۲. معادله حالت PR

معادله حالت PR در سال ۱۹۷۶ در دانشگاه آلبرتا<sup>۶</sup> و با اهداف زیر به دست آمد [۲۴]:

- پارامترها باید در قالب خواص بحرانی و ضریب بی‌مرکزی قابل بیان باشند.
  - مدل باید دقت قابل قبولی در نزدیکی نقطه بحرانی داشته باشد (به خصوص در محاسبه ضریب تراکم‌پذیری و چگالی مایع)
  - در استفاده از قوانین اختلاط نباید بیش از یک ضریب دوتایی به کار گرفته شود، که این ضریب باید مستقل از دما، فشار و ترکیب فاز باشد.
  - معادله برای محاسبه تمام خواص سیال در فرآیندهای فرآوری گاز طبیعی قابل استفاده باشد.
- معادله حالت PR به صورت زیر می‌باشد.

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v^2 + 2bv - b^2} \quad (1)$$

که پارامترهای موجود در این معادله به شرح جدول ۱ می‌باشند.

<sup>1</sup> Redlich-Kwong

<sup>2</sup> Peng-Robinson

<sup>3</sup> Soave-Redlich-Kwong

<sup>4</sup> Kurnik

<sup>5</sup> Schmitt & Reid

<sup>6</sup> Alberta University

جدول ۱- پارامترهای معادله حالت PR

پارامتر	توضیحات	فرمول
$a$	پارامتر انرژی	$a = \frac{0.457235R^2T_c^2}{p_c}$
$b$	پارامتر حجم	$b = \frac{0.077796RT_c}{p_c}$
$\alpha$		$\alpha = (1 + k(1 - T_r^{0.5}))^2$
$k$		$k = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$
$T_r$	دمای کاهش یافته	$T_r = \frac{T}{T_c}$

**۲.۱.۲. معادله حالت SRK**

معادله حالت ردلیش-کوانژ (RK<sup>۱</sup>) به عنوان یک معادله حالت ساده و کارآمد که برای کاربردهای طراحی فرآیند بسیار دقیق و موثر می باشد، شناخته شده است [۲۵]. معروف ترین تصحیح معادله حالت RK توسط ساو<sup>۲</sup> ارائه شده است [۲۶]. ساو یک مفهوم به نام تابع آلفا معرفی نمود که پارامتر انرژی ترکیب خالص ( $a_i$ ) را به یک پارامتر وابسته به دما تصحیح می کند، که مقدار دقیق تری برای فشار بخار ترکیب خالص ارائه می کند. معادله حالت SRK به صورت زیر می باشد.

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a\alpha}{v(v + b)} \quad (۲)$$

که پارامترهای موجود در این معادله به شرح جدول ۲ می باشند.

**۲.۲. قواعد اختلاط**

قواعد اختلاط و اندروالس برای تعمیم معادلات حالت برای مخلوط استفاده می شود. قواعد اختلاط درجه دوم روی پارامتر انرژی یعنی  $a$  و نیز روی پارامتر مربوط به حجم یعنی  $b$  به اجرا درمی آیند [۱۶].

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{a,ij}) \quad (۳)$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j \frac{(b_i + b_j)}{2} (1 - k_{b,ij}) \quad (۴)$$

قواعد اختلاط برای هر دو پارامتر شامل یک ضریب دوتایی وابسته به دما می باشند.

$$k_{a,ij} = k_{a,ij}^0 + k_{a,ij}^1 \frac{T}{1000} \quad (۵)$$

$$k_{b,ij} = k_{b,ij}^0 + k_{b,ij}^1 \frac{T}{1000} \quad (۶)$$

ضرایب دوتایی را می توان محاسبه نمود و یا با استفاده از برازش داده های تجربی تعادل فازی دوتایی آنها را به دست آورد.

<sup>۱</sup> Redlich-Kwong<sup>۲</sup> Soave

جدول ۲- پارامترهای معادله حالت SRK

پارامتر	توضیحات	فرمول
$a$	پارامتر انرژی	$a = \frac{0.427R^2T_c^2}{p_c}$
$b$	پارامتر حجم	$b = \frac{0.08664RT_c}{p_c}$
$\alpha$		$\alpha = (1 + k(1 - T_r^{0.5}))^2$
$k$		$k = 0.48508 + 1.55171\omega - 0.15613\omega^2$
$T_r$	دمای کاهش یافته	$T_r = \frac{T}{T_c}$

### ۳. استریفیکاسیون در CO<sub>2</sub> فوق بحرانی

تشکیل اتیل استات و آب از استریفیکاسیون استیک اسید با اتانول در فاز مایع چه به صورت خالص و چه همراه با حلال‌های غیر واکنشی از نظر تعادلی محدود است. از آنجایی که پیشرفت این واکنش بسیار آهسته است، معمولاً یک کاتالیست اسیدی قوی (اسید سولفوریک یا اسید هیدروکلریک) به واکنش اضافه می‌گردد تا سرعت واکنش را افزایش دهد. با این حال استفاده بیش از حد از کاتالیست ممکن است موجب هیدروژن‌زدایی الکل و یا ایزومریزاسیون شود؛ همچنین این اسیدها خورنده و خطرناک هستند [۲۷]. لازم به ذکر است که حضور کاتالیست اسیدی ثابت تعادل واکنش، که تنها تابعی از دما می‌باشد، را تغییر نداده و بنابراین درصد تبدیل واکنش را نیز تغییر نمی‌دهد و تنها روی سرعت واکنش اثر دارد [۲۸]. موثرترین راه برای افزایش محصول در این واکنش حذف یکی از محصولات در طول واکنش است (به طور معمول آب) که با انجام آن به طور موثری تعادل واکنش به سمت راست (تولید محصول بیشتر) هدایت می‌شود. یکی از گزینه‌ها برای انجام این کار تقطیر واکنشی است. با این حال ترکیبات موجود در واکنش سیستم مورد بحث مخلوط‌های مایع بسیار غیر ایده‌آل با امکان تشکیل چندین آزنوتروپ شکل می‌دهند [۲۹، ۳۰]. هدف این پژوهش بررسی و مدل‌سازی واکنش استریفیکاسیون در حضور CO<sub>2</sub> با فشار بالا و اثر آن بر واکنش محدود تعادلی استریفیکاسیون بدون حضور کاتالیست می‌باشد.

ثابت تعادلی تنها تابعی از دماست اما حتی برای واکنش‌های تک فاز فشار می‌تواند درصد تبدیل را تحت تاثیر قرار دهد. ثابت تعادلی واکنش در فاز گاز (یا گاز مایع با چگالی پایین)، که با یک معادله حالت مدل می‌شود، به صورت معادله زیر می‌باشد [۱۶].

$$K = \prod \left( \frac{f_i}{f_i^0} \right)^{v_i} = \prod (f_i)^{v_i} = \prod (y_i \hat{\phi}_i P)^{v_i} \quad (7)$$

فوگاسیته حالت استاندارد  $f_i^0$ ، برای ترکیب خالص در فشار ۱ bar به دست می‌آید و  $f_i$  توسط جزء مولی  $y_i$ ، ضریب فوگاسیته  $\hat{\phi}_i$  و فشار به دست می‌آید. ضرایب استوکیومتری  $v_i$  برای واکنش دهنده‌ها منفی و برای محصولات مثبت هستند.

بنابراین برای واکنش‌هایی که تعداد مول‌ها در طول واکنش تغییر می‌کند، فشار می‌تواند تاثیر بسیار زیادی بر اجزاء مولی تعادلی (درصد تبدیل) بگذارد. با این حال تعداد مول‌ها در طول استریفیکاسیون استیک اسید با اتانول تغییر نمی‌کند و بنابراین این اثر مهم نمی‌باشد. از سوی دیگر حضور CO<sub>2</sub> می‌تواند به طور چشم‌گیری ضرایب فوگاسیته چهار واکنش دهنده و محصول را تغییر داده و در نتیجه تبدیل تعادلی را تغییر دهد. روش دیگری که افزودن CO<sub>2</sub> فشار بالا ممکن است بر روی درصد تبدیل اثر بگذارد از طریق تشکیل چند فاز تعادلی است. اگر یکی از محصولات ترجیحاً به یک فاز اضافی منتقل شود این امر موجب افزایش درصد تبدیل به محصولات می‌گردد. برای مثال تشکیل یک فاز مایع غنی از آب به احتمال زیاد موجب بازده بیشتر

خواهد بود. استفاده از CO<sub>2</sub> با فشار بالا، یک ترکیب سازگار با محیط زیست، مکانیزمی برای تغییر میزان واکنش یا بازده را فراهم می کند. این کار در مقایسه با اضافه نمودن کاتالیزور اسیدی خطرناک است که تنها سرعت واکنش را تغییر داده و اثری روی تبدیل تعادلی ندارد.

استریفیکاسیون (استری شدن) استیک اسید با اتانول در تشکیل اتیل استات و آب در CO<sub>2</sub> فوق بحرانی به صورت تجربی توسط بلانچارد و برینک<sup>۱</sup> در شرایط 60 °C و 57.8 atm مورد مطالعه قرار گرفته است [۳۱]. آنها نشان دادند که، در مقایسه با واکنش فاز مایع که تنها به ۶۳٪ تبدیل می رسد، استفاده از CO<sub>2</sub> فوق بحرانی تبدیل به اتیل استات را تا ۷۲٪ افزایش می دهد. آنها همچنین دو فاز تعادلی را حین آزمایش گزارش نمودند. در کار حاضر این سیستم را با معادلات حالت PR و SRK مدل نموده و پارامترهای تعادلی متعددی برای این سیستم مورد بررسی قرار گرفته است.

سیستم دارای چهار ترکیب واکنشی استیک اسید، اتانول، اتیل استات و آب بوده و از آنجایی که تغییر مشهودی در مقدار CO<sub>2</sub> در طول آزمایش وجود ندارد، به عنوان گاز بی اثر فرض می شود. واکنش مستقل موجود در سیستم به شرح زیر است:



خوراک شامل ۳۵ درصد مولی اتانول، ۳۵ درصد مولی استیک اسید و ۳۰ درصد مولی CO<sub>2</sub> می باشد. خواص بحرانی از پژوهش رید و همکاران [۳۲] به دست آمده و در جدول ۳ لیست شده اند.

جدول ۳- مقادیر ثوابت بحرانی و ضرایب بی مرکزی مواد حاضر

ماده	$T_c$ (K)	$P_c$ (bar)	$\omega$
اتانول	۵۱۳/۹	۶۰/۵۹۷۱	۰/۶۴۴
استیک اسید	۵۹۲/۷	۵۷/۱۴۲۹	۰/۴۴۷
اتیل استات	۵۲۳/۲	۳۷/۷۹۹۲	۰/۳۶۲
آب	۶۴۷/۳	۲۱۸/۳۰۴۷	۰/۳۴۴
دی اکسید کربن	۳۰۴/۱	۷۲/۸۳۴۹	۰/۲۳۹

مقادیر  $K_{ij}$  که با استفاده از داده های دوتایی تعادل مایع-بخار (VLE) بدست آمده اند و نیز منابع مورد استفاده داده های VLE در جدول ۴ داده شده اند.

#### ۴. نتایج و بحث

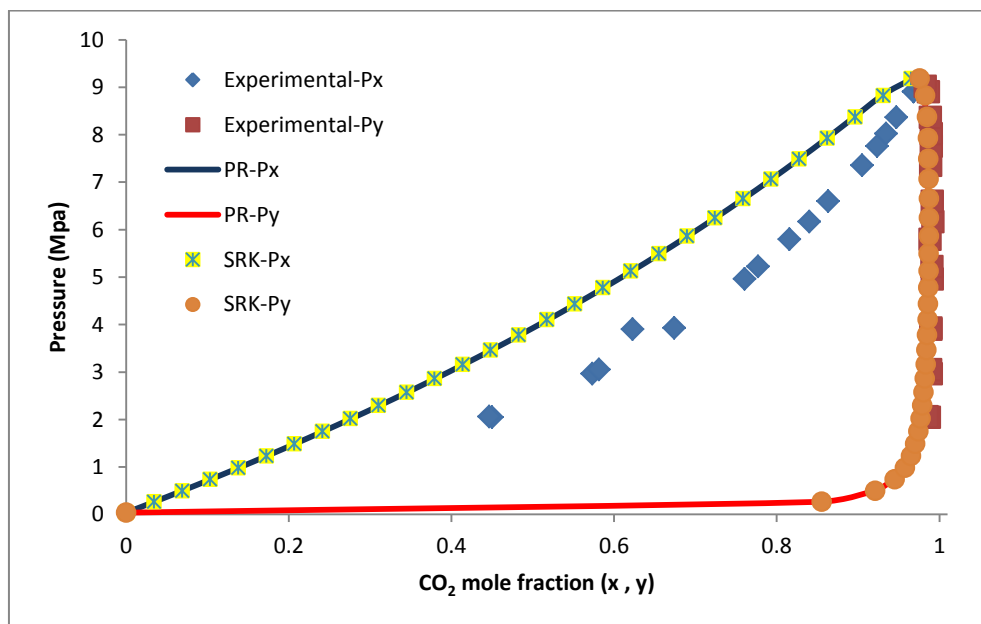
قبل از استفاده از مدل ها باید آنها را از نظر میزان خطا بررسی نموده و دقت مدل ها را مشخص کرد. برای اعتبارسنجی کار حاضر از نتایج پژوهش واگنر و پاولیچیک<sup>۲</sup> استفاده شده است. آنها در پژوهش خود اطلاعات تعادلی بخار-مایع مخلوط اتیل استات و CO<sub>2</sub> را در سه سطح دمایی ۳۰۳/۱۵، ۳۱۳/۱۵ K و ۳۲۳/۱۵ K و در فشارهای بین ۲ تا ۹ مگاپاسکال به دست آوردند [۳۷]. شکل ۱ نتایج تطبیق داده های به دست آمده توسط دو مدل PR و SRK با نتایج آزمایشی را نشان می دهد.

<sup>۱</sup> Blanchard & Brennecke

<sup>۲</sup> Wagner & Pavlicek

جدول ۴- ضرایب دوتایی مورد استفاده برای هر جفت ماده در محاسبات

منبع	$k_{ij}$	جفت ماده
[۳۳]	۰/۰۹۱۷	دی اکسید کربن- اتانول
[۳۴]	۰/۰۳۶۳	دی اکسید کربن- استیک اسید
[۳۶، ۳۵]	-۰/۰۹۲۳	دی اکسید کربن- آب
[۳۷]	-۰/۱۳۳۹	دی اکسید کربن- اتیل استات
[۳۸]	-۰/۱۴۴۰	آب- استیک اسید
[۳۸]	-۰/۰۹۳۵	آب- اتانول
[۳۸]	-۰/۲۸۰۰	آب- اتیل استات
[۳۸]	-۰/۰۴۳۶	اتانول- استیک اسید
[۳۸]	۰/۰۲۲۰	اتانول- اتیل استات
[۳۸]	-۰/۰۲۲۶	استیک اسید- اتیل استات

شکل ۱- نتیجه تطبیق نمودارهای  $P_{xy}$  به دست آمده از دو مدل PR و SRK با نتایج تجربی در دمای K ۳۷۳/۱۵

با توجه به شکل ۱ تطابق هر دو مدل با داده‌های تجربی برای ترکیب درصدی بالای  $\text{CO}_2$  و به عبارتی روی نمودار  $P_y$  به خوبی مشهود است. این به خاطر ماهیت مدل‌های PR و SRK در به دست آوردن داده‌های تعادلی است که بیشتر برای گازها قابل کاربرد هستند. بنابراین می‌توان گفت که مدل‌های PR و SRK برای مدل‌سازی مساله حاضر با  $\text{CO}_2$  فوق بحرانی قابل کاربرد و تا حد بسیار زیادی دقیق هستند. مک دونالد و فلوداس<sup>۱</sup> در پژوهش خود بهینه‌سازی و بررسی تابع انرژی آزاد گیس را با استفاده از معادلات UNIFAC و ویلسون<sup>۲</sup> مورد مطالعه قرار دادند. آنها به عنوان یک مورد بررسی، استریفیکاسیون استیک اسید با اتانول با استفاده از معادله ویلسون را مطالعه نمودند. آنها گزارش نمودند که در دمای K ۳۵۸ و فشار ۱ atm با خوراک با ترکیب مولی یکسان از استیک اسید و اتانول در انتها تنها یک فاز بخار وجود خواهد داشت؛ در حالی که در دمای کمی پایین‌تر از آن یعنی دمای K ۳۵۵ دو فاز بخار و مایع وجود خواهند داشت [۳۹]. در اینجا برای شرایط مشابه با پژوهش مک‌دونالد و فلوداس معادلات PR و SRK به کار گرفته شده‌اند تا تشکیل فازها با استفاده از این معادلات مورد بررسی قرار

<sup>1</sup> McDonald & Floudas<sup>2</sup> Wilson



گیرد. معادلات PR و SRK و پارامترهای آنها در قسمت‌های قبل مورد بررسی قرار گرفتند. ویلسون در سال ۱۹۶۴ معادله زیر را برای تابع انرژی آزاد گیس اضافی ارائه داد [۴۰]:

$$\frac{g^E(x)}{RT} = - \sum_{i \in C} x_i \ln \sum_{j \in C} x_j \Lambda_{ij} \quad (۸)$$

که در این معادله C نمایانگر تعداد ترکیبات و  $\Lambda_{ij}$  یک پارامتر دوتایی نامتقارن بین i و j می‌باشد که  $\Lambda_{ii} = 1$ . این معادله پیشرفتی مهم در ارائه تعادل بخار-مایع سیستم‌های بسیار زیادی بود. پارامترهای دوتایی معادله ویلسون برای مساله حاضر در جدول ۵ موجود می‌باشند.

جدول ۵- مقادیر ضرایب دوتایی  $\Lambda_{ij}$  معادله ویلسون برای سیستم حاضر [۴۱]

$\Lambda_{ij}$			
آب	اتیل استات	استیک اسید	اتانول
۰/۱۵۳۴۷	۰/۷۷۶۷۰	۲/۲۸۱۸۰	۱/۰
۰/۲۶۸۳۸	۰/۶۱۷۹۰	۱/۰	۰/۲۷۵۵۸
۰/۱۲۳۵۳	۱/۰	۰/۸۹۲۷۷	۰/۵۵۰۴۶
۱/۰	۰/۱۴۹۰۷	۱/۲۲۶۴۲	۰/۹۲۰۳۸

جدول ۶ ترکیب درصد فازهای تشکیل شده و نوع فاز با استفاده از مدل‌های PR و SRK و نتایج پژوهش مک‌دونالد و فلوداس (مدل Wilson) را نشان می‌دهد. جدول ۷ نیز مقایسه بین انرژی آزاد گیس تشکیل ترکیبات در فاز بخار بر اساس مدل PR و پژوهش مک‌دونالد و فلوداس [۳۹] را نشان می‌دهد. انرژی آزاد گیس تشکیل ترکیبات در فاز بخار با استفاده از انتگرال‌گیری از معادله وانت‌هوف از دمای ۲۹۸ K تا دمای سیستم (۳۵۵ K) محاسبه شده‌اند. معادله وانت‌هوف به صورت زیر است:

$$\frac{\partial \Delta G_{fT}^0 / T}{\partial T} = - \frac{\Delta H_{fT}^0}{T^2} \quad (۹)$$

که در این معادله  $\Delta H_{fT}^0$  نیز تابعی از دما می‌باشد که از معادله کیرشلف به دست می‌آید. داده‌های مورد نیاز در این محاسبات از پژوهش رید و همکاران [۳۲] به دست آمده‌اند. همانگونه که از نتایج جدول ۶ مشخص است مدل‌های PR و SRK در پیش‌بینی فاز بخار سیستم حاضر در شرایط  $T=355 \text{ K}$  و  $P=1 \text{ atm}$  به خوبی عمل نموده‌اند. با این وجود مدل PR هر دو فاز بخار و مایع را پیش‌بینی نموده با اینکه مدل SRK در پیش‌بینی فاز مایع ناکام بوده است؛ از طرفی مدل PR در پیش‌بینی ترکیب فازها بسیار مناسب عمل کرده است.

جدول ۶- مقایسه مدل‌های PR و SRK در پیش‌بینی تعادل فازی سیستم حاضر در شرایط  $T=355 \text{ K}$  و  $P=1 \text{ atm}$  و نیز مقایسه با نتایج مدل Wilson از پژوهش مک‌دونالد و فلوداس [۳۹]

پژوهش مک‌دونالد و فلوداس		مدل SRK	مدل PR		فاز پیش‌بینی شده مدل
مایع	بخار	بخار	مایع	بخار	
ترکیب فاز					
۰/۲۰۴۲	۰/۰۶۵۷	۰/۰۷۵۸	۰/۲۳۰۶	۰/۰۷۳۳	استیک اسید
۰/۰۴۹۰	۰/۰۸۲۹	۰/۰۷۵۸	۰/۰۳۹۵	۰/۰۷۶۲	اتانول
۰/۱۱۷۲	۰/۴۵۴۱	۰/۴۲۴۲	۰/۲۴۴۰	۰/۴۲۷۱	اتیل استات
۰/۶۲۹۷	۰/۳۹۷۳	۰/۴۲۴۲	۰/۴۸۵۹	۰/۴۲۳۵	آب
۰/۰۹۹۷	۰/۹۰۰۳	۱	۰/۰۱۴۷	۰/۹۸۵۳	دبی کل (Kmol/hr)

جدول ۷- مقایسه نتایج  $\Delta G_i^{p,f}$  (انرژی گیبس مولی فاز بخار (cal/mol)) مدل PR با پژوهش مکدونالد و فلوداس [۳۹] در پیش‌بینی تعادل فازی سیستم حاضر در شرایط  $T=355\text{ K}$  و  $P=1\text{ atm}$

مدل PR	پژوهش مکدونالد و فلوداس [۳۹]	درصد اختلاف مدل با نتایج پژوهش مکدونالد و فلوداس
-۸۶/۹۰۲۴	-۸۷/۳۰۳۱	۰/۴۶
-۳۷/۱۱۷۵	-۳۷/۰۹۱۸	۰/۰۶
-۷۳/۱۷۹۱	-۷۲/۸۴۰۶	۰/۴۶
-۵۴/۰۳۶۶	-۵۴/۰۲۳۴	۰/۰۲

نتایج جدول ۷ نیز بیانگر دقت کار حاضر در محاسبه انرژی آزاد گیبس تشکیل ترکیبات در فاز بخار می‌باشد. برای دمای K ۳۵۸ نیز نتایج مشابهی به دست آمده که به خاطر عدم تکرار ذکر نشده‌اند. ضمن اینکه برای دمای K ۳۵۸ مقدار دبی مولی به دست آمده مایع بر اساس مدل PR بسیار ناچیز بوده که دقیقاً با نتایج پژوهش مکدونالد و فلوداس [۳۹]، که وجود تنها یک فاز گاز را گزارش نمودند، همخوانی دارد.

به عنوان بررسی دیگر برای نشان دادن دقت مدل‌ها مقدار ثابت تعادلی نیز محاسبه گشته است. استول و همکاران مقدار ثابت تعادلی در فاز گاز در دمای سیستم را به طور تجربی به دست آورده و به صورت رابطه زیر نشان دادند [۴۲].

$$K_{rxn} = \frac{\mu_{EtAc} \times \mu_{H_2O}}{\mu_{EtOH} \times \mu_{HAc}} \quad (10)$$

از آنجایی که فاز گاز ایده‌آل فرض می‌شود، تعداد مول اجزاء را می‌توان جایگزین پتانسیل‌های شیمیایی موجود در معادله ۸ نمود. با استفاده از این رویکرد مقدار ثابت تعادلی در دو دمای ۳۵۵ K و ۳۵۸ K توسط مدل‌های مختلف به دست آمده و با مقادیر تجربی به دست آمده استول و همکاران مورد مقایسه قرار گرفته‌اند. نتیجه این مقایسه در جدول ۸ موجود می‌باشد.

جدول ۸- مقایسه مقادیر محاسبه شده ثابت تعادلی ( $K_{rxn}$ ) توسط مدل‌های مختلف با نتایج تجربی پژوهش استول و همکاران [۴۲]

نتایج تجربی	مدل SRK	مدل PR	
۳۱/۷۵	۳۱/۳۱	۳۲/۳۹	T=355 K
۳۱/۷۵	۳۰/۳۴	۳۰/۵۲	T=358 K

همانگونه که از جدول ۸ نیز مشخص است مقایسه مقادیر به دست آمده برای ثابت تعادلی توسط هر دو مدل PR و SRK و با اختلاف بسیار ناچیز با مقادیر تجربی (در بیشترین حالت ۰/۴٪) دقت این مدل‌ها را به اثبات می‌رساند. با استفاده از مدل‌های PR، SRK و ویلسون ترکیب درصد فاز بخار پس از واکنش استریفیکاسیون در شرایط 333 K و 57.8 atm به دست آمده و در جدول ۹ مشاهده می‌شوند؛ همچنین نتیجه پژوهش بلانچارد و برینک [۳۱] در شرایط مشابه نیز در این جدول مشاهده می‌شود. نتیجه خطای میانگین مدل‌ها با نتایج تجربی نیز در جدول ۱۰ قابل مشاهده است.

جدول ۹-مقایسه مدل‌های PR، SRK و Wilson با نتایج تجربی پژوهش بلانچارد و برینک [۳۱] در فرآیند استریفیکاسیون استیک اسید با اتانول در CO<sub>2</sub> فوق بحرانی در شرایط P=57.8 atm و T=333 K

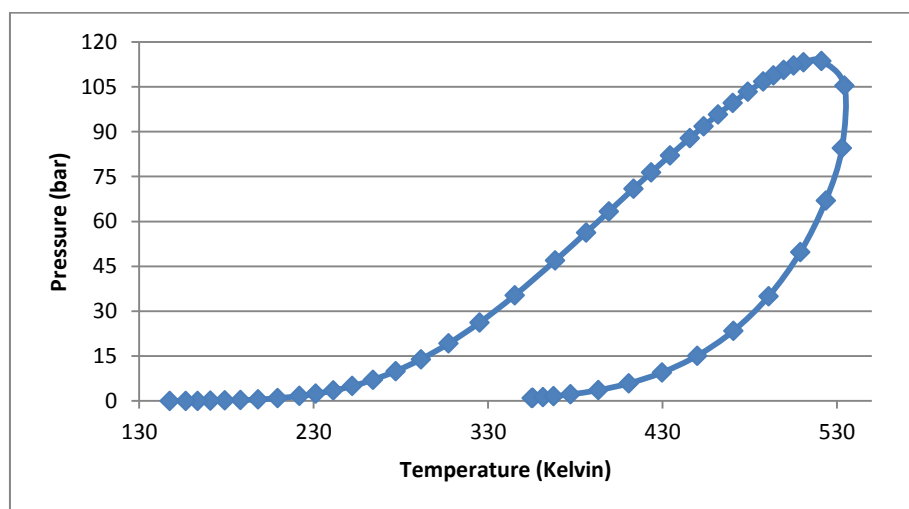
نتایج تجربی	مدل Wilson	مدل SRK	مدل PR	ترکیب فاز (جزء مولی)
۰/۰۷۹۲۸	۰/۰۵۱۴۳	۰/۰۷۴۹۹	۰/۰۷۸۵۲	استیک اسید
۰/۱۲۵۰۶	۰/۰۱۴۶۴	۰/۰۴۹۷۱	۰/۰۳۵۵۲	اتانول
۰/۲۵۳۵۷	۰/۳۲۳۲۲	۰/۲۹۱۹۵	۰/۳۰۰۲۹	اتیل استات
۰/۲۷۲۰۵	۰/۳۲۳۲۲	۰/۲۹۱۹۵	۰/۳۰۰۲۹	آب
۰/۲۷۸۴۷	۰/۲۸۷۴۹	۰/۲۹۱۴۰	۰/۲۸۵۳۸	دی‌اکسید کربن

جدول ۱۰ مقایسه مقادیر خطای میانگین مدل‌های PR، SRK و Wilson با نتایج تجربی پژوهش بلانچارد و برینک [۳۱] در فرآیند استریفیکاسیون استیک اسید با اتانول در CO<sub>2</sub> فوق بحرانی در شرایط P=57.8 atm و T=333 K

مدل Wilson	مدل SRK	مدل PR	درصد خطای میانگین
۳۴/۵۸	۱۸/۵۵	۲۰/۷۷	

با توجه به نتایج جداول ۹ و ۱۰، مناسب بودن دقت مدل SRK برای پیش‌بینی فرآیند استریفیکاسیون استیک اسید با اتانول در CO<sub>2</sub> فوق بحرانی کاملاً مشخص است. لازم به ذکر است که در تمامی موارد بیشترین خطای ایجاد شده در مورد پیش‌بینی جزء مولی اتانول بوده است. همچنین تمامی مدل‌ها وجود دو فاز در حال تعادل بخار و مایع را پیش‌بینی نموده‌اند که با نتایج تجربی بلانچارد و برینک کاملاً مطابقت دارد. نتایج جداول ۹ و ۱۰ همچنین نشان‌دهنده مناسب بودن مدل‌های درجه سوم PR و SRK نسبت به مدل ضریب فعالیت Wilson می‌باشد. که دلیل این برتری در بخش‌های پیشین به تفصیل مورد بحث قرار گرفته است.

پس از اطمینان از دقت مدل‌ها می‌توان بررسی‌های متعددی بر روی سیستم انجام داد. به عنوان مثال می‌توان رفتار سیستم در دما و فشارهای مختلف را به دست آورده و اثر انواع پارامترها بر روی فرآیند را مورد بررسی قرار داد. به عنوان بررسی نهایی نمودار فازی<sup>۱</sup> جریان شامل پنج ترکیب اتانول، استیک اسید، اتیل استات و CO<sub>2</sub> در شکل ۲ با استفاده از اطلاعات به دست آمده از مدل SRK رسم شده است.



شکل ۲- نمودار فازی جریان شامل اتانول، استیک اسید، اتیل استات و CO<sub>2</sub> فوق بحرانی رسم شده با استفاده از مدل SRK

<sup>۱</sup> Phase Envelope

## ۵. نتیجه گیری

در پژوهش حاضر از مدل‌های درجه سوم معادلات حالت به همراه قوانین اختلاط استاندارد وان‌در‌والس استفاده شده و با استفاده از داده‌های بحرانی مواد، تعادل فازی و شیمیایی برای فرآیند استریفیکاسیون استیک اسید با اتانول در حضور  $CO_2$  فوق بحرانی مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج حاکی از آن است که مدل‌های PR و SRK در پیش‌بینی فاز بخار سیستم حاضر در شرایط  $T=355\text{ K}$  و  $P=1\text{ atm}$  به خوبی عمل نموده‌اند. همچنین مدل PR هر دو فاز بخار و مایع را پیش‌بینی نموده با اینکه مدل SRK در پیش‌بینی فاز مایع ناکام بوده است؛ از طرفی مدل PR در پیش‌بینی ترکیب فازها بسیار مناسب عمل کرده است. همچنین نتایج مقایسه انرژی آزاد گیبس تشکیل ترکیبات، مقدار دبی مولی، ضرایب فعالیت و ثابت تعادلی واکنش، با مقادیر تجربی نشان دهنده دقت مدل‌های مورد بررسی می‌باشد.

به طور کلی با توجه به نتایج می‌توان گفت که هر دو مدل SRK و PR برای پیش‌بینی فرآیند شامل  $CO_2$  فوق بحرانی به خوبی عمل نموده‌اند. هر دو مدل وجود دو فاز را پیش‌بینی نموده‌اند که با نتایج تجربی کاملاً مطابقت دارد. در شرایط مورد بررسی  $333\text{ K}$  و  $58/6\text{ bar}$  حداقل دو فاز پیش‌بینی شده‌اند: یک فاز مایع و یک فاز گاز نسبتاً متراکم. همچنین از آنجایی که اجزاء حاضر رفتار سیستم‌های سه‌تایی مایع-مایع-بخار دارند، امکان تشکیل یک فاز مایع اضافی نیز وجود دارد:

• اتانول-اتیل استات-آب در  $70$  و فشار اتمسفری [۴۳]

• استیک اسید- $CO_2$ -آب در  $20$ ،  $30$  و  $40$  و  $48/5-77/5\text{ bar}$  [۴۵، ۴۴]

• اتانول- $CO_2$ -آب در  $35$  و  $40$  و  $67/8-103/1\text{ bar}$  [۴۷، ۴۶]

بنابر نتایج آورده شده می‌توان گفت برای پیش‌بینی فرآیند استریفیکاسیون استیک اسید با اتانول در  $CO_2$  فوق بحرانی مدل SRK دقت بیشتری داشته است.

## ۶. نمادها و نشانه‌ها

$P_c$ : فشار بحرانی	$p_i^{sat}$ : فشار اشباع جزء $i$ در مخلوط	$\Phi_i^{sat}$ : ضریب فوگاسیته اشباع جزء $i$ در مخلوط	$\gamma_i$ : حلالیت جزء $i$ در مخلوط گازی
$T_c$ : دمای بحرانی	$a$ : پارامتر انرژی معادلات حالت	$f_i^0$ : فوگاسیته استاندارد جزء $i$	$x_i$ : ترکیب مولی جزء $i$ در مخلوط
$P$ : فشار کل مخلوط	$b$ : پارامتر حجم معادلات حالت	$f_i$ : فوگاسیته جزء $i$ در مخلوط	$\Delta G_{fT}^0$ : انرژی آزاد گیبس تشکیل
$T$ : دمای کل مخلوط	$v$ : حجم مولی مخلوط	$\hat{\Phi}_i$ : ضریب فوگاسیته جزء $i$ در مخلوط	$\Lambda_{ij}$ : پارامتر دوتایی نامتقارن
$\omega$ : ضریب استریک	$g^E$ : انرژی آزاد گیبس اضافی	$k_{ij}$ : ضرایب دوتایی در معادلات حالت	
$\Delta H_{fT}^0$ : آنتالپی تشکیل	$\mu_i$ : پتانسیل شیمیایی هر جزء	$K_{rxn}$ : ثابت تعادلی واکنش	

## ۷. مراجع

1. Clifford, Anthony, and Tony Clifford. Fundamentals of supercritical fluids. Oxford University Press, 1999.
2. Eckert, Charles A. "Supercritical fluids as solvents for chemical and materials processing." Nature 383 (1996): 313-318.
3. "Past, present, and possible future applications of supercritical fluid extraction technology." Journal of chemical education 73, no. 12 (1996): 1163.
4. Dinjus, E., R. Fornika, and M. Scholz. "Organic chemistry in supercritical fluids." Chemistry under extreme or non-classical conditions (R.. Eldik y CD Hobbar, Eds.) (1996): 219-272.
5. Taylor, Larry T. Supercritical fluid extraction. Vol. 4. Wiley-Interscience, 1996.
6. McHugh, Mark, and Val Krukonsis. Supercritical fluid extraction: principles and practice. Elsevier, 2013.
7. Lee, Milton L., and Karin E. Markides, eds. "Analytical supercritical fluid chromatography and extraction." Provo, UT: Chromatography Conferences, 1990.

8. Perrut, Michel. "Supercritical fluid applications: industrial developments and economic issues." *Industrial & engineering chemistry research* 39, no. 12 (2000): 4531-4535.
9. Fornari, Rosa E., Paolo Alessi, and Ireneo Kikic. "High pressure fluid phase equilibria: experimental methods and systems investigated (1978–1987)." *Fluid Phase Equilibria* 57, no. 1 (1990): 1-33.
10. Dohrn, Ralf, and Gerd Brunner. "High-pressure fluid-phase equilibria: experimental methods and systems investigated (1988–1993)." *Fluid Phase Equilibria* 106, no. 1 (1995): 213-282.
11. Arai, Kunio, and Tadafumi Adschiri. "Importance of phase equilibria for understanding supercritical fluid environments." *Fluid Phase Equilibria* 158 (1999): 673-684.
12. Solórzano, Gabriela Iliann Burgos. "Supercritical fluid technology: computational and experimental equilibrium studies and design of supercritical extraction processes." PhD diss., University of Notre Dame, 2004.
13. Brennecke, Joan F., and Charles A. Eckert. "Phase equilibria for supercritical fluid process design." *AIChE Journal* 35, no. 9 (1989): 1409-1427.
14. Rizvi, Syed SH, A. L. Benado, J. A. Zollweg, and J. A. Daniels. "Supercritical fluid extraction: fundamental principles and modeling methods." *Food technology (USA)* (1986).
15. Mackay, Michael E., and Michael E. Paulaitis. "Solid solubilities of heavy hydrocarbons in supercritical solvents." *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 18, no. 2 (1979): 149-153.
16. Prausnitz, John M., Rudiger N. Lichtenthaler, and Edmundo Gomes de Azevedo. *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*. Pearson Education, 1998.
17. Hong, Glenn T., Michael Modell, and Jefferson W. Tester. "Binary phase diagrams from a cubic equation of state." *Chemical engineering at supercritical fluid conditions* (1983): 263.
18. Ellison, Timothy Kirk. "Supercritical fluids: kinetic solvent effect and the correlation of solid-fluid equilibria." PhD diss., University of Illinois at Urbana-Champaign, 1986.
19. Hess, Barry Samuel. *Supercritical fluids: measurement and correlation studies of model coal compound solubility and the modeling of solid-liquid-fluid equilibria*. Illinois Univ., Urbana (USA), 1987.
20. Kurnik, Ronald T., Samuel J. Holla, and Robert C. Reid. "Solubility of solids in supercritical carbon dioxide and ethylene." *Journal of Chemical and Engineering Data* 26, no. 1 (1981): 47-51.
21. Schmitt, William J., and Robert C. Reid. "Solubility of monofunctional organic solids in chemically diverse supercritical fluids." *Journal of Chemical and Engineering Data* 31, no. 2 (1986): 204-212.
22. Sadus, Richard J. "Calculating critical transitions of fluid mixtures: theory vs. experiment." *AIChE journal* 40, no. 8 (1994): 1376-1403.
23. Perrot, Pierre. *A to Z of Thermodynamics*. Oxford University Press, 1998.
24. Peng, Ding-Yu, and Donald B. Robinson. "A new two-constant equation of state." *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 15, no. 1 (1976): 59-64.
25. Mathias, Paul M. "A versatile phase equilibrium equation of state." *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 22, no. 3 (1983): 385-391.
26. Soave, Giorgio. "Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state." *Chemical Engineering Science* 27, no. 6 (1972): 1197-1203.
27. Calvar, N., B. Gonzalez, and A. Dominguez. "Esterification of acetic acid with ethanol: Reaction kinetics and operation in a packed bed reactive distillation column." *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 46, no. 12 (2007): 1317-1323.
28. Groggins, Philip Herkimer. "Unit processes in organic synthesis." (1958).
29. Bock, Heiko, Mohammed Jimoh, and Günter Wozny. "Analysis of reactive distillation using the esterification of acetic acid as an example." *Chemical engineering & technology* 20, no. 3 (1997): 182-191.
30. Stateva, Roumiana P., and William A. Wakeham. "Phase equilibrium calculations for chemically reacting systems." *Industrial & engineering chemistry research* 36, no. 12 (1997): 5474-5482.
31. Blanchard, Lynnette A., and Joan F. Brennecke. "Esterification of acetic acid with ethanol in carbon dioxide." *Green Chem.* 3, no. 1 (2001): 17-19.
32. Reid, Robert C., John M. Prausnitz, and Bruce E. Poling. "The properties of gases and liquids." (1987).
33. Suzuki, Tatsuru, Naoki Tsuge, and Kunio Nagahama. "Solubilities of ethanol, 1-propanol, 2-propanol and 1-butanol in supercritical carbon dioxide at 313 K and 333 K." *Fluid Phase Equilibria* 67 (1991): 213-226.

34. Laugier, S., D. Richon, and H. Renon. "Simultaneous determination of vapor—liquid equilibria and volumetric properties of ternary systems with a new experimental apparatus." *Fluid Phase Equilibria* 54 (1990): 19-34.
35. Wiebe, R., and V. L. Gaddy. "Vapor phase composition of carbon dioxide-water mixtures at various temperatures and at pressures to 700 atmospheres." *Journal of the American Chemical Society* 63, no. 2 (1941): 475-477.
36. Brunner, Gerd, Jens Teich, and Ralf Dohrn. "Phase equilibria in systems containing hydrogen, carbon dioxide, water and hydrocarbons." *Fluid Phase Equilibria* 100 (1994): 253-268.
37. Wagner, Zdeněk, and Jan Pavlíček. "Vapour-liquid equilibrium in the carbon dioxide—ethyl acetate system at high pressure." *Fluid phase equilibria* 97 (1994): 119-126.
38. Gmehling, J., U. Onken, W. Arlt, P. Grenzheuser, U. Weidlich, B. Kolbe, and J. Rarey. "Chemistry Data Series, Volume I." (1995).
39. McDonald, Conor M., and Christodoulos A. Floudas. "Global optimization and analysis for the Gibbs free energy function using the UNIFAC, Wilson, and ASOG equations." *Industrial & engineering chemistry research* 34, no. 5 (1995): 1674-1687.
40. Wilson, Grant M. "Vapor-liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess free energy of mixing." *Journal of the American Chemical Society* 86, no. 2 (1964): 127-130.
41. SUZUKI, ISAO, HIROMASA KOMATSU, and MITSUHO HIRATA. "Formulation and prediction of quaternary vapor-liquid equilibria accompanied by esterification." *Journal of Chemical Engineering of Japan* 3, no. 2 (1970): 152-157.
42. Stull, Daniel Richard, Edgar F. Westrum, and Gerard Clarence Sinke. "The chemical thermodynamics of organic compounds." (1969).
43. Lee, Liang-Sun, Wen-Chuan Chen, and Jin-Feng Huang. "Experiments and correlations of phase equilibria of ethanol-ethyl acetate-water ternary mixture." *Journal of chemical engineering of Japan* 29, no. 3 (1996): 427-438.
44. Panagiotopoulos, Athanassios Z., Richard C. Willson, and Robert C. Reid. "Phase equilibria in ternary systems with carbon dioxide, water and carboxylic acids at elevated pressures." *Journal of Chemical and Engineering Data* 33, no. 3 (1988): 321-327.
45. Laugier, S., D. Richon, and H. Renon. "Simultaneous determination of vapor—liquid equilibria and volumetric properties of ternary systems with a new experimental apparatus." *Fluid Phase Equilibria* 54 (1990): 19-34.
46. TAKISHIMA, SHIGEKI, Kozo SAIKI, KUNIO ARAI, and SHOZABURO SAITO. "Phase equilibria for CO<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O system." *Journal of chemical engineering of Japan* 19, no. 1 (1986): 48-56.
47. Yoon, Ji-Ho, Huen Lee, and Bong Hyun Chung. "High pressure three-phase equilibria for the carbon dioxide-ethanol-water system." *Fluid Phase Equilibria* 102, no. 2 (1994): 287-292.

# Chemical and Phase Equilibria in the Process of Esterification of Acetic Acid with Ethanol in the Presence of Supercritical Carbon Dioxide

Alireza PourParvaneh\*, Mahmood Mohammad, majid mahdavian, iman yaghoub khah

## Abstract

Because of manipulating nature, supercritical fluids have many applications in extraction, separation and reactive processes. Since the applications of supercritical fluids are being commercialized and their use is increasing, fundamental understanding of the phase behavior of these fluids was also receiving attention. Due to the difficult and costly to experimental measurements, using thermodynamic models can reduce the number of needed experimental data for a particular design. In this paper cubic standard equations of state with the van der Waals mixing rules and materials critical data was used to study chemical and phase equilibria for the esterification of acetic acid with ethanol in the presence of supercritical CO<sub>2</sub>. According to the results it can be noted that both SRK and PR models successfully predicts process contain supercritical CO<sub>2</sub>. Both models relatively have predicted two dense gas and liquid phases in 333 K and 58.6 bar condition and have good agreement with experimental results. The equilibrium constants obtained from both models in 355 & 358 K had up to 4% difference with experimental values.

**Keywords:** Chemical Equilibria, Phase Equilibria, Esterification. Acetic Acid, Ethanol, Supercritical CO<sub>2</sub>

---

\* E-mail address: [alireza.pourparvaneh@gmail.com](mailto:alireza.pourparvaneh@gmail.com) phone: +989372331919