

بررسی مدل‌های سینتیکی استخراج با CO₂ فوق بحرانی از روغن‌های گیاهی

مریم خواجه نوری، علی حقیقی اصل*

سمنان، دانشگاه سمنان، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز

پیام نگار: ahaghighi@semnan.ac.ir

چکیده

در این بررسی، مدل‌های انتقال جرم استخراج با سیال فوق بحرانی (SC-CO₂) از روغن‌های گیاهی تحقیق شده است. مکانیزم‌های بررسی شده انتقال روغن در شبکه جامد شامل واجذبی از جامد، شکل‌گیری کره کوچک شونده روغن متراکم شده در شبکه متخلخل غیر جاذب، و نفوذ در محیط همگن می‌شود. یک مدل انتقال جرم عمومی ساده شامل عواملی مانند: کنترل خارجی سرعت‌های انتقال جرم، کنترل داخلی سرعت‌های انتقال جرم، ملاحظه نیروی محرکه خطی و تقریب‌های حالت پایدار می‌شود. این بررسی، مدل‌های دو مرحله‌ای پیچیده‌تر و مقایسه برخی از مدل‌های پیشنهاد شده در این زمینه را نیز شامل می‌شود. در حال حاضر توافقی بر روی مناسب‌ترین مکانیزم انتقال جرم و چگونگی برخی از مکانیزم‌های پیشنهاد شده که تحت تأثیر آماده‌سازی جامد و شرایط استخراج است وجود ندارد.

کلمات کلیدی: استخراج سیال فوق بحرانی، دانه روغنی، انتقال جرم، مدل‌سازی

۱- مقدمه

توجه قرار می‌گیرند که بر اساس معادلات موازنه جرم برای بخش‌های نازک بستر پر شده هستند. از نظر ریاضی، ظرف استخراج استوانه‌ای (طول L و قطر d_E) به عناصر حجمی اختلاف محدود با ارتفاع Δz تقسیم می‌شود. موازنه جرم نوشته شده و مرتب شده در شرایط $\Delta z \rightarrow 0$ و $\Delta t \rightarrow 0$ ، می‌روند، معادلات موازنه جرم دیفرانسیلی را بوجود می‌آورند. از آنالیز مدل‌های انتقال جرم مربوطه و مقایسه آن‌ها، تفکیک آنالیت بین شبکه جامد و فاز سیال و پراکندگی محوری و ضرایب انتقال جرم می‌تواند برای شبکه‌های گیاهی مختلف در بسترهای پر شده کاربردی باشد. بنابراین استفاده‌های بیشتری در فرایندهای غذایی و مهندسی خواهد داشت.

استخراج با سیال فوق بحرانی شیوه توانمندی در فرایندهای جداسازی است. ایده استفاده از سیال فوق بحرانی در ایران، اولین بار توسط گودرز نیا در سال ۱۳۷۰ مطرح شد [۱]. تاکنون تحقیقات آزمایشگاهی فراوانی در زمینه استخراج با سیال فوق بحرانی انجام شده است [۲-۴]. در مقالات علمی انتخابی، مدل‌های مختلفی برای (SC-CO₂) بسترهای پر شده ذرات جامد پیشنهاد شده است. برخی از آن‌ها ماهیت تجربی داشته و تنها فایده ساده بودن و قابلیت توصیف دقیق تحول فرایند استخراج (حذف روغن بر حسب زمان استخراج) را دارند. در بین مدل‌های موجود، مدل‌هایی بیشتر مورد

۲- انتقال جرم

۱-۲ مدل عمومی

از مدل پیشنهادی که در جدول (۱) خلاصه شده، می‌توان به عنوان یک مدل پایه استفاده کرد. فرضیاتی که برای این «مدل عمومی» در نظر گرفته می‌شود: ۱- ذرات کروی با شعاع R و تخلخل ϵ_p هستند؛ ۲- سرعت درون شبکه‌ای سیال فوق بحرانی^۱ در بستر ($u=U/\epsilon$) ثابت است یعنی تخلخل بستر (ϵ) بدون تغییر می‌ماند؛ ۳- خواص فیزیکی SCF و ذرات، ثابت می‌مانند؛ ۴- اتلاف فشار و گرادیان‌های دما در طول بستر ناچیز است؛ ۵- آنالیت در معرض پراکندگی محوری در SCF قرار می‌گیرد [۵].

با توجه به آخرین فرض، آنالیت حل شده در SCF، در طول بستر (ضریب پراکندگی D_L) در نتیجه گرادیان‌های غلظت محوری نفوذ می‌کند. در دو حالت آنالیت می‌تواند در شبکه جامد وجود داشته باشد، یکی آنالیتی که جذب روی جامد است (غلظت c_s) و دیگری

آنالیتی که در فاز سیال درون حفره‌ها محلول است (غلظت c_p). این ویژگی‌ها در شکل (۱) توصیف شده است. مقدار اولیه c_{po} و c_{so} با غلظت اولیه کل (c_o) و تعادل بین دو فاز تعیین می‌شود (معادله (۱۲)) یعنی:

$$c_{so} = f(c_{po}) \quad (13)$$

$$c_o = \epsilon_p c_{po} + (1 - \epsilon_p) c_{so} \quad (14)$$

در نتیجه این فرض‌ها، غلظت‌های آنالیت در شبکه جامد (c_s و c_p) بستگی به موقعیت شعاعی در ذره (r)، موقعیت محوری طول بستر (z) و زمان استخراج (t) دارد در حالی که غلظت آنالیت در SCF (c_f) تنها به z و t بستگی دارد.

جدول ۱- مدل عمومی برای SCFE ماده جامد در بستر پرشده.

انتقال جرم دیفرانسیلی در فاز توده سیال			
(۱)		$\frac{\partial c_f}{\partial t} + u \frac{\partial c_f}{\partial z} - D_L \frac{\partial^2 c_f}{\partial z^2} = \frac{3}{R} \frac{1-\epsilon_p}{\epsilon} J$	شرط اولیه
(۲)	(در $t=0$ و تمامی z ها)	$c_f = 0$	
(۳)	(در $z=0$ و تمامی t ها)	$D_L \frac{\partial c_f}{\partial z} = u c_f$	شرایط مرزی
(۴)	(در $z=L$ و تمامی t ها)	$\frac{\partial c_f}{\partial z} = 0$	
انتقال جرم دیفرانسیلی درون ذرات جامد (در فاز سیال)			
(۵)		$\frac{\partial c_p}{\partial t} + \frac{1}{\epsilon_p} \frac{\partial c_s}{\partial t} = \frac{D_e}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c_p}{\partial r} \right)$	شرایط اولیه
(۶)	(در $t=0$ و تمامی r و z ها)	$c_p = c_{po}$	
(۷)	(در $t=0$ و تمامی r و z ها)	$c_s = c_{so}$	
(۸)	(در $r=0$ و تمامی z ها)	$\frac{\partial c_p}{\partial r} = 0$	شرایط مرزی
(۹)	(در $r=0$ و تمامی z ها)	$\frac{\partial c_s}{\partial r} = 0$	
(۱۰)	(در $r=R$ و تمامی z ها)	$\epsilon_p D_e \frac{\partial c_p}{\partial r} = -J$	
تعاریف			
(۱۱)		$J = k_f (c_p _R - c_f)$	سرعت انتقال جرم
(۱۲)		$c_s = f(c_p)$	رابطه تعادلی

1. Supercritical Fluid (SCF)

۲-۲ محدودیت‌های مدل عمومی

در برخی موارد ممکن است همه فرض‌های مدل عمومی کاملاً برقرار نباشد. مثلاً ممکن است نسبت L/d_E بزرگ باشد، اندازه ذره جامد و تخلخل بستر کاهش یابد. همه این تغییرات موجب افت فشار در استخراج‌کننده می‌شوند.

با پیگیری شرایط آماده سازی مطلوب برای استخراج، مواد گیاهی از نظر میکروساختاری، هتروژنی (ناهمگن) و از نظر هندسی غیر منظم هستند. مدل‌های پیچیده تری وجود دارند که ماده گیاهی را شامل سه جزء ساختاری یعنی سلول‌ها (بافت اصلی)، حفره‌های منظم (بافت آوندی) و حفره‌های نامنظم (شبکه فضاهای بین مولکولی) می‌دانند. هرچند که کاربرد عملی این شیوه به دلیل پیچیدگی زیادش شناخته نشده است و مشکلاتی در حل و کمبود اندازه گیری‌های تجربی مربوط به پارامترها وجود دارد. در بیشتر مدل‌های استخراج، مقادیر متوسط پارامترهایی را که با زمان استخراج تغییر می‌کنند جایگذاری می‌کنند [۷].

با توجه به هندسه ذره، قابلیت‌های برازش^۱ مدل انتقال جرم برای یک فرایند کنترل شده داخلی استخراج با سیال فوق بحرانی^۲ اساس از گیاه مریم گلی^۳ بکار گرفته شد [۸]. در این مطالعه فرض شده است ذرات بزرگ، هندسه صفحه مانند بجای هندسه غیر واقعی کروی داشته باشند. در حقیقت، مشاهدات میکروسکوپی آشکار کرده است که ذرات برگ با اندازه بزرگتر مساوی 0.75 mm به شکل قطعات مسطح با ضخامت 0.29 mm هستند. کل مجموعه داده‌ها، شامل ۶ آزمایش با اندازه‌های مختلف و ۲ سرعت حلال درون شبکه‌ای متفاوت، تنها با یک ضریب انتقال جرم داخلی (در بخش ساده‌سازی‌های مدل) توصیف شدند. حل‌های تحلیلی دیگری ممکن است برای هندسه‌های منظم دیگر (مانند متوازی السطوح، دیسک و استوانه‌ای) با استفاده از قضیه انطباق برای هندسه‌های مبنا (مثلاً صفحه بی نهایت، استوانه بی نهایت) به دست آیند. البته حل‌های به دست آمده با انطباق برای تغییرات جریان حلال به صورت‌های مختلف پیکربندی، محاسبه نشده‌اند.

مکانیزم انتقال جرم اولیه ممکن است متفاوت از آن چه در جدول (۱) بیان شده است، باشد چون واجذبی آنالیت از جامد، انحلال پذیری در SCF و یا مهاجرت با نفوذ در شبکه جامد و یا حفره‌هایش ممکن است کنترل‌کننده انتقال جرم در جامد باشد. درباره این موضوع در ادامه بحث می‌شود.

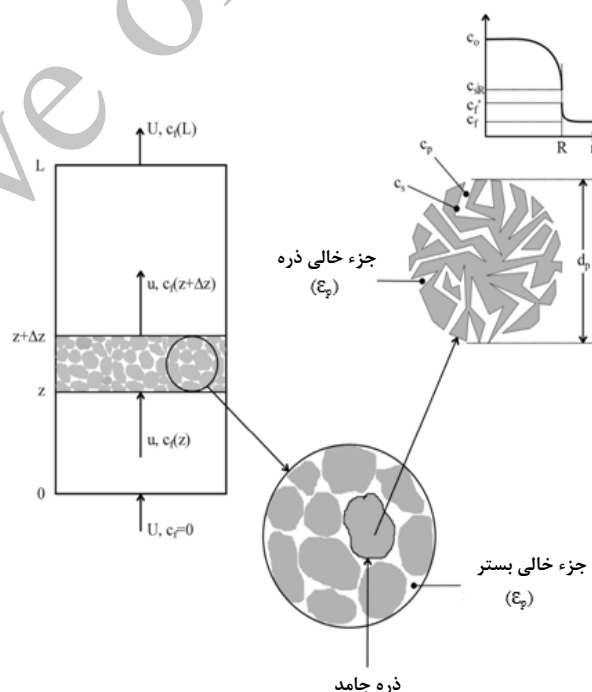
۳- مکانیزم‌های انتقال جرم داخلی

۳-۱ واجذبی

برآورد مناسب برای سینتیک‌های واجذبی در مدل عمومی، جمله $\partial c_s / \partial t$ در معادله (۵) جدول (۱) می‌باشد که به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = k_s c_p - k_d c_s = k_s \left(c_p - \frac{c_s}{K} \right) \quad (15)$$

k_s و k_d به ترتیب جذب سطحی سینتیکی درجه اول و ضریب واجذبی و $K (= k_s/k_d)$ ضریب جذب سطحی تعادلی را نشان می‌دهند. این مدل، مدل (واجذبی- انحلال- نفوذ)^۴ نامیده می‌شود.



شکل ۱- ظرف استخراج بستر پر شده، نشانگر عنصر حجمی اختلاف محدود، مشخصات پرکننده بستر، ساختار داخلی ذره جامد و منحنی‌های غلظت آنالیت در ذرات و فیلم سیال فوق بحرانی اطرافش [۶]

1. Fitting Capabilities
2. Supercritical Fluid Extraction (SCFE)
3. Sage
4. Desorption Dissolution Diffusion (DDD)

$$c_p = c_{sat} \quad (\text{در } r_s r_c \text{ برای همه } z \text{ ها و } t \text{ ها}) \quad (18)$$

در نهایت، موازنه جرمی وابسته به زمان برای تخمین شعاع هسته (r_c) تابع زمان به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$r_c = R \quad (\text{در } t = 0 \text{ برای همه } z \text{ ها}) \quad (19)$$

$$\frac{c_p}{c_o} = \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \quad (\text{برای همه } z \text{ ها و } t \text{ ها}) \quad (20)$$

مدل SC وقتی که محتوای آنالیت در شبکه گیاه زیاد است، مدل مناسبی است. این مدل برای SCFE روغن از دانه‌های روغنی به طور موفقیت آمیزی بکار گرفته شد [۱۳].

۳-۳ نفوذ

در موارد دیگر، جامد به صورت یک فاز تنها و شبکه همگنی در نظر گرفته می‌شود که نفوذ به عنوان تنها مکانیزم انتقال جرم داخلی است. در این مورد، هیچ فرقی بین غلظت آنالیت در شبکه جامد و حفره‌هایش (و همه معادلات تنها تابع c_s هستند) وجود ندارد. موازنه جرمی، شرط اولیه و شرایط مرزی برای SCF (معادلات (۱) تا (۴) در جدول (۱)) در این مورد استفاده می‌شوند اما معادله (۵) به صورت زیر جایگزین می‌شود:

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = \frac{D_e}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c_s}{\partial r} \right) \quad (21)$$

هم چنین شرط اولیه (۶) و شرط مرزی (۸) حذف می‌گردد و شرط مرزی (۹) نگه داشته می‌شود و شرط اولیه (۷)، شرط مرزی (۱۰) و تعریف‌های (۱۱) و (۱۲) به صورت زیر تغییر می‌کنند:

$$c_s = c_o \quad (\text{در } t = 0 \text{ برای همه } z \text{ ها و } r \text{ ها}) \quad (22)$$

$$D_e \frac{\partial c_s}{\partial r} = -J \quad (\text{در } r=R \text{ برای همه } z \text{ ها و } t \text{ ها}) \quad (23)$$

$$J = k_f (c_f^* - c_f) \quad (24)$$

$$c_f^* = f^{-1}(c_s|_R) \quad (25)$$

مدل DDD به طور وسیعی برای تولید مجدد کربن فعال با (SC-CO₂) [۹]، کافئین زدایی دانه‌های قهوه تازه با مخلوط CO₂ و آب [۱۰] و استخراج روغن از گل میخک با (SC-CO₂) [۱۱] استفاده می‌شود. استثنایی در استخراج کاکائو با فرایند استخراج فشار بالا بود که نشان می‌داد واجدبوی توزیع قابل ملاحظه‌ای با مقاومت انتقال جرم در مواد گیاهی نمی‌دهد [۱۲]. متأسفانه ایشان در مقاله جزئیاتی در مورد استخراج مطرح نکرده‌اند تا مشخص شود که آیا واجدبوی مکانیزم انتقال جرم با ارزشی در SCFE دانه‌های روغنی دارد یا ندارد. هر چند K می‌تواند به عنوان ضریب تفکیک، بهتر از ضریب جذب سطحی تعادلی تفسیر شود و مدل DDD حتی وقتی که روغن روی ماده جامد جذب نشده باشد، کاربردی است.

۳-۲ مدل هسته کوچک شونده

در برخی موارد، فرض می‌شود که آنالیت در حفره‌های شبکه جامد توسط نیروهای مکانیکی یا موئین نگه داشته می‌شود. در این شرایط مرز (متحرک) تعریف شده ای بین هسته داخلی ذره (حفره‌های پر شده با آنالیت متراکم شده) و پوسته کروی خارجی (حفره‌های پر شده با محلول SCF غیر اشباع از آنالیت) وجود دارد. برای به دست آوردن حل ریاضی تقریبی در حالی که مشکل حرکت سطح وجود دارد، از فرض دیگری نیز استفاده می‌شود که نفوذ آنالیت در پوسته کروی خارجی در شرایط شبه ساکن انجام می‌پذیرد (یعنی سرعت جابجایی مرز متحرک ناچیز است). در مدل هسته کوچک شونده، از موازنه جرم، شرط اولیه و شرایط مرزی برای SCF (معادلات (۱) تا (۴) جدول (۱)) استفاده می‌شود اما معادله (۵) به صورت زیر جایگزین می‌گردد:

$$\frac{D_e}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c_p}{\partial r} \right) = 0 \quad (16)$$

همچنین شرایط اولیه (۶)، (۱۳) و (۱۴) و شرط مرزی (۹) حذف می‌شوند و شرط اولیه (۶) و شرط مرزی (۸) به صورت زیر تغییر می‌کنند:

$$c_p = \frac{c_o}{\epsilon_p} \quad (\text{در } t = 0 \text{ برای همه } z \text{ ها و } r \text{ ها}) \quad (17)$$

1. Shrinking Core (SC)

۴-۲ بسترهای دیفرانسیلی

در مورد بسترهای پر شده ضخامت محدود (L بزرگی مشابه با بزرگی $2R$ دارد)، ممکن است فرض شود که غلظت به صورت خطی با موقعیت محوری تغییر کند. در این مورد خاص، جمله دوم قسمت چپ معادله (۱) تغییر می‌کند به گونه‌ای که موازنه جرم دیفرانسیلی برای آنالیت در SCF به صورت زیر است:

$$\frac{\partial c_f}{\partial t} + \frac{c_f}{t_f} - D_L \frac{\partial^2 c_f}{\partial z^2} = \frac{3}{R} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \quad (28)$$

که t_f (معادل L/u) زمان اقامت آنالیت در ظرف استخراج را نشان می‌دهد [۱۸، ۱۷ و ۱۲-۱۰].

۴-۳ کنترل انتقال جرم خارجی

تحت شرایط کنترل انتقال جرم خارجی^۱، ممکن است توزیع مقاومت داخلی (نفوذ) با انتقال جرم ناچیز باشد. گرادیان‌های غلظت آنالیت داخل ذرات جامد وجود ندارد به طوری که c_s تنها به z و t بستگی دارد. این حالت وقتی ممکن است که: ۱- بیشتر روغن آزادانه روی سطح ذره در دسترس باشد (مثلاً وقتی ذرات خیلی کوچکی با خرد کردن دانه‌های با محتوای روغن زیاد در نتیجه تخریب زیاد دیواره‌های سلولی و غشاهای موجود می‌آید)؛ ۲- فیلم SCF ثابتی اطراف هر ذره کوچک وجود داشته باشد (مثلاً وقتی از سرعت‌های حلال درون شبکه‌ای کوچکی استفاده می‌شود). این شرایط می‌تواند از نظر ریاضی مشابه مدل بکار گرفته شده برای نفوذ، آنالیز شود. موازنه جرم، شرط اولیه و شرایط مرزی برای SCF (معادلات (۱) تا (۴) جدول (۱)) در این مورد استفاده می‌شود اما معادله (۲۱) به صورت زیر جایگزین می‌گردد:

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = \frac{-3}{R} J \quad (29)$$

همچنین، می‌توان از شرط اولیه (۲۲) و تعریف (۲۴) استفاده کرد. شرایط مرزی (۹) و (۲۳) حذف می‌شوند و تعریف (۲۵) به صورت زیر تغییر می‌کند:

از این مدل برای مدل کردن استخراج پوست زیتون با ($SC-CO_2$) استفاده کردند [۱۴]. گودرزیا و همکاران این مدل دو فازی را برای شبیه‌سازی بازدهی استخراج با ($SC-CO_2$) اسانس‌ها (رزماری، ریحان، مرزنجوش و زیره سیاه) در شرایط عملیاتی مختلف بکار گرفتند. مدل ایشان شامل سه پارامتر ضریب انتقال جرم (k_f)، ضریب پراکندگی محوری (D_L) و ضریب نفوذ درون ذره‌ای (D_e) بود. آخرین پارامتر به عنوان پارامتر تنظیم مدل انتخاب شده و بقیه با استفاده از روابط تجربی موجود تخمین زده شدند. در این مدل، نیم-رخ‌های غلظت در فاز جامد و فاز سیال در هر بخش استخراج‌کننده و در هر زمان نشان داده شده است. مدل ایشان بخوبی اثر پارامترهای مختلف مانند اندازه ذرات، شدت جریان را روی بازدهی استخراج اسانس‌ها نشان داد [۱۵].

۴-۴ ساده‌سازی‌های مدل

به منظور به دست آوردن حل تحلیلی و با کاهش زمان محاسبات به دنبال برآزش آسان پارامترهای مدل و آنالیز حساسیت، برخی ساده سازی‌هایی برای مدل‌های پیشنهادی در نظر گرفته می‌شود. در این بخش برخی از این‌ها را توضیح می‌دهیم. ارزیابی اعتبار این ساده سازی‌ها برای SCFE روغن‌های گیاهی به بخش مقایسه اساسی بین مدل‌ها واگذار می‌شود.

۴-۱ مدل‌هایی بدون پراکندگی آنالیت

وقتی گرادیان غلظت نفوذ آنالیت در طول بستر ناچیز باشد، جمله سوم سمت چپ موازنه جرم دیفرانسیلی برای آنالیت در SCF ناچیز است. بنابراین معادله (۱) جدول (۱) به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\frac{\partial c_f}{\partial t} + u \frac{\partial c_f}{\partial z} = \frac{3}{R} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \quad (26)$$

شرط مرزی ۳ و ۴ به صورت زیر جایگزین می‌شود:

$$c_f = 0 \quad (\text{در } z = 0 \text{ برای همه } t) \quad (27)$$

بیشتر گزارش‌ها روی مدل سازی SCFE روغن‌های گیاهی به غیر از مراجع [۱۶ و ۱۴]، پدیده پراکندگی محوری را ناچیز در نظر گرفته‌اند.

با افزایش سرعت‌های حلال درون شبکه‌ای تا حدی که بیشتر آنالیت در فیلم SCF از پیش گفته شده حذف شود، امکان پذیر می‌گردد. با این فرض، غلظت آنالیت روی سطح ذره ($c_s | R$) مقداری است که در رابطه تعادلی با غلظت توده فاز سیال صدق می‌کند. در این مورد معادلات (۱) تا (۴) جدول (۱) برای فاز سیال توده بکار گرفته می‌شود، معادلات (۲۱)، (۲۲)، (۹) و (۲۳) به صورت تعریف فلاکس انتقال جرم استفاده شدند، بنابراین با معادله (۲۴) جایگزین می‌شوند) برای فاز جامد بکار گرفته می‌شوند اما با تعریف جدیدی باید برای تعادل در سطح ذره بکار گرفته شود که به صورت شرط مرزی از آن استفاده می‌شود [۲۲]:

$$c_s | R = f(c_f) \quad (\text{در } r = R \text{ برای همه } z \text{ ها}) \quad (33)$$

به عنوان یک محدودیت نظری، غلظت آنالیت در SCF ممکن است واقعاً در همه بستر پر شده ناچیز شود به طوری که معادلات موازنه جرم برای فاز سیال توده می‌تواند مورد اهمیت قرار نگیرد ($c_f = 0$) برای همه z ها و z ها) و حل تحلیلی ساده‌ای می‌تواند برای معادلات موازنه جرم دیفرانسیلی برای جامد (معادلات (۲۱)، (۲۲)، (۹) و شرط مرزی $c_s | R = f(0) = 0$) به دست آید [۲۳]. این نکته مهم است که این نوع مدل پارامتری متمرکز شده، ممکن است برای ظرف استخراج پر شده اندازه مجازی خاص با نسبت (L/d_E) بزرگ (استخراج کننده انتگرالی) نامناسب باشد. پدیده فیزیکی که ممکن است باعث شود گرادیان‌های غلظت آنالیت در طول بستر پر شده و خارج ذرات جامد ناچیز شود، یکسان نیستند، چون توسعه این گرادیان‌ها در مقیاس‌های متفاوت به ترتیب با L و R قابل مقایسه‌اند. به طوری که استفاده از مدل "سرمایش گلوله داغ" وقتی سرعت‌های انتقال جرم به طور داخلی کنترل می‌شود، اشتباه است [۲۴].

تقریب LDF می‌تواند برای ساده کردن مشکلات کنترل انتقال جرم داخلی بکار گرفته شود، یعنی وقتی که گرادیان‌های غلظت آنالیت حل شده درون ذرات مطلوب نیستند و تنها مقادیر متوسط غلظت آنالیت به طور فعال ادامه دارد. هم چنین این شرایط می‌تواند با مدل کنترل انتقال جرم خارجی EMTC دستکاری شود اما تعاریف دیگر استفاده شده برای فلاکس انتقال جرم و رابطه تعادلی به ترتیب به صورت زیر است:

$$c_f^* = f^{-1}(c_s) \quad (30)$$

c_s

غلظت آنالیت در هر مکان درون جامد را نشان می‌دهد.

مدل EMTC برای SCFE روغن از دانه‌های کلزا [۱۹] و هم چنین برای مراحل ابتدایی استخراج روغن از دانه‌های گل آفتابگردان [۲۰] بکار گرفته شده است.

۴-۴ نیروی محرکه خطی

وقتی نیروی محرکه خطی فرض می‌شود، فرایندهای انتقال جرم در ذرات جامد و فیلم SCF اطراف می‌توانند ترکیب شوند. وقتی منحنی غلظت آنالیت باقی مانده در ماده جزئی استخراج شده، تقریباً سهمی شکل است (تقریب خوب قابل قبولی در مراحل قبلی فرایندهای نفوذ کنترل است)، استفاده از نیروی محرکه خطی^۳ به صورت تابعی از غلظت آنالیت درون جامد (\bar{c}_s) امکان پذیر است. این شرایط می‌تواند با مدل EMTC دستکاری شود اما تعاریف‌های دیگر استفاده شده برای فلاکس انتقال جرم و رابطه تعادلی به صورت زیر هستند [۱۰]:

$$J = \frac{5k_f D_e}{k_f R + 5D_e} (c_f^* - c_f) = k_p (c_f^* - c_f) \quad (31)$$

$$c_f^* = f^{-1}(\bar{c}_s) \quad (32)$$

از نظر ریاضی وقتی مدل LDF با مدل EMTC برابر است که k_f با k_p و c_s با \bar{c}_s جایگزین شود. هر چند باید تأکید شود که تفاوت‌های آشکاری در معانی فیزیکی بین ضرایب انتقال جرم و غلظت‌های آنالیت در ذرات جامد دو مدل وجود دارد. تقریب LDF توسط مراجع [۱۱ و ۱۲ و ۱۷ و ۱۸ و ۲۱] بکار گرفته شده است.

۴-۵ کنترل انتقال جرم داخلی

در شرایط کنترل انتقال جرم داخلی^۴، امکان صرف‌نظر از مقاومت انتقال جرم در فیلم SCF ثابت اطراف هر ذره وجود دارد. این حالت

1. Canola
2. Sunflower
3. Linear Driving Force (LDF)
4. Internal Mass Transfer Control (IMTC)

$$k_p = k_{p0} \left(1 - \frac{Y}{Y_\infty} \right) \quad (36)$$

بازدهی روغن Y (گرم روغن آزاد ماده / گرم روغن) و Y_∞ محتوای روغن دانه (با واحدی مشابه) است. معادله (۱۷) پیشنهاد می‌کند که سرعت استخراج روغن به دو دلیل کاهش می‌یابد: ۱- کاهش خطی در ضریب انتقال جرم (از k_{p0} به صفر) و ۲- کاهش در نیروی محرکه استخراج. برای k_p عبارت پیچیده تری را نیز پیشنهاد کرده اند [۲۸]:

$$k_p = k_{p0} \exp \left(\ln(C) \frac{c_0 - \bar{c}_s}{c_0 - c_k} \right) \quad (37)$$

همان طور که در رابطه (۳۷) مشاهده می‌شود، ضریب انتقال جرم ابتدا از k_{p0} به Ck_{p0} ($C < 1$) کاهش می‌یابد و این وقتی است که فرایند انتقال جرم از حالت کنترل کننده انتقال جرم خارجی به داخلی انتقال می‌یابد یعنی غلظت باقی مانده روغن به مقدار c_k می‌رسد. این نوع مدل از درک شباهت‌های بین فرایند SCFE و خشک کردن به دست می‌آید که شامل یک دوره ثابت (سرعت ثابت) که آنالیت (آب) از سطح ذره و حفره‌های بزرگ تخییر می‌شود و مرحله دوم (سرعت کاهش) که آنالیت از حفره‌های بزرگ داخلی با نفوذ حذف می‌شود. هرچند این مدل‌ها چندین مکانیزم انتقال جرم را در یک پارامتر متمرکز می‌کنند، ولی محدودیت‌های مدل‌های تجربی موجود در مقدمه را ندارند.

شیوه‌ای دیگر برای بحساب آوردن تفاوت در سرعت استخراج روغن آزاد و روغن مقید، به صورت مدل‌های دو مرحله‌ای پیشنهاد شده است [۲۹]. سرعت استخراج روغن آزاد ($c_0 > \bar{c}_s > c_k$) مشابه مدل EMTC تعریف می‌شود. به عبارت دیگر، سرعت استخراج روغن مقید ($\bar{c}_s < c_k$) در این مدل متناسب با ضریب انتقال جرم داخلی (k_i) و غلظت متوسط باقی مانده روغن در ماده است (با فرض ناچیز بودن غلظت آنالیت در تعادل با SCF بارگذاری شده در سطح ذره (c_s^*) در مقایسه با \bar{C}_s). هم چنین برای بحساب آوردن مقاومت در فیلم SCF، k_i را متناسب با $\left(1 - \frac{c_f}{c_{sat}} \right)$ در نظر گرفتند. بنابراین:

$$J = \frac{5D_e}{R} (c_s - c_s^*) = k_i (c_s - c_s^*) \quad (11c) \quad (34)$$

$$c_s^* = f^{-1}(c_s) \quad (35)$$

۴-۶ مدل‌های دو مرحله‌ای

از نظر میکروساختاری، هر ماده آماده سازی شده شامل: ۱- "روغن آزاد" که در هر سرعتی که با مقاومت خارجی انتقال جرم کنترل می‌شود، استخراج می‌شود و در سلول‌های شکسته در سطح ذره قرار می‌گیرد و ۲- «روغن مقید» که در سرعتی که با مکانیزم‌های انتقال جرم داخلی تعیین می‌شود، استخراج می‌شود و در سلول‌های سالم و یا به طور جزئی شکسته در بخش داخلی ذره قرار دارد [۲۵]. در مراحل ابتدایی فرایند استخراج، وقتی از سرعت‌های حلال بین شبکه‌ای کم استفاده می‌شود در حالی که غلظت باقی مانده روغن در ماده خیلی زیاد است، روغن از سطح ذره در سرعت ثابتی استخراج می‌شود که با ضریب انتقال جرم خارجی تعیین می‌گردد [۲۶]. به عبارت دیگر در مراحل پایانی فرایند، سرعت استخراج کاهش می‌یابد که ناشی از تهی شدن روغن آزاد روی سطح ذره است. بدیهی است که درجه استخراج ذرات جامد در بستر پرشده متفاوت خواهد شد. ابتدا، روغن آزاد از ذراتی که نزدیک و روی SCF تازه قرار دارند، خارج می‌شود به طوری که آن‌ها وارد دوره سرعت استخراج کاهش می‌شوند. این اثر در سیستم‌هایی که SCF تغییری در اشباع شدن با روغن c_{sat} کوچک، L بزرگ) دارند، بسیار مشخص است. تغییرات بزرگی در مرتبه استخراج بین ذرات در مواردی که تغییرپذیری زیادی در اندازه‌های ذرات و یا مشخصات میکروساختاری ماده وجود دارد، مشاهده خواهد شد (ذرات کوچکی که به شدت در سطح میکروساختاری تخریب می‌شوند، نسبت روغن آزاد بیشتری خواهند داشت).

برای مدل کردن چنین حالتی، برخی محققان تقریب‌های LDF را با مقدار وابستگی غلظت k_p در نظر گرفته‌اند که با کاهش محتوای روغن باقی مانده، کاهش می‌یابد. به عنوان مثال، استخراج دانه‌های میوه رز $(SC-CO_2)$ را با استفاده از رابطه زیر برای k_p مدل کردند [۲۷]:

1. Tied Oil
2. Rosehip

$$\psi_0 = 1 - \frac{\varepsilon c_{\text{sat}} \varepsilon_f}{1 - \varepsilon \rho_{\text{sol}}} \quad (41)$$

این مدل برای استخراج تری گلسریدها از دانه‌های بادام بونداده خرد نشده [۳۳]، دانه رازیانه [۹] و بسیاری از دانه‌های روغنی دیگر بکار گرفته شده است.

۴-۷ تقریب‌های حالت پایدار

دو مدل محدود شونده حالت پایدار مهم وجود دارد که در این بخش توصیف می‌شوند: ۱- مدلی برای کنترل انتقال جرم خارجی و ۲- مدلی برای کنترل انتقال جرم داخلی. در اولین مورد، فرض می‌شود که غلظت آنالیت در فاز ساکن (SC-CO₂) مجاور سطح ذره ثابت (c_{sat}) است که ناشی از حضور روغن آزاد روی آن است و غلظت آنالیت در SCF در طول بستر در نتیجه حل روغن در سرعتی که با معادله (۲۴) با ثابت k_f تعریف می‌شود، افزایش می‌یابد. با انتگرال‌گیری معادله سرعت:

$$\frac{\partial c_f}{\partial t} = \frac{3}{R} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} J = \frac{3}{R} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} k_f (c_{\text{sat}} - c_f) \quad (42)$$

از ورودی [c_f = 0] برای t = 0 تا خروجی ظرف استخراج [c_f = (L)] برای c_f = t_r، حل تحلیلی دنبال شده به صورت زیر به دست می‌آید [۳۴]:

$$c_f = c_{\text{sat}} \left[1 - \exp\left(-\frac{3}{R} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} k_f t_r\right) \right] \quad (43)$$

این مدل بکار گرفته شده است تا مراحل ابتدایی در استخراج CO₂ فشار بالای روغن از دانه‌های تفاله انگور له شده [۳۵]، دانه‌های تفاله انگور [۲۶]، دانه‌های سویا [۳۶] و دانه‌های گل پامچال [۳۷] را مدل کند. در استخراج دانه گل پامچال، غلظت خروجی فاز فوق بحرانی بارگذاری شده بر حسب تابع زمان اقامت در ظرف استخراج اندازه گرفته شده و اعتبار معادله (۴۳) اثبات شده است. در استخراج دانه‌های انگور c_f = 0.9 c_{sat} و در استخراج دانه‌های سویا و پامچال، c_f = 0.95 c_{sat} فرض شده است.

$$J = k_f (c_{\text{sat}} - c_f) \quad (\text{for } c_o > \bar{c}_s > c_k) \quad (38)$$

$$J = k_i \left(1 - \frac{c_f}{c_{\text{sat}}}\right) \bar{c}_s \quad (\text{for } \bar{c}_s < c_k)$$

این مدل برای استخراج (SC-CO₂) روغن از دانه‌های گوجه فرنگی، دانه‌های انگور، دانه و تفاله سنجد تلخ دریایی، پوست زیتون و دانه‌های میوه گل رز بکار گرفته شده است [۳۲ و ۳۱ و ۳۰ و ۲۲ و ۱۴]. گروه ریورچون توسعه اساسی بیشتری را به مدل سو و وا دادند [۱۶]، آن‌ها پیشنهاد کردند که سرعت استخراج روغن برابر با مجموع سرعت‌های استخراج روغن آزاد و روغن مقید است. سرعت استخراج روغن آزاد (غلظت c_f) فرض شده است که متناسب با ضریب انتقال جرم خارجی باشد. نیروی محرکه برابر با اختلاف بین چگالی روغن (ρ_{sol})، غلظت روغن در فاز روغن خالص و غلظت در فاز SCF اشباع شده می‌باشد در حالی که فرض شده است روغن مقید (غلظت c_i) متناسب با ضریب انتقال جرم داخلی باشد و نیروی محرکه برابر است با اختلاف بین غلظت واقعی روغن مقید در جامد و غلظت تعادلی‌اش، وقتی که در ارتباط با فاز فوق بحرانی بارگذاری شده باشد. غلظت تعادلی در SCF بارگذاری شده با ضرایب تفکیک جداگانه تعریف شده است (بخش c_f در تعادل). بنابراین:

$$J = k_f \left(\rho_{\text{sol}} - \frac{c_f}{K_f}\right) + k_i \left(c_i - \frac{c_f}{K_t}\right) \quad (39)$$

باز هم فرض شده است که دانه محتوی روغن، جزء حجمی ε_f سلول‌های شکسته را دارد که می‌توان به طور مستقل با مشاهده میکروسکوپی (ε_f = 1.5 $\frac{d_c}{R}$) که d_c قطر است) تعیین کرد که در عوض جزء حجمی متغیر (کاهش) ψ روغن آزاد دارد. از موازنه جرم برای روغن در ماده جامد، غلظت اولیه روغن مقید می‌تواند به صورت زیر تخمین زده شود:

$$c_{\text{to}} = \frac{c_o - \rho_{\text{sol}} \varepsilon_f}{\rho_s - c_o} \quad (40)$$

محققان موازنه‌های جرم دیفرانسیلی را برای c_f، ψ و c_i به طور همزمان حل کردند. آن‌ها مقدار اولیه (ψ₀) را با حل موازنه جرم برای روغن کل ابتدایی در ظرف استخراج تعیین کردند.

BET برای فرایندهای SCF که آنالیت تحت تأثیر شبکه جامد است [۱۷]:

$$\frac{c_s}{c_m} = \frac{K(c_f^*/c_{sat})}{[1 - (c_f^*/c_{sat})][1 + (K - 1)(c_f^*/c_{sat})]} \quad (46)$$

K ضریب تعادلی، c_m غلظت تک لایه‌ای آنالیت روی جامد را نشان می‌دهد. معادله (۴۶) در شکل ۲ به صورت منحنی‌های (c_f^*/c_{sat}) بر حسب c_s برای مقادیر مختلف c_m ، K نشان داده شده است. وقتی مقادیر K بزرگ است ($K \rightarrow \infty$)، وقتی که اثرات متقابل (آنالیت- شبکه) قوی هستند، c_f^* واقعاً برای مقادیر c_s کمتر از c_m ناچیز است. این مورد برای استخراج کافئین از دانه‌های قهوه [۱۰] یا استخراج اسانس از ریشه و برگ‌های گیاهی [۳۹] اتفاق افتاده است. به عبارت دیگر، وقتی که مقادیر K کوچک هستند ($K \rightarrow 0$)، وقتی که اثرات متقابل (آنالیت- شبکه) ضعیف تر می‌شود، این مقدار ممکن است به مقدار غلظت‌های آنالیت در SCF ای برسد که نزدیک به مقدار c_{sat} است (حتی برای مقادیر کم c_s). این مورد هم برای استخراج روغن‌ها از دانه‌ها [۲۶، ۴۰] اتفاق افتاده است. معادله (۴۶) برای داده‌های استخراج $(SC-CO_2)$ واکس‌های پوستی و اسانس‌ها از برگ‌های نعنا بکار گرفته شد [۱۷]. برای ساده کردن برآزش پارامترهای مدل، فرض شده آنالیت‌ها به تک لایه‌ای محدود می‌شوند و حفره‌های داخلی برگ‌ها را کاملاً اشغال می‌کنند یعنی $c_m = c_p(1 - \epsilon_p)$ ، بنابراین از آن جایی که مقادیر انحلال‌پذیری اسانس و ترکیبات واکسی در $SC-CO_2$ در شرایط عمومی استخراج می‌توانست از مقاله تخمین زده شود، ضریب تعادلی (K) تنها پارامتر برآزش، برای جذب همدم بود. مقادیر بهترین برآزش K، پیشنهاد می‌دهند که سرعت استخراج واکس‌های پوستی ($K=1$) بر خلاف اسانس‌ها ($K=1/5$) کنترل‌کننده انحلال‌پذیری بود.

یکی از مهم‌ترین محدودیت‌های روابط تعادلی جذبی نوع BET، مقادیر بزرگ پارامترهای برآزش است. بنابراین روابط مشابهی در مقالات علمی پیشنهاد شده است که شامل رابطه خطی هم‌دمایی با (معادله ۴۷) و یا بدون قرارگیری محدودیت اضافی توسط انحلال‌پذیری آنالیت در SCF (معادله ۴۸) و هم‌دمای فرودلیش^۴ (معادله ۴۹) می‌شود [۱۹]:

مدل دوم یکی از پارامترهای متمرکز شده است که گرادیان‌های غلظت آنالیت هم در جامد و هم در SCF در طول بستر برای سادگی ناچیز فرض شده است. بر حسب انتگرال گیری معادله سرعت:

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = -\frac{3}{R} J = -\frac{3}{R} k_i (c_s - c_s^*) \quad (44)$$

از ابتدا $[c_s = c_{s0}]$ برای $t = 0$ تا پایان آزمایش استخراج $[c_s = c_s(t)]$ برای $t = t$ ، با دنبال کردن حل تحلیلی، معادله زیر به دست می‌آید [۳۸]:

$$\frac{c_s - c_s^*}{c_0 - c_s^*} = \exp\left(-\frac{3}{R} k_i t\right) \quad (45)$$

c_s^* با معادله (۳۵) تعریف می‌شود. این مدل برای کافئین زدایی دانه‌های قهوه خام^۱ با اکسید نیتروژن پیشنهاد شد [۳۵] و برای مراحل پایانی استخراج $(SC-CO_2)$ روغن از دانه‌های سویا^۲ [۳۶] و دانه‌های گل پامچال^۳ [۳۷] بکار گرفته شد.

۵- تعادل

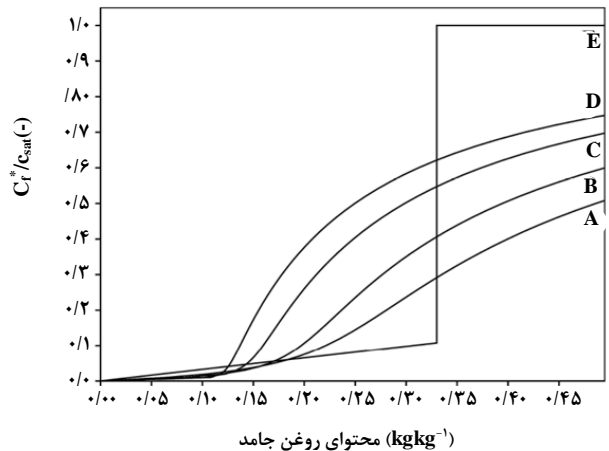
علاوه بر فاکتورهای انتقال جرم که پراکندگی محوری، ضریب انتقال جرم خارجی و نفوذ آنالیت در شبکه جامد (ضریب انتقال جرم داخلی) را شامل می‌شود، سرعت استخراج روغن از مواد گیاهی به عوامل دیگری مانند انحلال‌پذیری در $(SC-CO_2)$ و چگونگی اتصال آنالیت به شبکه نیز بستگی دارد که مورد آخر به ضریب واجذبی روغن از شبکه (مدل DDD) و یا تفکیک بین SCF و جامد وابسته است. این مورد به معادله (۱۲) جدول (۱) و معادلات (۳۵، ۳۳، ۳۲، ۳۰، ۲۵، ۱۳) مربوط است.

رابطه تعادلی به غلظت آنالیت در فیلم SCF (c_f^*) که در مجاورت ماده جامد قرار می‌گیرد و غلظت آنالیت در جامد در آن مکان (c_{sR} یا c_s^*) بستگی دارد. این رابطه به نیروهای جاذبه نسبی اعمال شده توسط جامد و SCF روی آنالیت وابسته است. c_f^* همیشه زیر غلظت اشباع آنالیت در SCF (c_{sat}) قرار می‌گیرد. رابطه تعادلی نوع

1. Crud Coffee
2. Soybean
3. Evening Primrose

استخراج همان گونه که در تعادل همدمای نوع BET اشاره شد، وجود ندارد (معادله (۴۶)). چنین اتفاقی ممکن است در آلوده زدایی خاک‌ها و کاربردهای مشابه‌اش رخ دهد [۴۱]. نمایی 1/m نشان‌های از ناخطی بودن تعادل همدمایی می‌باشد. وقتی $m \rightarrow 1$ می‌رود، هم دمایی فرودلش (معادله (۴۹))، همدمایی خطی (معادله (۴۸)) را نشان می‌دهد و $K_f \rightarrow K_L$.

برای تعیین مستقل پارامتر بهترین برازش همدمایی جذبی، نیاز است که غلظت روغن در فاز CO₂ فشار بالای اشباع به صورت تابعی از غلظت باقی مانده روغن در شبکه، در نظر گرفته شود. این عمل می‌تواند با استفاده از شیوه (دینامیکی - تحلیلی) انجام شود. در این کار شدت جریان حلال بهینه‌ای باید انتخاب شود که آزمایش ویژه‌ای است. وقتی شدت جریان حلال خیلی زیاد است، شرایط تعادل در خروجی ظرف استخراج یا تعادل به دست نمی‌آید. وقتی شدت جریان خیلی کم است، غلظت آنالیت در فاز CO₂ بارگذاری شده به دلیل پدیده پراکندگی محوری کاهش می‌یابد. نسبت (L/d_E) بزرگ، از پدیده پراکندگی جلوگیری می‌کند اما وقتی از ظرف‌های طویل استفاده می‌کنیم CO₂ در تماس با شبکه جامدی خواهد بود که به طور وسیعی در محتوای روغن باقی مانده متفاوت است. بنابراین اندازه گیری‌های آزمایشگاهی تعادل فازی بی معنی خواهد بود. تعیین ترکیب عصاره به صورت تابعی از زمان در شرایطی که تعادل درستی به دست آید، پیشنهاد شده است [۴۱]. تخمین‌های آن‌ها از غلظت تعادلی (c_f^{*}) اولئورزین‌ها از شکوفه‌های میخک^۱، برگ‌های اوکالیپتوس^۲ و ریشه‌های زنجبیل^۳ در (SC-CO₂) در هنگامی که ترکیب عصاره باقی مانده تغییری نکرد محدود به دوره سرعت استخراج ثابت (انحلال‌پذیری کنترل) شد. یکی از محدودیت‌های این شیوه، دادن مقدار تعادلی مجزایی در ارتباط با غلظت اولیه آنالیت در شبکه جامد بود. شیوه دیگری، آزمایش‌ها را با شبکه‌های جزئی استخراج شده تکرار کرد، مانند دانه‌های کانولا^۴ خرد شده با هگزان انجام دادند [۴۲]. هر چند در این بخش به دو سؤال باید جواب داده شود: ۱- آیا آنالیت به طور یکسان در شبکه جامد توزیع شده است. ۲- آیا ترکیب روغن استخراج شده با روغن ابتدایی یکسان است. شیوه بهتر دیگر، ترکیب استخراج (روغن زدایی



شکل ۲- همدمای جذبی برای روغن در تعادل بین ماده گیاهی و SC-CO₂: رابطه تعادلی نوع BET معادله (۴۶) برای (A) $K=35$ و (گرم/گرم روغن) $c_m=0/25$ (B) $K=70$ و (گرم/گرم روغن) $c_m=0/2$ (C) $K=200$ و (گرم/گرم روغن) $c_m=0/15$ (D) $K=600$ و (گرم/گرم روغن) $c_m=0/125$ (E) معادله (۴۷) برای روغن دانه کل آفتابگردان با $K_L=0/036$ و (گرم/گرم روغن) $c_k=0/33$ [۱۹].

$$c_s = K_L c_f^* \quad (\text{for } c_s \leq c_k) \quad \text{or} \quad (47)$$

$$c_f^* = c_{sat} \quad (c_s > c_k)$$

$$c_s = K_L c_f^* \quad (48)$$

$$c_s = K_F \sqrt[m]{c_f^*} \quad (49)$$

استفاده از معادله (۴۷) وقتی که قسمتی از آنالیت آزادانه در معرض SCF است و سریعاً در مراحل ابتدایی فرایند استخراج، حذف می‌شود، بر خلاف آنالیت باقی مانده که مقید به شبکه جامد است و به کندی در مراحل پایانی استخراج حذف می‌شود. K_L ضریب تفکیک آنالیت بین شبکه جامد و SCF (جذب خطی همدمای)؛ c_k غلظت آنالیت بحرانی در جامد که متناسب با تفکیک آنالیت بین دو فاز، کم می‌شود. وقتی اثرات متقابل (آنالیت- شبکه) خیلی قوی است، رابطه تعادلی خطی همدمای ساده تری می‌تواند بکار گرفته شود مانند آن چه که در معادله (۴۸) مشخص شده است. در نهایت معادله (۴۹) وقتی که تعادل همدمای ناخطی است، بکار گرفته می‌شود اما امکان اشباع شدن SCF با آنالیت در طول فرایند

1. Clove Buds
2. Eucalyptus
3. Ginger
4. Canola

جزئی نمونه) و ایجاد شیوه دینامیکی-تجزیه‌ای با چرخش مجدد فاز سیال است. دو شیوه متداول ترکیب کردن تعادل جذبی در مدل‌های انتقال جرم برای استخراج فشار بالای CO₂ دانه‌های حاوی روغن وجود دارد. یکی از آن‌ها، استفاده از مقدار ثابت c_f^* برای انحلال‌پذیری روغن در CO₂ در شرایط فشار و دمایی اعمال شده در طول فرایند است [۱۴، ۱۸، ۲۱، ۲۶، ۲۹، ۳۰، ۳۶].

$$K_f = \frac{c_{sat}}{P_{sol}} \quad (51)$$

$$K_t = \frac{c_{sat}}{c_{to}} \quad (52)$$

شیوه دیگر، استفاده از همدمای خطی (معادله (۴۸)) [۱۵] مقدار K_L برای d_p های بیشتر از مقدار بحرانی (۰/۶۸ mm) در مورد استخراج دانه‌های گشنیز^۱ خرد شده با (SC-CO₂) در ۲۵۰ bar و ۴۰°C به اندازه ذره نمونه به‌صورت زیر پیشنهاد شده است [۲۰]:

$$K_L = 0.0609 \quad (\text{for } d_p \leq 0.68 \times 10^{-3} \text{ m}) \quad (50)$$

$$K_L = 0.1913810^9 d_p^3 \quad (\text{for } d_p > 0.68 \times 10^{-3} \text{ m})$$

C_{sat} می‌تواند به‌صورت شیب اولیه منحنی بازدهی روغن تجمعی (Y)، کیلوگرم روغن آزاد/کیلوگرم روغن) بر حسب مصرف حلال خالص (S، کیلوگرم روغن آزاد/کیلوگرم CO₂) و c_{to} با استفاده از معادله (۴۰) تخمین زده شوند. همان‌طور که انتظار می‌رفت، مقادیر K_f به‌طور معمول با افزایش چگالی (SC-CO₂) یا دمای استخراج، افزایش یافت. چون این مقدار با انحلال‌پذیری روغن متناسب است. خلاصه تحقیقات انجام شده محققان در جدول (۲) اشاره شده است. همان‌طور که در جدول (۳) نیز مشاهده می‌شود (خلاصه تحقیقات انجام شده محققان)، معمولاً K_t با کاهش اندازه ذره، کاهش می‌یابد.

جدول ۲- خلاصه تحقیقات انجام شده در مورد ضریب تفکیک بین روغن آزاد در شبکه جامد

و روغن حل شده در SCF بارگذاری شده (K_f)

مرجع	K_f	چگالی (kg/m ³)	فشار (bar)	دما (°C)	ماده استخراجی
ریورچون و همکاران (۱۹۹۹)	۰/۰۰۲۱۱	۸۴۰	۲۰۰	۴۰	دانه رازیانه
مارون و ریورچون (۲۰۰۱)	۰/۰۰۴۷۸	۸۸۰	۲۵۰	۴۰	دانه گشنیز
مارون و ریورچون (۲۰۰۱)	۰/۰۰۸۸۹	۸۷۶	۲۴۵	۴۰	دانه گوجه فرنگی
مارون و ریورچون (۲۰۰۱)	۰/۰۱۲۲	۸۹۹	۲۸۰	۴۰	دانه آفتابگردان
مارون و ریورچون (۲۰۰۱)	۰/۰۱۲۲	۹۳۵	۳۵۰	۴۰	هسته بادام
مارون و همکاران (۱۹۹۸)	۰/۰۱۱۶				
مارون و ریورچون (۲۰۰۱)	۰/۰۱۸۹	۱۰۴۸	۵۵۰	۲۵	بادام زمینی

جدول ۳- خلاصه تحقیقات انجام شده در مورد ضریب تفکیک بین روغن مقید در شبکه جامد

و روغن حل شده در SCF بارگذاری شده (K_t)

مرجع	دامنه اندازه K _t	دامنه متوسط قطر ذرات (mm)	ماده استخراجی خرد شده
ریورچون و همکاران (۱۹۹۹)	۰/۰۱۹۱-۰/۰۲۰۱	-	دانه رازیانه
مارون و ریورچون (۲۰۰۱)	۰/۱۳۹-۰/۰۷۰۹	۰/۵۶-۰/۹۲	دانه گشنیز
مارون و ریورچون (۲۰۰۱)	۰/۰۸۹۳-۰/۰۲۳۷	۰/۲۵-۱/۰۲	دانه گوجه فرنگی
مارون و ریورچون (۲۰۰۱)	۰/۰۲۵۷	۳	دانه آفتابگردان
مارون و ریورچون (۲۰۰۱)	۰/۲۰۰-۰/۰۷۰۹	۰/۳۶-۰/۸۱	دانه انگور
مارون و ریورچون (۲۰۰۱)	۰/۰۸۷۷-۰/۰۱۱۲	۰/۳-۰/۷	هسته بادام
مارون و ریورچون (۲۰۰۱)	۰/۰۸۷۷-۰/۰۲۵۶	۱/۱-۴/۰	بادام زمینی

$$Y(t) = \frac{F}{m_0} \int_0^t c_f(L, t) dt \quad (53)$$

$$Y(t) = \frac{1}{\rho_s} \left[c_0 - \frac{3}{R^3 L} \int_0^L \int_0^R r^2 c_s(r, z, t) dr dz \right] \quad (54)$$

شدت جریان حجمی حلال F، ماده بارگذاری شده در ظرف استخراج و ρ_s چگالی ماده جامد می‌باشد. بعبارت دیگر، غلظت متوسط باقی مانده روغن در هر بخش بستر بین $Z = Z_1$ و $Z = Z_2$ می‌تواند برای زمان داده شده t به صورت زیر تخمین زده شود:

$$\bar{c}_s(\bar{z}, t) = \frac{3}{R^3 \Delta z} \int_{Z_1}^{Z_2} \int_0^R r^2 c_s(r, z, t) dr dz \quad (55)$$

که $\Delta z = z_2 - z_1$ و $\bar{z} = (z_1 + z_2) / 2$ است. بنابراین برای تخمین $Y(t)$ یا $\bar{c}_s(\bar{z}, t)$ ، نیاز است که ابتدا $c_f(z, t)$ و $c_s(r, z, t)$ با استفاده از مدل‌های انتقال جرم موجود در بخش‌های قبل تخمین زده شود. معمولاً، این مدل‌ها شامل مجموعه معادلات دیفرانسیلی هستند که حل‌های تحلیلی (ساده‌ای) دارند. بنابراین نیاز است که برای شیوه‌های عددی مرتب شوند یا روی حل مدل ساده‌سازی‌هایی انجام شود. برای مثال، معمولاً شناخت مکانیزم‌های انتقال جرم

از دیدگاه فیزیکی انتظار می‌رود که K_t تنها بستگی به شرایط (c_{sat}) تابعی از فشار و دمای استخراج) و برای K_t به آماده سازی اولیه ماده و شرایط استخراج بستگی داشته باشد (و به اندازه ذره بستگی نداشته باشد). هر پیشرفت واقعی در این موضوع بستگی به تخمین مستقل تعادل جذب سطحی خواهد داشت. چنان که از ترکیب مدل‌های انتقال جرم و مدل‌های تعادلی ساده محدود شده با مفاهیم فیزیکی، برای تعیین آنی مقادیر بهترین برازش جذب تفکیک آنالیت و ضرایب انتقال جرم جلوگیری می‌شود.

۶- مقایسه مهم بین مدل‌ها

به منظور آنالیز مدل‌های بررسی شده، پیش‌بینی‌های آن‌ها را با استفاده از بهترین برازش مقایسه کرده‌ایم که اختلاف بین تخمین مدل و نتایج تجربی را کمینه می‌کند. نتایج خاص آزمایش‌های SCFE در مقیاس آزمایشگاهی و نیمه صنعتی شامل: ۱- مقادیر بازدهی روغن (Y) بر حسب زمان استخراج (t)، یا منحنی‌های استخراج تجمعی و ۲- مقادیر متوسط روغن باقی مانده در شبکه جامد (\bar{C}_s) بر حسب موقعیت محوری طول استخراج کننده (z)، برای هر زمان استخراج داده شده، می‌شود. مقادیر پیش‌بینی شده 'Y' می‌تواند به صورت زیر بر حسب تابع t تخمین زده شود:

محدودکننده برای سیستم خاص در نظر گرفته شده و یکی کردن اطلاعات داخل مدل ریاضی، بسیار مفید است.

یک ابزار مهم برای آنالیز ریاضی، دوباره تعریف کردن معادلات موازنه انتقال جرم بر حسب اعداد بدون بعد است چنان که حل‌های عمومی تولید شود که مستقل از کیفیت‌های خاص سیستم تحت آنالیز و قابل کاربرد برای برخی دیگر از فرایندهای مختلف SCF باشد. مثالی در جدول (۴) در مورد ذرات کروی همگن نامتخلخل که انتقال آنالیت با نفوذ انجام می‌گیرد، ذکر شده است. هم چنین این «مدل نفوذ» شامل انتقال جرم با جابجایی در سطح ذره، پراکندگی محوری و همدمای تعادلی خطی می‌شود. بنابراین به سیستم معادلات (۱) تا (۴)، (۲۱)، (۲۲)، (۶) و (۲۳) جایگزین می‌شود. رابطه تعادلی (۴۸) در رابطه انتقال جرم (۲۴) جایگزین می‌شود و رابطه موازنه جرم دیفرانسیلی (۱) و شرط مرزی (۲۳) جایگزین می‌شود. اعداد بدون بعد x ، \bar{x} ، y ، \bar{y} ، ϕ و $\bar{\phi}$ ، به گونه‌ای تعریف شده‌اند که بین (۱-۰) تغییر می‌کنند. عدد بایوت (Bi) بیانگر اهمیت نسبی نفوذ بین شبکه‌ای (D_e) در مقایسه با انتقال جرم جابجایی جامد به SCF روی سطح ذره ($k_p R$) می‌باشد. عدد پکلت (Pe)، شاخصی از اهمیت نسبی پراکندگی محوری (D_L/L) و جریان جابجایی (u) در جابجایی آنالیت حل شده با SCF در طول بستر است.

زمان استخراج مشخصه (τ_{int}) (درون شبکه‌ای) به صورت نسبت بین جمله‌ای که متناسب با مقاومت داخلی انتقال جرم (R^2/D_e) و مدت اقامت در ظرف استخراج (u/L) توصیف می‌شود. τ_{int} می‌تواند با کاهش اندازه ذره ماده جامد یا افزایش زمان تماس با SCF (مثلاً کاهش u، افزایش L) کاهش یابد. در نهایت، عدد بدون بعد Γ به تفکیک آنالیت بین SCF و ذرات جامد در شرایط استخراج بستگی دارد. برای هر غلظت داده شده آنالیت در فاز جامد، غلظت آنالیت در فاز SCF با افزایش مقدار Γ ، افزایش می‌یابد.

آنالیز پارامتری مدل DDD برای واژدی اتیل استات از کربن فعال با استفاده از SC-CO₂ بکار گرفته شده است. محققان نشان دادند که پراکندگی محوری وقتی که مقادیر Pe بزرگ است، می‌تواند ناچیز فرض شود [۱۳] و برای تعیین مدل انتقال جرم وقتی که شامل نفوذ بین شبکه‌ای باشد، انجام آزمایش‌های واژدی فوق بحرانی ذرات با اندازه‌های متفاوت، یا مقایسه مقادیر بهترین برازش k_p (تقریب LDF) و مقادیر k_f مقاله (مدل بخش ضریب انتقال جرم خارجی) را

پیشنهاد کردند. تنها در صورتی که اثرات زیاد اندازه ذره وجود داشته باشد یا اگر k_p به طور قابل ملاحظه‌ای کوچک تر از k_f باشد، آنگاه مدل نیاز به شامل شدن نفوذ بین شبکه‌ای دارد. محققان حل‌های تحلیلی را برای هر دو حالت یعنی واژدی تعادلی (سرعت واژدی با انتقال جرم خارجی و درون شبکه‌ای کنترل می‌شود) و برگشت‌ناپذیر (سرعت واژدی با مرحله واژدی درجه اول $k_s \rightarrow 0$ در معادله (۱۵) کنترل می‌شود) و پیشنهاد دادند که آزمایش‌های واژدی در دماهای مختلف انجام شود. اگر جزء‌های واژدی با افزایش دما، کاهش یابند، مدل تعادلی پیشنهاد می‌شود چون مدل سینتیکی برگشت‌ناپذیر، انرژی فعال‌سازی منفی را پیشنهاد می‌کند. وقتی که جزء واژدی با افزایش دما، افزایش می‌یابد، هیچ تفکیک‌پذیری ممکن نیست چون k_d و K با افزایش دما برای فرایند واژدی گرماگیر مورد نظر، افزایش می‌یابد. در نهایت اندازه‌گیری مستقل همدمای جذب سطحی را برای تعیین دامنه غلظت آنالیت به طوری که پدیده جذب سطحی خطی است را پیشنهاد دادند و تعداد پارامترهای برازش را با استفاده از مدل انتقال جرم کاهش دادند [۱۶].

آنالیز پارامتری مدل SC با استفاده از داده‌های استخراج روغن از دانه‌های انگور له شده، انجام شده است [۱۳]. محققان دریافته‌اند که منحنی‌های غلظت متوسط روغن باقی مانده در ظرف استخراج (\bar{x} بر حسب \bar{y}) با کاهش τ_{int} ، سراسیب تر (بیشتر S شکل شدن) می‌شوند و آن‌ها برای $\tau_{int} \geq 50$ خیلی تخت هستند. هم چنین ایشان دریافته‌اند که حتی در شرایط واژدی آنالیت مطلوب (مانند وقتی که منحنی‌های غلظت روغن باقی مانده S شکل تیز در طول ظرف ($\tau_{int} = 50$) مسلط است)، اثری از پراکندگی محوری روی منحنی‌های استخراج انتگرالی برای $(Pe/\epsilon) \geq 100$ وجود ندارد. سرانجام دریافته‌اند که برای $Bi \leq 10$ ، وقتی انتقال جرم خارجی اثر زیادی روی سرعت استخراج دارد، امکان گرفتن SCF اشباع از روغن در خروجی استخراج‌کننده وجود ندارد. محققان دو ساده سازی را برای مدل امتحان کردند که حل‌های تحلیلی را نتیجه داد یعنی: ۱- حل حالت شبه پایدار بدون پراکندگی محوری، که دو جمله آخر سمت چپ معادله (۱) نادیده گرفته می‌شود (به طور غیر صریح فرض شده که τ_c در طول مدت اقامت SCF در ظرف استخراج تغییر

جدول ۴- مدل نفوذی برای SCFE آنالیت در بستر پر شده

انتقال جرم دیفرانسیلی فاز توده سیال			
(۵۶)		$\frac{\partial y}{\partial \theta} + \tau_{int} \frac{\partial y}{\partial \zeta} - \frac{\tau_{int}}{Pe} \frac{\partial^2 y}{\partial \zeta^2} = 3 \frac{Bi}{\Gamma} (x _{\delta=1} - y)$	شرط اولیه
(۵۷)	(در $t=0$ و تمامی ζ ها)	$y=0$	
(۵۸)	(در $\zeta=0$ و تمامی θ ها)	$\frac{1}{Pe} \frac{\partial y}{\partial \zeta} = y$	شرایط مرزی
(۵۹)		$\frac{\partial y}{\partial \zeta} = 0$	
موازنه جرم دیفرانسیلی در ذرات جامد			
(۶۰)		$\frac{\partial x}{\partial \theta} = \frac{1}{\delta^2} \frac{\partial}{\partial \delta} \left(\delta^2 \frac{\partial x}{\partial \delta} \right)$	شرط اولیه
(۶۱)	(در $\theta=0$ و تمامی ζ ها و δ ها)	$x=1$	
(۶۲)	(در $\delta=0$ و تمامی ζ ها و θ ها)	$\frac{\partial x}{\partial \delta} = 0$	شرایط مرزی
(۶۳)	(در $\delta=1$ و تمامی ζ ها و θ ها)	$\frac{\partial x}{\partial \delta} = -Bi((x _{\delta=1} - y))$	
تعریف متغیرهای بدون بعد			
(۶۴)		$x = \frac{C_s}{C_0}$	غلظت آنالیت در فاز جامد
(۶۵)		$y = \frac{K_L C_f}{C_0}$	غلظت آنالیت در فاز فوق بحرانی
(۶۶)		$\theta = \frac{D_e t}{R^2}$	زمان (عدد فوریه)
(۶۷)		$\zeta = \frac{z}{L}$	موقعیت محوری در بستر
(۶۸)		$\delta = \frac{r}{R}$	موقعیت شعاعی در ذره
(۶۹)		$\psi = \frac{Y}{C_0/\rho_s} = \tau_{int} \Gamma \int_0^\theta y _{\zeta=1} d\theta$	بازدهی
متوسط غلظت باقی ماده در جامد			
(۷۰)		$\bar{X}(\bar{\zeta}, \theta) = \frac{3}{\Delta z} \int_{\zeta_1}^{\zeta_2} \int_0^1 x(\delta, \zeta, \theta) d\delta d\zeta$	عدد بایوت
(۷۱)		$Bi = \frac{k_f R}{D_e K_L}$	
(۷۲)		$Pe = \frac{L u}{D_L}$	عدد پکلت
(۷۳)		$\tau_{int} = \frac{u R^2}{L D_e}$	مشخصه زمان بدون بعد (از درون کنترل شده)
(۷۴)		$\Gamma = \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \frac{1}{K_L}$	تفکیک آنالیت بین فازها

نکند) و ۲- حل حالت شبه پایدار ساده شده^۱ که فرض شده τ_c از نقطه‌ای به نقطه دیگر بستر در زمان داده شده تغییری نکند [۳۴]. برای $Bi=10$ و $\tau_{int} \geq 200$ ، تقریب QSS مناسب بود و تقریب SQSS، مقادیر 'x' را بیشتر از مقدار مدل دقیق پیش‌بینی کرد. هر چند هر دو تقریب معمولاً برای مقادیر τ_{int} کوچک (≤ 100) نامناسب بودند. اما ایشان دریافتند که پیش‌بینی‌های QSS دقیق‌تر بود و پیش‌بینی‌های SQSS بیشتر از مقادیر دقیق x برای $\tau_{int} = 100$ و $Bi \leq 10$ بود.

ارزیابی پارامتری از مدل نفوذ ساده شده (جدول (۳))، بدون پراکندگی محوری، با استفاده از داده‌های استخراج دانه‌های انگور خرد شده انجام شده است [۲۴]. ایشان نتیجه گرفتند که سرعت‌های استخراج با افزایش Γ و یا کاهش τ_{int} افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر، منحنی‌های غلظت آنالیت باقی مانده با افزایش Γ و یا Bi ، سراسیب‌تر می‌شوند. محققان دو مدل نفوذی ساده شده که قبلاً انجام شدند یعنی: ۱- IMTC و ۲- EMTC را آنالیز کردند. مدل پایه و دو مدل ساده شده‌اش، منحنی‌های استخراج انتگرالی تختی را پیش‌بینی کردند که از نظر آزمایشگاهی هم به‌دست آمدند و تنها تفاوت قائل شدن بین این سه مدل، مقایسه منحنی‌های غلظت باقی مانده می‌باشد. وقتی که توزیع جمله مقاومت داخلی به مقاومت کل فرایند ناچیز بود (مدل EMTC)، منحنی‌های S شکل \bar{x} بر حسب k_f ، سراسیب‌تر بود و وقتی که مقاومت خارجی ناچیز بود (مدل IMTC)، منحنی‌ها تخت‌تر می‌شدند. از نتایج دریافتند که مدل‌های ساده شده با کنترل انتقال جرم داخلی یا خارجی در صورتی قابل قبول هستند که جمله ناچیز فرض شده (به ترتیب مقاومت خارجی R_{ext} یا داخلی انتقال جرم) کمتر از ۱۵٪ مقاومت کل انتقال جرم (R_T) باشند. رابطه زیر داده شده است:

$$\frac{R_{ext}}{R_T} = \frac{k_p}{k_f} = \frac{5}{Bi K_L + 5} \quad (75)$$

در صورتی که $Bi K_L \geq 28$ باشد، از مدل EMTC و در صورتی که $Bi K_L \leq 0.88$ باشد، از مدل IMTC استفاده می‌شود.

ارزیابی پارامتری از مدل LDF ساده، با مقاومت انتقال جرم محدود شده به فاز مجزا (داخلی یا ذره جامد، یا خارجی یا SCF)، همدمای

۷- نتیجه‌گیری

وقتی مواد گیاهی حاوی روغن با SC-CO₂ استخراج می‌شوند، انحلال‌پذیری ظاهری (شیب ابتدایی منحنی بازدهی تجمعی بر حسب مصرف حلال خاص) به‌دست می‌آید که تابعی از چگالی حلال و دمای استخراج بوده و مستقل از ماده و شیوه آماده‌سازی است. توافقی روی مناسب‌ترین مکانیزم انتقال جرم و چگونگی برخی از مکانیزم‌های پیشنهاد شده که تحت تاثیر آماده‌سازی جامد و شرایط استخراج است وجود ندارد. هر چند به طور معمول انتظار می‌رود که وقتی روغن آزاد روی سطح ماده آماده شده وجود دارد، سرعت استخراج با مکانیزم‌های انتقال جرم خارجی تعیین شود. اما

k_{po}	مقدار اولیه ضریب انتقال جرم جهانی (m/s)	τ_{int}	(معادله (۷۳))، مشخصه زمان استخراج (مقاومت داخلی کنترل کننده)
k_s	ضریب جذب سینتیکی مرتبه اول (1/s)	ψ	جزء حجمی آنالیت آزاد در ذره (-)
K	ضریب تعادلی در معادله (۴۶) (-)	ψ_o	(معادله (۴۱))، جزء حجمی اولیه آنالیت آزاد در ذره (-)
K_f	(معادله (۵۱))، ضریب تفکیک بین آنالیت آزاد در جامد و آنالیت حل شده در SCF (-)	Ψ	(معادله (۶۹))، بازدهی بدون بعد (-)
K_F	ضریب تعادلی تکدمای جذب فردلیش (۴۹) (-)	δ	(معادله (۶۸))، مکان شعاعی بدون بعد در ذره
K_L	ضریب تعادلی تکدمای جذب خطی (معادلات (۴۷) و (۴۸) (-))	Δt	فاصله زمانی (s)
K_t	(معادله (۵۲))، ضریب تفکیک بین آنالیت در بند جامد و آنالیت حل شده در SCF (-)	Δz	$(z_2 - z_1)$ ، ارتفاع عنصر بستر که متوسط غلظت باقی مانده آنالیت در جامد \bar{c}_s (m)
L	طول بستر پر شده (m)	ε	تخلخل بستر پر شده (-)
m	پارامتر تکدمای فردلیش (۴۹) که به غیر خطی بودن تعادل جذب ربط دارد.	ε_f	($=1.5dc/R$)، جزء حجمی سلول‌های شکسته (-)
m_o	جرم جامد بارگذاری شده در ظرف استخراج (kg)	ε_p	تخلخل ذره جامد (-)
Pe	(معادله (۳۶))، عدد پکلت (-)	Γ	(معادله (۷۴))، تفکیک بدون بعد آنالیت بین جامد و فاز SCF
r	مکان شعاعی در ذره (m)	μ	گرانروی SCF (Pa s)
r_c	شعاع هسته کوچک شونده (m)	θ	(معادله (۶۶))، عدد فوریه بدون بعد
R	شعاع ذرات جامد کروی (m)		
Re	عدد رینولدز (-)		
t	زمان استخراج (s)		
t_f	($=L/u$)، زمان ماندگی آنالیت در ظرف استخراج (s)		
u	($=U/\varepsilon$)، سرعت درون شبکه‌ای حلال (m/s)		
U	($=F/A_E$)، سرعت درون شبکه‌ای حلال (m/s)		
x	(معادله (۶۴))، غلظت بدون بعد آنالیت در جامد		
\bar{x}	(معادله (۷۰))، غلظت بدون بعد متوسط آنالیت در جامد		
y	(معادله (۶۵))، غلظت بدون بعد آنالیت در SCF		
Y	بازدهی آنالیت (kg ماده / kg آنالیت)		
z	مکان محوری در طول بستر (m)		
\bar{z}	($= (z_1 + z_2)/2$)، مکان محوری متوسط در طول بستر (m)		

مراجع

- [۱] اکبریان، ع.، گودرزنیای، ی.، «تبلور فوق بحرانی»، سمینار کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی شریف (۱۳۷۰).
- [2] Esmaelzadeh, F., Goodarznia, I., "Solubility of anthracene, phenanthrene and carbazole mixtures in supercritical carbon dioxide", *Jornal of Chemical engineering data*, 47 (2), 333-338 (2002).
- [۳] ایکانی، م. ح.، گودرزنیای، ی.، «بررسی فرایند استخراج فوق بحرانی با تأکید بر اساس‌های طبیعی»، رساله دکتری، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی شریف (۱۳۷۷).
- [4] Esmaelzadeh, F., Goodarznia, I., "Separation of Phenanthrene from Anthracene Oil using Sperecritical Carbon Dioxide". *Chemical Engineering Technology*, 28 (1), 106-109 (2005).
- [5] Akgerman, A., and Madras, G., "Fundamentals of solids extraction by supercritical fluids. In: *Supercritical Fluids. Fundamentals for Application*". pp. 669-695. Kiran, E., and Levelt Sengers J. M. H., Eds., Kluwer, Dordrecht, The Netherlands (1994).

علائم اختصاری یونانی

Θ	($= (1-\varepsilon) R u k_f^{-1} L^{-1}$)، بهترین پارامتر تطبیق
ρ_s	چگالی ذره جامد (kg/m^3)
ρ_{sol}	چگالی آنالیت (kg/m^3)
ξ	(معادله (۶۷))، مکان محوری بدون بعد در بستر

- [6] Del Valle, J. M., Del Valle, J. C., "Supercritical CO₂ Extraction of oilseeds: Review of Kinetic and Equilibrium Methods, Critical Reviews in Food Science and Nutrition", 46 131-160 (2006).
- [7] Hortacsu, O., "Modeling of natural materials extraction. In Supercritical Fluids: Fundamentals and Applications". pp. 499-516. Kiran, E., Debenedetti, P.G., and Peters, C.J., Eds., Kluwer, Dordrecht, The Netherlands (2000).
- [8] Reverchon, E., "Mathematical modeling of supercritical extraction of sage oil". *AIChE J.*, 42, 1765-1771 (1996).
- [9] Reverchon, E., Daghero, J., Marrone, C., Mattea, M., and Poletto, M., "Supercritical fractional extraction of fennel seed oil and essential oil: experiments and mathematical modeling". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 3069-3075 (1999).
- [10] Peker, H., Srinivasan, M. P., Smith, J. M., and Mc Coy, B. J., "Caffeine extraction rates from coffee beans with supercritical carbon dioxide". *AIChE J.*, 38, 761-770 (1992).
- [11] Hatami, T., Meireles, M.A.A., and Zahedi, G., "Mathematical modeling and genetic algorithm optimization of clove oil extraction with supercritical carbon dioxide". *J. Supercrit. Fluids*, 51, 331-338 (2010).
- [12] Skerget, M., and Knez, Z., "Modelling high pressure extraction processes". *Comput. Chem. Eng.*, 25, 879-886 (2001).
- [13] Döker, O., Salgin, U., Yildiz, N., Aydogmus, M., and Çalimli, A., "Extraction of sesame seed oil using supercritical CO₂ and mathematical modeling". *J. of Food Eng.*, 97, 360-366 (2010).
- [14] Esquivel, M. M., Bernardo-Gil, M.G., and King M. B., "Mathematical models for supercritical extraction of olive husk oil". *J. Supercrit. Fluids*, 16, 43-58 (1999).
- [15] Goodarznia, I., and Eikani, M. H., "Supercritical carbon dioxide extraction of essential oils: Modeling and simulation". *Chemical Engineering Science*, 53 (7), 1387-1395 (1998).
- [16] Reverchon, E., and Marrone, C., "Modeling and simulation of the supercritical CO₂ extraction of vegetable oils". *J. Supercrit. Fluids*, 19, 161-175 (2001).
- [17] Bensebia, B., Dahmani, A., Bensebia, O., Barth, D., "Analysis of the kinetics of regeneration of bidispersed activated granular carbon, by supercritical carbon dioxide". *J. Supercrit. Fluids*, 54, 178-189 (2010).
- [18] Goto, M., Roy, B. C., Kodama, A., and Hirose, T., "Modelling supercritical fluid extraction process involving solute-solid interaction". *J. Chem. Eng. Japan*, 31, 171-177 (1998).
- [19] Lee, A. K. K., Bulley, N. R., Fa`ttori, M., and Meisen, A., "Modelling of supercritical carbon dioxide extraction of canola oil seed in fixed beds". *JAOCS*, 63, 921-925 (1986).
- [20] Perrut, M., Clavier, J. Y., Poletto, M., and Reverchon, E., "Mathematical modeling of sunflower seed extraction by supercritical CO₂". *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, 430-435 (1997).
- [21] Perakis, C., Louli, V., Magoulas, K., "Supercritical fluid extraction of black pepper oil". *J. of Food Eng.*, 71, 386-393 (2005).
- [22] DelValle, J. M., and Uquiche, E. L., "Particle size-effects on supercritical CO₂ extraction of oil-containing seeds". *JAOCS*, 79, 1261-1266 (2002).
- [23] Crank, J., "The Mathematics of Diffusion (2nd. ed.)". Oxford University Press, Oxford, UK (1975).
- [24] delValle, J. M., Napolitano, P., and Fuentes, N., "Estimation of relevant mass transfer parameters for the extraction of packed substrate bed using supercritical fluids". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 4720-4728 (2000).
- [25] Aguilera, J. M., and Stanley, D. W., "Micro structural Principles of Food Processing and Engineering (2nd. ed.)". Aspen, Gaithersburg, MD (1999).
- [26] King, M. B., Bott, T. R., Barr, M. J., Mahmud, R. S., and Sanders, N., "Equilibrium and rate data for the extraction of lipids using compressed carbon dioxide". *Sep. Sci. Technol.*, 22, 1103-1120 (1987).
- [27] Reverchon, E., Kazianus, A., and Marrone, M., "Supercritical CO₂ extraction of hiprose seed oil: Experiments and mathematical modelling". *Chem. Eng. Sci.*, 55, 2195-2201 (2000).
- [28] Cygnarowicz-Provost, M., "Design and economic analysis of supercritical fluid extraction processes. In Supercritical Fluid Technology in Oil and Lipid Chemistry". pp. 155-179. King, J. W., and List, G.R., Eds., AOCS Press, Champaign, IL (1996).
- [29] Sovova, H., "Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂-I. Modelling of extraction curves". *Chem. Eng. Sci.*, 49, 409-414 (1994).
- [30] Roy, B. C., Goto, M., Hirose, T., Navaro, O., and Hortacsu, O., "Extraction rates of oil from tomato seeds with supercritical carbon dioxide". *J. Chem. Eng. Japan*, 27, 768-772 (1994).
- [31] Sovova, H., Kucera, J., and Jez, J., "Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂ -II. Extraction of grapes oil". *Chem. Eng. Sci.*, 49, 415-420 (1994).
- [32] Stastova, J., Jez, J., Bartlova, M., and Sovova, H., "Rate of vegetable oil extraction with supercritical CO₂-III. Extraction from sea buckthorn". *Chem. Eng. Sci.*, 51, 4347-4352 (1996).
- [33] Marrone, C., Poletto, M., Reverchon, E., and Stassi, A., "Almond oil extraction by supercritical CO₂: experiments and modelling". *Chem. Eng. Sci.*, 53, 3711-3718 (1998).

- [34] King, M. B., and Catchpole, O., "Physico-chemical data required for the design of near-critical fluid extraction process. In *Extraction of Natural Products Using Near-Critical Solvents*". pp. 184-231. King, M.B., and Bott, T.R., Eds., Blackie Academic & Professional, Glasgow, UK (1993).
- [35] Brunner, G., "Mass transfer from solid material in gas extraction". *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, 88, 887-891 (1984).
- [36] Hong, I. K., Rho, S. W., Lee, K. S., Lee, W. H., and Yoo, K. P., "Modeling of soy bean oil bed extraction with supercritical carbon dioxide". *Korean J. Chem. Eng.*, 7, 40-46 (1990).
- [37] King, J. W., Cygnarowicz-Provost, M., and Favatti, F., "Supercritical fluid extraction of evening primrose oil-kinetic and mass transfer effects". *Italian J. Food Sci.*, 3, 193-204 (1997).
- [38] Brunner, G., "Gas Extraction. An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Application to Separation Processes". Springer, New York, NY (1994).
- [39] Roy, B. C., Goto, M., Kodama, A., and Hirose, T., "Supercritical CO₂ extraction of essential oils and waxes from peppermint leaves". *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 67, 21-26 (1996).
- [40] Sovova, H., Zarevucka, M., Vacek, M., and Stransky, K., "Solubility of two Vegetable oils in supercritical CO₂". *J. Supercrit. Fluids*, 20, 15-28 (2001).
- [41] Rodrigues, V. M., Sousa, E. M. B. D., Monteiro, A. R., Chiavone-Filho, O., Marques, M. O. M., and Meireles, M. A. A., "Determination of the solubility of extracts from vegetable raw material in pressurized CO₂: Apseudo-ternary mixture formed by cellulosic structure+ solute+ solvent". *J. Supercrit. Fluids*, 22, 21-36 (2002).
- [42] Bulley, N. R., Fattori, M., Meisen, A., and Moyls, L., "Supercritical fluid extraction of vegetable oilseeds". *JAACS*, 61, 1362-1365 (1984).
- [43] Young, T. M., and Weber, W. J., "Equilibrium and rate study of analyte-matrix interactions in supercritical fluid extraction". *Anal. Chem.*, 69, 1612-1619 (1997).
- [44] Poletto, M., and Reverchon, E., "Comparison of models for supercritical fluid extraction of seed and essential oils in relation to the mass transferrate". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 3680-3686 (1996).

Archive of SID