

تعادل شیمیایی و فازی در فرایند استریفیکاسیون استیک اسید با اتانول در حضور دی‌اکسید کربن فوق بحرانی

علیرضا پورپروانه^{۱*}، محمود محمدی^۲، مجید مهدویان^۲، ایمان یعقوب‌خواه^۴

۱- کارشناس واحد نظارت بر نصب شرکت صنایع پنتان شیمی

۲- کارشناس ارشد مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه مهندسی فناوری‌های نوین قوچان

۳- استادیار دانشگاه، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه مهندسی فناوری‌های نوین قوچان

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

* نویسنده مسئول، ایمیل:

alireza.pourparvaneh@gmail.com

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱۱/۰۵

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۹/۰۱

چکیده

سیالات فوق بحرانی به‌خاطر دارا بودن طبیعت قابل‌تنظیمشان کاربردهای بسیاری در استخراج و فرایندهای واکنشی و جداسازی دارند. از آنجایی که کاربردهای سیالات فوق بحرانی در حال افزایش و استفاده از آن‌ها در حال تجاری‌شدن است، فهم بنیانی رفتار فازی این سیالات نیز مورد توجه بیشتری قرار گرفته است. با توجه به دشواری و هزینه‌بر بودن اندازه‌گیری‌های تجربی، با استفاده از مدل‌های ترمودینامیکی می‌توان تعداد داده‌های آزمایشگاهی موردنیاز را برای یک مسئله موردطراحی مشخص کاهش داد. در پژوهش حاضر از مدل‌های درجه‌سوم معادلات حالت به‌همراه قوانین اختلاط استاندارد واندروالس استفاده شده و با استفاده از داده‌های بحرانی مواد، تعادل فازی و شیمیایی برای فرایند استریفیکاسیون استیک اسید با اتانول در حضور CO_2 فوق بحرانی مورد مطالعه قرار گرفت. با توجه به نتایج می‌توان گفت که هر دو مدل KRS و RP برای پیش‌بینی فرایند شامل CO_2 فوق بحرانی به‌خوبی عمل نموده‌اند. هر دو مدل وجود دو فاز مایع و گاز نسبتاً متراکم را در شرایط موردبررسی 323 K و $85/6\text{ bar}$ پیش‌بینی نموده‌اند که با نتایج تجربی کاملاً مطابقت دارد. مقادیر ثابت تعادلی به‌دست‌آمده توسط هر دو مدل در دو دما نیز در بیشترین حالت ۴ درصد با مقادیر تجربی اختلاف داشته‌اند.

کلمات کلیدی: تعادل شیمیایی، تعادل فازی، استریفیکاسیون، استیک اسید، اتانول،
دی‌اکسید کربن فوق بحرانی

۱- مقدمه

تحقیقات بنیادی روی تکنولوژی سیالات فوق بحرانی به‌خاطر کاربردهای فراوان آن در عرصه‌های گوناگون صنعتی اهمیت فراوانی دارد. به‌عنوان مثال، بدون فهم بنیانی رفتار فازی ترمودینامیکی کافئین در دی‌اکسید کربن فوق بحرانی (SC)^۱ ممکن نیست بتوان شرایط بهینه و مزایای این تکنولوژی را ارزیابی و با دیگر روش‌های جایگزین مورد مقایسه قرار داد. موفقیت تکنولوژی سیال فوق بحرانی

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 (به‌عنوان مثال، برای دی‌اکسید کربن $T_c=304.2\text{ K}$ و $P_c=73.76\text{ bar}$). قابلیت انحلال بسیاری از ترکیبات در شرایط فوق بحرانی

2. Supercritical Fluid

1. Supercritical



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 فرایندهای 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، فرایندی 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. درعین‌حال، سیالات فوق بحرانی این قابلیت آب که مواد را در خود حل کند را، برخلاف 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 حل‌شدن مشابه حلال‌های آلی اما با ضریب نفوذ بیشتر و ویسکوزیته و کشش سطحی کمتر می‌باشد. توان حل‌شدن را می‌توان با استفاده از تغییر فشار یا دما و یا به‌کاربردن 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 قابل‌تنظیمی هستند، بدین معنی که حلالیت حل‌شونده‌های مختلف در سیالات فوق بحرانی محدوده تغییر بسیار زیادی دارد.
- سیالات فوق بحرانی به‌خاطر طبیعت قابل‌تنظیمشان کاربردهای بسیاری در استخراج و فرایندهای واکنشی [۴] و جداسازی [۵، ۶] دارند. صنایع پالایشگاهی نیز از استخراج با سیال فوق بحرانی و کروماتوگرافی سیال فوق بحرانی در تخمین کلاس شیمیایی و شناسایی تعدادی از ترکیبات غیرفرار که بخشی از نفت خام می‌باشند، استفاده می‌شود

[۷]. پروت^۱ به‌طور کلی کاربردهای حاضر سیال فوق بحرانی را بیان و مسیر حرکت آینده پیشرفت‌های صنعتی در این زمینه را به‌خوبی 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 آنجایی‌که کاربردهای واقعی ملاکی برای نشان‌دادن 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 فرایند 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 فرایندهای جایگزین مختلف سیال فوق بحرانی می‌باشند. از آنجایی‌که کاربردهای سیالات فوق بحرانی در حال افزایش و استفاده از آن‌ها در حال تجاری‌شدن است، فهم بنیادی رفتار فازی این سیالات نیز مورد توجه بیشتری قرار گرفته است. فورناری^۲ و همکاران [۹] و دورن و برونر^۳ [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 هزینه‌بر بودن اندازه‌گیری‌های تجربی را نشان داده و تأکید کرده‌اند که با استفاده از مدل‌های ترمودینامیکی می‌توان تعداد داده‌های آزمایشگاهی موردنیاز را برای یک مسئله موردطراحی مشخص کاهش داد، اگرچه بعضی داده‌های تجربی برای تنظیم پارامترهای دوتایی مدل ضروری هستند.

همان‌گونه که اشاره شد، از آنجایی‌که کاربردهای سیالات فوق بحرانی رو به افزایش و در حال تجاری‌شدن هستند، فهم بنیادی رفتار فازی آن‌ها نیز مورد توجه بیشتری قرار گرفته است. به‌طور خاص محاسبات تعادل فازی و شیمیایی در طراحی فرایند 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 به‌وضوح در طراحی و تجزیه و تحلیل طیف گسترده‌ای از عملیات فرایندهای شیمیایی، از جمله رآکتورها و واحدهای جداسازی برای شرایط فوق بحرانی، مهم است [۱۱].

1. Perrut
2. Fornari
3. Dohrn & Brunner



حتی در مورد واکنش‌هایی که از نظر سینتیکی محدود هستند دانش تعادل فاز و شیمیایی می‌تواند بینشی از رفتار سیستم را با اشاره به محدودیت‌های ترمودینامیکی در درصد تبدیل‌های موردانتظار 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 فاز فشار بالا و اهمیت اعتبارسنجی ریاضیاتی تعداد فازها و ترکیب پس از واکنش
 - بررسی مدل‌های ترمودینامیکی برای پیش‌بینی خواص در یک فرایند در حضور سیال فوق بحرانی
- در پروژه حاضر از مدل‌های درجه سوم معادلات حالت به همراه قوانین اختلاط استاندارد و اندروالس استفاده شده و با استفاده از داده‌های بحرانی مواد، تعادل فاز و شیمیایی برای فرایند استریفیکاسیون استیک اسید با اتانول در حضور CO₂ فوق بحرانی مورد مطالعه قرار گرفته است.

مدل‌سازی تعادل فاز فوق بحرانی

هدف و مزیت مدل‌سازی، هم مرتبط کردن نتایج موجود به یکدیگر است و هم توانایی پیش‌بینی تعادل فاز در نواحی‌ای که نتایج آزمایشگاهی موجود نمی‌باشند. در مدل‌سازی تعادل فاز 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 فاز فوق بحرانی به چند دسته تقسیم می‌شوند. رایج‌ترین روش، با سیال فوق بحرانی به‌عنوان یک گاز متراکم برخورد کرده و از یک معادله حالت برای محاسبه ضریب فوگاسیته حل‌شونده استفاده می‌کند. در این روش نتایج به‌دست‌آمده اغلب به انرژی‌های برهم‌کنش و فاکتور اندازه حساس‌اند 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 به‌عنوان یک مایع منبسط برخورد می‌کند [۱۵]. همچنین تعداد زیادی روابط نیمه‌تجربی و همچنین روابطی برای شبیه‌سازی کامپیوتری توسعه یافته‌اند که در اینجا بحث بیشتر بر روی موضوعات با رویکرد معادلات حالت است.

معادلات حالت درجه سوم

رایج‌ترین روش برای مدل‌سازی تعادل فاز فوق بحرانی استفاده از یک معادله حالت است.

مقدار حلالیت در یک گاز ایدئال برابر است با

$$y_2 = (p_2^{\text{sat}} \Phi_2^{\text{sat}}) / P$$

بنابراین افزایش حلالیت به مقدار زیاد در سیالات فوق بحرانی همانند یک گاز ایدئال به خاطر مقادیر کوچک از Φ_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 به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای در مدل‌کردن رفتار فاز 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) و پنگ-رابینسون (PR) با تعریف دما و چگالی به صورت توابعی از پتانسیل بین‌مولکولی به دست آمده‌اند [۱۶]. اگرچه غالباً محدودیت وجود دارد، اما معادله حالت PR تصویر کیفی خوبی از نوع رفتار فاز 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 به‌دست‌آمده از مدل کره سخت برای حوزه حلال‌های فوق بحرانی به‌خوبی جواب می‌دهد [۱۸، ۱۹].

معادلات PR و تصحیح‌شده معادله RK توسط ساو (SRK) به‌طور گسترده‌ای برای مدل‌کردن تعادل فاز سیال فوق بحرانی به کار رفته‌اند. کورنیک^۴ و همکاران اطلاعات حلالیت هیدروکربن‌های آروماتیکی در اتیلن و CO₂ فوق بحرانی را با موفقیت و با تعریف پارامترهای دوتایی برازش‌شده برای تخمین انرژی برخورد، به دست آورده‌اند [۲۰]. اغلب پژوهشگران دریافته‌اند که پارامترهای تابع درجه حرارت می‌باشند. اشمیت و رید^۵ با حذف پارامترهای دوتایی و برازش پارامترهای اندازه حل‌شونده و انرژی به‌جای به‌دست‌آوردن آن‌ها از خواص محاسبه‌شده بحرانی، به نتایج خوبی دست یافتند [۲۱].

معادلات حالت PR و SRK به‌طور گسترده‌ای در کاربردهای صنعتی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲۲]. مزیت این معادلات سهولت استفاده از آن‌ها و نیز دقت بالا در به‌دست‌آوردن روابط بین دما، فشار و ترکیب فازها در سیستم‌های دو یا چندتایی است [۲۳].

1. Redlich-Kwong
2. Peng-Robinson
3. Soave-Redlich-Kwong
4. Kurnik
5. Schmitt & Reid

در استفاده از این معادلات، تنها به خواص بحرانی و ضریب بی مرکزی برای پارامترهای تعمیم یافته احتیاج می باشد.

ترکیب خالص (ai) 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.

(۲)

$$p=RT/(v-b)-aa/(v(v+b))$$

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

قواعد اختلاط

قواعد اختلاط واندروالس برای تعمیم معادلات حالت برای مخلوط استفاده می شود.

معادله حالت PR

معادله حالت PR در سال ۱۹۷۶ در دانشگاه آلبرتا^۱ و با اهداف زیر به دست آمد [۲۴]:

● پارامترها باید در قالب خواص بحرانی و ضریب بی مرکزی قابل بیان باشند.

● مدل باید دقت قابل قبولی در نزدیکی نقطه بحرانی داشته باشد (به خصوص در محاسبه ضریب تراکم پذیری و چگالی مایع).

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

جدول ۱- پارامترهای معادله حالت PR

قواعد اختلاط درجه دوم روی پارامتر انرژی یعنی a و نیز روی پارامتر مربوط به حجم یعنی b به اجرا درمی آیند [۱۶].

(۳)

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

(۴)

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

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

(۵)

$$k(a,ij)=k(a,ij)^0+k(a,ij)^1 T/1000$$

(۶)

$$k(b,ij)=k(b,ij)^0+k(b,ij)^1 T/1000$$

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

● 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 فرایندهای فراوری گاز طبیعی قابل استفاده باشد. معادله حالت PR به صورت زیر می باشد.

$$p=RT/(v-b)-aa/(v^2+2bv-b^2) \quad (۱)$$

که پارامترهای موجود در این معادله به شرح جدول ۱ می باشند.

معادله حالت SRK

معادله حالت ردلیش-کوانز (RK) به عنوان یک معادله حالت ساده و کارآمد که برای کاربردهای طراحی فرایند بسیار دقیق و مؤثر می باشد، شناخته شده است [۲۵]. معروف ترین تصحیح معادله حالت RK توسط ساو^۲ ارائه شده است [۲۶]. ساو یک مفهوم به نام تابع آلفا معرفی نمود که پارامتر انرژی

1. Alberta University
2. Soave



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

جدول ۲- پارامترهای معادله حالت SRK

استریفیکاسیون در CO2 فوق بحرانی

(۷)

$$K=\prod(f_i/f_i^0)^{v_i}=\prod(f_i)^{v_i}=\prod(y_i P)^{v_i}$$

فוגاسیته 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 ϕ_i و فشار به دست می‌آید. ضرایب استوکیومتری v_i برای واکنش‌دهنده‌ها منفی و برای محصولات مثبت هستند.

بنابراین برای واکنش‌هایی که تعداد مول‌ها در طول واکنش تغییر می‌کند، فشار می‌تواند تأثیر بسیار زیادی بر اجزای 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 CO2 می‌تواند به‌طور چشمگیری ضرایب فوگاسیته چهار واکنش‌دهنده و محصول را تغییر داده و در نتیجه تبدیل تعادلی را تغییر دهد. روش دیگری که افزودن CO2 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 CO2 با فشار بالا، یک ترکیب سازگار با محیط‌زیست، مکانیسمی برای تغییر میزان واکنش یا بازده را فراهم می‌کند. این کار در مقایسه با اضافه‌نمودن 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 CO2 فوق بحرانی به‌صورت تجربی توسط بلانچارد و برینک^۱ در شرایط

تشکیل اتیل استات و آب از استریفیکاسیون استیک اسید با اتانول در فاز مایع چه به‌صورت خالص و چه همراه با حلال‌های غیرواکنشی 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]. مؤثرترین راه برای افزایش محصول در این واکنش حذف یکی از محصولات در طول واکنش است (به‌طور معمول آب) که با انجام آن به‌طور مؤثری تعادل واکنش به‌سمت 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 غیرایده‌آل با امکان تشکیل چندین آزنوتروپ شکل می‌دهند [۲۹، ۳۰]. هدف این پژوهش بررسی و مدل‌سازی واکنش استریفیکاسیون در حضور CO2 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 تک‌فاز فشار می‌تواند درصد تبدیل را تحت تأثیر قرار دهد. ثابت تعادلی واکنش در فاز گاز (یا گاز مایع با چگالی پایین)، که با یک معادله حالت مدل می‌شود، به‌صورت معادله زیر می‌باشد [۱۶].

1. Blanchard & Brennecke



CO₂ در طول آزمایش وجود ندارد، به‌عنوان گاز بی‌اثر فرض می‌شود. واکنش مستقل موجود در سیستم به شرح زیر است: واکنش (۱)

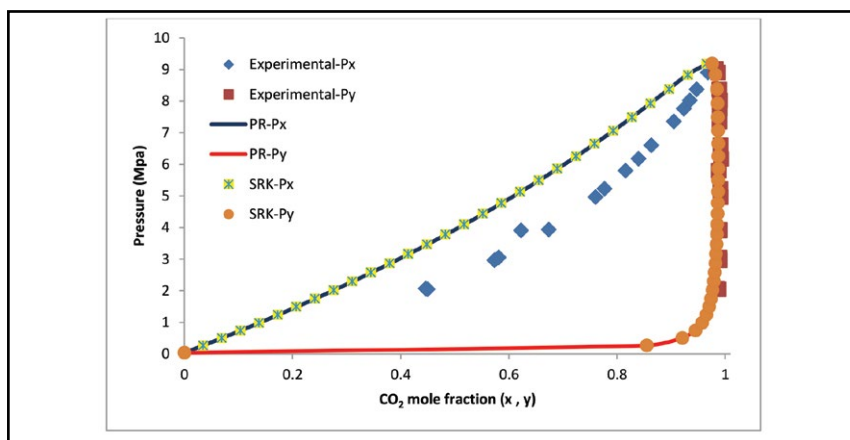


خوراک شامل ۳۵ درصد مولی اتانول، ۳۵ درصد مولی استیک اسید و ۳۰ درصد مولی CO₂ می‌باشد. خواص بحرانی از پژوهش رید و همکاران [۳۲] به دست آمده و در جدول ۳ لیست شده‌اند.

سیستم دارای چهار ترکیب واکنشی استیک اسید، اتانول، اتیل استات و آب بوده و از آنجایی که تغییر مشهودی در مقدار

ω	Pc (bar)	Tc (K)	ماده
۶۴۴/۰	۵۹۷۱/۶۰	۹/۵۱۳	اتانول
۴۴۷/۰	۱۴۲۹/۵۷	۷/۵۹۲	استیک اسید
۳۶۲/۰	۷۹۹۲/۳۷	۲/۵۲۳	اتیل استات
۳۴۴/۰	۳۰۴۷/۲۱۸	۳/۶۴۷	آب
۲۳۹/۰	۸۳۴۹/۷۲	۱/۳۰۴	دی‌اکسیدکربن

جدول ۳- مقادیر ثوابت بحرانی و ضرایب بی‌مرکزی مواد حاضر



شکل ۱- نتیجه تطبیق نمودارهای

Pxy به دست آمده از دو مدل PR و SRK با نتایج تجربی در دمای K ۳۲۳/۱۵

مقادیر kij که با استفاده از داده‌های دوتایی تعادل مایع-بخار (VLE) به دست آمده‌اند و نیز منابع مورد استفاده داده‌های VLE در جدول ۴ داده شده‌اند.

اعتبارسنجی کار حاضر از نتایج پژوهش واگنر و پاولیچیک^۱ استفاده شده است. آن‌ها در پژوهش خود اطلاعات تعادلی بخار-مایع مخلوط اتیل استات و CO₂ را در سه سطح دمایی ۱۵/۳۰۳، ۱۵/۳۱۳ و ۱۵/۳۲۳ K و در فشارهای بین ۲ تا ۹ MPa به دست آوردند [۳۷]. شکل ۱ نتایج تطبیق داده‌های به دست آمده توسط دو مدل PR و SRK با نتایج آزمایشگاهی را نشان می‌دهد.

نتایج و بحث

قبل از استفاده از مدل‌ها باید آن‌ها را از نظر میزان خطا بررسی نموده و دقت مدل‌ها را مشخص کرد. برای

1. Wagner & Pavlicek



منبع	K_{ij}	جفت ماده
[۳۳]	۰/۰۹۱۷	دی اکسید کربن - اتانول
[۳۴]	۰/۰۳۶۳	دی اکسید کربن - استیک اسید
[۳۵، ۳۶]	-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

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

پارامتر	اتانول	استیک اسید	اتیل استات	آب
اتانول	۰/۱	۲/۲۸۱۸۰	۰/۷۷۶۷۰	۰/۱۵۳۴۷
استیک اسید	۰/۲۷۵۵۸	۰/۱	۰/۶۱۷۹۰	۰/۲۶۸۳۸
اتیل استات	۵۵۰۴۶/۵۵۰۴۶	۰/۸۹۲۷۷	۰/۱	۰/۱۲۳۵۳
آب	۰/۹۲۰۳۸	۱/۲۲۶۴۲	۰/۱۴۹۰۷	۰/۱

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

با توجه به شکل ۱ تطابق هر دو مدل با داده‌های تجربی برای ترکیب درصدی بالای CO₂ و به عبارتی روی نمودار PY 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 مسئله حاضر با CO₂ فوق بحرانی قابل کاربرد و تا حد بسیار زیادی دقیق هستند. مک‌دونالد و فلوداس^۱ در پژوهش خود بهینه‌سازی و بررسی تابع انرژی آزاد گیبس را با استفاده از معادلات UNIFAC و ویلسون^۲ 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 ۳۵۸ K 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 ۳۵۵ K 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 گیرد.

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

$$(g^E(x))/RT = -\sum_i C_{xi} \ln \sum_j C_{xj} \Lambda_{ij} \quad (۸)$$

1. McDonald & Floudas
2. Wilson

که در این معادله C نمایانگر تعداد ترکیبات و ΔH_i یک پارامتر

$$\left(\frac{\partial \Delta G(T)^0}{\partial T}\right) = -(\Delta H(T)^0)/T^2$$

دوتایی نامتقارن بین A و J می باشد که $\Delta H_i = 1$. این معادله

پیشرفتی مهم در ارائه تعادل بخار- مایع سیستم های بسیار

زیادی بود. پارامترهای دوتایی معادله ویلسون برای مسئله

حاضر در جدول ۵ موجود می باشند.

جدول ۶ ترکیب درصد فازهای تشکیل شده و نوع فاز با

استفاده از مدل های PR و SRK و نتایج پژوهش مکدونالد

و فلوداس (مدل Wilson) را نشان می دهد. جدول ۷ نیز

مقایسه بین انرژی آزاد گیبس تشکیل ترکیبات در فاز بخار

بر اساس مدل PR و پژوهش مکدونالد و فلوداس [۳۹] را

نشان می دهد. انرژی آزاد گیبس تشکیل ترکیبات در فاز

بخار با استفاده از انتگرال گیری از معادله وانت هوف از دمای

K ۲۹۸ تا دمای سیستم (K ۳۵۵) محاسبه شده اند. معادله

وانت هوف به صورت زیر است:

که در این معادله $\Delta H(T)^0$ نیز تابعی از دما می باشد که از معادله کیرشهف به دست می آید. داده های مورد نیاز در این محاسبات از پژوهش رید و همکاران [۳۲] به دست آمده اند. همان گونه که از نتایج جدول ۶ مشخص است مدل های PR و SRK در پیش بینی فاز بخار سیستم حاضر در شرایط $T=355\text{ K}$ و $P=1\text{ atm}$ به خوبی عمل نموده اند. با این وجود مدل PR هر دو فاز بخار و مایع را پیش بینی نموده با اینکه مدل SRK در پیش بینی فاز مایع ناکام بوده است، از طرفی مدل PR در پیش بینی ترکیب فازها بسیار مناسب عمل کرده است.

پژوهش مکدونالد و فلوداس		مدل SRK	مدل PR		
مایع	بخار	بخار	مایع	بخار	فاز پیش بینی شده مدل
					ترکیب فاز
۰.۷۳۳/۰	۲۳.۰۶/۰	۰.۷۵۸/۰	۰.۶۵۷/۰	۲۰.۴۲/۰	استیک اسید
۰.۷۶۲/۰	۰.۳۹۵/۰	۰.۷۵۸/۰	۰.۸۲۹/۰	۰.۴۹۰/۰	اتانول
۴۲.۷۱/۰	۲۴.۴۰/۰	۴۲.۴۲/۰	۴۵.۴۱/۰	۱۱.۷۲/۰	اتیل استات
۴۲.۳۵/۰	۴۸.۵۹/۰	۴۲.۴۲/۰	۳۹.۷۳/۰	۶۲.۹۷/۰	آب
۹۸.۵۳/۰	۰.۱۴۷/۰	۱	۹۰.۰۳/۰	۰.۹۹۷/۰	دبی کل (Kmol/hr)

جدول ۶- مقایسه مدل های PR و SRK در پیش بینی 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]

درصد اختلاف مدل با نتایج پژوهش مکدونالد و فلوداس	پژوهش مکدونالد و فلوداس [۳۹]	مدل PR	
۰/۴۶	-۸۷/۳۰۳۱	-۸۶/۹۰۲۴	استیک اسید
۰/۰۶	-۳۷/۰۹۱۸	-۳۷/۱۱۷۵	اتانول
۰/۴۶	۰.۷۲/۸۴۰.۶	-۷۳/۱۷۹۱	اتیل استات
۰/۰۲	-۵۴/۰۲۳۴	-۵۴۴/۰۳۶۶	آب

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



نتایج جدول ۷ نیز بیانگر دقت کار حاضر در محاسبه انرژی آزاد گیس تشکیل ترکیبات در فاز بخار می‌باشد. برای دمای ۳۵۸ K نیز نتایج مشابهی به دست آمده که به خاطر عدم تکرار ذکر نشده‌اند. ضمن اینکه برای دمای ۳۵۸ K 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].

$$K_{rxn} = (\mu(EtAc) \times \mu(H_2O)) / (\mu(EtOH) \times \mu(HAc))$$

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

نتایج تجربی	مدل SRK	مدل PR	
۷۵/۳۱	۳۱/۳۱	۳۹/۳۲	T=۳۵۵ K
۷۵/۳۱	۳۴/۳۰	۵۲/۳۰	T=۳۵۸ K

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

قرار گرفته‌اند. نتیجه این مقایسه در جدول ۸ موجود می‌باشد. همان گونه 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 ۴ درصد) دقت این مدل‌ها را به اثبات می‌رساند. با استفاده از مدل‌های PR، SRK و ویلسون ترکیب

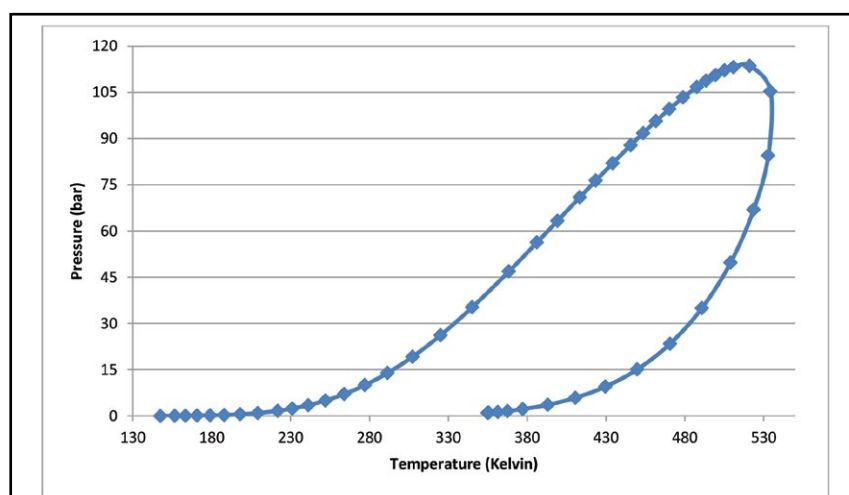
درصد فاز بخار پس از واکنش استریفیکاسیون در شرایط ۳۳۳ K و ۸/۵۷ atm به دست آمده و در جدول ۹ مشاهده می‌شوند، همچنین نتیجه پژوهش بلانچارد و برینک [۳۱] در شرایط مشابه نیز در این جدول مشاهده می‌شود. نتیجه خطای میانگین مدل‌ها با نتایج تجربی نیز در جدول ۱۰ قابل مشاهده است.

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	دی‌اکسیدکربن

جدول ۹- مقایسه مدل‌های PR، SRK و Wilson با نتایج تجربی پژوهش بلانچارد و برینک [۳۱] در فرآیند استریفیکاسیون استیک اسید با اتانول در CO₂ فوق بحرانی در شرایط T=۳۵۵ K و P=۵۷،۸ atm

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

جدول ۱۰- مقایسه مقادیر خطای میانگین مدل‌های Wilson و PR، SRK با نتایج تجربی پژوهش بلانچارد و برینک [۳۱] در فرایند استریفیکاسیون استیک اسید با اتانول در CO₂ فوق بحرانی در شرایط $P=۵۷,۸ \text{ atm}$ و $T=۳۳۳ \text{ K}$



شکل ۲- نمودار فازی جریان شامل اتانول، استیک اسید، اتیل استات و فوق بحرانی رسم شده با استفاده از مدل SRK

نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج جداول ۹ و ۱۰، مناسب بودن دقت مدل SRK برای پیش‌بینی فرایند استریفیکاسیون استیک اسید با اتانول در CO₂ 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 فرایند را مورد بررسی قرار داد. به عنوان بررسی نهایی نمودار فازی^۱ جریان شامل پنج ترکیب اتانول، استیک اسید، اتیل استات و CO₂ در شکل ۲ با استفاده از اطلاعات به دست آمده از مدل SRK رسم شده است.

۱. phase envelope

برای پیش‌بینی فرایند عمل نموده‌اند. هر دو مدل وجود دو فاز را پیش‌بینی نموده‌اند که با نتایج تجربی کاملاً مطابقت دارد. در شرایط مورد بررسی که ۳۳۳ K و $۶/۵۸ \text{ bar}$ حداقل دو فاز پیش‌بینی شده‌اند: یک فاز مایع و یک فاز گاز نسبتاً متراکم. همچنین از آنجایی که اجزای حاضر رفتار سیستم‌های سه‌تایی مایع-مایع-بخار دارند، امکان تشکیل یک فاز مایع اضافی نیز وجود دارد:

اتانول-اتیل استات-آب در ۷۰ و فشار اتمسفری [۴۳] استیک اسید-CO₂-آب در ۲۰ ، ۳۰ و ۴۰ bar

اتانول-CO₂-آب در ۳۵ و ۴۰ و $۱/۱۰۳-۸/۶۷ \text{ bar}$ [۴۶، ۴۷]

به‌طور کلی می‌توان گفت برای پیش‌بینی فرایند استریفیکاسیون استیک اسید با اتانول در CO₂ فوق بحرانی مدل SRK دقت بیشتری داشته است.



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.

منابع

[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 and C.D. Hubbard, Eds.) (1996): 219-272.

[5] Taylor, Larry T., Supercritical fluid extraction, Vol. 4. Wiley-Interscience, 1996.

[6] McHugh, Mark, and Val Krukonis, 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 Illiann 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-



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 CO₂-C₂H₅OH-H₂O 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.

[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-



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

Alireza PourParvaneh^{1*}, Mahmood Mohammad², majid mahdavian³, iman yaghoob khah⁴

1- Installation Supervisor, Pentan Chemical Company

2- MSc in Chemical Engineering, Faculty of Engineering,
Quchan University of New Technologies Engineering

3- Assistant Professor, Department of Chemical Engineering,
Quchan University of New Technologies

4- HSE Expert, Arvand Petrochemical, Mahshahr Special Economic Zone

* E-mail:

alireza.pourparvaneh@gmail.com

Abstract

Due to their adaptable 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, a profound understanding of the phasic behavior of these fluids is receiving attention. Due to the difficult and costly 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 CO₂. The results show that both SRK and PR models successfully predicts processes containing supercritical CO₂. Both models relatively have predicted two dense gas and liquid phases in 333 K and 58.6 bar condition, which is in line 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 CO₂

