

بررسی انتقال جرم و مدل سازی های انحلال پذیری در استخراج با آب زیر بحرانی^۱

مریم خواجه نوری، علی حقیقی اصل*، ندا بدرخانی

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

پیام نگار: ahaghighi@semnan.ac.ir

چکیده

در این مطالعه به بررسی انتقال جرم و مدل سازی انحلال پذیری استخراج با آب زیر بحرانی پرداخته شده است. روش های تخمین انحلال حل شونده ها در آب زیر بحرانی شامل مدل های تجربی، پارامترهای انحلال پذیری هانسن، مدل انحلال پذیری بر اساس خواص اجزای خالص، مدل UNIFAC اصلاح شده، مدل ثابت دی الکتریک می شوند. روش های موجود بر اساس داده های انحلال پذیری محدود هستند. داده های موجود انحلال حل شونده های گوناگون شامل هیدروکربن ها، ترکیبات اسانسی، آفت کش ها، ترکیبات پلی فنولی در دمای بالا و پایین نقطه جوش آب می باشند. دانش تعادل فازی، سرعت انتقال جرم و اطلاعات انحلال پذیری برای طراحی فرایندهای استخراج و تجهیزات، مهم هستند.

کلمات کلیدی: استخراج، انتقال جرم، انحلال پذیری، آب زیر بحرانی

۱- مقدمه

(فیزیکی - شیمیایی) حلال شامل چگالی، نفوذ پذیری، گرانی و ثابت دی الکتریک، بسیار قابل ملاحظه است. این خواص می توانند با تغییر فشار و دمای سیستم استخراج کنترل شوند [۵]. تغییر خواص آب با تغییرات دما و فشار، انتخاب پذیری بالای استخراج حل شونده ها را فراهم می کند. انتخاب پذیری از طریق بهبود انحلال پذیری و اثرات انتقال جرم بعلاوه کاهش گرانی و افزایش نفوذ حلال در شبکه نمونه انجام می شود [۷]. در استخراج با آب زیر بحرانی، آب، حلالی قطبی است اما اگر از 25°C تا 200°C تحت فشاری که حالت مایع نگه داشته شود، گرم شود ثابت دی الکتریکش از ۷۹ به ۳۵ کاهش می یابد که مقادیر بدست آمده مشابه حلال هایی مانند اتانول (۲۴) یا متانول (۳۳) است [۸].

استخراج (جامد- مایع) شامل انتقال مواد حل شونده از شبکه جامد به حلال است. حلال بر اساس مشخصه های انحلال پذیری حل شونده مورد نظر انتخاب می شود. در حالت ایده آل برای بدست آوردن یک جزء تا حد امکان خالص، ماده حل شونده باید انحلال پذیری بالایی در حلال داشته باشد در حالی که سایر ترکیبات شبکه جامد نیز نباید انحلال پذیری قابل ملاحظه ای داشته باشند. اقتصاد و امنیت همیشه در فرایند استخراج در نظر گرفته می شوند و در حقیقت حلال های ایمن و کم ضرر که به آسانی حذف یا بازیافت می شوند برای انتخاب محبوب تر هستند. اخیراً تمایلات زیادی در زمینه بکارگیری سیال زیر بحرانی وجود دارد [۴-۱]. تغییر پذیری آب زیر بحرانی به سبب خواص

1. Subcritical Water Extraction (SWE)

بنابراین سرعت درون شبکه‌ای نیز ثابت است؛ (۵) گرادیان غلظتی در پایان سطح مقطع استخراج‌کننده وجود ندارد. بنابراین موازنه جرم فاز سیال برای المان حجم محدود در هر بستر ثابتی به صورت زیر است [۱۲]:

$$\frac{\partial C_f}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C_f}{\partial z^2} - u \frac{\partial C_f}{\partial z} - \frac{k_f a_p}{\varepsilon} (C_f - C_{ps}) \quad (1)$$

شرایط مرزی وابسته:

$$D_L \frac{\partial^2 C_f}{\partial z^2} = u C_f \quad (\text{at } z = 0, \text{ for all } t) \quad (2)$$

$$\frac{\partial C_f}{\partial t} = 0 \quad (\text{at } z = L, \text{ for all } t) \quad (3)$$

$$C_f = 0 \quad (\text{at } t = 0, \text{ for all } z) \quad (4)$$

انتقال داخل یا خارج ذره فرض می‌شود که با نفوذ داخل شبکه‌ی حفره‌ها انجام می‌گردد. بنابراین موازنه جرم ذره (سیال داخل حفره‌ها):

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} + \frac{\partial C_s}{\partial t} = \frac{D_s \varepsilon_p}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) \quad (5)$$

شرایط مرزی وابسته:

$$k_f (C_f - C_s) = \varepsilon_p D_e \frac{\partial C_p}{\partial r} \quad (\text{برای تمام } z \text{ ها و } t \text{ ها}) \quad (6)$$

$$\frac{\partial C_p}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial C_s}{\partial r} = 0 \quad (\text{برای تمام } z \text{ ها و } t \text{ ها}) \quad (7)$$

$$C_p = C_{p0}, \quad C_s = C_{s0} \quad (\text{برای تمام } z \text{ ها و } t \text{ ها}) \quad (8)$$

غلظت‌های C_f ، C_p و C_s در معادله (۱) و (۵) ممکن است با مبنای (wt/vol) بجای مبنای (wt/vol) با وارد کردن چگالی‌های حلال و ذره در معادلات (۱) و (۵) بکار گرفته شوند. چگالی حلال با

در بین محققین استفاده از آب زیر بحرانی برای استخراج محصولات زیستی محبوبیت پیدا کرده است.

برای طراحی استخراج محصولات زیستی در استخراج‌کننده سیال زیر بحرانی، باید به اصول انتقال جرم و پارامترهای مهم برای استخراج توجه ویژه‌ای شود. در این مطالعه به بررسی انتقال جرم و مدل‌سازی انحلال‌پذیری استخراج با آب زیر بحرانی پرداخته شده است.

۲- مدل‌سازی استخراج با آب زیر بحرانی

استخراج با آب زیر بحرانی در ابتدای توسعه است و مدل‌سازی سیستم هنوز متداول نیست. خواجه نوری و همکاران بررسی چندین مدل سینتیکی و تعادلی SWE اسانس‌ها را ارائه دادند [۹]. برخی از مدل‌های موجود به صورت تجربی و ساده هستند و فرایند استخراج را خیلی خوب توصیف می‌کنند. هنوز این مدل‌ها بینشی را در پدیده انتقال جرم اساسی انجام شده در طول فرایند استخراج فراهم نمی‌کنند. استفاده از مدل بستر ثابت برای SWE مانیتول^۱ از برگ‌های زیتون، توسط قریشی و همکاران بررسی شده است [۱۰]. هم چنین این مدل برای استخراج ترکیبات اسانس‌ها در بسترهای پرشده مانند استخراج SWE تیمول از برگ‌های آویشن قابل استفاده است [۱۱].

۲-۱ مدل عمومی برای انتقال جرم در استخراج‌کننده ثابت

بستر

استخراج با آب زیر بحرانی معمولاً در بسترهای پر شده ثابت انجام می‌گیرد. انتقال جرم داخل بستر ثابت، درون استخراج‌کننده استوانه‌ای، ممکن است با مجموعه‌ای از معادلات دیفرانسیل جزئی توصیف شوند. ظرف استخراج به المان‌های حجمی اختلاف محدود ارتفاع Δz تقسیم می‌شود. معادلات بدست آمده ممکن است با شیوه‌های عددی حل شوند.

فرضیات مدل: (۱) اختلاف دما و گرادیان‌های دما در داخل بستر ناچیز است یعنی سیستم تک‌دماست و چگالی حلال در طول بستر ثابت می‌ماند؛ (۲) ماده حل شونده در معرض پراکندگی محوری در حلال به دلیل گرادیان غلظت در طول بستر است؛ (۳) خواص فیزیکی حلال ثابت می‌ماند؛ (۴) تخلخل بستر (ε) ثابت می‌ماند،

1. Mannitol

از این مورد اغلب برای استخراج با CO₂ فوق بحرانی گیاهان دارویی استفاده شده است [۱۴].

کیم و مزا (۲۰۰۶) دریافتند که در SWE ترکیبات فنولی از درخت کتان، در سرعت‌های جریان پایین استخراج با انتقال جرم خارجی کنترل می‌شود [۱۵]. آنکپانکول و همکاران (۲۰۰۷) دریافتند که در سرعت‌های جریان پایین (بین ۱/۶ و ۲/۴ mL/min)، استخراج آنتراکینون‌ها از ریشه‌های موریندا سیتریفولیا^۱ با انتقال جرم خارجی کنترل می‌شود [۱۶].

۲-۳ انتقال جرم داخلی

مرحله دوم وقتی اتفاق می‌افتد که ماده حل شونده آزاد در سطح، حذف می‌شود. استخراج در این موقع با حرکت محصول درون ماده یا ضریب انتقال جرم داخلی (D_e در معادله (۲)) کنترل می‌شود. نفوذ ماده حل شونده محلول داخل شبکه ماده، معمولاً مرحله محدودکننده سرعت در استخراج بیشتر ترکیبات گیاهی است. هو و همکاران (۲۰۰۸) دریافتند که نفوذ داخلی فاکتور کنترل‌کننده در SWE لیگان‌ها از آرد بذر کتان است [۱۷]. نتایج مشابهی برای استخراج لیگان‌ها از بذر کتان خرد نشده بدست آمده است [۸]. کوباتوبا و همکاران (۲۰۰۲) دریافتند که استخراج اسانس از گل میخک^۲ با انتقال جرم داخلی ماده حل شونده داخل شبکه جامد در طول SFE کنترل می‌شود اما در SWE با انتقال جرم خارجی ماده حل شونده به حلال کنترل می‌گردد [۱۸]. ایشان این گونه فرض کردند که SWE نسبت به CO₂ فوق بحرانی، در تغییر دادن شبکه‌های نمونه و جایجایی ماده حل شونده از مکان‌های پیوند خورده اصلی‌اش مؤثرتر است. فرایند استخراج ممکن است با ترکیب مکانیزم‌های مختلف کنترل شود و با تغییر پارامترهای استخراج در طول فرایند تغییر کند [۸].

۲-۴ اثرات پارامترهای فرایند بر روی استخراج

بهینه‌سازی استخراج با تغییر پارامترهای فرایند، مرحله مهمی است. برای تعیین اثرات پارامترهای عملیاتی در SWE و بهینه‌سازی استخراج تحقیقات زیادی انجام شده است [۱۹، ۲۰]. همیشه باید بین بیشترین بازدهی (سهم مقدار استخراج شده تا مقدار کل در

پارامترهای فرایندی مانند دما و فشار تغییر خواهد کرد. اگرچه دما و فشار برای سیالات فوق بحرانی با اهمیت هستند، اما برای SWE تغییرات چگالی با فشار به دلیل طبیعت تراکم ناپذیر مایعات ناچیز است (تغییری در چگالی با فشار نداریم). ولی در عین حال ممکن است برخی فواید به دلیل افزایش فشار در نفوذ حلال در سلول‌ها و حفره‌های مواد آلی وجود داشته باشد. این موضوع در مقابل عامل بالقوه برای فروپاشی بستر و کاهش در تخلخل سنجیده می‌شود که منجر به سرعت‌های درون شبکه‌ای پایین‌تر خواهد شد. البته برای SWE افزایش فشار از ۱۰ تا ۶۰۰ MPa در ۲۵ °C باعث افزایش در ثابت دی الکتریک از ۷۹ به ۹۳ خواهد شد [۱۳]. این موضوع افزایش اندکی در قطبیت SWE ایجاد می‌کند که منجر به اثر منفی بر روی استخراج ترکیبات غیر قطبی خواهد شد. در SWE قید فرضی مهمی وجود دارد که باید فشار تا اندازه کافی بالا باشد که حلال را در حالت مایع نگه دارد و تنها نیاز اندکی به افزایش فشار در سطوح بالا است.

در مدل‌سازی استخراج اسانس آویشن شیرازی با آب زیر بحرانی معادلات (۱) تا (۸) با استفاده از رابطه تعادلی خطی بین حل شونده در سطح ذره جامد و فاز سیال با شیوه کرنک نیکلسون حل شدند. مدل شامل سه پارامتر ضریب انتقال جرم، ضریب پراکندگی محوری و ضریب نفوذ درون ذره‌ای بود. آخرین پارامتر به عنوان پارامتر تنظیم مدل انتخاب شده و بقیه با استفاده از روابط تجربی موجود تخمین زده شدند. ضریب نفوذ درون ذره‌ای (m²/s) (۲ × ۱۰^{-۱۲}) بود [۱۱].

۲-۲ انتقال جرم خارجی

فرایند استخراج در دو مرحله مجزا با دو شیوه مختلف انتقال جرم انجام می‌شود. اولین مرحله در ابتدای فرایند وقتی روغن یا ماده حل شونده به طور آزاد وجود دارد یا به سطح ماده نفوذ می‌کند. در این حالت استخراج با انتقال جرم خارجی کنترل می‌شود (ضریب k_f در معادله (۱)). تا وقتی که بیشترین انحلال‌پذیری ماده حل شونده در حلال بدست نیامده، محصول آزاد در دسترس از شبکه حذف می‌شود. استخراج برخی ترکیبات و مواد به طور کامل در اولین مرحله استخراج انجام می‌شود. در این مورد، استخراج تنها با معادله (۱) کنترل می‌شود و انتقال داخل ذرات (معادله (۲)) ناچیز است.

1. Morinda Citrifolia
2. Savory

۲-۴-۲ تأثیر شرایط حلال

معمولاً خواص ترمودینامیکی آب (در هر دو شرایط محیطی و زیر بحرانی) بر حسب استحکام ساختار پیوند هیدروژنی توصیف می‌شود. قدرت یک پیوند هیدروژنی، با حضور پیوندهای هیدروژنی اطرافش کنترل می‌شود. بنابراین یک تغییر کوچک در یک پیوند هیدروژنی بر کل حجم آب تأثیر می‌گذارد. تغییرات در قدرت پیوند هیدروژنی، در مقدار ثابت دی‌الکتریک و گرمای تبخیر مؤثر است [۲۶]. در دماهای پایین‌تر، پیوند هیدروژنی، قوی‌تر و مقدار ثابت دی‌الکتریک بیشتر است [۲۷]. هم‌چنان که دمای آب افزایش می‌یابد، تحریک حرارتی افزایش یافته و قدرت هر پیوند هیدروژنی کاهش می‌یابد و منجر به کاهش مقدار ثابت دی‌الکتریک می‌شود [۲۸]. به‌طور کلی کاهش در استحکام پیوند هیدروژنی درون مولکول‌های آب و کاهش در قطبیت آب منجر به افزایش انحلال‌پذیری ترکیبات آلی ناقطبی در آب می‌شود.

البته تغییرات در انحلال‌پذیری ترکیبات آلی غیرقطبی همیشه مستقیماً با مقادیر ثابت دی‌الکتریک متناسب نیستند، همان‌طور که در شکل (۱) نشان داده شده است. وقتی یک حل‌شونده به سیستم آب اضافه شود، فعل و انفعالات مولکولی پیچیده‌تری می‌تواند اتفاق بیفتد. فعل و انفعالات مولکولی پیچیده می‌تواند موجب روندهای انحلال‌پذیری مختلف در طی یک محدوده وسیع دمایی شود. برای بیشتر ترکیبات، افزایش انحلال‌پذیری مستقیمی تا حدود 150°C دیده شده و سپس بالاتر از 150°C افزایش انحلال‌پذیری بیشتری نتیجه‌گیری می‌شود. با این حال، برای ترکیباتی مانند بنزن، تولوئن، و (m-زایلن)، انحلال‌پذیری بین 25°C و 60°C کاهش می‌یابد و بالاتر از 60°C انحلال‌پذیری بالا می‌رود. همان‌طور که در شکل (۱) نشان داده شده است بیشتر عصاره‌های اکسیژن‌دار مانند (۸و۱-سینیول) رفتار مشابهی در اطراف 100°C نشان داده‌اند، [۲۹].

فشار، اثر ناچیزی بر انحلال ترکیبات آلی غیرقطبی در SWE دارد. به‌طور نمونه، افزایش فشار انحلال‌پذیری ترکیب آلی در آب زیر بحرانی را حتی در مواقعی اندکی کاهش می‌دهد [۳۱]. فشار مورد نیاز برای ایجاد اثر قابل ملاحظه بر روی انحلال‌پذیری هر ترکیب متفاوت است. به‌عنوان مثال، انحلال‌پذیری کربوکسیلیک اسیدها با افزایش مقدار فشار بیش از محدوده 350 بار کاهش می‌یابد [۳۲].

دسترس و بیشترین غلظت، تعادلی برقرار باشد. بیشترین بازدهی ممکن است برای محصولات با ارزش مطلوب باشد اما وقتی ارزش محصول پایین می‌آید، اقتصاد استخراج، افزایش در غلظت عصاره را حکم می‌کند. در بسیاری موارد، در شرایط عملیاتی متداول، وقتی 90% از ماده حل‌شونده استخراج شده است فرایند استخراج کامل در نظر گرفته می‌شود [۱۰]. کاهش حجم عصاره با حذف کردن حلال می‌تواند فرایند پر هزینه‌ای باشد و هزینه اضافه از بازیافت محصول اضافی قابل جبران نیست. شرایط عملیاتی ایده‌آل برای سیستم استخراج وقتی اتفاق می‌افتد که سیستم در اولین مرحله استخراج است. یعنی وقتی که با انحلال‌پذیری ماده حل‌شونده در حلال کنترل می‌شود.

۲-۴-۱ انحلال‌پذیری

در فرایند استخراج، انحلال‌پذیری هر ماده حل‌شونده در حلال مسئله اساسی است. انحلال‌پذیری، شرایط عملیاتی ایده‌آل را کنترل می‌کند و مقدار کمینه حلال مورد نیاز برای کامل شدن استخراج را تنظیم می‌نماید [۲۱]. وقتی انحلال‌پذیری ماده حل‌شونده در حلال بدست می‌آید (در شدت جریان پایین مناسب)، استخراج در اولین مرحله در حال عمل کردن است که به موجب آن استخراج با انتقال جرم خارجی کنترل می‌شود. انحلال‌پذیری هر محصولی می‌تواند از شیب (سرعت استخراج ثابت و انتقال جرم خارجی مرحله محدود کننده است) بخش خطی منحنی استخراج تعیین شود [۲۲-۲۴]. انحلال‌پذیری به چگالی حلال بستگی دارد. در مورد سیالات فوق بحرانی، به این معنا است که قدرت انحلال‌پذیری سیال ممکن است با تغییرات در فشار سیستم تغییر کند. مایعات تا حد زیادی انحلال‌پذیری در ناحیه‌ی زیر بحرانی غیرقابل تراکم هستند، بنابراین فشار اثر زیادی روی انحلال‌پذیری و استخراج در سیستم‌های SWE ندارد [۲۵]. در این مورد، دما اثر خیلی مهم‌تری نسبت به فشار روی انحلال‌پذیری محصول دارد. وقتی شدت جریان افزایش می‌یابد، امکانی در سیستم‌های استخراج بوجود می‌آید که ماده حل‌شونده آزاد روی سطح ماده به‌طور سریع حذف می‌شود و انتقال جرم ماده حل‌شونده در محصول، مرحله محدود کننده سرعت می‌شود. در برخی موارد افزایش شدت جریان، اهمیتی ندارد و تنها غلظت عصاره را کاهش می‌دهد و حلال بیشتری برای کامل کردن استخراج نیاز خواهد داشت.

1. 1,8-cineole

(معادله ۵) شامل اصطلاح شدت جریان نمی‌شود. هوو و همکاران (۲۰۰۸) دریافتند که انتقال جرم داخلی، فاکتور کنترل‌کننده لیگاندها از آرد بذر کتان با SWE است [۱۷]. بنابراین سرعت جریان اثر ناچیزی بر روی فرایند دارد. شلماشی و همکاران (۲۰۰۸) دریافتند که افزایش سرعت جریان در طول استخراج SWE، سرعت حذف کافئین از برگ‌های چای سیاه را افزایش داده است که استخراج بیشتر با انتقال از جامد به حلال (اولین مرحله) کنترل می‌شود [۳۵]. هرچند موثرترین شدت جریان (g/min) ۲ بود که بیشترین بازدهی کافئین در مقدار یکسان زمان بدست آمد. در این حالت حجم حلال، نصف مقدار حلال مورد نیاز در ۴ (g/min) بود. دانش مشخصات انتقال جرم در ظرف استخراج می‌تواند در بهینه‌سازی شدت جریان برای کمینه کردن زمان استخراج، در حالی که بازدهی بیشترین مقدار است، کمک کند.

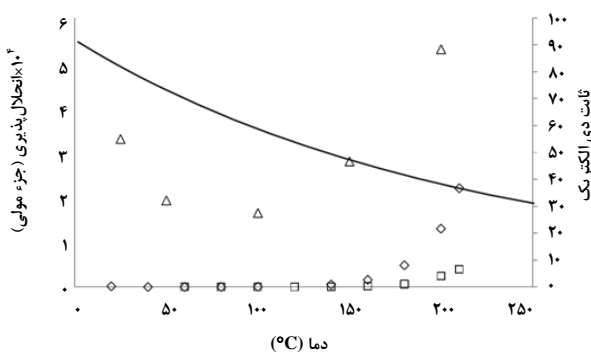
۲-۴-۴ خواص ماده

خواص فیزیکی ماده استخراجی نقش مهمی را در تعادل فازی و انتقال جرم در ظرف استخراج دارد. کاهش اندازه، استخراج به دلیل انتقال جرم با نفوذ را پیشرفت می‌دهد که متناسب با عکس مجذور بعد مشخصه است [۳۶]. علاوه بر اندازه ذرات بزرگتر، دیواره‌های سلولی آسیب کمتری می‌بینند و نفوذ حلال و محصول استخراج کاهش می‌یابند. با کاهش اندازه ذرات، مساحت سطح در واحد جرم بین ذره و حلال افزایش می‌یابد اما ذرات خیلی کوچک فضاهای حجمی خیلی کوچکی را در شبکه نمونه تولید می‌کنند که مقاومتی برای جریان سیال درون استخراج کننده می‌باشند. برای کاهش مناسب اندازه ذرات محدودیت‌هایی وجود دارد که آن را تا قبل از مقداری کاهش می‌دهند که تخلخل بستر (ε معادله ۱) به مقداری برسد که عبور سیال از بستر مشکل شود و یا امکان کانالیزه شدن و وجود ذرات ریز در عصاره کیفیت را کاهش دهد. اگر اندازه ذره به اندازه مناسبی کاهش یابد، دیگر نفوذ داخلی فاکتور کنترل کننده نخواهد بود و انتقال جرم خارجی از ذره به حلال فاکتور کنترل کننده خواهد بود [۳۷].

۲-۴-۵ نسبت طول به قطر استخراج کننده

نسبت طول به قطر بستر، عامل مهمی در طراحی ظروف استخراج

در حالی که انحلال‌پذیری آنتراسن در SWE با افزایش مقدار فشار بیش از ۲۸۰۰ بار کم می‌شود [۳۳]. معمولاً استخراج با آب زیر بحرانی در فشارهای بین ۲۰ بار و ۱۰۰ بار انجام می‌شوند، که در آن اختلافات انحلال‌پذیری به علت تغییرات فشار ناچیز است [۳۴].



شکل ۱- انحلال‌پذیری آنتراسن (○) [۳۰]، پی- تراپیلین (□) [۳۰] و ۱،۸ سینیول (Δ) [۳۰] در آب زیر بحرانی. خط روند به عنوان راهنما اضافه شده است. ثابت دی‌الکتریک (-) از داده‌های مقالات بدست آمده است [۲۹]

۲-۴-۳ شدت جریان

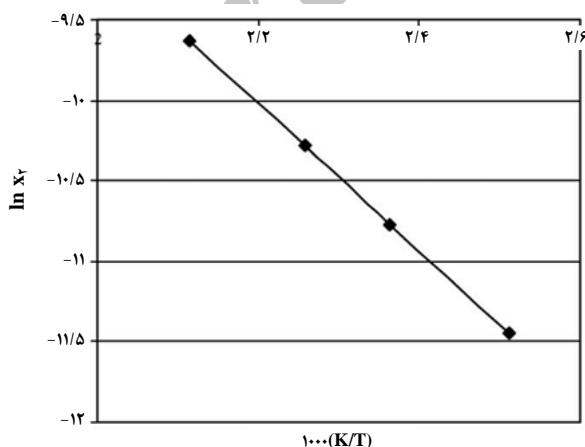
شدت جریان نسبت مستقیمی روی شیوه انتقال جرم برای سیستم و همچنین، طراحی استخراج‌کننده ثابت بستر دارد. وقتی شدت جریان به اندازه کافی زیاد باشد، گرادیان غلظتی بین سطح جامد و حلال شکل می‌گیرد و نفوذ داخل ماده، کنترل کننده سرعت می‌شود. اگر شدت جریان به اندازه کافی پایین باشد، حذف ماده حل شونده از سطح ماده کاهش می‌یابد و نفوذ ماده حل شونده درون شبکه جامد برای جایگزین کردن ماده حل شونده حذف شده از ماده کافی است. موازنه جرم فاز سیال (معادله ۱) شامل اصطلاحی است که شدت جریان استخراج کننده را در نظر گرفته است. بنابراین همان طور که در بالا بیان شد، وقتی استخراج تنها با انتقال جرم خارجی کنترل می‌شود به ندرت معادله (۱) حاکم 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 حل شونده می‌گردد. 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 اندکی بر سرعت استخراج ماده حل شونده داشته باشد

۳-۱ مدل‌های تجربی

در این بخش به مدل‌هایی توجه می‌شود که برای ایجاد یک معادله کلی مرتبه اول، دوم یا سوم بر اساس انحلال‌پذیری در دمای اتاق، داده‌های انحلال‌پذیری را مورد استفاده قرار داده و مدل بهینه‌ای برای پیش‌بینی انحلال‌پذیری یک ترکیب در SWE ارائه می‌دهند. پنج مدل تجربی برای پیش‌بینی انحلال‌پذیری هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای^۲ در SWE ارائه شده است [۴۰، ۴۲]. فرم اولیه مدل‌های تجربی معادله (۹) است، که در آن $x_2(T)$ کسر مولی انحلال‌پذیری ترکیب آلی در آب در دمای T و $x_2(T_0)$ انحلال‌پذیری ترکیب در دمای محیط شناخته شده است.

$$\ln x_2(T) \approx \left(\frac{T_0}{T}\right) \ln x_2(T_0) \quad (9)$$

همان‌طور که توسط میلر و کلیفورد پیشنهاد شد، ایجاد این معادله با فرض عدم تغییر تابع گیبس محلول در محدوده دمایی و جذب آب با جسم حل شده می‌باشد [۴۰]. معادله بالا می‌تواند برای کسر مولی تقریبی انحلال‌پذیری در دمای T به واسطه کسر مولی انحلال‌پذیری معلوم در یک دمای خاص استفاده شود. دمای T_0 برابر با ۳۹۸ کلوین در نظر گرفته می‌شود. همان‌طور که در شکل (۲) نشان داده شده، داده‌های انحلال‌پذیری میلر و کلیفورد برای آنتراکینون‌ها با روش استاتیک به خوبی توسط پانگ نرون (۲۰۰۶) با تقریب صفر تطبیق شده‌اند [۴۳].



شکل ۲- داده‌های انحلال‌پذیری منطبق شده برای مدل تجربی درجه صفر [۴۳]

است. هزینه ظرف استخراج به طور جزئی متأثر از حجم و به طور عمده متأثر از قطر است. در استخراج‌کننده‌های بلند، فشار برگشتی ممکن است اتفاق افتد و ظروف با قطر زیاد استخراج ناهمگن را نتیجه دهند که منجر به اثرات شعاعی در استخراج کننده می‌شوند [۳۸]. معمولاً نسبت طول به قطرهای متفاوت زیادی برای استخراج SWE در دامنه مشابه ۲-۲۵ وجود دارند. اما با توجه به هزینه، این مقدار بین ۵ و ۷ است [۳۸].

۳- مدل‌سازی انحلال‌پذیری ترکیبات آلی در آب زیر بحرانی

انحلال‌پذیری یک ماده خاصیتی بنیادی است که می‌تواند برای بررسی امکان استخراج مورد استفاده قرار گیرد. مدل‌های انحلال‌پذیری باید بدرستی چگونگی انحلال یک ترکیب در SWE را پیش‌بینی کنند و به تعیین این که آیا فرایند، مطلوب است یا نه، قبل از انجام آزمایش‌ها کمک نمایند. هم چنین اگر فرایند برای مقیاس‌های صنعتی استفاده می‌شود، مدل‌های انحلال‌پذیری ضروری هستند [۳۹].

مدل‌های انحلال‌پذیری SWE از سال ۱۹۹۸، هنگامی که داده‌های انحلال‌پذیری محدودی در دسترس بود توسعه یافت [۴۰]. در بسیاری از مدل‌ها، مدل‌سازی انحلال‌پذیری تنها با در نظر گرفتن خواص آب خالص (برحسب تأثیرات پیوند هیدروژنی) انجام شده و ساختار مواد حل شونده نادیده گرفته شده بود. این مدل‌ها در دماهای بالا (حدود ۳۰۰ °C) و یا پایین (حدود ۱۰۰ °C) دقت داشتند، اما در هر دو دما دقت نداشتند. اولین مدل بر اساس بکارگیری هر دو خواص حلال و حل شونده بود که در سال ۲۰۰۸ با نام مدل اصلاح شده ضریب فعالیت عملکردی کلی^۱ منتشر شد [۴۱]. در نتیجه استفاده از خواص مواد حل شونده منجر به مدلی شد که در هر دو دمای بالا و پایین دقت داشت.

در این بخش، شرح مختصری از مدل‌های انحلال‌پذیری عمده توسعه یافته ترکیبات آلی در SWE در بیش از ۱۰ سال گذشته ارائه شده است. مدل‌ها به چهار زیر گروه (تجربی، پارامتر انحلال‌پذیری، مشخصه ترکیب خالص و مدل‌های (M-UNIFAC)) تقسیم شده و به ترتیب زمان انتشار آن‌ها بررسی شده‌اند.

2. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)

1. Modified Universal Functional Activity Coefficient (M-UNIFAC)

اساس رگرسیون حداقل مربعات، پانگ نرون و همکاران معادله تقریبی زیر را پیشنهاد کردند [۴۳]:

$$\ln x_2(T) \approx \left(\frac{T_0}{T}\right) \ln x_2(T_0) + -0.201 \left(\frac{T-T_0}{T_0} - 1\right)^3 \quad (13)$$

معادله (۱۳) تقریب نزدیک تری از انحلال پذیری آنتراکینون ها در SWE در دماهای پائین (جدول (۱)) گزارش می کند. محاسبه حداقل مربعات انحراف نشان می دهد که از بین این ۵ مدل، معادله (۹) و (۱۱) تقریب نزدیک تری دارند.

جدول ۱- انحلال پذیری آلینازین استاندارد در SWE

کسر مولی انحلال پذیری (10^{-5})						دما (K)
معادله (۱۳)	معادله (۱۲)	معادله (۱۱)	معادله (۱۰)	معادله (۹)	داده های تجربی	
۱/۳۱	۰/۱۵	۱/۰۷	۱/۰۷	۱/۰۷	۱/۰۷±۰/۰۶۵	۳۹۸
۲/۴۸	۰/۴۱	۲/۱۰	۲/۱۱	۲/۱۱	۳/۱۸±۰/۴۲۷	۴۲۳
۳/۹۴	۰/۸۵	۳/۴۱	۳/۵۰	۳/۴۲	۳/۹۰±۰/۴۱۸	۴۴۳
۷/۳۲	۲/۲۰	۶/۵۰	۷/۲۶	۶/۵۷	۶/۲۶±۰/۵۳۳	۴۷۳
۱۵/۶	۷۹/۰۴	۱۲/۵۹	۱۴/۹۷	۱۲/۷۳		متوسط درصد انحراف

در کل خطاهای نسبتاً زیاد مدل های انحلال پذیری ذکر شده می تواند به دو دلیل باشد. اول این که ترکیبات مدل شده غیر مشابه بودند (ساختارهای شیمیایی در جدول (۲) نشان داده شده است)، و مدل بر این ترکیبات منطبق شده است (جدول (۳)). هم چنین قرارگیری گروه های جانبی مختلف در ترکیبات آلی غیر قطبی می تواند تأثیر بسیار زیادی بر انحلال پذیری آن ها داشته باشد. منبع دیگر خطا می تواند به علت تغییر خواص پیوند هیدروژنی آب باشد.

البته زمانی که اعتبار مدل با رسم این معادله $T \ln x_2(T) - T_0 \ln x_2(T_0)$ در مقابل دما بررسی می شود، مدل اختلاف معنی داری با داده ها دارد. برای اصلاح آن میلر و کلیفورد یک مدل تقریبی بهبود یافته ای را با افزودن عبارت مکعبی $15 \left(\frac{T_0}{T} - 1\right)^3$ به صورت زیر پیشنهاد کردند [۳۹]:

$$\ln x_2(T) \approx \left(\frac{T_0}{T}\right) \ln x_2(T_0) + 15 \left(\frac{T_0}{T} - 1\right)^3 \quad (10)$$

باید توجه شود که معادلات (۹) و (۱۰) اطلاعات مربوط به ساختار مولکولی جسم حل شده را در بر نمی گیرند. این معادلات مقدار یکسانی از انحلال پذیری در آب زیر بحرانی برای تمام ترکیبات آلی می دهند. پانگ نرون و همکاران از این روابط برای پیش بینی انحلال پذیری آنتراکینون ها در SWE استفاده کردند [۴۳]. مقادیر پیش بینی شده توسط معادلات (۹) و (۱۰) در جدول (۱) نشان داده شده است. با توجه به درصد انحراف داده ها، معادله (۱۱) توافق بهتری با داده های تجربی نسبت به معادله (۱۰) می دهد. در ادامه پانگ نرون و همکاران، بر اساس رگرسیون حداقل مربعات معادله، پارامتر جدیدی برای معادله (۹) به صورت عبارت مکعبی $1.624 \left(\frac{T}{T_0} - 1\right)^3$ پیشنهاد دادند [۴۳]:

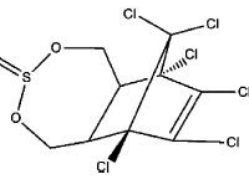
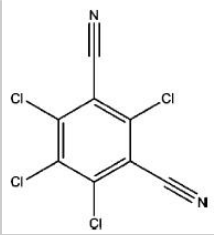
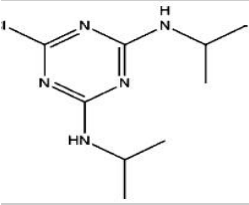
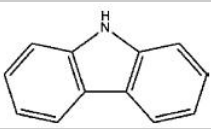
$$\ln x_2(T) \approx \left(\frac{T_0}{T}\right) \ln x_2(T_0) + 15 \left(\frac{T_0}{T} - 1\right)^3 - 1.624 \left(\frac{T}{T_0} - 1\right)^3 \quad (11)$$

همان طور که در جدول (۱) نشان داده شده، تقریب نزدیک تری با معادله (۱۱) نسبت به معادله (۱۰) بدست آمده است. هم چنین، معادله تقریبی دیگری برای انحلال پذیری آلکیل بنزن ها، ارگانیک های مایع در آب زیر بحرانی توسط ماتیس و همکاران (۲۰۰۴) پیشنهاد شده است. معادله پیشنهاد شده شامل یک عبارت مکعبی اصلاح شده به صورت زیر است [۴۲]:

$$\ln x_2(T) \approx \left(\frac{T_0}{T}\right) \ln x_2(T_0) + 2 \left(\frac{T-T_0}{T_0} - 1\right)^3 \quad (12)$$

اگرچه معادله (۱۲) تقریب معقولانه تری از داده های انحلال پذیری آنتراکینون ها می دهد، اما هنوز هم تقریب ضعیفی دارد. بنابراین بر

جدول ۲- انحلال‌پذیری برخی از آروماتیک‌ها در SWE.

انحلال‌پذیری ($\times 10^9$) *				دما (°K)
آروماتیک‌های دیگر				
اندوسولفان II	کلروتالونیل	پروپازین	کاربازول	
۰/۲۷	۰/۱۸	۶/۳	۱۱۰	۲۵
۱/۱	۰/۸	۱۳/۷	۴۵۰	۵۰
۳۰	۲۸	۱۰۶	۹۹۰۰	۱۰۰
۷۲۰	۹۵۰	۲۵۶۰	۱۶۲۰۰۰	۱۵۰
۴۵۰۰	۲۳۴۰۰	۲۶۸۰۰	۱۹۰۰۰۰۰	۲۰۰
				ساختار شیمیایی
۱	۳	۰	۶	پیوند آروماتیک
۳	۰	۴	۱	زنجیره آلیفاتیک
۰	۱	۰	۲	حلقه آروماتیک
S,۶Cl, ۳O	۲N, ۴Cl	۶N, Cl	N	گروه‌های جانبی دیگر
۴۰۶/۹۲	۲۶۵/۹۲	۲۰۷/۶۲	۱۶۷/۰۸	وزن مولکولی
[۴۴]	[۴۴]	[۴۴]	[۴۴]	مرجع

* انحلال‌پذیری بر مبنای جزء مولی است.

جدول ۳- انحلال پذیری آروماتیک‌های خوشه‌ای در SWE.

انحلال پذیری ($\times 10^9$) *			دما (°C)
آروماتیک‌های خوشه‌ای			
پربیلین	پیرین	تری فنیلین	
۰/۲۹	۱۰/۷		۲۵
		۱/۸۲	۴۰
۲/۱	۳۸		۵۰
		۶/۰۷	۶۰
		۲۳	۸۰
۱۲۰	۹۰۰	۸۹/۹	۱۰۰
		۳۵۳	۱۲۰
۵۰۰۰		۱۲۶۰	۱۴۰
			۱۵۰
		۳۷۷۰	۱۶۰
		۱۲۳۰۰	۱۸۰
		۲۳۰۰۰	۱۹۰
		۲۸۳۰۰	۱۹۵
			ساختار شیمیایی
۱۰	۸	۹	پیوند آروماتیک
۰	۰	۰	زنجیره آلیفاتیک
۵	۴	۴	حلقه آروماتیک
۰	۰	۰	گروه‌های جانبی دیگر
۲۵۲/۳۲	۲۰۲/۲۵	۲۲۸/۲۹	وزن مولکولی
[۳۱]	[۳۱]	[۳۰]	مرجع

* انحلال پذیری بر مبنای جزء مولی است.

۲-۳ پارامترهای انحلال‌پذیری هانسن^۱

پارامترهای انحلال‌پذیری هانسن برای اطمینان از انحلال‌پذیری ترکیبات قطبی و غیرقطبی در انواع حلال‌ها استفاده می‌شود. این روش انحلال‌پذیری را پیش‌بینی نمی‌کند و تنها "خوب" یا "بد" بودن حلال را می‌تواند تصدیق کند [۴۵].

برای انحلال یک ترکیب آلی در حلال، روش HSP توزیع جزئی نیروهای پراکندگی، قطبی و پیوند هیدروژنی را در نظر می‌گیرد. نیروهای پراکندگی از یک سری جداول کمکی گردآمده برای مولکول‌های آلی محاسبه می‌شوند [۴۵ و ۴۶]. نیروهای قطبی با استفاده از داده‌های گشتاور دو قطبی و نیروهای پیوند هیدروژنی با استفاده از داده‌های گرمای تبخیر محاسبه می‌شوند. به کمک این سه نیرو مکان ترکیبات و حلال، در فضای (۳-بُعدی) مشخص می‌شود. فاصله نسبی ترکیبات تا حلال، چگونگی انحلال ترکیبات را در حلال تعیین می‌کند.

پارامترهای انحلال‌پذیری هانسن برای محاسبه پارامترهای انحلال‌پذیری در SWE استفاده شده است. سرنیواز و همکاران HSP را برای پیش‌بینی توانایی SWE جهت انحلال تعدادی از ترکیبات آلی پیچیده مانند، کاتچین و گلوکوز استفاده کردند [۴۵]. اطلاعات جزئی تری در رابطه با اصلاحات توزیع پیوند هیدروژنی برای HSP اصلی در تحقیق ایشان وجود ندارد. البته این امکان وجود دارد که این مدل شرایط اصلاحی را برای پارامتر پیوند هیدروژنی آب، با استفاده از اصلاح اعمال شده توسط هانسن و اندرسن در نظر گرفته باشد [۴۷]. این روش، توانایی واجد شرایط بودن آب را به عنوان یک حلال "خوب" را نشان داد. ناتوانی روش برای محاسبه مقدار واقعی انحلال‌پذیری، کاربردهای مدل HSP را محدود کرده است.

۳-۳ مدل انحلال‌پذیری بر اساس خواص اجزای خالص

در سال ۲۰۰۶، مدل نیمه تجربی برای محاسبه انحلال‌پذیری ترکیبات آلی غیر قطبی در SWE توسعه یافت [۴۸]. این مدل خواص آب را در دمای بالا در نظر گرفته بود که نشان‌دهنده فعل و انفعالات پیوند هیدروژنی است. مدلسازی فعل و انفعالات پیوند هیدروژنی با استفاده از معادلاتی انجام شد که چگالی انرژی همجسی (تابعی از انرژی درونی) و ثابت دی‌الکتریک را به عنوان

توابع دمایی مدل کرده بودند. این مدل تعامل بین حلال و ترکیب آلی غیر قطبی را بررسی نکرده است.

این مدل برای محاسبه انحلال ۱۷ هیدروکربن آروماتیک چند حلقه‌ای مانند آنتراسن و نفتالن تنها از خواص آب و مواد حل شدنی خالص در دمای °C ۲۵ تا °C ۲۵۰ استفاده کرده است. خطای میانگین (مطلق) مدل ۴۴٪ بود. بعلاوه، این مدل از دمای اتاق تا °C ۲۵۰ برای همه ترکیبات آزمایش شده سازگار بود و خطا در محاسبات به دلیل نمایش ضعیف تعاملات پیوند هیدروژنی وجود نداشت. در نتیجه این مدل پیشرفتی بر مدل‌های تجربی قبلی دارد چون که در آن، پیوند هیدروژنی در هر دو دمای بالا و پایین مطرح شده، که باعث بهبود قدرت پیش‌بینی شده است.

۴-۳ مدل UNIFAC اصلاح شده^۲

مدل (M-UNIFAC) یک مدل ضریب فعالیت وابسته به دماست. ضریب فعالیت یک مخلوط از روی یک سری پارامترهای فعل و انفعال محاسبه می‌شوند که به طور تجربی برای داده‌های تعادلی (مایع-مایع) و (مایع-بخار) منطبق شده‌اند. این مدل نیازمند زیر بخش‌هایی از جسم حل شده آلی در تعدادی از گروه‌های جانبی (مانند حلقه‌های آروماتیک، گروه‌های هیدروکسید و گروه‌های اسید کربوکسیلی) است. که هر کدام اختصاصاً با پارامترهای تعاملی حجمی و مساحت سطحی تعیین می‌شوند [۴۹]. ضرایب فعالیت با استفاده از روابط ترمودینامیکی بین خواص نقطه ذوب ترکیبات و نسبت فوگاسیته (ترکیبات/حلال) به کسر مولی انحلال‌پذیری تبدیل می‌شوند [۴۸].


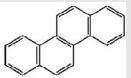
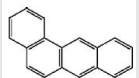
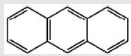

به تازگی، فورنری و همکاران مدل (M-UNIFAC) را برای تعدادی از ترکیبات آلی ناقطبی (مخصوصاً PAHها) در SWE بکار برده‌اند [۴۱]. در همین زمان، فورنری و همکاران مدل (M-UNIFAC) اصلاح شده^۳ را ایجاد کردند، که انحلال‌پذیری بیش از ۱۷ PAHs در آن منتشر شده بود (بسیاری از آنها در جدول (۳) و جدول (۴) نشان داده شده‌اند)، که امکان اصلاح پارامترهای برهم‌کنش (آب-کربن) آروماتیک را فراهم می‌سازد. مدل (M-UNIFAC) (تصحیح شده توسط فورنری) انحراف استاندارد متوسط مطلق^۴ ۴/۷٪ را از تمام انحلال‌پذیری‌های هیدروکربن آروماتیک منتشر

2. Modified Universal Functional Activity Coefficient (M-UNIFAC)
3. Modified-Fornari Universal Functional Activity Coefficient
4. Absolute Average Standard Deviation (AASD)

1. Hansen Solubility Parameters (HSP)

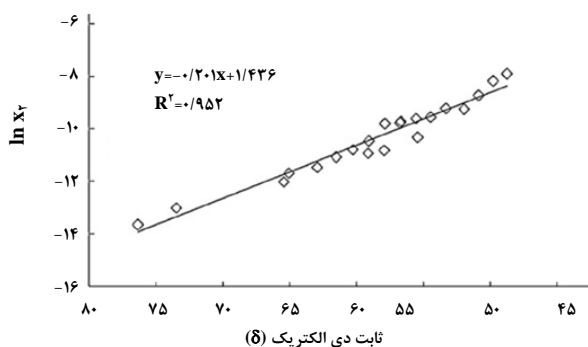
شده نشان می‌دهد. این پیشرفت انحلال‌پذیری با مدل (M-UNIFAC) برای PAH آنتراسن در شکل (۳) نشان داده شده است. دقت مدل (M-UNIFAC) بین دمای اتاق و 200°C ، بیش از مدل UNIFAC اصلی برای همه PAHs بود.

جدول ۴- انحلال‌پذیری ترکیبات آروماتیک خطی در آب زیر بحرانی

انحلال‌پذیری (10^4 ٪) *					دما ($^{\circ}\text{C}$)
آروماتیک‌های خطی					
کریسن	P- ترفنیل	۱،۲ بنزوتراسن	آنتراسن	فتالن	
			۸/۱		۲۵
		۳/۳۷	۱۱/۹	۶۹۲۰	۴۰
				۸۶۰۰	۴۵
۱				۱۱۴۰۰	۵۰
				۱۵۵۰۰	۵۵
	۰/۸۴۹	۸/۴۶	۴۲/۲	۲۰۷۰۰	۶۰
				۲۶۴۰۰	۶۵
				۳۴۸۰۰	۷۰
				۴۳۵۰۰	۷۵
	۳/۸۵	۲۹/۵	۱۳۷		۸۰
۱۳	۲۱/۹	۱۱۳	۴۵۷		۱۰۰
	۹۰	۴۱۸	۱۵۴۰		۱۲۰
	۳۷۲	۱۶۰۰			۱۴۰
۶۰۰		۲۹۶۰۰			۱۵۰
	۱۵۴۰		۱۵۹۰۰		۱۶۰
					۱۷۰
	۶۲۶۰		۴۸۴۰۰		۱۸۰
۱۵۸۰۰					۱۹۰
	۲۴۱۰۰		۱۳۰۰۰۰		۱۹۵
۷۵۸۰۰	۳۹۳۰۰		۲۲۰۰۰۰		۲۰۰
					۲۱۰
					۲۲۵
					ساختار شیمیایی
۹	۹	۹	۷	۵	پیوند آروماتیک
۲	۰	۰	۰	۰	زنجیره آلیفاتیک
۳	۴	۴	۳	۲	حلقه آروماتیک
۰	۰	۰	۰	۰	گروه‌های جانبی دیگر
۲۲۸/۲۹	۲۳۰/۳۱	۲۲۸/۲۹	۱۷۸/۲۲	۱۲۸/۱۶	وزن مولکولی
[۳۱]	[۳۰]	[۳۰]	[۳۱، ۳۰]	[۳۰]	مرجع

* انحلال‌پذیری بر مبنای جزء مولی است.

پارامترها به راحتی رگرسیون شوند و سپس برای پیش‌بینی انحلال در مخلوطی از حلال‌های مختلف تا 20°C مورد استفاده قرار گیرند. توسعه بیشتر مدل شامل تعاملات نظری بین ترکیبات و گروه‌های جانبی حلال (در روشی شبیه به مدل NRTL یا UNIFAC)، ممکن است موجب توانایی پیش‌بینی ثابت‌های خطی مدل بدون وجود داده‌های انحلال‌پذیری شود.

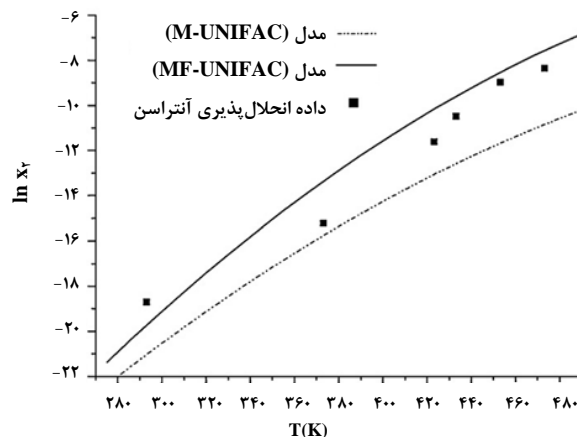


شکل ۴- انحلال‌پذیری بودزونید در محلول‌های SWE در مقابل ثابت دی‌الکتریک از 25°C تا 200°C [۵۰]

۳-۶ بررسی مدل‌سازی داده‌های انحلال‌پذیری SWE

در طول دهه گذشته، با افزایش داده‌های انحلال ترکیبات آلی ناقطبی مدل‌ها دقت بیشتری بدست آورده‌اند. اگر داده‌های انحلال‌پذیری بیشتری در دسترس باشند، مدل‌ها برای طیف وسیع‌تری از ترکیبات آلی قابل اجرا خواهند بود. مدل (M-UNIFAC)، در مرحله فعلی توسعه خود، با دقت می‌تواند انحلال ترکیبات آلی غیر قطبی را با در نظر گرفتن هر دو حالت پیوند هیدروژنی و تعاملات (حلال- ماده) حل شونده مدل‌سازی کند. اصلاح پارامترهای تعامل (حلال- ماده) حل‌شونده نسبتاً به آسانی انجام می‌شود. بنابراین، همان‌طور که داده‌های انحلال‌پذیری بیشتری برای ترکیبات با ساختار مشابه و گروه‌های جانبی مختلف دسترس پذیر می‌شود، ممکن است مدل (M-UNIFAC) بهبود بیشتری یابد.

همان‌طور که قبلاً بحث شد، برخی از ترکیبات آلی ناقطبی می‌توانند رفتار انحلال‌پذیری ویژه‌ای نشان دهند. بعید است که مدل‌های انحلال‌پذیری تعمیم‌یافته قادر به گزارش این رفتارها باشند. کراسک تعدادی از مدل‌هایی که ممکن است قادر به گزارش



شکل ۳- انحلال‌پذیری SWE آنتراسن، نتایج تجربی میلر و همکاران [۳۱]، __ مدل (MF-UNIFAC)، ... مدل (MF-UNIFAC) [۴۱]

مدل UNIFAC دیگری توسط فورنری در نظر گرفته شده که از عبارات مرتبط با تصحیح پیوند هیدروژنی (مدل (A-UNIFAC)) استفاده کرده است [۴۱]. اما این مدل دقت کمتری نسبت به مدل (M-UNIFAC) داشت.

۳-۵ مدل ثابت دی‌الکتریک

به تازگی مقاله‌ای منتشر شده که انحلال‌پذیری ترکیب آلی را در SWE و حلال‌های آلی (اتانول- متانول) به عنوان تابعی مستقیم از ثابت دی‌الکتریک حلال مدل کرده است [۵۰]. برای نمونه همان‌طور که در شکل (۴) نشان داده شده، لگاریتم انحلال‌پذیری بودزونید^۱ در آب یک تابع خطی از ثابت دی‌الکتریک حلال است. دو پارامتر رگرسیون شده از داده‌های انحلال‌پذیری بودزونید در SWE خالص خطی بودند و با کسر مولی‌های مختلف از اتانول و متانول، برای پیش‌بینی انحلال در آب مورد استفاده قرار گرفتند. ثابت دی‌الکتریک مخلوط (آب- حلال آلی) با استفاده از داده‌های منتشر شده و معادلات آکرلوف مشخص شدند [۵۱]. پیش‌بینی‌های انحلال‌پذیری بین دمای 25°C و 200°C در حدود ۱٪ خطا با مقادیر تجربی داشتند.

این مدل با کمتر از ۳ نقطه از داده‌های انحلال‌پذیری معلوم، نمی‌تواند پیش‌بینی انجام دهد. با این حال، اگر انحلال‌پذیری مواد در دماهای مختلف در آب خالص شناخته شده باشد، ممکن است

1. Budesonide

- (Phaleria macrocarpa) using subcritical water", Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 16, 425-430 (2010).
- [4] Ko, M. J., Cheigh, Ch. I., Cho, S. W., Chung, M.S., "Subcritical water extraction of flavonol quercetin from onion skin", Journal of Food Engineering, 102, 327-333 (2011).
- [5] King, J. W., Gerabiel, R. D., "Isolation of polyphenolic compounds from fruits or vegetables utilizing sub-critical water extraction", US Patent 7, April 24, 181-208 (2007).
- [6] خواجه نوری، م.، حقیقی اصل، ع.، هرمزی، ف.، "بررسی کاربردهای آب زیر بحرانی"، مجله علمی ترویجی مهندسی شیمی ایران، شماره ۳۳، صفحه ۱۷-۱۰ (۱۳۸۶).
- [7] Richter, B. E., Jones, B. A., Ezzell, J. L., Porter, N. L., "Accelerated solvent extraction: a technique for sample preparation". Analytical Chemistry, 68, 1033-1039 (1996).
- [8] Cacace, J. E., Mazza, G., "Pressurized low polarity water extraction of lignans from whole flaxseed", Journal of Food Engineering, 77, 1087-1095 (2006).
- [9] Khajenoori, M., Haghighi Asl, A., and Hormozi, F., "Proposed Models for Subcritical Water Extraction of Essential Oils", Chinese Journal of Chemical Engineering, 17(3), 359-365 (2009).
- [10] Ghoreishi, S. M., Gholami Shahrestani, R., "Subcritical water extraction of mannitol from olive leaves", Journal of Food Engineering, 93, 474-481 (2009).
- [11] Khajenoori, M., Haghighi Asl, A., and Eikani, M. H., "Modeling of Superheated Water Extraction of Essential Oils", The 13th Iranian National Chemical Engineering Congress & 1st International Regional Chemical and Petroleum Engineering Kermanshah, Iran, 25-28 October, (2010).
- [۱۲] خواجه نوری، م.، حقیقی اصل، ع.، "بررسی مدل‌های سینتیکی استخراج با CO₂ فوق بحرانی از روغن‌های گیاهی"، مجله علمی ترویجی مهندسی شیمی ایران، شماره ۶۵، صفحه ۸۶-۶۸ (۱۳۹۱).
- [13] Pronyk, C., Mazza, G., "Review Design and scale-up of pressurized fluid extractors for food and bioproducts", Journal of Food Engineering, 95, 215-226 (2009).
- [14] 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).
- [15] Kim, J., Mazza, G., "Optimization of extraction of phenolic compounds from flax shives by pressurized low-polarity water", Journal of Agricultural and Food Chemistry, 54, 7575-7584 (2006).
- [16] Aneupankul, T., Goto, M., Sasaki, M., Pavasant, P., Shotpruk, A., "Extraction of anti-cancer damnacanthol from roots of Morinda citrifolia by subcritical water", Separation and Purification Technology, 55, 343-349 (2007).
- [17] Ho, C. H. L., Cacace, J. E., Mazza, G., "Mass transfer during pressurized low polarity water extraction of lignans from flaxseed meal", Journal of Food Engineering, 89, 64-71 (2008).

روند انحلال پذیری غیر ایده‌آل باشد را منتشر کرده، هر چند این مدل‌ها به مجموعه‌ی کاملی از داده‌های انحلال‌پذیری برای یک ترکیب خاص جهت منطبق کردن با مدل نیاز دارند [۵۲،۵۳].

۴- نتیجه‌گیری

دانش تعادلات فازی، سرعت انتقال جرم و اطلاعات انحلال‌پذیری برای طراحی فرایندهای استخراج و تجهیزات، مهم هستند. پیشرفت‌های اخیر در زمینه پیش‌بینی انحلال‌پذیری ترکیبات آلی غیر قطبی در SWE قابل ملاحظه، اما کاربرد مدل‌ها محدود است، زیرا هیچ یک از مدل‌ها توانایی ارائه روند انحلال‌پذیری ترکیبات دیگر را به جز آنچه بررسی شده است ندارند. در مدل‌های تجربی ارائه شده ارتباط بین ساختار مولکولی و مدل لحاظ نشده است. خطاهای موجود در مدل انحلال‌پذیری تجربی می‌تواند ناشی از عدم ارتباط مدل با ساختار مولکولی ترکیب حل شونده و یا عدم ملاحظه اثر پیوند هیدروژنی آب باشد. کمترین متوسط انحراف مدل‌های تجربی ۱۲/۵۹٪ گزارش شده است. در مدلی که بر اساس خواص اجزای خالص مطرح شده، اثر پیوند هیدروژنی نیز لحاظ شده ولی متوسط انحراف خطا ۴۴٪ بیان شده و ایراد این مدل عدم ارتباط بین انحلال‌پذیری و ترکیب آلی غیرقطبی می‌باشد. فوروری با استفاده از مدل (M-UNIFAC) تصحیح شده، امکان اصلاح پارامترهای برهم کنش حلال با ترکیبات آلی را فراهم نموده که متوسط انحراف این مدل ۴/۷٪ می‌باشد. در حال حاضر ایجاد یک بانک اطلاعات جامع‌تر برای تکمیل و افزایش مدل‌های فعلی گزارش شده لازم است. درک بهتر تعاملات بین SWE و مواد حل شونده منجر به بدست آوردن مدل‌های انحلال‌پذیری دقیق‌تری خواهد شد. لذا به نظر می‌آید مطالعه در این زمینه لازم است.

مراجع

- [1] Khajenoori, M., Haghighi Asl, A., Hormozi, F., Eikani, M. H., Noori, H., "Subcritical Water Extraction of Zataria Multiflora Boiss", Journal of Food Process Engineering, 32, 804-816 (2009).
- [2] Platonov, I. A., Nikitchenko, N. V., Onuchak, L. A., Arutyunov, Yu. I., Kurkin, V. A., and Smirnov, P. V., "Subcritical Water Extraction of Biologically Active Substances from Milk Thistle Seed (Silybum murianum L.)", Russian Journal of Physical Chemistry B, 4(8), 1211-1216 (2010).
- [3] Kim, W., Veriansyah, B., Lee, Y., Kim, J., "Extraction of mangiferin from Mahkota Dewa

- [18] Kubatova, A., Jansen, B., Vaudoisot, J. F., Hawthorne, S. B., "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*, 975(1), 175-188 (2002).
- [19] Cacace, J. E., Mazza, G., "Pressurized low polarity water extraction of biologically active compounds from plant products", In: Shi, J. (Ed.), *Functional Food Ingredients and Nutraceuticals: Processing Technologies*, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, 135-155 (2007).
- [20] Kim, J.-K., Mazza, G., "Extraction and separation of carbohydrates and phenolic compounds in flax shives with pH-controlled pressurized low polarity water", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(5), 1805-1813 (2009).
- [21] Shi, J., Kassama, L. S., Kakuda, Y., "Supercritical fluid technology for extraction of bioactive components", In: Shi, J. (Ed.), *Functional Food Ingredients and Nutraceuticals: Processing Technologies*, Taylor & Francis Group Boca Raton, FL, 3-43 (2007).
- [22] Bozan, B., Temelli, F., "Extraction of poppy seed oil using supercritical CO₂", *Journal of Food Science*, 68, 422-426 (2003).
- [23] Guclu-Ustundag, O., Temelli, F., "Solubility behavior of ternary systems of lipids, cosolvents and supercritical carbon dioxide and processing aspects", *The Journal of Supercritical Fluids*, 36, 1-15 (2005).
- [24] Ozkal, S. G., Salgin, U., Yener, M. E., "Supercritical carbon dioxide extraction of hazelnut oil", *Journal of Food Engineering*, 69, 217-223 (2005).
- [25] Smith, R. M., "Extractions with superheated water", *Journal of Chromatography A*, 975, 31-46 (2002).
- [26] Fernandez-Prini, R. J., Corti, H. R., Japas, M. L., "High-Temperature Aqueous Solutions: Thermodynamic Properties", CRC Press, Boca Raton, (1991).
- [27] Nakahara, M., Matubayasi, N., Wakai, C., Tsujino, Y., "Structure and dynamics of water: from ambient to supercritical", *Journal of Molecular Liquids*, 90(1-3), 75-83 (2001).
- [28] Caffarena, E. R., Grigera, J. R., "On the hydrogen bond structure of water at different densities", *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 342(1-2), 34-39 (2004).
- [29] Miller, D. J., Hawthorne, S. B., "Solubility of liquid organic flavor and fragrance compounds in subcritical (hot/liquid) water from 298 K to 473 K", *Journal of Chemical and Engineering Data*, 45(2), 315-318 (2000).
- [30] Karasek, P., Planeta, J., Roth, M., "Solubility of solid polycyclic aromatic hydrocarbons in pressurized hot water at temperatures from 313 K to the melting point", *Journal of Chemical and Engineering Data*, 51(2), 616-622 (2006).
- [31] Miller, D. J., Hawthorne, S. B., Gizir, A. M., Clifford, A. A., "Solubility of polycyclic aromatic hydrocarbons in subcritical water from 298 K to 498 K", *Journal of Chemical and Engineering Data*, 43(6), 1043-1047 (1998).
- [32] Khuwijitjaru, P., Adachi, S., Matsuno, R., "Solubility of saturated fatty acids in water at elevated temperatures", *Bioscience Biotechnology and Biochemistry*, 66(8), 1723-1726 (2002).
- [33] Curren, M. S. S., King, J. W., "Solubility of triazine pesticides in pure and modified subcritical water", *Analytical Chemistry*, 73(4), 740-745(2001).
- [34] Miller, D. J., Hawthorne, S. B., "Method for determining the solubilities of hydrophobic organics in subcritical water", *Analytical Chemistry*, 70(8), 1618-1621 (1998).
- [35] Shalmashi, A., Golmohammad, F., Eikani, M. H., "Subcritical water extraction of caffeine from black tea leaf of Iran", *Journal of Food Process Engineering*, 31, 330-338 (2008).
- [36] Crank, J., "The Mathematics of Diffusion", Clarendon Press, Oxford, England (1975).
- [37] Aguilera, J. M., "Solid-liquid extraction. In: Tzia, C., Liadakis, G. (Eds.), *Extraction Optimization in Food Engineering*", Marcel Dekker, Inc., New York, NY, 35-56 (2003).
- [38] Del Valle, J. M., Rivera, O., Mattea, M., Ruetsch, L., Daghero, J., Flores, A., "Supercritical CO₂ processing of pretreated rosehip seeds: effect of process scale on oil extraction kinetics", *The Journal of Supercritical Fluids*, 31, 159-174 (2004).
- [39] Meireles, M. A. A., "Supercritical extraction from solid: process design data (2001-2003)", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 7, 321-330 (2003).
- [40] Miller, D. J., Clifford, A. A., "Solubility of polycyclic aromatic hydrocarbons in subcritical water from 298 to 498 K", *J. Chem. Eng. Data*, 43, 1043 (1998).
- [41] Fornari, T., Stateva, R. P., Senorans, F. J., Reglero, G., Ibanez, E., "Applying UNIFAC-based models to predict the solubility of solids in subcritical water", *The Journal of Supercritical Fluids*, 46(3), 245-251 (2008).
- [42] Mathis, J., Gizir, A. M., Yang, Y., "Solubility of alkylbenzenes and model for predicting the solubility of liquid organic in high-temperature water", *J. Chem. Eng. Data*, 49, 1269 (2004).
- [43] Pongnaravane, B., Goto, M., Sasaki, M., Anekpankul, Th., P., Pavasant, Shotipruk, A., "Extraction of anthraquinones from roots of *Morinda citrifolia* by pressurized hot water: Antioxidant activity of extracts", *J. of Supercritical Fluids*, 37, 390-396 (2006).
- [44] Miller, D. J., Hawthorne, S. B., "Method for determining the solubilities of hydrophobic organics in subcritical water", *Analytical Chemistry*, 70(8), 1618-1621 (1998).
- [45] Hansen, C. M., "Hansen Solubility Parameters, A Users Handbook", CRC Press, Boca Raton, (2000).
- [46] Srinivas, K., King, J. W., Hansen, C. M., "Prediction and Modeling of Solubility Phenomena in Subcritical Fluids Using an Extended Solubility Parameter Approach", ACS-AIChE National Meeting, Spring April 6-10, New Orleans, Louisiana (2008).
- [47] Hansen, C. M., Andersen, B. H., "The affinities of organic solvents in biological systems", *American Industrial Hygiene Association Journal*, 49(6), 301-308 (1988).
- [48] Karasek, P., Planeta, J., Roth, M., "Solubility of solid polycyclic aromatic hydrocarbons in pressurized hot water: correlation with pure component properties", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45(12), 4454-4460 (2006).

- [49] Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N., de Azevedo, E. G., "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", 3rd edition, Prentice-Hall, Inc., 258-287 (1999).
- [50] Carr, A. G., Mammucari, R., Foster, N., "The solubility and solubility modeling of budesonide in pure and modified subcritical water solutions", The Journal of Supercritical Fluids, 55(1), 37-42 (2010).
- [51] Akerlof, G., "Dielectric constants of some organic solvent-water mixtures at various temperatures", Journal of the American Chemical Society, 54(11), 4125-4139 (2002).
- [52] Karasek, P., Planeta, J., Roth, M., "Solubilities of adamantane and diamantine in pressurized hot water", Journal of Chemical and Engineering Data, 53(3), 816-819 (2008).
- [53] Karasek, P., Planeta, J., Roth, M., "Solubilities of oxygenated aromatic solids in pressurized hot water", Journal of Chemical and Engineering Data, 54(5), 294-301 (2009).

Archive of SID