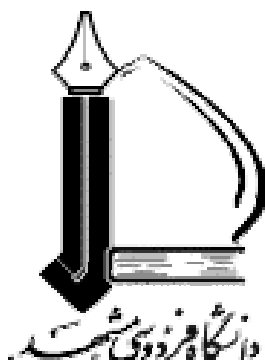




بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه فردوسی مشهد  
دانشکده مهندسی  
گروه مهندسی شیمی

## مدل سازی ترمودینامیکی حلالیت نانو ذرات در سیال فوق بحرانی

پایان نامه کارشناسی ارشد فرآیندهای جداسازی

ساره بی بی هژیر

استاد راهنما اول

دکتر جواد سرگلزایی

استاد راهنما دوم

دکتر سید حسین مظلومی

دی ماه ۱۳۹۲

## شکر و قدردانی

خدا را شکر گویم به خاطر تمام نعمت های خرد و کلانی که به من ارزانی داشته است و به خاطر تمام لحظه های خوش و ناخوشی که مرا به حال خود نگذاشته است، خدایا تو بر نادانی من آگاهی از علم خودت بر من بخشای و مرا از نعمت های بی دریغ خودت محروم نفرما.

عرض سپاس و قدردانی دارم از اساتید کرامی، جناب آقای دکتر جواد سرکهنزایی و جناب آقای دکتر سید حسین مظلومی و خانواده عزیزم که تا عمری باقیست و لیدار این بزرگواران خواهیم بود.

ساره بی بی حنبر

زمستان ۱۳۹۲

## تعهد نامه

اینجانب ساره بی بی هژبر به شماره دانشجویی ۹۰۱۳۴۳۸۱۵۹ دانشجوی دوره کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، نویسنده ی پایان نامه: مدل سازی ترمودینامیکی حلالیت نانو ذرات در سیال فوق بحرانی، تحت راهنمایی آقایان دکتر جواد سرگلزایی و دکتر سید حسین مظلومی متعهد می شوم:

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از این نتایج محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه فردوسی مشهد می باشد و مقالات مستخرج با نام «دانشگاه فردوسی مشهد» و یا «Ferdowsi University of Mashhad» به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیر گذار بوده اند در مقالات مستخرج از رساله رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت های آن ها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده است، اصل رازداری و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

تاریخ

امضای دانشجو

### مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته) متعلق به دانشگاه فردوسی مشهد می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شده است.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

تقدیم به

”تقدیم به روح پدر و مادرم که سال هاست دست نوازش آن ها از من دریغ شده است

و تقدیم به تمام کسانی که بی اندازه دوستان دارم و خواهم داشت.“

## فهرست مطالب

عنوان.....	صفحه.....
چکیده.....	۱.....
<b>فصل اول: مقدمه</b>	
۱-۱- نانو ذرات.....	۳.....
۲-۱- سیال فوق بحرانی و کاربردهای آن.....	۴.....
۳-۱- فناوری های تولید نانو ذرات به کمک سیال فوق بحرانی.....	۶.....
۱-۳-۱- انبساط سریع سیال فوق بحرانی.....	۷.....
۲-۳- انبساط سریع محلول فوق بحرانی در یک حلال مایع.....	۹.....
۳-۳-۱- انبساط سریع از محلول فوق بحرانی به محلول آبی.....	۹.....
۴-۳-۱- آنتی حلال فوق بحرانی / آنتی حلال گازی.....	۱۰.....
۳-۴-الف- عملیات ناپیوسته.....	۱۱.....
۳-۴-ب- عملیات نیمه پیوسته یا پیوسته.....	۱۲.....
۳-۵- ضد حلال فوق بحرانی با انتقال جرم افزایش یافته.....	۱۳.....
۳-۶- استخراج حلال تعلیقی.....	۱۳.....
۳-۷- محلول بیش پراکنده با سیال فوق بحرانی.....	۱۴.....
۳-۸- فرآیند محلول اشباع گازی.....	۱۵.....
۳-۹- اتمیزاسیون فوق بحرانی.....	۱۷.....
۳-۱۰- کاهش فشار یک محلول آلی مایع منبسط شده.....	۱۷.....
۳-۱۱- سنتز هیدروترمال تحت شرایط فوق بحرانی در یک رآکتور (پیوسته/ناپیوسته).....	۱۹.....
۴-۱- نتیجه گیری.....	۲۱.....
<b>فصل دوم: کلیت مدل سازی ترمودینامیکی</b>	
۱-۲- مدل سازی حلالیت با استفاده از مدل های تجربی و نیمه تجربی.....	۳.....
۱-۱-۲- مدل کراستیل.....	۲۳.....
۲-۱-۲- مدل دل واله و آگولیرا.....	۲۳.....
۳-۱-۲- مدل یو و همکارانش.....	۲۳.....
۴-۱-۲- مدل گوردیلو.....	۲۴.....
۵-۱-۲- مدل جویبان و همکارانش.....	۲۴.....
۶-۱-۲- مدل بارتل.....	۲۴.....
۷-۱-۲- مدل مندز-سنتیاگو و تیجا.....	۲۵.....

۲۵	۸-۱-۲- مدل نیمه تجربی بر پایه دانسیته
۲۶	۹-۱-۲- مدل زیگر و اکرت
۲۶	۱۰-۱-۲- مدل بوش و اکرت
۲۶	۱۱-۱-۲- مدل تان و همکارانش
۲۷	۱۲-۱-۲- مدل اشمیت و رد
۲۷	۱۳-۱-۲- مدل جعفری نژاد
۲۸	۲-۲- مدل سازی حلالیت با استفاده از معادله حالت
۲۹	۱-۲-۲- معادلات حالت مکعبی
۲۹	۱-۲-۲- الف- معادله حالت پنگ راینسون
۳۰	۱-۲-۲- ب- معادله حالت سوآ-ردلیچ-کوانگ
۳۰	۲-۲-۲- قوانین اختلاط کلاسیک
۳۱	۳-۲-۲- قوانین اختلاط $CEOS/g^E$
۳۱	۳-۲-۲- الف- قانون اختلاط هوران ویدال
۳۲	۳-۲-۲- ب- قانون اختلاط وانگ-ساندلر
۳۲	۳-۲- مدل های ضریب اکتیویته
۳۴	۱-۳-۲- مدل تئوری محلول منظم
<b>فصل سوم: مروری بر کارهای گذشته</b>	
۴۴	۱-۳- پیشینه مدل سازی حلالیت با استفاده از مدل های تجربی و نیمه تجربی
۳۷	۲-۳- پیشینه مدل سازی حلالیت با استفاده از معادله حالت
۳۸	۳-۳- پیشینه مدل سازی حلالیت با استفاده از مدل های ضریب اکتیویته
<b>فصل چهارم: مدل سازی ترمودینامیکی حلالیت</b>	
۴۵	۱-۴- مدل سازی حلالیت بر اساس مدل تجربی
۴۲	۲-۴- مدل سازی حلالیت بر اساس معادله حالت
۴۲	۱-۲-۴- معادله حالت MPR2
۴۳	۲-۲-۴- قوانین اختلاط غیر درجه دوم
۴۴	۲-۲-۴- الف- مدل پاناکو-توپولوس و رید
۴۴	۲-۲-۴- ب- مدل آداجی و سوگی
۴۴	۲-۲-۴- پ- مدل اسکواریزینت - روبر و رنون



۴۴	۳-۲-۴- روابط مربوط به محاسبه فوگاسیته.....
۴۵	۴-۲-۴- مشتقات قوانین اختلاط.....
۴۵	۴-۲-۴-الف- مشتقات قانون اختلاط VdW1.....
۴۶	۴-۲-۴-ب- مشتقات قانون اختلاط VdW2.....
۴۶	۴-۲-۴-پ- مشتقات قانون اختلاط مدل پاناگیو توپولوس و رید.....
۴۶	۴-۲-۴-ج- مشتقات قانون اختلاط مدل آداجی و سوگی.....
۴۶	۴-۲-۴-د- مشتقات قانون اختلاط مدل اسکواریزینت روبر و رنون.....
۴۶	۴-۲-۴-ه- مشتقات قانون اختلاط HV.....
۴۷	۴-۲-۴-و- مشتقات قانون اختلاط WS.....
۴۸	۵-۲-۴- بررسی تاثیر تابع آلفا در مدل سازی حلالیت حالت مکعبی.....
۴۸	۵-۲-۴-الف- مدل تابع آلفا سوآ.....
۴۸	۵-۲-۴-ب- مدل تابع آلفا تو.....
۴۸	۵-۲-۴-پ- مدل تابع آلفا قاسم و همکارانش.....
۴۹	۳-۴- الگوریتم محاسبات حلالیت.....
۴۹	۴-۳-۱- الگوریتم محاسبات حلالیت با استفاده از مدل تجربی.....
۴۹	۴-۳-۲- الگوریتم محاسبه حلالیت با استفاده از معادله حالت.....
<b>فصل پنجم: نتایج و بحث</b>	
۶۱	۵-۱- نتایج مدل سازی حلالیت ذرات در سیال فوق بحرانی به کمک مدل نیمه تجربی.....
۵۴	۵-۱-۱- بررسی دقت و صحت مدل تجربی پیشنهاد شده.....
۵۹	۵-۲- نتایج مدل سازی حلالیت ذرات در سیال فوق بحرانی به کمک معادله حالت.....
۷۸	۵-۲-۱- بررسی دقت مدل ترمودینامیکی پیشنهاد شده بر حسب معادله حالت.....
۸۸	۵-۲-۲- نتایج حاصل از تاثیر تابع آلفا بر میزان خطا.....
<b>فصل ششم: نتیجه گیری و پیشنهادات</b>	
۹۰	۶-۱- نتیجه گیری.....
۹۱	۶-۲- پیشنهادات.....
۹۳	پیوست ها.....
۱۰۴	مرجع ها.....

## فهرست شکل ها

عنوان.....	صفحه.....
شکل ۱-۱. دیاگرام فازی ماده خالص .....	۴.....
شکل ۲-۱. شماتیک فرآیند انبساط سریع سیال فوق بحرانی .....	۸.....
شکل ۳-۱. نمای شماتیک فرآیند انبساط سریع از محلول فوق بحرانی به محلول آبی .....	۱۰.....
شکل ۴-۱. نمای شماتیک فرآیند آنتی حلال فوق بحرانی .....	۱۱.....
شکل ۵-۱. شماتیک فرآیند ناپیوسته آنتی حلال فوق بحرانی .....	۱۲.....
شکل ۶-۱. شماتیک فرآیند پیوسته آنتی حلال فوق بحرانی .....	۱۲.....
شکل ۷-۱. نمای شماتیک فرآیند استخراج حلال تعلیقی .....	۱۴.....
شکل ۸-۱. نمای شماتیک فرآیند محلول بیش پراکنده با سیال فوق بحرانی و نازل این فرآیند .....	۱۵.....
شکل ۹-۱. فرآیند محلول اشباع گازی .....	۱۶.....
شکل ۱۰-۱. نمای شماتیک فرآیند اتمیزاسیون فوق بحرانی .....	۱۷.....
شکل ۱۱-۱. شماتیک فرآیند کاهش فشار یک محلول آلی مایع منبسط شده .....	۱۸.....
شکل ۱۲-۱. نمای شماتیک سنتز هیدروترمال تحت شرایط فوق بحرانی در یک رآکتور .....	۲۰.....
شکل ۱-۴. روند نمای محاسبات حلالیت حل شونده طبق مدل تجربی. ....	۵۰.....
شکل ۲-۴. روند نمای محاسبات حلالیت حل شونده طبق معادله حالت. ....	۵۱.....
شکل ۱-۵. رابطه خطی بین $\ln y_2$ رزورسینول و دانسیته دی اکسید کربن فوق بحرانی ( $\rho, \text{kgm}^{-3}$ ). (خط، حلالیت محاسبه شده طبق رابطه (۷-۴)). ....	۵۵.....
شکل ۲-۵. حلالیت ۲-متیل بنزوئیک اسید بر حسب دانسیته دی اکسید کربن فوق بحرانی. (خط، حلالیت محاسبه شده طبق رابطه (۷-۴)). ....	۵۶.....
شکل ۳-۵. حلالیت روسواستاتین در دی اکسید کربن فوق بحرانی در دماهای مختلف. (خط، حلالیت محاسبه شده طبق رابطه (۷-۴)). ....	۵۷.....
شکل ۴-۵. مقایسه رفتار مدل های تجربی بر حلالیت روسواستاتین در دی اکسید کربن فوق بحرانی در دمای ۳۰۸ کلوین... ..	۵۷.....
شکل ۵-۵. مقایسه میانگین $\text{AARD} (\%)$ برای مدل های تجربی مختلف.....	۵۹.....

- شکل ۵-۶. حلالیت مواد در دی اکسید کربن فوق بحرانی در دمای ۳۰۸/۱۵ کلوین طبق مدل PR با قانون اختلاط اسکواریزینت روبر و رنون. (خط، حلالیت محاسبه شده)..... ۷۸
- شکل ۵-۷. حلالیت مواد در دی اکسید کربن فوق بحرانی طبق مدل MPR2 با قانون اختلاط اسکواریزینت روبر و رنون در دمای ۳۰۸/۱۵ کلوین. (خط، حلالیت محاسبه شده)..... ۷۹
- شکل ۵-۸. حلالیت مواد در دی اکسید کربن فوق بحرانی طبق مدل PR با قانون اختلاط اسکواریزینت روبر و رنون در دمای ۳۲۸/۱۵ کلوین. (خط، حلالیت محاسبه شده)..... ۷۹
- شکل ۵-۹. حلالیت مندلیک اسید در دی اکسید کربن فوق بحرانی طبق مدل PR با قانون اختلاط اسکواریزینت روبر و رنون در دماهای مختلف. (خط، حلالیت محاسبه شده)..... ۸۰
- شکل ۵-۱۰. حلالیت مندلیک اسید در دی اکسید کربن فوق بحرانی توسط مدل MPR2 با قانون اختلاط اسکواریزینت روبر و رنون، در دماهای مختلف. (خط، حلالیت محاسبه شده)..... ۸۰
- شکل ۵-۱۱. نمایش مقدار  $y_{cal}/y_{exp}$  نسبت به فشار، مدل PR با قانون اختلاط اسکواریزینت روبر و رنون در دمای ۳۰۸/۱۵ کلوین ..... ۸۱
- شکل ۵-۱۲. نمایش مقدار  $y_{cal}/y_{exp}$  نسبت به فشار برای چند ماده طبق مدل MPR2 با قانون اختلاط اسکواریزینت روبر و رنون در دمای ۳۰۸/۱۵..... ۸۱
- شکل ۵-۱۳. نمایش مقدار  $y_{cal}/y_{exp}$  نسبت به فشار، طبق مدل PR با قانون اختلاط اسکواریزینت روبر و رنون در دمای ۳۲۸/۱۵ کلوین ..... ۸۲
- شکل ۵-۱۴. نمودار  $y_{cal}$  نسبت به  $y_{exp}$ ، در دمای ۳۰۸/۱۵ طبق مدل PR با قانون اختلاط اسکواریزینت روبر و رنون..... ۸۲
- شکل ۵-۱۵. نمودار  $y_{cal}$  نسبت به  $y_{exp}$  چند ماده در دمای ۳۰۸/۱۵ طبق مدل MPR2 با قانون اختلاط اسکواریزینت روبر و رنون ..... ۸۳
- شکل ۵-۱۶. نمودار  $y_{cal}$  نسبت به  $y_{exp}$  چند ماده در دمای ۳۲۸/۱۵ طبق مدل PR با قانون اختلاط اسکواریزینت روبر و رنون..... ۸۳
- شکل ۵-۱۷. مقدار AARD % بر حسب دما برای معادله حالت PR و تمامی قوانین اختلاط برای سیستم فلئورانتن +دی اکسید کربن فوق بحرانی..... ۸۴
- شکل ۵-۱۸. مقدار AARD % بر حسب دما برای معادله حالت SRK و تمامی قوانین اختلاط برای سیستم فلئورانتن +دی اکسید کربن فوق بحرانی..... ۸۴

- شکل ۵-۱۹. مقدار % AARD بر حسب دما برای معادله حالت MPR2 و تمامی قوانین اختلاط برای سیستم فلوئورانتن +دی اکسید کربن فوق بحرانی. ۸۴.....
- شکل ۵-۲۰. مقدار % AARD بر حسب دما برای معادله حالت PR و تمامی قوانین اختلاط برای سیستم تری فنیلن +دی اکسید کربن فوق بحرانی. ۸۵.....
- شکل ۵-۲۱. مقدار % AARD بر حسب دما برای هر سه معادله حالت PR، SRK و MPR2 با قانون اختلاط اسکواریزینت روبر و رنون (Mix3) برای سیستم تری فنیلن +دی اکسید کربن فوق بحرانی. ۸۵.....
- شکل ۵-۲۲. مقدار % AARD برای معادله حالت PR با قانون اختلاط اسکواریزینت روبر و رنون (Mix3) در تمامی دماها. ۸۶.....
- شکل ۵-۲۳. مقدار % AARD برای معادله حالت MPR2 با قانون اختلاط اسکواریزینت روبر و رنون (Mix3) در تمامی دماها. ۸۶.....
- شکل ۵-۲۳. مقدار % AARD برای معادله حالت SRK با قانون اختلاط اسکواریزینت روبر و رنون (Mix3) در تمامی دماها. ۸۷.....
- شکل ۵-۲۴. مقایسه مقادیر میانگین % AARD کلیه سیستم ها در دماهای مختلف برای دو معادله حالت PR و MPR2 با قانون اختلاط Mix3. ۸۷.....

## فهرست جدول ها

عنوان.....	صفحه.....
جدول ۱-۱. دما و فشار بحرانی برخی مواد.....	۶
جدول ۱-۲. انواع فرآیندهای تولید نانو پودرها بر پایه سیال فوق بحرانی و مقایسه آن ها .....	۲۱
جدول ۱-۵. بازه دما و فشار و مرجع داده های حلالیت مواد به کار گرفته شده برای مدل سازی.....	۵۳
جدول ۲-۵. مقادیر پارامترهای $(s_0 - s_3)$ و $(\%)$ AARD مواد طبق مدل تجربی جدید (رابطه ۴-۷).....	۵۵
جدول ۳-۵. مقدار $(\%)$ AARD برای ۲۰ ماده مختلف با استفاده از سه مدل تجربی.....	۵۸
جدول ۴-۵. خواص فیزیکی مواد مورد استفاده برای مدل سازی و مراجع این خواص.....	۶۰
جدول ۵-۵. فشار بخار تصعید مواد در دماهای مختلف.....	۶۱
جدول ۶-۵. ثوابت استفاده شده در رابطه (۲-۵)، برای محاسبه فشار بخار تصعید مواد.....	۶۱
جدول ۷-۵- درصد AARD برای حلالیت ماده خالص در دی اکسید کربن فوق بحرانی با ۶ قانون اختلاط مختلف با استفاده از معادلات حالت PR، SRK و MPR2.....	۶۴
جدول ۸-۵- مقدار بهینه پارامترهای مدل اسکواریزینت روبر و رنون برای هر سه معادله حالت PR، SRK و MPR2.....	۷۴
جدول ۹-۵- نتیجه حاصل از تاثیر تابع آلفا بر میزان درصد خطا.....	۸۸
جدول پ-۱. مقدار بهینه پارامترهای معادله حالت MPR2 با سه قانون اختلاط $vdW1$ ، $vdW2$ و HV.....	۹۳
جدول پ-۲. مقدار بهینه پارامترهای مدل Mix2 برای هر سه معادله حالت PR، SRK و MPR2.....	۹۶
جدول پ-۳. مقدار بهینه پارامترهای مدل Mix1 برای هر سه معادله حالت PR، SRK و MPR2.....	۱۰۰

## فهرست علائم اختصاری

نشانه	متغیر	نشانه	متغیر
$a_0 - a_3$	ثوابت معادله (۷-۲)	Mix3	قانون اختلاط اسکواریزینت روبر و رنون
$a$	پارامتر جذب در معادله حالت	MPR2	معادله حالت تغییر یافته پنگ رابینسون
AARD%	درصد میانگین قدرمطلق خطای نسبی	MW	جرم مولکولی ( $\frac{kg}{kg \cdot mol}$ )
$\alpha_1, \alpha_{11}$	ثوابت معادله (۳-۲)	$n, m'$	پارامتر در معادله حالت MPR2
b	پارامتر دفع در معادله حالت	N	تعداد داده تجربی
$a', b'$	ثوابت معادله (۱۴-۲)	No	شماره سیستم
$b'', a''$	ثوابت معادله (۷۰-۲)	OF	تابع هدف
$A'', B''$	ثوابت معادله (۱-۴)	P	فشار (bar)
$b_0, b_1$	ثوابت معادله (۲۰-۲)	q و p	ثوابت معادله (۱۳-۲)
$A', B', C'$	ثوابت معادله (۱۰-۲)	PR	معادله حالت پنگ رابینسون
A, B, C	ثوابت معادله آنتونی (۲-۵)	R	ثابت عمومی گازها ( $\frac{bar \cdot m^3}{mol \cdot K}$ )
$\Delta C_p$	تفاوت ظرفیت حرارتی بین جامد و مایع	Refs	مراجع
$C_0 - C_5$	ثوابت معادله (۴-۲)	RK	معادله حالت ردلیچ-کوانگ
$c_2, c_1$	ضرایب ثابت معادله حالت	S	حلالیت ( $kgm^{-3}$ )
$D_0 - D_5$	ثوابت معادله (۵-۲)	$S_0 - S_3$	ثوابت معادله (۷-۴)
E	ضریب افزایش	SRK	معادله حالت سوآ-ردلیچ-کوانگ
f	فوغاسیته	T	دما (K)
g	انرژی گیبس	$t, \beta_1$	ثوابت معادله (۱-۲)
H	ثابت هنری	$\Delta U$	انرژی داخلی تبخیر ( $\frac{J}{mol}$ )
$\Delta H$	آنتالپی های تبخیر و انحلال ( $\frac{J}{mol}$ )	$\bar{v}$	حجم جزئی مولی ( $cm^3$ )
$H_1$	عدد پیوندی	$V_x$	حجم ذاتی حل شونده ( $cm^3$ )
$H_2 - H_4$	ثوابت معادله (۱۹-۲)	$\nu$	حجم مولی ( $cm^3 mol^{-1}$ )
HKM	معادله حالت حق طلب-کمالی-مظلومی	VdW1	قانون اختلاط واندروالس ۱
HV	قانون اختلاط هوران-ویدال	VdW2	قانون اختلاط واندروالس ۲
$J_0 - J_3$	ثوابت معادله (۲۱-۲)	WS	قانون اختلاط وانگ-ساندلر
K	پارامتر برهم کنش در تابع آلفا	y	کسر مولی فاز بخار
l, m	پارامتر تنظیمی قانون اختلاط Mix3	Z	ضریب تراکم پذیری
$M_0 - M_5$	ثوابت معادله (۶-۲)	$\alpha$	تابع آلفا
Mix1	قانون اختلاط پاناکوتوپولوس و رید	$\sum \alpha_2^H$	تأثیر اسیدیته باندهای هیدروژنی
Mix2	قانون اختلاط آداجی و سوگی	$\beta$	تابع بتا

متغیر	نشانه	متغیر	نشانه
ضریب اکتیویته	$\gamma$	ثابت مربوط به جرم مولکولی جزء حل شونده و حلال	$\beta_2$
نسبت قطبیت به قطبش پذیری	$\pi$	تأثیر قدرت بازی پیوندها	$\sum \beta_2^H$
دانسیتة حلال ( $kgm^{-3}$ )	$\rho$	پارامتر حلالیت ( $bar^{0.5}$ )	$\delta$
پارامتر تنظیمی قانون اختلاط هوران ویدال	$\tau$	ضریب فوگاسیتة	$\varphi$
		ضریب بی مرکزی	$\omega$

### فهرست زیرنویس ها

متغیر	نشانه	متغیر	نشانه
اضافی	E	بحرانی	c
مؤثر	eff	محاسباتی	cal
ذوب	fus	معادله حالت	Eos
حدس اولیه	guess	آزمایشگاهی (تجربی)	exp
مایع	L	شاخص اجزاء	i,j
جامد (حل شونده)	s	مایع	liq
اشباع	Sat	ذوب	m
جامد	Solid	مخلوط	mix
تصعید	Sub	کاهش یافته	r
فوق بحرانی	Supercritical	استاندارد	ref
بخار	V(Vap)	سیال فوق بحرانی	ScF
اشاره به حالت استاندارد	o	حل شونده	Solute
اشاره به حالت خالص	*	حلال	۱
رقت بی نهایت	$\infty$	حل شونده	۲
		کمپلکس حلال- حل شونده	۳

### فهرست بالانویس ها

متغیر	نشانه	متغیر	نشانه
اضافی	E	بحرانی	c
مؤثر	eff	محاسباتی	cal
ذوب	fus	معادله حالت	Eos
حدس اولیه	guess	آزمایشگاهی (تجربی)	exp
مایع	L	شاخص اجزاء	i,j
جامد (حل شونده)	s	مایع	liq
اشباع	Sat	ذوب	m
جامد	Solid	مخلوط	mix
تصعید	Sub	کاهش یافته	r
فوق بحرانی	Supercritical	استاندارد	ref
بخار	V(Vap)	سیال فوق بحرانی	ScF
اشاره به حالت استاندارد	o	حل شونده	Solute
اشاره به حالت خالص	*	حلال	۱
رقت بی نهایت	$\infty$	حل شونده	۲
		کمپلکس حلال- حل شونده	۳

## چکیده

در سال های اخیر استفاده از فرآیندهای تولید و استخراج نانوذرات به کمک سیال فوق بحرانی مورد توجه قرار گرفته است. توسعه فرآیند بستگی 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 تولید در شرایط عملیاتی بهینه است. با توجه به محدودیت های انجام آزمایشات ( به دلیل فشار بالا) امروزه مدل سازی حلالیت و اصلاح مدل های موجود برای بدست آوردن مدل های مناسب تر برای محاسبه میزان حلالیت در سیال فوق بحرانی به طور وسیعی مورد توجه قرار گرفته شده است. در این پایان نامه به مدل سازی ترمودینامیکی حلالیت به روش تجربی و براساس معادله حالت پرداخته شده است و مدل تجربی ۴ پارامتری جدیدی برای محاسبه حلالیت پیشنهاد شده است که با برازش حلالیت ۵۶۴ داده تجربی در دی اکسید کربن فوق بحرانی میانگین درصد خطای ۶/۴۱ درصد بدست آمده است. برای مدل سازی بر اساس معادله حالت، از سه معادله حالت **PR**، **SRK** و **MPR2** همراه با قانون های اختلاط **vdW1**، **vdW2**، **HV** و سه قانون اختلاط غیر درجه دوم استفاده شده است. طی برازش حلالیت ۶۵۷ داده تجربی در دی اکسید کربن فوق بحرانی، ترکیب معادله حالت **PR** با قانون اختلاط غیر درجه دوم اسکواریزینت روبر و رنون به کمترین میزان میانگین درصد خطا (۱۱/۶۰ درصد) رسیده است.

**کلید واژه ها:** نانوذرات، سیال فوق بحرانی، حلالیت، مدل ترمودینامیکی، AARD%



## فصل اول

### مقدمه

نانو پودرها مهم ترین محصول فناوری نانو می باشند. اندازه بهینه نانو پودرها به زمینه کاربرد آن ها بستگی دارد. عموماً نانو پودرها بایستی دارای اندازه کمتر از ۲۰۰ نانومتر باشند. از آنجا که کاربردهای زیادی برای نانو پودرها در زمینه های مختلف وجود دارد، لذا توجه فراوانی روی روش های تولید نانو پودرها تمرکز یافته است. روش های رایج برای کاهش اندازه ذرات شامل، آسیاب کاری، خشک کردن پاششی و تبخیر حلال می باشد. هر کدام از روش های فوق دارای معایبی نظیر تغییر کیفیت به علت اثرات حرارتی و یا شیمیایی، توزیع گسترده اندازه ذرات، مصرف زیاد حلال و نیز مشکلات زدودن حلال می باشند. برای مثال فرآیند خشک کردن پاششی می تواند از لحاظ حرارتی موجب تخریب ترکیبات شود، یا در فرآیند آسیاب کاری، توزیع گسترده ای از اندازه پودرها حاصل می شود و در روش های تبخیر حلال، بازیابی حلال های باقی مانده مشکل می باشد. بنابراین ترکیبات خاص مثل مواد منفجره، واسطه های شیمیایی، پیگمنت ها و رنگ ها به دلیل حساس بودن نمی توانند در چنین فرآیندهایی به کار روند. اخیراً سیال های فوق بحرانی<sup>۱</sup> یا گازهای فشرده به عنوان یک محیط مناسب برای انجام فرآیند تبلور و تولید نانو پودرها پیشنهاد شده اند.

---

<sup>۱</sup>. ScF : Supercritical Fluid

یک سیال فوق بحرانی ترکیبی است که در دما و فشار بالاتر از نقطه بحرانی خود قرار دارد. به عنوان مثال دی اکسید کربن می تواند سیال فوق بحرانی مورد استفاده باشد چون علاوه بر ارزان بودن، اثر آلوده کنندگی نیز ندارد و پارامترهای بحرانی آن مانند دما و فشار، به ترتیب،  $31/1$  درجه سانتیگراد و  $73/9$  بار می باشد که در یک دستگاه صنعتی به سادگی قابل حصول است. استفاده از سیال فوق بحرانی کنترل دقیق فرآیند تبلور و توانایی تولید ذرات بسیار ریز و یکسان ( از نظر اندازه با مورفولوژی های مناسب ) را فراهم می آورد. همچنین وجود خواصی نظیر نفوذ شبه گازی آن و امکان حذف کامل آن در انتهای فرآیند، باعث جلب توجه زیاد به سمت آن شده است. فناوری های مختلفی بر پایه سیال فوق بحرانی برای تولید نانو پودرها طبقه بندی شده است و به طور کلی سیال های فوق بحرانی در فناوری های تولید نانو ذرات، در سه حالت حلال، جسم حل شونده، و آنتی حلال و کمک حلال مصرف می شوند [۱].

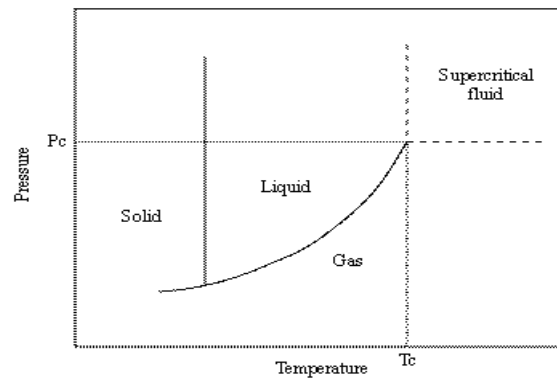
### ۱-۱- نانو ذرات

پیشوند نانو به معنی یک میلیاردیم است. یک نانومتر برابر با  $10^9$  متر است. کوچکترین چیزهای قابل دید برای انسان با چشم غیر مسلح می توانند حداقل  $1000$  نانومتر پهنا داشته باشد. ده اتم هیدروژن در یک خط پشت سرهم تنها یک نانومتر طول دارند. فناوری نانو واژه ای است کلی که به تمام فناوری های پیشرفته در عرصه کار با مقیاس نانو اطلاق میشود. معمولاً منظور از مقیاس نانو ابعادی در حدود  $1$  تا  $100$  نانومتر می باشد. تفاوت اصلی فناوری نانو با فناوری های دیگر در مقیاس مواد و ساختارهایی است که در این فناوری مورد استفاده قرار می گیرند. البته تنها کوچک بودن اندازه مد نظر نیست بلکه زمانی که اندازه مواد در این مقیاس قرار می گیرد، خصوصیات ذاتی آن ها از جمله رنگ، استحکام، مقاومت خوردگی و غیره تغییر می یابد. در حقیقت تفاوت این فناوری با فناوری های دیگر وجود عناصر پایه یا به بیان بهتر، همان عناصر نانو مقیاسی هستند که خواص آن ها در حالت نانومقیاس با خواصشان در مقیاس بزرگتر فرق می کند. اولین و مهمترین عنصر پایه، نانوذره است. منظور از نانوذره، همان گونه که از نام آن مشخص است، ذراتی با ابعاد نانومتری در هر سه بعد می باشد [۲]. نانوذرات در حال حاضر از طیف وسیعی از مواد مانند فلزات، اکسید فلزات، سرامیک ها، مواد آلی، پلیمرها و غیره ساخته می شوند، با توجه به ترکیب شیمیایی، معمول ترین آن ها نانو ذرات سرامیکی، فلزی، پلیمری و نانو ذرات نیمه رسانا هستند. تعیین مشخصات نانو ذرات برای کنترل سنتز و کاربرد آن ها ضروری است [۳]. نانو پودرها کاربردهای گسترده ای در صنایع مختلف دارند، از جمله این کاربردها می توان به تولید مواد منفجره با پتانسیل بالا، رنگ ها و روکش ها، پلیمرها و بیوپلیمرها، واسطه های شیمیایی، چسب ها، نانوکامپوزیت ها، ساینده ها، ابرساناها، کاتالیزورها و در پزشکی و دارو سازی و غیره اشاره کرد. نانو کامپوزیت ها، ترکیبی از نانو ذره با یک پلیمر هستند که از تمامی انواع نانو ذرات می توان یک نانو کامپوزیت ساخت. سنتز شیمیایی و فرآیندهای حالت جامد نظیر آسیاب کردن و

چگالش بخار روش های معمول برای ساخت نانو ذرات هستند. کنترل فرآیند تولید برای رسیدن به نانو ذرات با خواص مناسب امری بدیهی است، در همین راستا تعیین مشخصات نانو ذرات با روش های آنالیز میکروسکوپی، ساختاری و تعیین اندازه و سطح و غیره بررسی می شود [۲].

## ۲-۱- سیال فوق بحرانی و کاربردهای آن

سیال فوق بحرانی، حالتی از ماده است که دما و فشار آن بزرگتر از دما و فشار نقطه بحرانی آن باشد. منطقه کاربردی سیالات فوق بحرانی محدوده  $1 < T_r < 1/1$  و  $1 < P_r < 2$  می باشد. در دمای بالاتر از دمای بحرانی، سیال نه تبخیر می شود و نه مایع می گردد، بلکه با افزایش فشار ویژگی های مشابه با گاز، به ویژگی های مشابه با مایع تغییر می کند. در حالت کلی خواص این سیال حد واسطه خواص گاز و مایع می باشد. در این حالت تشخیص حالت ماده به صورت مایع یا گاز غیر ممکن است و سیال در این حالت نمی تواند تا مدت طولانی با افزایش فشار تبدیل به مایع گردد یا با افزایش دما تشکیل گاز دهد. لذا می توان به آسانی و بدون مشاهده تغییر فاز در سیال، برخی ویژگی های فیزیکی و شیمیایی آن از قبیل چگالی، ثابت دی الکتریک و ویسکوزیته را با تغییر فشار دما کنترل کرد [۲]. دیاگرام فازی ماده خالص در شکل ۱-۱ مشاهده می شود.



شکل ۱-۱. دیاگرام فازی ماده خالص [۲]

ناحیه سیال فوق بحرانی محدوده ای از نقاط بحرانی است که در این ناحیه، برای هر ماده خالص دما بالاتر از دمای بحرانی ( بالاترین دمایی که یک گاز می تواند به وسیله افزایش فشار تبدیل به مایع شود) و فشار بالاتر از فشار بحرانی ( بالاترین فشاری که یک مایع توسط افزایش دما تبدیل به گاز شود) می باشد. در این ناحیه فقط یک فاز وجود دارد و خصوصیات مایع و گاز یکسان است. سیال فوق بحرانی، مانند گازها تراکم پذیر بوده و ظرف را پر می کند. ضریب نفوذ و ویسکوزیته سیال فوق بحرانی به ضریب نفوذ گازها نزدیک تر

است تا مایعات، اما چگالی آن بین چگالی گاز و مایع ولی به مایعات نزدیک تر است. چگالی این سیالات قدرت حلالیت قابل ملاحظه ای را برای آن ها فراهم می آورد. این مزیت سبب کاربرد وسیع این مواد در انواع فرآیندهای جداسازی و تفکیک می گردد. ضریب نفوذ بالاتر، ویسکوزیته و کشش سطحی پایین تر سیال فوق بحرانی، نسبت به حلال مایع باعث انتقال جرم بهتری می گردد. در واقع یک رابطه بسیار نزدیک میان چگالی سیال، قدرت حل شونده و انتقال جرم وجود دارد و این امر موجب می شود که سیالات فوق بحرانی واسطه مفیدی برای تکنیک های استخراج و تفکیک باشند. سیال فوق بحرانی می تواند در حلال غیر فرار حل شود. در حال حاضر به علت تمایل به کاهش هزینه انرژی فرآیندها، فرآیندهای فوق بحرانی اهمیت پیدا کرده اند. تصور بر این است که روش های سیال فوق بحرانی راه های دیگر مقرون به صرفه ای را برای تقطیر و استخراج مایع ارائه می دهند. در طی سال های اخیر کاربرد این سیالات جهت تهیه داروهای پودری با ویژگی مشخص، مانند توزیع اندازه ذره بوده است. این بررسی، پیشرفت هایی را برای تولید توسط سیالات فوق بحرانی به ویژه در زمینه داروسازی و سیستم های ارسال دارو ایجاد کرده است. تمام گازها می توانند سیالاتی فوق بحرانی بالای شرایط خاص بحرانی خود تشکیل دهند. گرچه دماهای بسیار بالا و یا فشارهای بسیار بالا ممکن است لازم باشد، با این وجود انتخاب سیال مورد نظر جهت تولید ذره امری بسیار مهم است [۲]. در جدول ۱-۱، تعدادی از مواد با دما و فشار بحرانی آن ها آورده شده است. متداولترین این مواد کربن دی اکسید می باشد که به علت داشتن برخی خصوصیات ویژه، در بسیاری از صنایع به دیگر سیالات ترجیح داده می شود. کربن دی اکسید از نقطه نظر کاربردهای دارویی یا استفاده در صنایع غذایی حلال بسیار خوبی است زیرا غیر رسمی، غیر قابل اشتغال و ارزان می باشد و می تواند به آسانی از محصول نهایی جدا شود و دما و فشار بحرانی آن پایین می باشد. این ویژگی ها این سیال را برای استخراج ترکیبات خاصی مثل ترکیبات بیواکتیو که هم غیرقطبی هستند و هم از لحاظ حرارتی تغییر پذیر می باشند، مناسب می سازد زیرا کربن دی اکسید خود ماهیت غیرقطبی دارد و از این رو نمی توان آن را جهت حل کردن مولکول های قطبی به کار برد [۴]. حلالیت ترکیبات قطبی در کربن دی اکسید فوق بحرانی و ایجاد یک گزینش پذیری مطلوب را می توان توسط افزودن مقداری از حلال های دیگر، مانند اتانول افزایش داد. این عمل مزایای دیگری چون کاهش دادن زمان فرآیند و افزایش بازده فرآیندی را نیز در پی دارد، ولی از سوی دیگر افزودن یک حلال دیگر می تواند موجب افزایش هزینه های سرمایه گذاری و پیچیده شدن ترمودینامیک سیستم شود. علاوه بر کربن دی اکسید، آمونیاک، الکل ها، هیدروکربن های سبک و آب نیز از جمله مواردی هستند که برای تولید نانو مواد در شرایط بحرانی پیشنهاد شده اند که در جدول ۱-۱، به برخی از این مواد اشاره شده است [۲].