

مدلسازی استخراج فوق بحرانی اسانس پوست پرتقال

مرجان حقایق^{a*}، سید علی وزیری یزدی^b، فاطمه ذبیحی^c، محمدحسن ایکانی^d

^a دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، تهران، ایران

^b دانشیار دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران، گروه مهندسی شیمی، تهران، ایران

^c استادیار دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات آیت الله آملی، گروه مهندسی شیمی، آمل، ایران

^d دانشیار سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، پژوهشکده فناوری های شیمیایی، ایران

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۲/۴/۲۲

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۱/۶/۲۵

۵۷

چکیده

مقدمه: استخراج فوق بحرانی تکنیک جدید و قدرتمندی است که دمای کمی نیاز دارد و همچنین محصول فرآیند عاری از باقیمانده حلال می‌باشد. مدلسازی استخراج فوق بحرانی، ابزاری جهت شرح رفتار فرایند و پیشبینی شرایط عملیاتی بهینه بمنظور طراحی و افزایش مقیاس این فرایندها از آزمایشگاه به مقیاسهای نیمه صنعتی و صنعت می‌باشد.

مواد و روش‌ها: بمنظور مدلسازی ریاضی استخراج فوق بحرانی روغن اسانس از پوست پرتقال، از مدل نوین اصلاح یافته توسط Sovova برپایه مفهوم انتقال جرم در سلولهای شکسته و سالم استفاده گردید. این مدل داده های آزمایشگاهی را برطبق دو مرحله استخراج شبیه سازی می‌کند، مرحله اول توسط تعادل فاز و برهمکنش بین شبکه جامد- حل شونده و مرحله دوم توسط نفوذ داخلی کنترل می‌شود. معادلات حاصل با فرض جریان پلاگ، بصورت دستگاه معادلات دیفرانسیلی معمولی می‌باشد و توسط نرم افزار Matlab، به روش عددی حل می‌گردد. برخی از پارامترهای مدل بوسیله نتایج آزمایشگاهی بدست می‌آیند، بنابراین مدل حاصل پیش‌بینی بهتری دارد.

یافته‌ها: منحنی استخراج بصورت تغییر بازده برحسب حلال نسبی عبوری ارائه شد. همچنین اثر پارامترهای موثر بر مدل شامل بازده آسیاب، کسر فضای خالی بستر، تعداد میکسرها و ضریب انتقال جرم خارجی بررسی شده است.

نتیجه گیری: بهترین نتایج در بازده آسیاب برابر ۰/۷ و تعداد میکسرها برابر با ۲۰ و ضریب انتقال جرم خارجی (۱/۵) ۰/۱۱، حاصل شد که مدل تطبیق خوبی با داده های تجربی داشت. خطای بین داده های تجربی و مدل حدود ۶٪ می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: اسانس، استخراج، برهمکنش شبکه جامد- حل شونده، سیال فوق بحرانی، مدلسازی ریاضی

مدل‌های ریاضی که استخراج از شبکه جامد با استفاده از سیال فوق بحرانی را توصیف می‌کند به چهار گروه تقسیم می‌شوند:

الف) مدل‌های تجربی که استخراج کننده را بشکل جعبه صلب در نظر می‌گیرد و رفتار آن را بوسیله یک یا دو پارامتر بدست آمده از منحنی سینتیک تجربی توصیف می‌کند. این مدل نیازی به خواص فیزیکی شبکه جامد ندارد. بنابراین تنها مزیت آن سادگی می‌باشد، هرچند که پارامترهای مربوطه دارای مفهوم فیزیکی نبوده و برای افزایش مقیاس مناسب نمی‌باشد (Rubio-Rodríguez *et al.*, 2008; Bernardo-Gil & Casquilho, 2007; Kandiah & Spiro, 1990; Mongkholkhajornsilp *et al.*, 2005; Naik *et al.*, 1989; Nguen *et al.*, 1991).

ب) مدل‌هایی که بر اساس تشابه حرارتی هستند، ذره جامد را کره‌ی واحدی در نظر می‌گیرند و بوسیله معادلات مربوط به انتقال حرارت کره در محیط یکنواخت، پروفایل غلظت درون ذرات شبیه‌سازی می‌شود. این مدل تنها مقاومت انتقال جرم داخلی را در نظر می‌گیرد و اطلاعات ناچیزی از بخش اولیه استخراج که قسمت اعظم اسانس در آن استخراج می‌شود را دربردارد که همین امر باعث خطا در مدل می‌شود. بنابراین برای بهبود مدل، به آن ضریب انتقال جرم خارجی اضافه شد تا بتواند مرحله ابتدایی استخراج را توصیف کند (Bartle *et al.*, 1990; Esquivel *et al.*, 1999; Gaspar *et al.*, 2003; Reverchon *et al.*, 1993; Subra *et al.*, 1998).

ج) مدل شبه پایای جمع شدن هسته توسط Goto و همکاران، در سال ۱۹۹۶ پیشنهاد شد. در این مدل فرض می‌شود که حل شونده در داخل حفره‌های ذرات جامد ذخیره می‌شود و مرز مشخصی با ناحیه خارجی ایجاد می‌کند و روغن در شبکه جامد جذب نمی‌شود. همچنین این مدل از پراکندگی محوری حل شونده در بستر صرف نظر می‌کند و دارای دو پارامتر تنظیم پذیر می‌باشد: ضریب نفوذ بین ذرات و ضریب انتقال جرم خارجی (del Valle *et al.*, 2006; Machmudah *et al.*, 2006; Salgin *et al.*, 2006).

د) مدل‌هایی که براساس موازنه جرم دیفرانسیلی هستند، مفهوم فیزیکی قوی‌تری دارند. این مدل‌ها ویژگی‌های شبکه جامد گیاه یعنی اندازه ذره و تخلخل

استخراج با سیال فوق بحرانی، تکنیک جدید و قدرتمندی در زمینه جداسازی می‌باشد که از قابلیت بالای سیال فوق بحرانی بعنوان حلال استفاده می‌کند. در سال‌های اخیر تحقیقات زیادی در زمینه کاربردهای صنعتی استخراج فوق بحرانی در صنایع غذایی، دارویی، شیمیایی، نفت و پتروشیمی انجام شده است. استخراج اسانس و روغن‌های فرار از گیاهان با استفاده از دی اکسیدکربن فوق بحرانی، یکی از این کاربردها می‌باشد که دمای عملیاتی پایین و فضای عملیاتی کمی نیاز دارد (Goodarznia & Eikani, 1998). دانسیته و ویسکوزیته سیالات فوق بحرانی بین حالات گاز و مایع است. بعلاوه ضریب نفوذ این سیالات از مایعات بیشتر می‌باشد و در نتیجه سرعت انحلال و در پی آن بازده استخراج را افزایش می‌دهند. همچنین ویژگی‌های آن‌ها با شرایط عملیاتی (دما و فشار) قابل تغییر می‌باشد. از مزایای استخراج فوق بحرانی می‌توان به دمای پایین فرایند، صرف زمان کوتاه، سرعت انتقال جرم بالا، عدم مصرف حلال‌های سمی و کیفیت بالای محصول نهایی اشاره نمود (Berna *et al.*, 2000). انتخاب دما و فشار عملیاتی بر اساس میزان حلالیت حل شونده در حلال فوق بحرانی می‌باشد. با این وجود ابعاد بستر، اندازه ذره و سرعت جریان حلال نیز بر روی عملکرد فرایند موثر هستند (Langa *et al.*, 2009). بنابراین اگر فرایند در شرایط بهینه صورت گیرد، هزینه‌های کلی را می‌توان کاهش داد (Goodarznia & Eikani, 1998).

مدلسازی استخراج فوق بحرانی، ابزاری جهت شرح رفتار فرایند و پیشبینی شرایط عملیاتی بهینه بمنظور طراحی، بهینه سازی و افزایش مقیاس این فرایندها از آزمایشگاه به مقیاس های نیمه صنعتی و صنعت می‌باشد. به دست آوردن پروفایل غلظت تجربی حل شونده در فاز سیال و جامد در بستر ثابت در طی استخراج فوق بحرانی با مشکلاتی همراه می‌باشد. نمونه‌گیری پیوسته تحت فشار بالا، علاوه بر صرف وقت و هزینه بالا، همیشه امکان پذیر نمی‌باشد. بنابراین پروفایل غلظت را می‌توان توسط مدل‌های استخراج فوق بحرانی که پارامترهای آن‌ها با داده های تجربی منطبق شده‌اند، به دست آورد (Lucas *et al.*, 2007).

مواد و روش ها

در تولید محصولات حاصل از پرتقال، پوست آن بعنوان محصول جانبی باقی می ماند که حاوی روغن اسانس می باشد. Berna و همکاران با استفاده از حلال دی اکسیدکربن با خلوص ۹۹٪ و جریان ۱ kg/h اسانس پوست پرتقال را به روش فوق بحرانی در دمای ۳۱۳ کلوین، فشار ۲۰۰ بار و در مقیاس پیلوت استخراج نمودند. واحد پیلوت از استخراج کننده ای با دو واحد جداسازی سیکلون و دکانتور تشکیل شده است. ارتفاع بستر استخراج برابر با ۱۰/۴ سانتی متر است. مقدار جامد موجود در استخراج کننده برابر با ۱۰۹g و زمان استخراج ۷ ساعت می باشد (Berna et al., 2000).

برای مدل سازی ریاضی فرایند استخراج فوق بحرانی از مدل سلول های شکسته و سالم با فرضیات زیر استفاده می شود:

- ۱- حل شونده در ذرات جامد، یکنواخت توزیع شده است.
- ۲- ذرات حاوی سلول های شکسته در نزدیکی سطح و سلول های سالم در هسته می باشد.
- ۳- کسر حجمی سلول های شکسته در ذرات را بازده آسیاب می نامند.
- ۴- حل شونده در دسترس در سلول های شکسته، مستقیماً وارد فاز سیال می شود، در حالی که حل شونده در سلول های سالم، ابتدا در سلول های شکسته نفوذ کرده و سپس وارد سیال می شود.
- ۵- انتقال جرم از سلول های شکسته به حلال، توسط ضریب انتقال جرم فاز سیال مشخص می شود که به مراتب بزرگتر از ضریب انتقال جرم مربوط به نفوذ از سلول های سالم به شکسته است.

۶- کاهش جامد در طی استخراج بر روی ویژگی های بستر استخراج، کسر خالی و مساحت تأثیری نمی گذارد و همچنین دانسیته سیال در طی حل شدن حل شونده در آن، تغییری نمی یابد.

موازنه جرم در واحد حجم بستر استخراج نوشته می شود که شامل معادلات حل شونده در فاز سیال (y)، فاز جامد با سلول های شکسته (X₁) و فاز جامد با سلول های سالم (X₂) است:

بستر را در نظر می گیرند و حاوی روابط تعادل و مکانیزم های انتقال جرم می باشند که بر این اساس به سه گروه تقسیم می شوند.

در گروه اول، استخراج توسط مقاومت انتقال جرم خارجی کنترل می شود (Wu & Hou, 2001). گروه دوم، نفوذ داخل ذرات را بعنوان مرحله کنترل کننده در نظر می گیرد (Reis-Vasco et al., 2000) و در گروه سوم فرض می شود که مقاومت در هر دو فاز سیال و جامد وجود دارد (Sovova, 1994).

مدل سلول های شکسته و سالم^۱، مدل جدید و جامعی بر اساس معادلات انتقال جرم می باشد. در این مدل، تعادل فازی بخش اول استخراج را کنترل می کند. هنگامی که غلظت اولیه حل شونده در گیاه کم باشد، (مانند روغن های اسانس)، تعادل توسط برهمکنش بین شبکه جامد و حل شونده کنترل شده و غلظت فاز سیال کمتر از حلالیت است و بشکل رابطه خطی بین غلظت جامد و سیال در نظر گرفته می شود. طی فرایند استخراج، حل شونده به سطح ذره نفوذ می کند و نفوذ داخلی با ضریب نفوذ موثر یا ضریب انتقال جرم فاز جامد مدل می شود. بر اساس این مدل دو ناحیه در ذره قابل تشخیص است. یک ناحیه در نزدیکی سطح که مربوط به سلول های شکسته است که توسط عملیات مکانیکی دیواره آن ها آسیب دیده است و یک ناحیه در هسته ذره که شامل سلول های سالم می باشد. بعلاوه مقاومت زیاد دیواره سلولی، سرعت انتقال جرم در این دو ناحیه متفاوت می باشد. بنابراین ابتدا استخراج سریع از سلول های شکسته و به دنبال آن استخراج آرام از سلول های سالم مشاهده می شود. همچنین فرض می شود که الگوی جریان ایده آل یعنی جریان پلاگ، در استخراج کننده حاکم است (Sovova, 2005).

هدف از این مقاله، مدل سازی داده های آزمایشگاهی حاصله از استخراج روغن اسانس از پوست پرتقال با استفاده از مدل سلول های شکسته و سالم است. با حل عددی معادلات دیفرانسیلی حاصل برای سیستم مذکور، با استفاده از نرم افزار Matlab، پروفایل غلظت در هر دو فاز بدست آمده و منحنی استخراج بوسیله غلظت فاز سیال در خروجی استخراج کننده پیش بینی می شود.

¹ Broken and Intact Cells (BIC) Model

آزاد می‌باشد و غلظت تعادلی فاز سیال برابر با حلالیت است. همچنین فرض می‌شود که تعادل بین سیال و جامد حاوی سلول‌های شکسته، در طی استخراج باقی مانده و دما و فشار قبل از شروع استخراج و خروج جریان حلال از استخراج کننده، ثابت شده‌اند. از سویی دیگر، غلظت در سلول‌های سالم تا زمان شروع استخراج تغییری نمی‌یابد و برابر با غلظت در ماده‌ای است که عملی روی آن صورت نگرفته است (x_u).

$$y_0 = y^*(x_{1,0}) \quad \text{برای} \quad x_{2,0} = x_u \quad \text{و} \quad x_{1,0} \neq x_t \quad (5)$$

موازنه جرم اولیه برای حل شونده در سلول‌های شکسته و حلال عبارتست از:

$$x_u - x_{1,0} = \frac{\rho_f \varepsilon}{\rho_s (1 - \varepsilon)} \frac{y_0}{r} = \frac{\gamma}{r} y_0 \quad (6)$$

ترکیب معادلات (۴) - (۶)، غلظت‌های اولیه را برای سه ناحیه، با توجه به منحنی تعادل ناپیوسته تعیین می‌کند.

$$\text{نوع A و B:} \quad y_0 = y^* = y_s \quad \text{و} \quad x_{1,0} = x_u - \frac{\gamma}{r} y_s \quad (7)$$

$$x_u - x_t \geq \frac{\gamma}{r} y_s$$

$$\text{نوع C:} \quad y_0 = \frac{r}{\gamma} (x_u - x_t) \quad \text{و} \quad x_{1,0} = x_t \quad (8)$$

$$\frac{\gamma}{r} k x_t < x_u - x_t < \frac{\gamma}{r} y_s \quad \text{برای}$$

$$\text{نوع D:} \quad y_0 = y^* = k x_{1,0} \quad \text{و} \quad x_{1,0} = \frac{r x_u}{r + \gamma k} \quad (9)$$

$$x_u - x_t < \frac{\gamma}{r} k x_t \quad \text{برای}$$

گسستگی در رابطه تعادل باید در معادله فلاکس از سلول‌های شکسته به حلال نیز لحاظ شود:

$$j_f = k_f a_0 \rho_f (y^* - y) \quad \text{یا} \quad x_1 \neq x_t$$

$$x_1 = x_t \quad \text{و} \quad y < k x_t \quad (10)$$

فلاکس از سلول‌های سالم به سلول‌های شکسته با معادله زیر بیان می‌شود:

$$j_s = k_s a_s \rho_s (x_2 - x_1) \quad (11)$$

a_0 سطح ویژه به ازای واحد حجم بستر استخراج، a_s سطح ویژه بین سلول‌های سالم و شکسته، k_f و k_s به ترتیب ضریب انتقال جرم فاز سیال و جامد می‌باشند. حال برای بی‌بعد سازی معادلات مدل از متغیرهای بی‌بعد زیر استفاده می‌شود:

$$\rho_f \varepsilon \left(\frac{\partial y}{\partial t} + U \frac{\partial y}{\partial h} \right) = j_f$$

$$r \rho_s (1 - \varepsilon) \frac{\partial x_1}{\partial t} = j_s - j_f$$

$$(1 - r) \rho_s (1 - \varepsilon) \frac{\partial x_2}{\partial t} = -j_s \quad (1)$$

شرایط اولیه و مرزی عبارتند از:

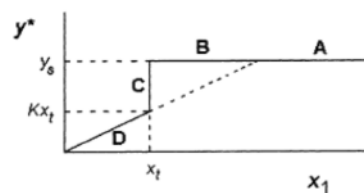
$$x_2(t = 0) = x_{2,0} \quad \text{و} \quad y(h = 0) = 0$$

$$x_1(t = 0) = x_{1,0} \quad \text{و} \quad y(t = 0) = y_0 \quad (2)$$

منحنی استخراج از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$E = \dot{Q} \int_0^t y(h = H) dt \quad (3)$$

ρ_s به ترتیب دانسیته سیال و جامد، ε فضای خالی بستر، t زمان استخراج، h مختصات محوری، r بازده آسیاب، E جرم جزء استخراجی، \dot{Q} سرعت جریان حلال و H طول بستر استخراج می‌باشند. اختلاف زیاد بین ضرایب انتقال جرم در فاز جامد و سیال، منحنی استخراج را به دو بخش تقسیم می‌کند. بخش اول توسط تعادل فاز کنترل شده و به الگوی جریان وابسته است و بخش دوم با انتقال جرم داخلی کنترل می‌شود. برای تعادل بین فاز سیال و فاز جامد حاوی سلول‌های شکسته، از تابع تعادل ناپیوسته که توسط Perrut و همکاران پیشنهاد شد، استفاده می‌شود (Sovova, 2005). قسمت‌های A-D، غلظت‌های تعادلی اولیه را نشان می‌دهند که چهار نوع منحنی استخراج را مشخص می‌کنند.



نمودار ۱- منحنی تعادل

$$y^*(x_1) = k x_1 \quad x_1 \leq x_t \quad \text{و} \quad k x_t < y_s ;$$

$$y^*(x_1) = y_s \quad x_1 > x_t \quad (4)$$

k ضریب تفکیک، x_t غلظت گذر از ناحیه حاوی حل شونده آزاد به ناحیه ی دارای حل شونده درگیر با شبکه جامد و y^* غلظت تعادلی فاز سیال می‌باشند. در غلظت‌های جامد کمتر از x_t ، همه حل شونده با ماتریکس برهمکنش دارد و تعادل توسط ضریب تفکیک تعیین می‌شود. در غلظت‌های بیشتر از x_t ، فاز جامد حاوی حل شونده

$$\Phi = \frac{\Gamma r}{1+\Gamma} \int_0^{\tau} Y_n \cdot d\tau \quad (18)$$

- ارزیابی منحنی استخراج

برای مقایسه نتایج تجربی اسانس پوست پرتقال با مدل مذکور، می توان منحنی استخراج را بشکل زیر تعریف نمود که e بازده استخراج و q مقدار نسبی حلال عبوری است.

$$e = \frac{E}{N_m} = x_u \Phi; \quad q = \frac{Q_t}{N_m} = \gamma \tau; \quad e = e(q) \quad (19)$$

بنابراین شیب اولیه منحنی استخراج q برحسب e برابر با Y_0 می باشد.

- منحنی استخراج با اثر برهمکنش ماتریکس - حل شونده

با استفاده از دما و فشار فرایند (۳۱۳ K و ۲۰ MPa) با برنامه Hysys می توان دانسیته حلال را بدست آورد. منحنی استخراج تعادلی با در نظر گرفتن برهمکنش ماتریکس و حل شونده ($x_t > 0$) برای جریان پلاگ و Θ_e کوچک (استخراج نوع c) بشکل زیر تخمین زده شده است (Sovova, 2005):

$$e = q \frac{r(x_u - x_t)}{\gamma} = qy_0 \quad 0 \leq q \leq \gamma \quad \text{نوع C}$$

$$e = r(x_u - x_t) + (q - \gamma)kx_t$$

$$\gamma \leq q \leq q_c \quad (20)$$

مقدار q در محل تقاطع قسمت اول با قسمت دوم می باشد. قسمت دوم منحنی استخراج به برهمکنش بستگی ندارد، بنابراین می توان از معادله منحنی استخراج بدون اثر برهمکنش استفاده کرد.

$$e = x_u [1 - c_1 \exp(-c_2 q)] \quad q > q_c \quad (21)$$

همچنین بازده آسیاب و ضریب انتقال جرم جامد به شکل زیر محاسبه می شود (Sovova, 2005).

$$k_s a_s = \frac{(1-r)(1-\varepsilon)Qc_2}{N_m \left[1 - \left(\frac{1-r}{k} c_2 \right) \right]}; \quad x_t > 0$$

$$r = 1 - c_1 \exp(-c_2 q_c) \quad (22)$$

بنابراین برای حل معادلات مدل باید مراحل زیر را طی نمود:

- تعیین نوع منحنی استخراج و مشخص کردن q_c

$$X_1 = \frac{x_1}{x_{1,0}}; \quad \Phi = \frac{E}{Nc_u}; \quad X_2 = \frac{x_2}{x_{1,0}};$$

$$Y = \frac{y}{y_0}; \quad \tau = \frac{Ut}{H} = \frac{t}{t_r}; \quad z = \frac{h}{H} \quad (12)$$

و پارامترهای بی بعد مدل عبارتند از:

$$\Theta_i = \frac{1-\varepsilon}{k_s a_s t_r}; \quad \Theta_e = \frac{\varepsilon}{k_f a_0 t_r};$$

$$\Gamma = \frac{\rho_f \varepsilon Y_0}{\rho_s (1-\varepsilon) r x_{1,0}} = \frac{\gamma Y_0}{r x_{1,0}} \quad (13)$$

τ زمان بی بعد، Φ بازده استخراج بی بعد، N جرم جامد موجود در بستر، C_u مقدار حل شونده در جامد اولیه، Γ توزیع حل شونده اولیه بین حلال و سلول شکسته، γ نسبت حلال به شبکه جامد در بستر، Θ_e و Θ_i به ترتیب مقاومت انتقال جرم خارجی بی بعد و مقاومت انتقال جرم داخلی بی بعد، و t_r زمان اقامت حلال می باشند. ثوابت بی بعد تعادل بشکل زیر تعریف می شوند:

$$\bar{K} = k \frac{x_{1,0}}{y_0}; \quad X_t = \frac{x_t}{x_{1,0}}; \quad Y_s = \frac{y_s}{y_0} \quad (14)$$

نهایتاً فلاکس های بی بعد عبارتست از:

$$J_s = \frac{X_2 - X_1}{\Theta_i}; \quad J_f = \frac{Y^* - Y}{\Theta_e} \quad X_1 \neq X_t \quad \text{یا}$$

$$X_1 = X_t \quad \text{و} \quad Y < \bar{K} X_t \quad (15)$$

حل عددی: برای حل مدل با فرض جریان پلاگ،

بستر پیوسته استخراج با مجموعه ای از میکسرهای نشان داده می شود که تعداد آن ها (n) به اندازه کافی بزرگ است. در نتیجه معادلات و شرایط اولیه و مرزی بشکل زیر میباشند:

$$\frac{dX_{2j}}{d\tau} = -\frac{1}{1-r} J_{sj}; \quad \frac{dX_{1j}}{d\tau} = \frac{1}{r} J_{sj} - \Gamma J_{fj};$$

$$\frac{dY_j}{d\tau} + n(Y_j - Y_{j-1}) = J_{fj} \quad (16)$$

$$Y_j(\tau = 0) = X_{1j}(\tau = 0) = 1 \quad \text{و}$$

$$X_{2j}(\tau = 0) = 1 + \Gamma$$

$$Y_{j-1} = 0 \quad \text{برای} \quad j=1, 2, \dots, n \quad \text{و} \quad j=1 \quad (17)$$

و بازده استخراج عبارتست از

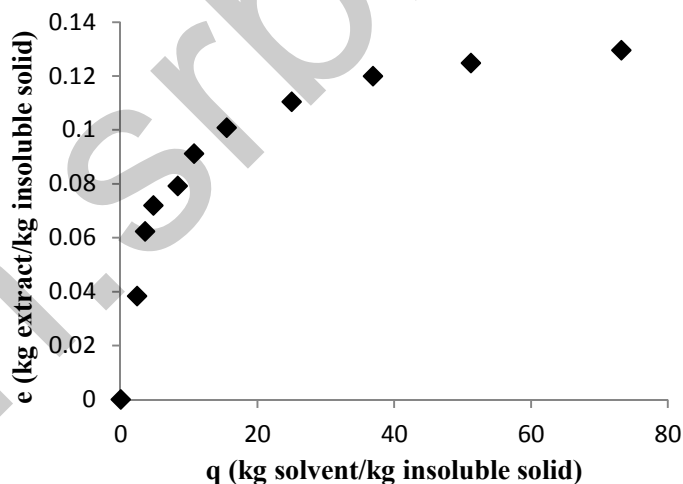
$$c_1 \exp(-c_2 q_c)$$

یافته‌ها

منحنی تجربی e برحسب q برای اسانس پوست پرتقال، شامل دو خط راست می‌باشد که در ادامه به یک منحنی ختم می‌شود. در نتیجه منحنی استخراج از نوع B یا C می‌باشد. بدلیل آنکه اولین کاهش شیب در نزدیکی q برابر ۱ اتفاق می‌افتد، استخراج از نوع C است. این بدان معنی است که همه حل شونده آزاد قبل از شروع استخراج حل می‌شوند. سپس سرعت استخراج توسط برهمکنش شبکه جامد- حل شونده و در ادامه توسط نفوذ داخلی کنترل می‌شود. مقدار q_c از روی منحنی تجربی برابر با

$$\left(\frac{kg \text{ حلال}}{kg \text{ جامد نامحلول}} \right)_{\text{می‌باشد}} = ۸/۳۳$$

غلظت حل شونده در جامد اولیه (X_{U1}) را برابر با $\left(\frac{kg \text{ شونده حل}}{kg \text{ نامحلول جامد}} \right) = ۰/۱۲۶$ و ضریب انتقال جرم فاز سیال ($k_f a_0$) را برابر با $۰/۰۱۱ S^{-1}$ در نظر می‌گیریم. تعداد میکسرها را ۲۰ عدد فرض می‌کنیم. با استفاده از روش مدلسازی ذکر شده و در نظر گرفتن $\varepsilon = ۰/۵$ ، پارامترهای مدل محاسبه شده و نهایتاً داده‌های تجربی مدلسازی شدند. نمودار e برحسب q حاصل از مدل در نمودار (۳) مشاهده می‌شود.



نمودار ۲- استخراج روغن اسانس از پوست پرتقال (Bernaet et al., 2000)

- به دست آوردن پارامترهای مدل با کمک معادلات بیان شده و داده‌های آزمایشگاهی

- با بدست آوردن پارامترهای مدل ($\Gamma, \Theta_e, \Theta_i, T$)، می‌توان با استفاده از جعبه ابزار ode45 در نرم افزار Matlab، معادلات (۱۶) را با شرایط اولیه و مرزی موجود در معادله (۱۷)، حل نمود و غلظت در فاز سیال، غلظت در سلول‌های شکسته و سلول‌های سالم را در خروجی هر میکسر بر حسب زمان بدست آورد. سپس براساس معادله (۱۸)، می‌توان با استفاده از محاسبه سطح زیر منحنی، غلظت سیال در خروجی آخرین میکسر (Y_n) و بازده بی‌بعد استخراج (Φ) را برحسب زمان بدست آورد و آن را ترسیم نمود. همچنین می‌توان با استفاده از معادله (۱۹)، e (بازده استخراج) را بر حسب q (مقدار نسبی حلال عبوری) ترسیم نمود و در نتیجه با داده‌های آزمایشگاهی مقایسه کرد.

برای تعیین خطای بین داده‌های تجربی و نتایج مدل، از $AAD\%$ استفاده می‌شود.

$$AAD\% = \frac{1}{NP} \sum_{i=1}^{NP} \frac{abs(x_i^{exp} - x_i^{calc})}{x_i^{exp}} \times 100 \quad (23)$$

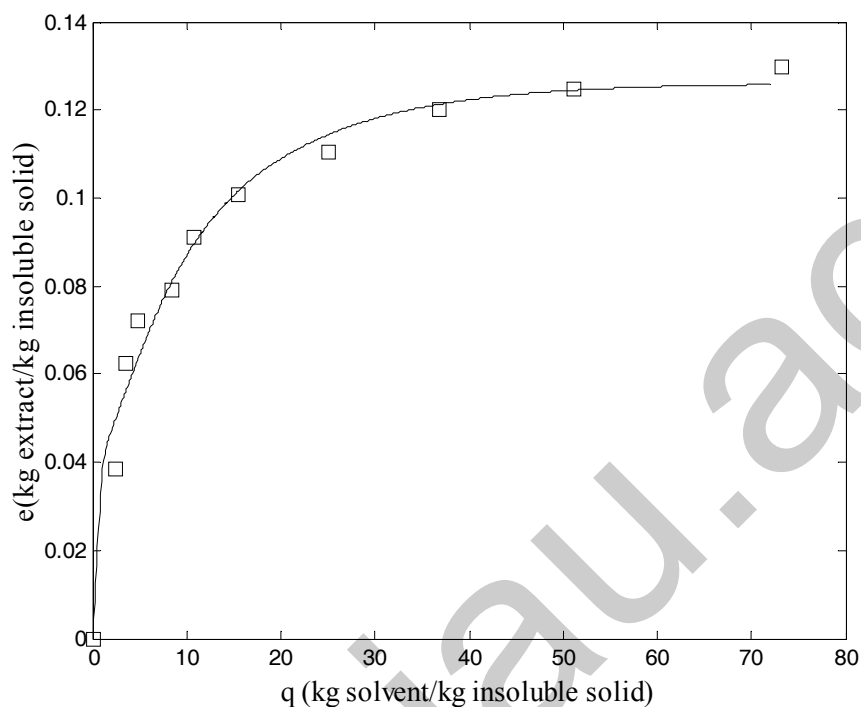
NP تعداد نقاط، x_i^{exp} مقدار آزمایشگاهی و x_i^{calc} مقدار

به دست آمده از مدل می‌باشد.

¹ Runge-Kutta

جدول ۱- پارامترهای مدل

u (m/s)	t_r (s)	N_m (kg)	γ	r	C_1	C_2	X_t	k	$k_s a_s (s^{-1})$
۰/۰۰۰۱۴	۳۷۱/۴۳	۰/۰۹۷	۱/۰۶	۰/۷	۰/۵۶۲	۰/۰۶۵۷	۰/۰۶۷	۰/۰۸۸	$۳/۶۴ \times ۱۰^{-۵}$
y_0	$x_{1,0}$	Γ	Θ_e	Θ_i	\bar{k}	X_t	AAD%		
۰/۰۳۹۰	۰/۰۶۷	۰/۸۸۱	۰/۱۲۲	۳۶/۸۹	۰/۱۵	۱	۶/۱۸۳۲		



نمودار ۳- استخراج اسانس از پوست پرتقال، آزمایشات □، مدل-

جدول ۲- پارامترهای مدل در مقادیر مختلف بازده آسیاب

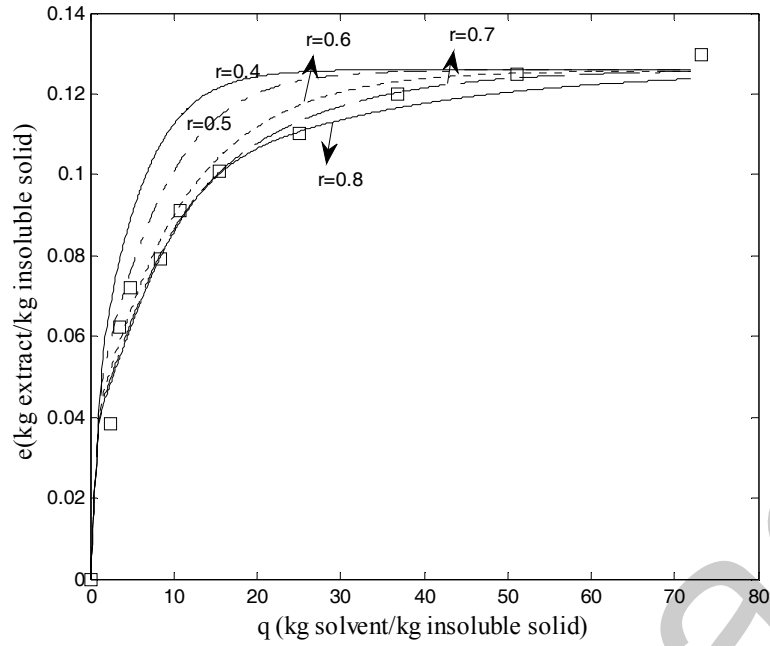
r	x_t	k	R^2	$k_s a_s (1/s)$	$x_{1,0}$	y_0	Γ	Θ_i	\bar{k}	AAD%
۰/۴	۰/۰۲۳	۰/۲۶	۰/۶۲	$۲/۶ \times 10^{-4}$	۰/۰۲۳	۰/۰۳۸۹	۴/۴۸	۵/۱۷۷	۰/۱۵۴	۳۳/۰۵
۰/۵	۰/۰۴۴	۰/۱۳۴	۰/۷۸	$۱/۸۴ \times 10^{-4}$	۰/۰۴۴	۰/۰۳۹۰	۱/۸۷۹	۷/۳۲	۰/۱۵۱	۱۳/۴
۰/۶	۰/۰۵۷	۰/۱۰۴	۰/۹۳	$۷/۶ \times 10^{-5}$	۰/۰۵۷	۰/۰۳۹۰	۱/۲۱	۱۷/۷۱	۰/۱۵۲	۷/۰۳
۰/۷	۰/۰۶۷	۰/۰۸۸	۰/۸۵	$۳/۶۴ \times 10^{-5}$	۰/۰۶۷	۰/۰۳۹۰	۰/۸۸۱	۳۶/۹۸	۰/۱۵	۶/۱۸
۰/۸	۰/۰۷۴۶	۰/۰۷۹۲	۰/۷۸۷	$۱/۲ \times 10^{-5}$	۰/۰۷۴۶	۰/۰۳۸۸	۰/۶۹	۱۱۲/۱۸	۰/۱۵۲	۶/۶۹

منحنی استخراج با معادله (۲۱) می‌باشد (برای به دست آوردن ثوابت C_1 و C_2)، نمودار e برحسب q برای مقادیر مختلف Γ در نمودار ۴ نشان داده شده است.

اثر کسر فضای خالی بستر: محاسبات برای ϵ های مختلف در بازده آسیاب برابر با ۰/۷ و ۲۰ عدد میکسر، انجام گرفته است. در تمامی موارد به علت ثابت بودن ϵ ، مقدار C_1 و C_2 برابر با جدول ۱ می‌باشد. نمودار e برحسب q برای مقادیر مختلف ϵ در نمودار ۵ نشان داده شده است.

اثر بازده آسیاب: برای مشاهده اثر بازده آسیاب، در مقادیر مختلف ϵ ، با در نظر گرفتن ϵ برابر ۰/۵ و ۲۰ عدد میکسر، محاسبات انجام شده و نتایج زیر بدست آمده است. در Γ برابر با ۰/۱ و ۰/۲ و ۰/۳، مقدار X_t منفی شده و در نتیجه غیرقابل قبول می‌باشند. مقدار سرعت ظاهری و در نتیجه زمان اقامت و همچنین γ و Θ_e ، با توجه به فرمول‌های مربوط به آنها تغییری نخواهند کرد و برابر با مقادیر گزارش شده در جدول ۱ می‌باشند. R^2 در جدول ۱، حاصل از انطباق دیتاهای تجربی مربوط به قسمت دوم

مدلسازی استخراج فوق بحرانی اسانس پوست پرتقال

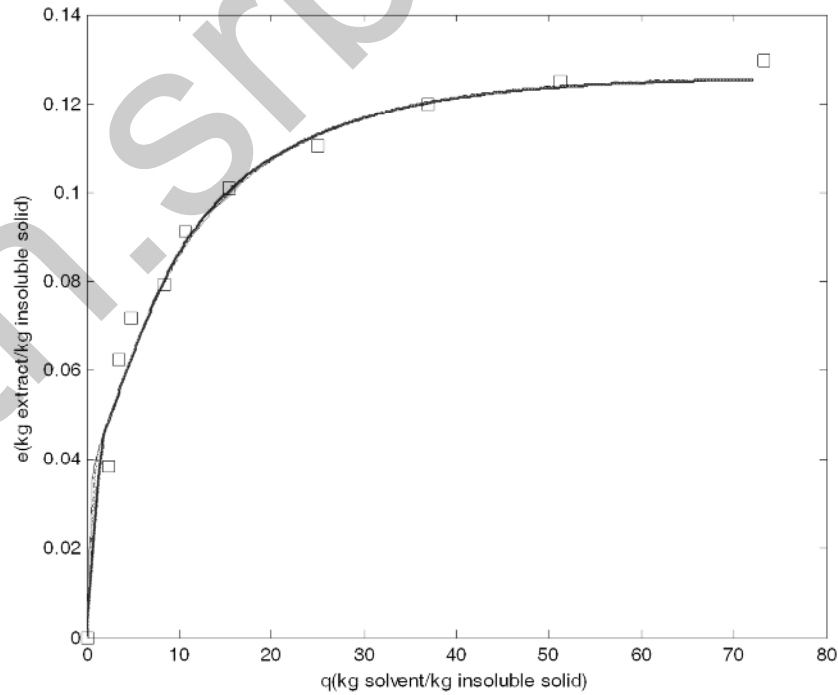


نمودار ۴- اثر بازده آسیاب بر روی بازده استخراج اسانس پوست پرتقال. آزمایشات □، مدل-

جدول ۳- پارامترهای مدل در مقادیر مختلف ε

ε	t _r (s)	γ	x _t	k	k _s a _s (1/s)	y ₀	Γ	Θ _e	Θ _i	\bar{k}	AAD%
۰/۳	۲۲۲/۸۶	۰/۶۴	۰/۰۷۱	۰/۰۸۳	۵/۱۸× 10 ⁻⁵	۰/۰۶	۰/۷۷	۰/۱۲۲	۶۰/۶۴	۰/۰۹۸	۶/۱۵۴
۰/۴	۲۹۷/۱۴	۰/۸۵۱	۰/۰۶۹	۰/۰۸۵	۴/۴۱× 10 ⁻⁵	۰/۰۴۶۹	۰/۸۲۶	۰/۱۲۲	۴۵/۷۹	۰/۱۲۵	۶/۱۴۷
۰/۵	۳۷۱/۴۳	۱/۰۶	۰/۰۶۷	۰/۰۸۸	۳/۶۵× 10 ⁻⁵	۰/۰۳۹	۰/۸۸۱	۰/۱۲۲	۳۶/۹۸	۰/۱۵	۶/۱۸۳
۰/۶	۴۴۵/۷۱	۱/۲۸	۰/۰۶۵	۰/۰۹۱	۲/۸۸× 10 ⁻⁵	۰/۰۳۳۴	۰/۹۴	۰/۱۲۲	۳۱/۱۶۱	۰/۱۷۷	۶/۲۰۵
۰/۷	۵۲۰	۱/۴۹	۰/۰۶۴	۰/۰۹۲	۲/۱۵× 10 ⁻⁵	۰/۰۲۹۱	۰/۹۶۸	۰/۱۲۲	۲۶/۸۳	۰/۲	۶/۱۳
۰/۸	۵۹۴/۲۹	۱/۷	۰/۰۶۲	۰/۰۹۵	۱/۴× 10 ⁻⁵	۰/۰۲۶	۱/۰۱۸	۰/۱۲۲	۲۴/۰۲۸	۰/۲۳	۶/۰۷

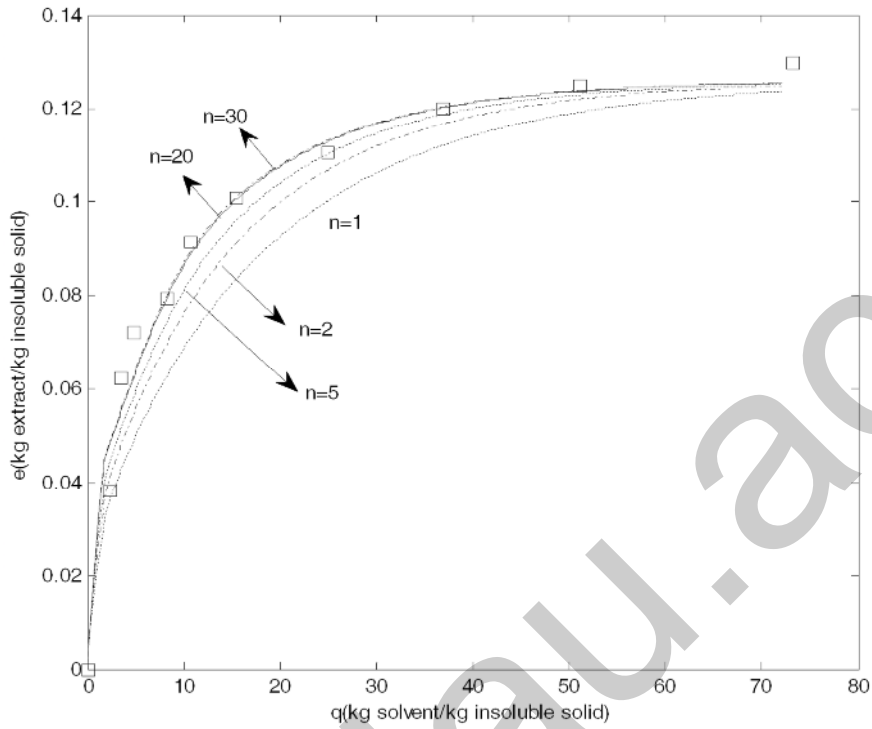
۶۴



نمودار ۵- اثر ε بر روی بازده استخراج اسانس پوست پرتقال. آزمایشات □، مدل-

جدول ۴- درصد خطا در مقادیر مختلف n

n	۱	۲	۴	۲۰	۳۰
AAD%	۱۵/۱۲	۱۰/۰۶	۷/۶۹	۶/۱۳	۶/۱۲

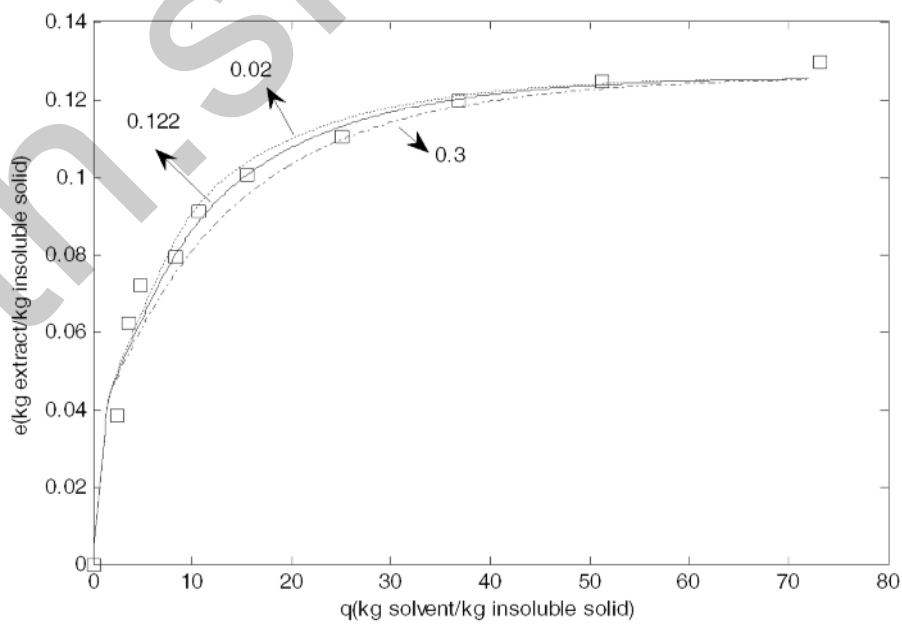


نمودار ۶- اثر تعداد میکسرها بر روی بازده استخراج اسانس پوست پرتقال. آزمایشات □، مدل -

۶۵

جدول ۵- درصد خطا در مقادیر مختلف $k_f a_0$

$k_f a_0$	۰/۰۶۷	۰/۰۱۱	۰/۰۰۴
Θ_e	۰/۰۲	۰/۱۲	۰/۳۰
AAD%	۶/۷۷	۶/۱۳	۸/۰۰



نمودار ۷- اثر مقاومت انتقال جرم خارجی (مدل با: $\Theta_e=0/02$ ،.....، $\Theta_e=0/122$ ، $\Theta_e=0/30$ ، -) ، آزمایشات □

کردن ذرات گیاه به محل استقرار اسانس در قسمت های مختلف گیاه بستگی دارد. به طور مثال اگر اسانس در سطح گیاه قرار گرفته باشد، آسیاب بیشتر، در اثر ایجاد گرمایش باعث تخریب بیشتر اسانس میگردد.

نمودار ۵، اثر کسرفضای خالی بستر بر روی بازده استخراج در مناسبترین بازده آسیاب یعنی ۰/۷ را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، تفاوت بسیار کمی بین نتایج در ۴ های مختلف وجود دارد. تغییر ۴ تنها بر روی بخش اول استخراج که مربوط به خارج شدن حل شونده آزاد است، تاثیر بسیار کمی می‌گذارد و بر روی بخشی که اثر تقابل حل شونده با شبکه جامد وجود دارد و همچنین بخش مربوط به نفوذ داخلی تاثیری ندارد. نمودار ۶ نقش تعداد میکسرها در تقسیم‌بندی بستر استخراج برای فرض جریان پلاگ و حل عددی را نشان میدهد. وقتی کل بستر استخراج را یک میکسر در نظر بگیریم، از مدل جریان پلاگ دور شده و در نتیجه در مدل خطای بیشتری ایجاد می‌شود. همانطور که در جدول ۴ و در نمودار ۶ مشاهده می‌شود با زیاد کردن تعداد میکسرها، خطا کمتر شده است. در ۲۰ عدد میکسر این خطا به ۶٪ رسیده و برای ۳۰ عدد میکسر فرق چندانی نکرده است. بنابراین ۲۰ عدد میکسر برای فرض جریان پلاگ کافی خواهد بود.

همانطور که بیان شد، ضریب انتقال جرم فاز سیال نسبت به فاز جامد بزرگ می‌باشد. در نتیجه مقاومت انتقال جرم خارجی کوچک بوده و بر روی منحنی استخراج تاثیری ندارد. همانطور که در جدول ۵ و نمودار ۷ مشاهده می‌شود، هر چقدر ضریب انتقال جرم سیال کمتر بوده و در نتیجه مقاومت در فاز سیال بیشتر باشد، بازده استخراج کمتر شده و همچنین خطای مدل بیشتر می‌شود (این محاسبات در بهترین مقادیر I و Π و ε انجام گرفته است). همانطور که در جدول ۵ گزارش شد، رفتار مدل با k_{fa0} برابر با ۰/۱۱ دارای کمترین خطا می‌باشد.

نتیجه گیری

در این مقاله، مدلسازی استخراج روغن اسانس از پوست پرتقال بر اساس موازنه جرم جزئی و مفهوم سلول‌های سالم و شکسته انجام گرفت که شامل برهمکنش شبکه جامد- حل شونده می‌باشد. همچنین پارامترهای مدل از طریق تطبیق داده‌های تجربی بدست

اثر تعداد میکسرها: برای بررسی اثر تعداد میکسرها، با در نظر گرفتن I برابر با ۰/۷ و ε برابر با ۰/۷، محاسبات برای مقادیر مختلف Π (تعداد میکسر) انجام گرفته است. نمودار ۵ برحسب Q برای مقادیر مختلف Π در نمودار ۶ نشان داده شده است.

اثر ضریب انتقال جرم خارجی: بدین منظور برای

۲۰ عدد میکسر و I برابر با ۰/۷ و ε برابر با ۰/۷، برای مقادیر مختلف مقاومت انتقال جرم خارجی، نمودار ۵ برحسب Q در نمودار ۷ نشان داده شده است.

بحث

ابتدا حل مدل با ε برابر با ۰/۵ و تقسیم بستر استخراج به ۲۰ عدد میکسر انجام گرفت. با توجه به جدول ۱، خطای بین مدل و داده های تجربی حدود ۶٪ می‌باشد که در نتیجه مدل تطابق خوبی با داده های آزمایشگاهی دارد. پیش بینی نوع منحنی C برای داده های تجربی نیز با این مدل، با توجه به نتایج تأیید می‌شود. با توجه به نمودار ۳، رفتار مدل در ابتدای منحنی استخراج خطی می‌باشد و بیانگر آنست که حل شونده آزاد موجود در سلول‌های شکسته خارج شده و غلظت سیال در لحظه صفر برابر با حلالیت است. این مرحله در اوایل زمان استخراج به پایان رسیده و خط صاف دوم شروع می‌شود که مربوط به خروج حل شونده موجود در سلول‌های شکسته با اثر تقابل با شبکه جامد است، و در ادامه، منحنی استخراج، رفتار نفوذ داخلی را نشان می‌دهد. در واقع ابتدا استخراج سریع از سلول‌های شکسته (شامل دو خط راست) و به دنبال آن استخراج آرام از سلول‌های سالم مشاهده می‌شود.

با توجه به نمودار ۴، در بازده آسیاب برابر با ۰/۷ کمترین خطا بین مدل و داده‌های تجربی وجود دارد. براساس این شکل هر چقدر I بیشتر شود، بازده استخراج کمتر می‌شود. زیراهنگامی که ذرات بیش از حد کوچک شوند، به هم چسبیده و به شکل کلوخه در می‌آیند که به این پدیده گردآمدگی گویند. در نتیجه عبور حلال از میان ذرات با مشکل مواجه شده که باعث کاهش حلالیت اسانس در حلال و در نتیجه کاهش بازده استخراج می‌شود. همچنین در اثر آسیاب ذرات و ایجاد اصطکاک، ذرات گرم شده و اسانس موجود در آن آسیب می‌بیند. آسیاب

supercritical extraction of olive husk oil. *Journal of Supercritical Fluids*, 16, 43–58.

Gaspar, F., Lu, T., Santos, R. & Al-Duri, B. (2003). Modelling the extraction of essential oils with compressed carbon dioxide. *Journal of Supercritical Fluids*, 25, 247–260.

Goodarznia, I. & Eikani, M. H. (1998). Supercritical CO₂ extraction of essential oils: Modeling and simulation. *Chemical Engineering Science*, 53(7), 1387-1395.

Kandiah, M. & Spiro, M. (1990). Extraction of ginger rhizome: kinetic studies with supercritical carbon dioxide. *International Journal of Food Science and Technology*, 25, 328–338.

Langa, E., Cacho, J., Palavra, A. M. F., Burillo, J., Mainar, A. M. & Urieta, J. S. (2009). The evolution of hyssop oil composition in the supercritical extraction curve Modelling of the oil extraction process, *Journal of Supercritical Fluids*, 49 (1), 37-44.

Lucas, S., Calvo, M. P., Garc'ia-Serna, J., Palencia, C. & Cocero, M. J. (2007). Two-parameter model for mass transfer processes between solidmatrixes and supercritical fluids: Analytical solution, *Journal of Supercritical Fluids*, 41, 257–266.

Machmudah, S., Sulaswaty, A., Sasaki, M., Goto, M. & Hirose, T. (2006). Supercritical CO₂ extraction of nutmeg oil: experiments and modeling. *Journal of Supercritical Fluids*, 39 (1), 30–39.

Mongkholkhajornsilp, D., Douglas, S., Douglas, P. L., Elkamel, A., Teppaitoon, W. & Pongamphai, S. (2005). Supercritical CO₂ extraction of nimbin from neem seeds- a modelling study. *Journal of Food Engineering*, 71, 331–340.

Naik, S. N., Lentz, H. & Maheshwari, R. C. (1989). Extraction of perfumes and flavours from plant material with liquid carbon dioxide under liquid-vapor equilibrium conditions. *Fluid Phase Equilibrium*, 49, 115–126.

Ngueyn, K., Barton, P. & Spencer, J. S. (1991). Supercritical carbon dioxide extraction of vanilla. *Journal of Supercritical Fluids*, 4, 40–46.

Reis-Vasco, E., Coelho, J. A. P., Palavra, A. M. F., Marrone, C. & Reverchon, E. (2000). Mathematical modelling and simulation of pennyroyal essential oil supercritical extraction. *Chemical Engineering Science*, 55, 2917–2922.

آمد. مدل حاضر نسبت به سایر مدل‌های پیشنهاد شده، ابزاری مناسب برای شبیه سازی استخراج فوق بحرانی است که دارای روابط انعطاف پذیری جهت توصیف حالات مختلف تعادل فازي و الگوهای متفاوت جریان می‌باشد.

همچنین اثر پارامترهای بازده آسیاب، کسر فضای خالی بستر، تعداد میکسرها و ضریب انتقال جرم خارجی بررسی شد. با تطبیق داده‌های تجربی بازده استخراج به کمک روابط پیشنهاد شده توسط Sovova در سال ۲۰۰۵، بازده آسیاب برابر با ۰/۷ به دست آمد. به دلیل آنکه بازده آسیاب به وسیله داده‌های تجربی بدست می‌آید، بنابراین این پارامتر تابع نوع گیاه و ساختار آن است. با بررسی اثر تعداد میکسرها و ضریب انتقال جرم خارجی، چنین نتیجه‌گیری می‌شود که در $k_{fa0} = 0/011$ و $n = 20$ کمترین انحراف بین داده‌های تجربی و مدل حاضر وجود دارد (۶٪). هرچه تعداد میکسرها بیشتر شود، خطای مدل کاهش می‌یابد. البته با تقریب بیش از ۲۰ عدد میکسر، تفاوت زیادی مشاهده نمی‌شود. همچنین ضریب انتقال جرم فاز سیال به مراتب بزرگتر از ضریب انتقال جرم جامد است. بنابراین مقاومت داخلی زیاد بوده وزمان و حلال بیشتری برای استخراج اسانس از سلول‌های سالم که توسط نفوذ و ضریب انتقال جامد کنترل می‌شود، مورد نیاز است.

منابع

Bartle, K. D., Clifford, A. A., Hawthorne, S. B., Langenfeld, J. J., Miller, D. J. & Robinson, R. A. (1990). A model for dynamic extraction using supercritical fluid, *Journal of Supercritical Fluids*, 3, 143–149.

Berna, A., Tarrega, A., Blasco, M. & Subirats, S. (2000). Supercritical CO₂ extraction of essential oil from orange peel; effect of the height of the bed, *Journal of Supercritical Fluids*, 18, 227–237.

Bernardo-Gil, M. G. & Casquilho, M. (2007). Modeling the supercritical fluid extraction of hazelnut and walnut oils. *A.I.Ch.E.*, 53, 2980–2985.

del Valle, J. M. & dela Fuente, J. C. (2006). Supercritical CO₂ of oil seeds: review of kinetic and equilibrium models. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 46, 131–160.

Esqui'vel, M. M. & Bernardo-Gil, M. G., King, M. B. (1999). Mathematical models for

Reverchon, E., Donsi, G. & Osseo, L. S. (1993). Modeling of supercritical fluid extraction from herbaceous matrices. *Industrial & Engineering Chemical Research*, 32, 2721–2726

Rubio-Rodríguez, N., deDiego, S. M., Beltrán, S., Jaime, I., Sanz, M.T. & Rovira, J. (2008). Supercritical fluid extraction of the omega-3 rich oil contained in hake (*Merlucciuscapensis*-*Merlucisparadoxus*) by-products: study of the influence of process parameters on the extraction yield and oil quality. *Journal of Supercritical Fluids*, 47, 215–226.

Salgin, U., Doker, O. & Calimli, A. (2006). Extraction of sunflower oil with supercritical CO₂: experiments and modeling. *Journal of*

Supercritical Fluids, 38, 326–331.

Sovova, H. (1994). Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂—I. Modelling of extraction curves. *Chemical Engineering Science*, 49, 409–414.

Sovova, H. (2005). Mathematical model for supercritical fluid extraction of natural products and extraction curve evaluation, *Journal of Supercritical Fluids*, 33, 35–52.

Subra, P., Castellani, S., Jestin, P. & Aoufi, A. (1998). Extraction of β -carotene with supercritical fluids experiments and modeling. *Journal of Supercritical Fluids*, 12, 261–269.

Wu, W. & Hou, Y. (2001). Mathematical modeling of extraction of egg yolk oil with supercritical CO₂. *Journal of Supercritical Fluids*, 19, 149–159.