

مدل سازی فرآیند استخراج با آب دمای زیر بحرانی از گیاهان دارویی

مریم خواجه نوری^۱، علی حقیقی اصل^{۲*} و محمد حسن ایکانی^۳

چکیده

در این مطالعه، استخراج اسانس آویشن شیرازی با آب دمای زیر بحرانی مورد بررسی قرار گرفت. بیشترین و مهم ترین بخش اسانس آویشن را ترکیب تیمول تشکیل می دهد. یک مدل ریاضی دو فازی برای شبیه سازی بازده استخراج در شرایط عملیاتی متفاوت در بستر پر شده ذرات به کار گرفته شد. سه مرحله عمده انتقال جرم شامل نفوذ حل شونده داخل ذرات، جابه جایی حل شونده درون لایه ساکن اطراف ذرات و شستشوی حل شونده با جریان توده سیال در نظر گرفته شد. موازنه جرم حالت ناپایدار برای حل شونده در فازهای جامد و زیر بحرانی منجر به دو معادله دیفرانسیل پارامتری شد که به صورت عددی با استفاده از رابطه تعادلی خطی حل شدند. این مدل شامل سه پارامتر ضریب انتقال جرم، ضریب پراکندگی محوری و ضریب نفوذ موثر بود. آخرین پارامتر به عنوان پارامتر تنظیم مدل انتخاب شده و بقیه با استفاده از روابط تجربی موجود تخمین زده شدند. ضریب نفوذ موثر و انحراف میانگین داده ها برای شدت جریان های ۱، ۲ و ۴ ml/min به ترتیب 5×10^{-12} m²/s، ۰/۰۷۳، ۰/۱۸۰ و ۰/۲۹۴ بود.

واژگان کلیدی:

استخراج،
آب دمای زیر بحرانی،
اسانس،
مدل سازی.

۱- مقدمه

از آنجایی که مدل سازی SWE هنوز در ابتدای توسعه است، سه دیدگاه برای مدل سازی استخراج با آب دمای زیر بحرانی پیشنهاد می شود. اولین شیوه، مدل ترمودینامیکی ساده ای براساس تنها ضریب توزیع ترمودینامیکی K_D می باشد. در این مدل فرض می شود سینتیک مرحله واجذبی اولیه و تفکیک سیال-شبه انجام شده سریع است و اثر قابل ملاحظه ای روی سرعت استخراج در مقایسه با شستشو ندارد [۵].

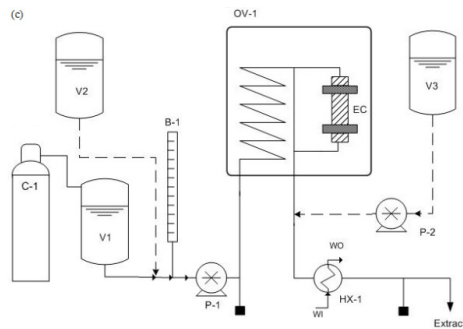
دومین شیوه، مدل واجذبی سینتیکی (تک-مکانی و دو-مکانی) براساس مدل انتقال جرمی می باشد که مشابه با مدل انتقال حرارت کره داغ است [۶]. در این شیوه از مقاومت انتقال جرم سیال صرف نظر و استخراج با نفوذ درونی ذرات کنترل می شود. این زمانی اتفاق می افتد که جریان سیال به اندازه کافی سریع باشد تا تغلیظ سازی

استخراج با آب تحت فشار با دمای بالای ۱۰۰ °C و زیر دمای بحرانی ۳۷۴ °C، استخراج با آب دمای زیر بحرانی^۱ نامیده می شود [۱]. استخراج با آب دمای زیر بحرانی شیوه جدید و توانمندی در فرآیندهای جداسازی است. تحقیقات آزمایشگاهی فراوانی تاکنون در زمینه استخراج با آب دمای زیر بحرانی انجام شده است ولی به ندرت به مدل سازی این فرآیندها پرداخته شده است [۲-۴].

* پست الکترونیک نویسنده مسئول: ahaghighi@semnan.ac.ir

۱. دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه سمنان
۲. دانشیار، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه سمنان
۳. دانشیار پژوهشکده فناوری های شیمیایی، سازمان پژوهش های علمی و صنعتی ایران

¹ Subcritical water extraction (SWE)

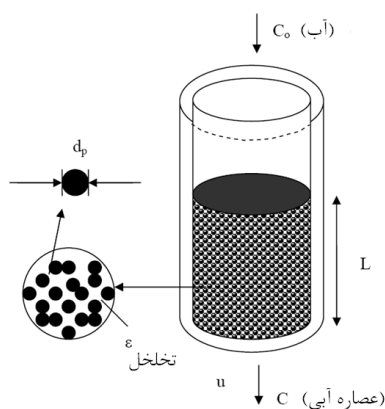


شکل ۱- شماتیکی از فرآیند استخراج با آب دمای زیر بحرانی، شامل: B-1 بورت، C-1 کپسول نیتروژن، EC سل استخراج، HX-1 مبدل حرارتی، OV-1 آون، P-1,2 پمپها، V-1 تانک آب، V-2 تانک حلال، V-3 تانک حلال شستشو، WI ورودی آب، WO خروجی آب [۱۱].

۳- توصیف مدل

در این بررسی، یک مدل دوفازی شامل فازهای جامد و سیال زیر بحرانی مدنظر گرفته شد. ظرف استخراج به شکل سیلندری در نظر گرفته شد که با ذرات جامد کروی هم اندازه پر شده است (شکل ۲).

در فرآیند استخراج با آب دمای زیر بحرانی فرض شد که ۳ مرحله پی در پی وجود داشته باشد. اول: حل شونده‌ها از هسته مواد گیاهی به سطح نفوذ کنند. سپس آن‌ها از سطح وارد سیال استخراج شوند و به توده سیال منتقل شوند. سرعت استخراج با سرعت کندترین مرحله محدود می‌شود.



شکل ۲- شماتیک کلی بستر ثابت استخراج با آب دمای زیر بحرانی

حل شونده خاص، به خوبی زیر محدوده کنترل شده ترمودینامیکی آن باشد. سومین شیوه براساس موازنه جرم دیفرانسیلی در طول بستر است. این مدل در ابتدا توسط گوتو و همکارانش (۱۹۹۳) برای پیش بینی غلظت‌های حل شونده در هر دو فاز توده و جامد توسعه یافت [۷]. اصلاحات بیشتری توسط دانفورد، گوتو و تملی (۱۹۹۸) روی این مدل انجام شد [۸]. از آن زمان به بعد این مدل در استخراج با سیال فوق بحرانی به کار گرفته شد. هم چنین گودرزنی و ایکانی (۱۹۹۸) نیز مدل اصلاح شده‌ای براساس موازنه جرم دیفرانسیلی را برای مدل سازی استخراج با سیال فوق بحرانی به کار گرفتند [۹].

قریشی و همکاران (۲۰۰۸)، استخراج و مدل سازی مانیترول از برگ‌های زیتون را با آب دمای زیر بحرانی انجام دادند [۱۰]. ایشان از اثر پراکندگی محوری صرف نظر و با شیوه تحلیلی و به روش تبدیل لاپلاس غلظت خروجی و غلظت جامد را حل کرده‌اند.

هدف از این مقاله توسعه و به کارگیری مدل ریاضی دوفازی (فاز جامد و فاز زیر بحرانی) برای شبیه سازی بازده استخراج با آب دمای زیر بحرانی پیوسته اسانس آویشن شیرازی^۱ می‌باشد [۱۱]. اثر پراکندگی محوری نیز در معادلات لحاظ شده است. این مدل می‌تواند برای مطالعات سینتیکی و ارزیابی اثرات شرایط عملیاتی مختلف روی فرآیند استخراج استفاده شود.

۲- فرآیند و روش استخراج

آزمایش‌ها با استفاده از تجهیزات نشان داده شده در شکل ۱ انجام شدند. استخراج‌ها با آب دمای زیر بحرانی با ۴ گرم گیاه خشک خرد و مش بندی شده با الک‌های استاندارد انجام شدند. عصاره جمع آوری شده، استخراج مایع-مایع شده و پس از فیلتراسیون به GC تزریق شدند [۱۱]. در اعتبار سنجی مدل از غلظت در فاز آب استفاده شد.

^۱ *Zataria Multiflora* Boiss

معادله بالا بر حسب پارامترهای زمان و مکان بدون بعد به صورت زیر است:

$$\frac{\partial C_s}{\partial \tau} = \frac{2}{Pe_p} \frac{L}{R} \left[\frac{1}{X^2} \frac{\partial}{\partial X} \left(X^2 \frac{\partial C_s}{\partial X} \right) \right] \quad (۲)$$

$$\tau=0, \quad 0 \leq X \leq 1, \quad C_s = C_{s0} \quad (۲-الف)$$

$$\tau > 0, \quad X=0, \quad \frac{\partial C_s}{\partial X} = 0 \quad (۲-ب)$$

$$\tau > 0, \quad X=1, \quad -\frac{\partial C_s}{\partial X} = Bi(c_{fs} - C_f) \quad (۲-ج)$$

عدد پکله Pe_p برای ذره جامد $(\frac{2u_0 R}{D_m \varepsilon})$ ، سرعت ظاهری

سیال u_0 عدد بایوت Bi $(\frac{k_f R}{D_m})$ ، زمان بدون بعد

$(\frac{u_0 t}{L \varepsilon})$ و X شعاع بدون بعد $(\frac{r}{R})$ می باشند.

هم چنین موازنه جرم برای المان حجم محدود در فاز آب دمای زیربحرانی و شرایط مرزی آن به صورت زیر است:

$$\frac{\partial C_f}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C_f}{\partial y^2} - u \frac{\partial C_f}{\partial y} - \frac{3(1-\varepsilon)}{R \varepsilon} k_f (C_f - C_s|_{X=1}) \quad (۳)$$

$$t=0, \quad 0 \leq y \leq L, \quad C_f = 0 \quad (۳-الف)$$

$$y=0^+, \quad D_L \frac{\partial C_f}{\partial y} = -u(C_f|_{z=0^-} - C_f|_{z=0^+}) \quad (۳-ب)$$

$$t > 0, \quad y=L, \quad \frac{\partial C_f}{\partial t} = 0 \quad (۳-ج)$$

ضریب پراکندگی محوری D_L و ارتفاع بستر L می باشند. موازنه جرم بدون بعد در فاز توده سیال به صورت زیر است:

$$\frac{\partial C_f}{\partial \tau} = \frac{1}{Pe_b} \frac{\partial^2 C_f}{\partial Y^2} - \frac{\partial C_f}{\partial Y} - \frac{6(1-\varepsilon)L}{\varepsilon R} \frac{Bi}{Pe_p} (C_f - c_{fs})$$

مولفه طولی بدون بعد در بستر Y $(\frac{Y}{L})$ ، عدد پکله برای

بستر Pe_b $(\frac{u_0 L}{D_L \varepsilon})$ می باشد. جمله آخر رابطه بالا می تواند

براساس عدد بدون بعد استانتون نوشته شود:

$$\frac{L(1-\varepsilon)k_f a}{\varepsilon u} = \frac{L(1-\varepsilon)k_f a}{u_0} = St$$

بنابراین می توان نوشت:

فرضیات مهمی که مدل بر آن اساس استوار شد عبارتند از:

- فرآیند دما و فشار ثابت است.
- خواص فیزیکی آب دمای زیربحرانی ثابت است.
- از نیمرخ غلظت در جهت شعاعی در ظرف استخراج صرف نظر شد.
- رژیم جریان، پراکنده محوری فرض شد.
- اسانس به منزله ترکیبی واحد، اختیار گردید و از اثرات احتمالی دیگر اجزای موجود در ذرات گیاهی بر فرآیند استخراج، در دما و فشار مورد نظر، صرف نظر شد.
- ضریب نفوذ حل شونده در فاز جامد ثابت فرض شد.
- غلظت حل شونده موجود در ذرات جامد کروی، مستقل از مؤلفه های θ و φ در نظر گرفته شد.

با توجه به فرضیات یاد شده، موازنه جرم در فاز جامد و فاز آب دمای زیربحرانی، هر دو به معادلات دیفرانسیل پاره ای تبدیل شدند. از موازنه جرم ناپایدار حل شونده با ضریب نفوذ موثر ثابت در یک ذره کروی شکل، تغییرات غلظت نسبت به شعاع کره در هر زمان دلخواه چنین به دست آمد:

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = D_m \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_s}{\partial r} \right) \quad (۱)$$

$$t=0, \quad 0 \leq r \leq R, \quad C_s = C_{s0} \quad (۱-الف)$$

$$t > 0, \quad r=0, \quad \frac{\partial C_s}{\partial r} = 0 \quad (۱-ب)$$

$$t > 0, \quad r=R, \quad -D_m \frac{\partial C_s}{\partial r} = k_f (c_{fs} - C_f) \quad (۱-ج)$$

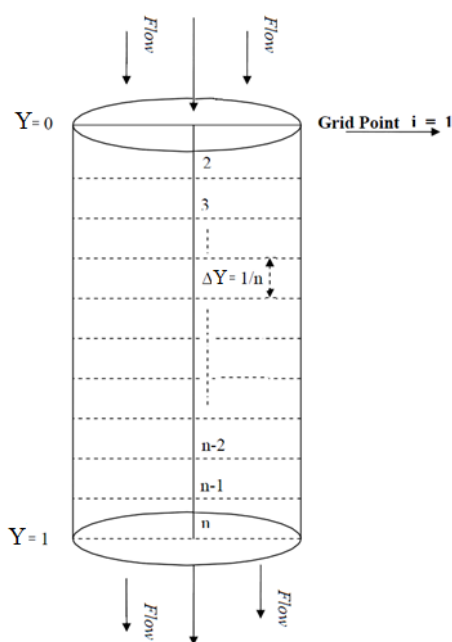
در معادله بالا، C_s غلظت حل شونده در ذره جامد، C_{s0} غلظت اولیه حل شونده، C_f غلظت حل شونده در فاز سیال، C_{fs} غلظت حل شونده در سطح ذره جامد در فاز سیال، R شعاع کره، D_m ضریب نفوذ موثر در ذره جامد، ε ضریب تخلخل بستر و k_f ضریب انتقال جرم می باشند. پارامتر زمان t و Γ مختصات مکان درون کره است. فرم بدون بعد

گام اول: نیمرخ غلظت $C_f(t,z)$ ، در فاز سیال حدس زده می‌شود. بنابراین با این حدس، مقدار C_f در معادله (۲-ج) در هر بخش بستر، مشخص و معلوم است.

گام دوم: با حل معادله (۲)، نیمرخ غلظت در ذره جامد به دست می‌آید.

گام سوم: با داشتن غلظت حل‌شونده در سطح ذره که از گام دوم به دست آمده، معادله (۳) حل شده و نیمرخ غلظت جدیدی در فاز سیال به دست می‌آید.

گام چهارم: نیمرخ غلظت جدید به دست آمده با نیمرخ غلظتی که در ابتدا که حدس زده شده، مقایسه می‌شود. اگر اختلاف بین دو نیمرخ غلظت کوچک‌تر از معیار همگرایی بود این شیوه برای مرحله زمانی بعدی تایید می‌شود و اگر نه، نیمرخ غلظت حدس زده شده با مقدار به دست آمده جایگزین شده و حلقه یاد شده ادامه می‌یابد.



شکل ۳- ترتیب نقاط مش‌بندی برای روش اختلاف محدود.

در مرحله (۲) و (۳) شیوه ضمنی کرنک نیکلسون که بدون شرط پایدار است برای به دست آوردن نیمرخ‌های غلظت در فازهای جامد و سیال به کار گرفته شد. در معادلات (۲) و (۳)، مشتق زمان با تقریب تفاضل پیشرو با خطای مرتبه $\Delta\tau$ و مشتق‌های مکانی با تقریب تفاضل مرکزی با خطای مرتبه $[(\Delta z)^2]$ جایگزین شدند. شکل

$$\frac{\partial C_f}{\partial \tau} = \frac{1}{Pe_b} \frac{\partial^2 C_f}{\partial Y^2} - \frac{\partial C_f}{\partial Y} - St (C_f - c_{f,s}) \quad (۴)$$

$$\tau=0, 0 \leq Y \leq 1, C_f=0 \quad (۴-الف)$$

$$\tau > 0, Y=0^+, C_f - \frac{1}{Pe_b} \frac{\partial C_f}{\partial Y} = 0 \quad (۴-ب)$$

$$\tau > 0, Y=1, \frac{\partial C_f}{\partial Y} = 0 \quad (۴-ج)$$

رابطه (۲) و (۴) با رابطه تعادلی خطی بین غلظت در فاز جامد و در فاز آب دمای زیر بحرانی در سطح که به صورت زیر فرض می‌شود حل شد:

$$c_{f,s} = k_p C_{ss}^+ \quad (۵)$$

$c_{f,s}$ غلظت حل‌شونده در فاز آب دمای زیر بحرانی در سطح ذره، C_{ss}^+ غلظت حل‌شونده در فاز جامد در تعادل با فاز آب دمای زیر بحرانی و k_p ضریب تفکیک حجمی حل‌شونده بین جامد و فاز آب دمای زیر بحرانی می‌باشند. این مقدار برای اسانس‌ها در شرایط استخراج با آب زیر بحرانی ۰/۵۵ تخمین زده شده است [۱۲]. معادلات (۲)، (۴) و (۵) به طور هم‌زمان با سه مجهول $C_{f,s}$ ، C_f و C_s حل شدند.

۴- شیوه حل

برای حل معادلات با شرایط مرزی و اولیه معلوم، سیستم در فاصله $0 \leq Z \leq 1$ به n قسمت مساوی به شکل اختلاف محدود (شکل ۳) تقسیم شد. در هر مرحله (n) فرض می‌شود که همه ذرات شرایط استخراج یکسانی دارند و ترکیب توده سیال (جریان آزاد، C_f) یکسان باشد. در واقع استخراج کننده جریان-قالبی پراکنده با یکسری استخراج کننده هم‌زمان دار جایگزین می‌شود. با جای‌گذاری معادله (۴) در معادلات (۲) و (۳)، الگوریتم حل به صورت زیر دنبال می‌شود:

$$Cf_{n+1}^{j+1} = Cf_n^{j+1} \quad (ج-۷)$$

غلظت اسانس روی سطح ذره است که از حل معادله موازنه جرم ذره به دست می آید. چنانچه از معادلات (۵) و (۶) به نظر می آید در دو فاز مجموعه ای از معادلات جبری به طور هم زمان بایستی حل شوند تا نیم رخ غلظت در هر زمان از استخراج به دست آید. در هر دو حالت فاز جامد و فاز زیربحرانی ماتریس های سه قطری حاصل می شوند که در هر مرحله زمانی به راحتی توسط الگوریتم توماس قابل حل هستند [۱۳].

۵- تخمین پارامترهای مدل و خواص فیزیکی

پارامترهای مدل شامل ضریب انتقال جرم به فاز توده، ضریب پراکندگی محوری در فاز زیربحرانی و ضریب نفوذ موثر در فاز جامد می باشد که آخرین پارامتر به عنوان پارامتر تنظیم انتخاب می شود. ضریب انتقال جرم فاز توده، ضریب انتقال جرم به صورت زیر با استفاده از رابطه تجربی گزارش شده توسط واکاو تخمین زده شد [۱۰]:

$$Sh = 2 + 1.1 Sc^{\frac{1}{3}} Re^{0.6} \quad (۶)$$

عدد شروود $(\frac{d_p k_f}{D_m})$ ، عدد رینولدز $(\frac{u \rho_f d_p}{\mu_f})$

عدد اشمیت $(\frac{\mu_f}{\rho_f D_{AB}})$ ، D_{AB} ضریب نفوذ ماده آلی در آب دمای زیربحرانی (cm^2/s) ، D_m ضریب نفوذ موثر در حفره های برگ های زیتون خرد شده (cm^2/s) ، u سرعت ظاهری سیال (cm/s) ، ρ_f و μ_f به ترتیب چگالی و گرانیوی سیال $(g/cm^3 \cdot s)$ است.

۵-۱- تخمین ضریب نفوذ حل شونده

برای تخمین این مقدار می توان از رابطه ویلک و چنچ استفاده کرد [۱۴]:

اختلاف محدود معادلات دیفرانسیل حاکم به صورت زیر است:

$$-K_2 Cs_{i-1}^{j+1} + L_2 Cs_i^{j+1} + M_2 Cs_{i+1}^{j+1} = K_2 Cs_{i-1}^j + N_2 Cs_i^j - M_2 Cs_{i+1}^{j+1} \quad (۶)$$

$$K_2 = \frac{-\beta}{2(\Delta y)^2} + \frac{1}{2y \Delta y}$$

$$L_2 = \frac{1}{\Delta t} + \frac{\beta}{(\Delta y)^2}$$

$$M_2 = \frac{-\beta}{2(\Delta y)^2} - \frac{\beta}{2y \Delta y}$$

$$N_2 = \frac{1}{\Delta t} - \frac{\beta}{(\Delta y)^2}$$

و

$$Cs_i^j = 1 \quad j = 0 \quad 0 \leq i \leq m+1 \quad (۶-الف)$$

$$Cs_1^{j+1} = Cs_0^{j+1} \quad (۶-ب)$$

$$Cs_{n+1}^{j+1} = \frac{sh.y.C_f + Cs_n^{j+1}}{1 + sh.\Delta y} \quad (۶-ج)$$

در فاز فوق داغ:

$$-K_1 C_{f,i-1}^{j+1} + L_1 C_{f,i}^{j+1} + M_1 C_{f,i+1}^{j+1} = -K_1 C_{f,i-1}^j + N_1 C_{f,i}^j - M_1 C_{f,i+1}^j + St Cs|_{x=1} \quad (۷)$$

$1 \leq i \leq n$

که:

$$K_1 = \frac{1}{2Pe(\Delta Y)^2} + \frac{1}{4\Delta Y}$$

$$L_1 = \frac{1}{\Delta \tau} + \frac{1}{2Pe(\Delta Y)^2} + St$$

$$M_1 = -\frac{1}{2Pe(\Delta Y)^2} + \frac{1}{4\Delta Y}$$

$$N_1 = \frac{1}{\Delta \tau} - \frac{1}{Pe(\Delta Y)^2}$$

و

$$j = 0 \quad 0 \leq i \leq n+1 \quad Cf_i^0 = 0 \quad (۷-الف)$$

$$Cf_0^{j+1} = \frac{Cf_1^{j+1}}{1 + (\Delta Y)Pe} \quad (۷-ب)$$

$$D_L = \frac{u dp}{Pe_{pd} \varepsilon} \quad (14)$$

۵-۳- خواص فیزیکی

چگالی آب در دما و فشار بالا از ۲۷۳ تا ۵۷۳ K چگالی آب اشباع فرض شد. با برازش داده‌های موجود، رابطه زیر با ۰/۰۶ درصد خطای نسبی به دست آمد:

$$\rho = -0.002733 \times T^2 + 1.353 \times T + 835.4 \quad (15)$$

که ρ چگالی (kg/m^3) و T دما (K) است. گرانیوی آب در دمای ۲۷۳ تا ۵۷۳ K از روی داده‌های موجود با استفاده از رابطه زیر با ۰/۰۱ درصد خطای نسبی تخمین زده شد:

$$\mu = 6.41 \times 10^{-4} \exp(-0.03964 \times T) + 2.789 \times \exp(-0.006304 \times T) \quad (16)$$

که μ گرانیوی ($g/m.s$) و T دما (K) است. فرض شد که گرانیوی و چگالی آب مستقل از فشار باشد.

۶- مقایسه نتایج مدل

۶-۱- ارزیابی مدل و داده‌های آزمایشگاهی

در تحقیق قبلی استخراج آویشن شیرازی با آب دمای زیر بحرانی در دما، فشار، متوسط اندازه ذرات و شدت جریان به ترتیب $150^\circ C$ ، ۲۰ bar، ۰/۵ mm و ml/min ۱-۴ انجام شد [۱۱]. جدول ۱ پارامترهای ورودی مورد نیاز برنامه شامل مقدار نمونه، حجم استخراج کننده، غلظت اولیه، قطر ذره و شدت جریان فرآیند را نشان می‌دهد.

جدول ۱- پارامترهای ورودی.

مقدار	پارامتر
۴۲۳	دما (K)
۲۰	فشار (bar)
$3/1 \times 10^{-3}$	غلظت اولیه ($kmol/m^3$)
5×10^{-4}	متوسط قطر ذره (m)
4×10^{-3}	جرم بستر (kg)
$10/4 \times 10^{-6}$	حجم بستر (m^3)
۰/۴	تخلخل بستر
۱۵۴	وزن متوسط ملکولی اسانس ($kg/kmol$)
۰/۵۵	ضریب تفکیک حجمی

$$D_{AB}^0 = \frac{7.4 \times 10^{-8}}{\mu V_A^{0.6}} (\phi M_B)^{0.5} T \quad (10)$$

D_{AB}^0 ضریب نفوذ حل‌شونده A در غلظت‌های خیلی کم در حلال B (cm^2/s)، M_B وزن ملکولی سیال (g/mol)، T دما (K)، ϕ ضریب پیوستگی برای سیال (۲/۲۶) برای آب و ۱/۵ برای اتانول) و V_A حجم مولی اسانس در نقطه جوش نرمال (cm^3/mol) می‌باشد. V_A می‌تواند با استفاده از رابطه تین کالوس تخمین زده شود:

$$V_A = 0.285 (V_c)^{1.048} \quad (11)$$

که V_c حجم بحرانی (cm^3/mol) است که با استفاده از رابطه جوبک و رید (۱۹۸۷) تخمین زده می‌شود [۱۵]. برای محاسبه T_c اسانس از رابطه گروه سهم عاملی Joback استفاده شد.

مطالعات بسیار کمی روی به دست آوردن داده‌های تغییر در خواص انتقال جرم در ناحیه سیال زیر بحرانی انجام شده است.

هرچند باید روابط ضرایب نفوذ در مایع برون‌یابی و یا توسعه یابد تا قابل کاربرد برای ناحیه سیال زیر بحرانی نیز باشند. مطالعات مناسبی برای پیش‌بینی ضرایب نفوذ در آب دمای زیر بحرانی در بالای نقطه جوش ارائه شده است اما اطلاعات خیلی کمی روی مقایسه مقادیر محاسبه شده وجود دارد. داده‌های آزمایشگاهی جدید روی ناحیه دمایی محدود برای کربوهیدرات و مونومرهای آمینو اسید استفاده از معادله تین را پیشنهاد می‌کند:

$$\frac{D_{AB}^0(T_2)}{D_{AB}^0(T_1)} = \left(\frac{T_c - T_1}{T_c - T_2} \right)^n \quad (12)$$

دمای بحرانی حلال T_c و n برای آب ۶ است.

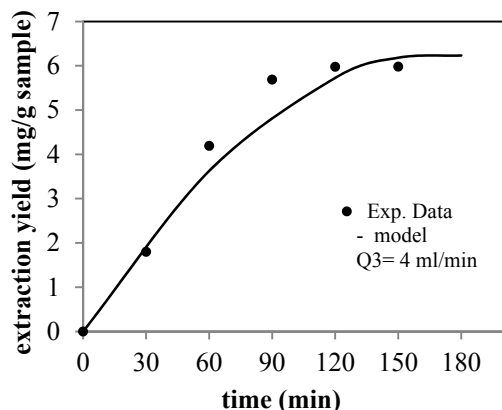
۵-۲- ضریب پراکندگی محوری در فاز دمای

زیر بحرانی

ضریب پراکندگی محوری در فاز زیر بحرانی با استفاده از رابطه زیر تخمین زده می‌شود [۱۰]:

$$Pe_{pd} = 1.634 Re^{0.265} Sc^{-0.919} \quad (13)$$

که:



شکل ۶- مقایسه مدل با داده‌های آزمایشگاهی در شدت جریان ۴ ml/min، دما، فشار و متوسط اندازه ذرات به ترتیب °C ۱۵۰، ۲۰ bar، ۰/۵ mm.

با توجه به انحراف میانگین داده‌ها، به نظر می‌آید که در شدت جریان‌های پایین سازگاری بیشتری بین مدل با داده‌های آزمایشگاهی وجود دارد. به دلیل افزایش بازده استخراج با شدت جریان به نظر می‌آید در شدت جریان‌های بالا، مقاومت انتقال جرم خارجی ناچیز می‌شود و تنها نفوذ کنترل کننده انتقال جرم است. موازنه جرم فاز سیال (معادله (۳)) شامل جمله‌ای است که شدت جریان استخراج کننده را در نظر گرفته است. بنابراین همان‌طور که در بالا بیان شد، وقتی استخراج تنها با انتقال جرم خارجی کنترل می‌شود به ندرت معادله (۳) حاکم بوده و سینتیک سیستم غالب است. اگر استخراج با انتقال جرم خارجی از جامد به حلال کنترل شود، افزایش شدت جریان منجر به افزایش سرعت استخراج ماده حل‌شونده می‌شود. برعکس، اگر استخراج با انتقال جرم داخلی سیستم کنترل شود و تفکیک ترمودینامیکی سرعت استخراج را محدود کند، انتظار می‌رود که افزایش شدت جریان، اثر کمی روی سرعت استخراج ماده حل‌شونده داشته باشد (معادله (۱)) شامل ترم شدت جریان نمی‌شود.

۶-۲- بررسی اثر دما

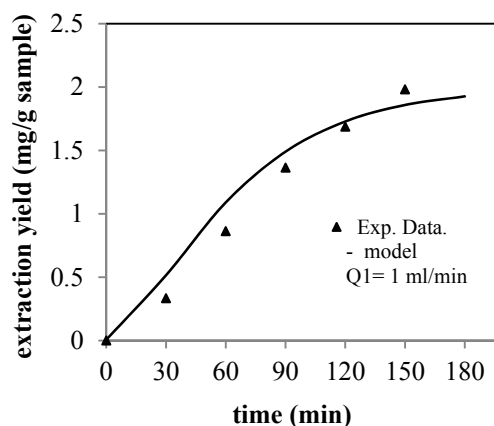
دما نیز یکی از پارامترهای کلیدی در استخراج است. اثر دمای عملیاتی مختلف، روی بازده استخراج در شدت

در شکل‌های ۴ الی ۶ مقایسه داده‌های آزمایشگاهی با مدل در شدت جریان‌های به ترتیب ۱، ۲ و ۴ ml/min نشان داده شده است.

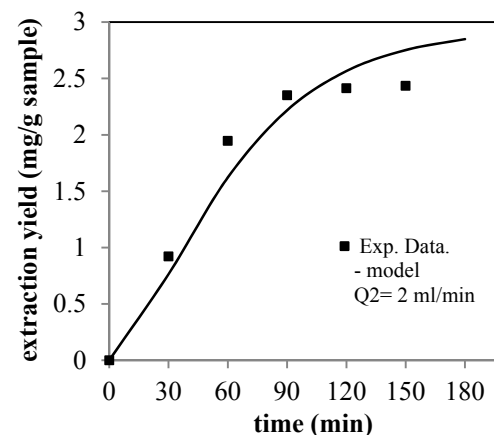
پارامتر تنظیم مدل برای شدت جریان‌های ۱، ۲ و ۴ ml/min، $10^{-12} \times 5 \text{ m}^2/\text{s}$ بود. برای ارزیابی انحراف داده‌های آزمایشگاهی از داده‌های پیش‌بینی شده توسط مدل از انحراف متوسط مطلق به صورت زیر استفاده شد:

$$AAD = \frac{1}{n} \sum_{n=1}^{n=6} |C_{\text{exp}} - C_{\text{model}}| \quad (17)$$

مقدار انحراف متوسط مطلق داده‌ها از مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل برای شدت جریان‌های ۱، ۲ و ۴ ml/min به ترتیب ۰/۰۷۳، ۰/۱۸۰ و ۰/۲۹۴ بود.



شکل ۴- مقایسه مدل با داده‌های آزمایشگاهی در شدت جریان ۱ ml/min، دما، فشار و متوسط اندازه ذرات به ترتیب °C ۱۵۰، ۲۰ bar، ۰/۵ mm.



شکل ۵- مقایسه مدل با داده‌های آزمایشگاهی در شدت جریان ۲ ml/min، دما، فشار و متوسط اندازه ذرات به ترتیب °C ۱۵۰، ۲۰ bar، ۰/۵ mm.

۷- نتیجه گیری

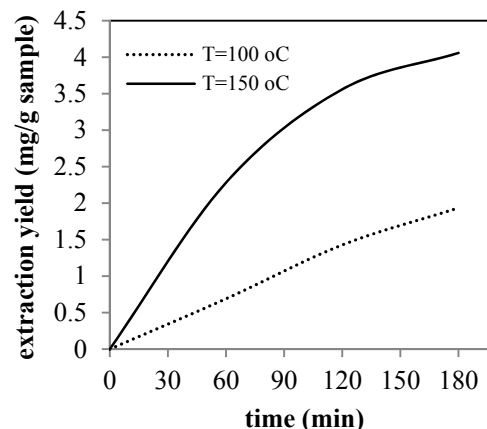
به کارگیری مدل های انتقال جرم براساس معادلات موازنه جرم برای بخش نازکی از بستر پر شده، قادرند که تحقیق بر چگونگی تأثیر شرایط عملیاتی مختلف روی بازده استخراج و ضریب تفکیک تعادلی را بدون اتلاف زمان و انجام آزمایش های هزینه بر انجام دهند. همچنین با گرفتن داده ها از واحدهای مقیاس آزمایشگاهی، انتقال جرم داخل واحد بزرگ تر را تعیین کنند.

مدل ریاضی دو فازی (فاز جامد و فاز دمای زیر بحرانی) با در نظر گرفتن اثر پراکندگی محوری برای شبیه سازی بازده استخراج با آب دمای زیر بحرانی پیوسته اسانس آویشن شیرازی به کار گرفته شد. این مدل تا حد نسبتاً خوبی توانایی پیش بینی روند استخراج را داشت. اما با توجه به انحراف میانگین داده ها، مدل در شدت جریان های پایین، پیش بینی های بهتری را در مقایسه با شدت جریان های بالا داشت. نتایج نشان می دهند که این مدل، می تواند خوبی برای مطالعات سینتیکی و ارزیابی اثرات شرایط عملیاتی مختلف مانند شدت جریان و دما روی بازده فرآیند استخراج، مورد استفاده قرار گیرد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان این مقاله بر خود لازم می دانند از دانشگاه سمنان، به خاطر حمایت های مالی برای انجام این آزمایش ها و همچنین سازمان پژوهش های علمی و صنعتی ایران (IROST) به خاطر همکاری های صمیمانه در انجام آزمایش ها سپاس گذاری نمایند.

جریان، فشار، متوسط اندازه ذرات به ترتیب ۲ ml/min، ۲۰ bar و ۰/۵ mm در شکل ۷ نشان داده شده است. همان طور که در شکل ۷ دیده می شود، سرعت و مقدار استخراج انجام شده در دمای ۱۵۰ °C به طور قابل ملاحظه ای بیشتر از دمای ۱۰۰ °C است. در شرایط دما بالا، مزایای فیزیکی نظیر نفوذ بالا، ویسکوزیته و کشش سطحی پایین بوجود می آید. همچنین دمای بالا، افزایش حلالیت ترکیبات را به همراه دارد. به عبارتی، می توان گفت با افزایش دما انتقال جرم بهتری انجام می شود و همین امر، باعث بهبود کارایی استخراج می گردد [۱۶]. از طرف دیگر باید توجه داشت که بالا بردن دما، احتمال بروز مشکلاتی نظیر تخریب، تشدید واکنش هایی مانند هیدرولیز و اکسیداسیون نمونه را به همراه خواهد داشت. تعیین دمای مناسب استخراج در مورد هر گیاه، به صورت آزمایشگاهی باید تعیین گردد [۱۷].



شکل ۷- مقایسه نتایج مدل در دمای ۱۰۰ °C، ۱۵۰ °C و در شدت جریان، فشار و متوسط اندازه ذرات به ترتیب ۲ ml/min، ۲۰ bar، ۰/۵ mm.

مراجع

- [1] Smith, R.M. (2006). "Superheated water: The ultimate green solvent for separation science". *Anal. Bioanal. Chem.*, Vol. 385, No. 3, pp. 419-421.
- [2] Platonov, I.A., Nikitchenko, N.V., Onuchak, L.A., Arutyunov, Yu. I., Kurkin, V.A., Smirnov, P.V. (2010). "Subcritical water extraction of biologically active substances from Milk Thistle seed (*Silybum murianum* L.)". *Russian Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 4, No. 8, pp. 1211-1216.

- [3] Kim, W., Veriansyah, B., Lee, Y., Kim, J. (2010). "Extraction of mangiferin from Mahkota Dewa (*Phaleria macrocarpa*) using subcritical water". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 16, pp. 425-430.
- [4] Ko, M.J., Cheigh, Ch.I., Cho, S.W., Chung, M.S. (2011). "Subcritical water extraction of flavonol quercetin from onion skin". *Journal of Food Engineering*, Vol. 102, pp. 327-333.
- [5] Kubatova, A., Jansen, B., Vaudoisot, J.F., Hawthorne, S.B. (2002). "Thermodynamic and kinetic models for the extraction of essential oil from savory and polycyclic aromatic hydrocarbons from soil with hot (subcritical) water and supercritical CO₂". *J. Chromatography A.*, Vol. 975, No. 1, pp. 175-188.
- [6] Shotipruk, A., Kiatsongserm, J., Pavassnt, P., Goto, M., Sasaki, M. (2004). "Pressurized hot water extraction of anthraquinones from the roots of *Morinda citrifolia*". *Biotechnol. Prog.*, Vol. 20, pp. 1872-1875.
- [7] Goto, M., Sato, M., Hirose, T. (1993). "Extraction of peppermint oil by supercritical carbon dioxide". *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol. 26, pp. 401-407.
- [8] Dunford, N.T., Goto, M., Temelli, F. (1998). "Modeling of oil extraction with supercritical CO₂ from Atlantic mackerel (*Scomber scombrus*) at different moisture contents". *The Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 13, No. 1-3, pp. 303-309.
- [9] Goodarznia, I., Eikani, M.H. (1998). "Supercritical carbon dioxide extraction of essential oils: Modeling and simulation". *Chemical Engineering Science*, Vol. 53, No. 7, pp. 1387-1395.
- [10] Ghoreishi, S.M., Gholami Shahrestani, R. (2009). "Subcritical water extraction of mannitol from olive leaves". *Journal of Food Engineering*, Vol. 93, pp. 474-481.
- [11] Khajenoori, M., Haghighi Asl, A., Hormozi, F., Eikani, M.H., Noori, H. (2009). "Subcritical water extraction of *Zataria Multiflora Boiss*". *Journal of Food Process Engineering*, Vol. 32, No. 6, pp. 804-816.
- [12] Eikani, M.H., Rowshanzamir, S. (2004). "Modeling and simulation of superheated water extraction of essential oils". *Proceedings of the CHISA-16th International Congress of Chemical and Process Engineering*, pp. 4563-4567.
- [13] Rice, R.G., Do, D.D. (1995). "Applied mathematics and modeling for chemical engineers". John Wiley & Sons, Inc. pp. 576-586.
- [14] Bocquet, S., Romero, J., Sanchez, J., Rios, G.M. (2007). "Membrane contactors for the extraction process with subcritical carbon dioxide or propane: Simulation of the influence of operating parameters". *J. of Supercritical Fluids*, Vol. 41, pp. 246-256.
- [15] Joback, K.G., Reid, R.C. (1987). "Estimation of pure component properties from group contributions". *Chemical Engineering Communication*, Vol. 57, pp. 233-243.
- [16] Del Valle, J.M., De la Fuente, J.C., Srinivas, K., King, J.W. (2011). "Correlation for the variations with temperature of solute solubilities in high temperature water". *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 301, pp. 206-216.
- [17] Khajenoori, M., Haghighi Asl, A., Noori-Bidgoli, H. (2013). "Subcritical water extraction of essential Oils from *Matricaria Chamomilla L.*". *IJE TRANSACTIONS B: Applications*, Vol. 26, No. 5, pp. 489-494.