

*

(/ / / / / /)

در این مقاله، یک مدل ریاضی مناسب برای فرایند جذب سطحی ناخالصی اتیل استات موجود در جریان دی اکسید کربن در شرایط فوق بحرانی روی دانه‌های جاذب کربن فعال ارائه شده است. این مدل، این توانایی را دارد که اثر عوامل مختلف مؤثر بر فرایند جذب سطحی همانند سرعت جریان، دما و فشار را در نتایج حاصل از خروجی بستر نشان دهد. در این کار سعی شده است گستره وسیعی از شرایط عملیاتی پوشش داده شود. در مدل حاضر، مقاومت انتقال جرم از توده فاز سیال فوق بحرانی به سطح جامد و مقاومت نفوذ در جامد متخلخل در نظر گرفته شده است. بستر جذب در شرایط غیرایده‌آل و دارای پراکندگی محوری است. در فاز جامد، عمل جذب به صورت سینتیکی و به کمک واکنش درجه اول جذب/دفع سطحی در نظر گرفته شده است. نتایج حاصل از مدل و آزمایش تطابق قابل قبولی دارد.

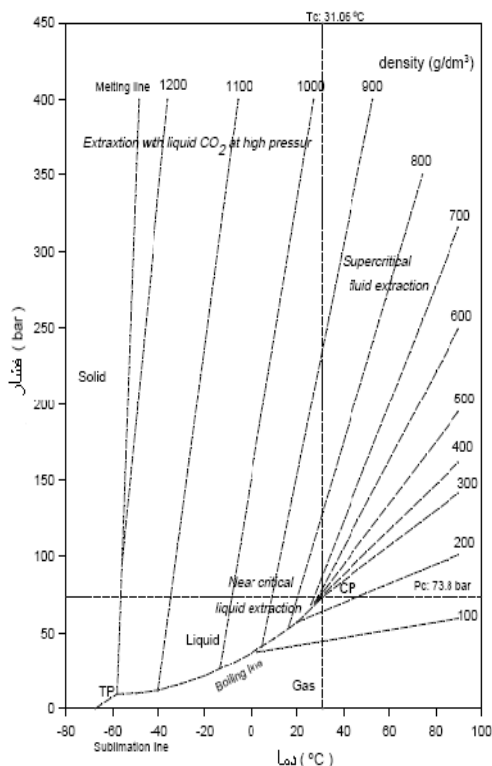
: سیال فوق بحرانی، جذب سطحی فوق بحرانی، دی اکسید کربن، اتیل استات، کربن فعال

فوق بحرانی، لازم است فشار کاهش یابد. از سویی تبدیل دوباره حلال بازیابی شده به حالت فوق بحرانی مستلزم صرف انرژی است. اما چنانچه بتوان ماده حل شده را توسط عملیات جذب سطحی در همان شرایط فشار و دمای فوق بحرانی جذب کرد و از حلال جدا کرد، دیگر نیازی به تغییر فشار سیستم نیست و به این وسیله بدون تغییر فشار و دما، حلال فوق بحرانی بازیابی شده و مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲].

هدف اصلی در این مقاله، بررسی جذب سطحی ناخالصی اتیل استات در شرایط فوق بحرانی روی کربن فعال است که به صورت یک مدل ریاضی بتواند اثر عوامل مختلف را روی بازده جذب نشان دهد و بتواند تغییر غلظت ماده جذب‌شونده را از فاز فوق بحرانی به فاز جامد به دست آورد. دلیل انتخاب اتیل استات به عنوان ماده جذب‌شونده این است که جزء فرار موجود در بسیاری از میوه‌ها (مانند سیب و انگور و ...) است و از آنجا که برای استخراج اسانس این نوع میوه‌ها با کمک دی اکسید کربن فوق بحرانی، امکان آلودگی دی اکسید کربن خروجی به اتیل استات وجود دارد، در این

در طی چند دهه اخیر، تمایلات صنعتی و تحقیقاتی بر کاربرد سیالات فوق بحرانی معطوف بوده است. به عنوان مثال، این سیالات می‌توانند به عنوان یک حلال استخراج‌کننده در فرایندهای جداسازی مخلوط‌های چندجزیی به کار روند که به طور معمول این استخراج در دما و فشاری بالاتر از مقادیر دما و فشار بحرانی حلال انجام می‌گیرد. فرایند جداسازی به دلیل اختلاف در برهم کنش‌های ویژه میان سازنده‌های مخلوط (حل شونده‌ها) و سیال فوق بحرانی (حلال) امکان می‌یابد. امروزه تمایل به کاربرد این حلال‌ها در مقیاس تجاری بسیار بیشتر از گذشته است. با توجه به این پیشرفت‌ها، دی اکسید کربن حلالی است که به دلیل دما و فشار بحرانی به نسبت پایین و غیر سمی بودن آن، بیشتر از همه مورد توجه قرار گرفته است [۱].

گازها در شرایط فوق بحرانی (به دلیل افزایش چگالی و کاهش ضریب نفوذ) به یک حلال بسیار عالی تبدیل می‌شوند که می‌توانند مواد مختلف سنگین‌تر را در خود حل کنند. پس از انحلال برای جدا کردن ماده حل شده از حلال



شکل ۱: نمودار فشار-دما برای دی اکسید کربن به همراه دانسیته [۱].

شکل (۱) دانسیته دی اکسید کربن به صورت تابعی از فشار و دما بیان شده است. حوالی نقطه بحرانی، محدوده نزدیک شرایط بحرانی نامیده می‌شود. در این محدوده، طبق شکل ۱ نشان داده شده است که تغییر کوچکی در فشار می‌تواند یک تغییر بزرگ در دانسیته ایجاد کند.

خواص فیزیکی سیال‌های نزدیک به شرایط بحرانی حد متوسطی میان خواص مایعات و گازهای آنها در شرایط اطراف نقطه بحرانی است. دانسیته چنین سیالی، نزدیک دانسیته مایع در فشارهای بالا است و ویسکوزیته آن دارای درجه بزرگی بیشتر از گاز و ضرایب نفوذ خود به خودی ۱۰ تا ۱۰۰ مرتبه کمتر از یک گاز است.

با توجه به اینکه بیشترین تغییرات دانسیته در محدوده فوق بحرانی، بالای نقطه بحرانی، رخ می‌دهد، بیشترین قدرت حلال را در این محدوده مشاهده می‌کنیم. محدوده اطراف نقطه بحرانی برای پیشرفت فرایند، بسیار مناسب است، زیرا اگر تغییر کوچکی در فشار در حالت دما ثابت و یا هر تغییر کوچکی در دما در هر حالت فشار ثابت بدهیم، تغییر بزرگی در دانسیته رخ می‌دهد.

پژوهش جذب سطحی این ماده مورد توجه قرار گرفته است. در نهایت داده‌های تجربی به دست آمده از آزمایش‌های مختلف، با نتایج حاصل از حل عددی مدل ریاضی ارائه شده، مقایسه شده‌اند.

مزایای استفاده از حلال فوق بحرانی نسبت به حلال در شرایط معمولی را می‌توان به صورت زیر خلاصه کرد: قدرت انحلال‌گزینشی یک سیال فوق بحرانی نسبت به حلال‌های متعارف بسیار بیشتر است. علاوه بر آن، چگالی زیاد می‌شود، گرانیروی آن کم است و نفوذ مواد حل شده به آن می‌تواند تا حدود صد برابر مایعات معمولی بیشتر شود. یک سیال فوق بحرانی به راحتی می‌تواند در جامدات متخلخل نفوذ کند و جزء مورد نظر را در خود حل کند. در نهایت ماده جذب شده را می‌توان با تغییر دما و کاهش فشار بازیابی کرد. بزرگ‌ترین ایراد استخراج با سیال فوق بحرانی، فشار بالای مورد نیاز آن است.

استفاده از دی اکسید کربن فوق بحرانی به عنوان حلال به دلایل زیر مورد توجه بسیار قرار گرفته است:

- به دلیل داشتن دمای بحرانی پایین، برای انحلال مواد حساس به گرما مناسب است.
- غیر قابل اشتعال است.
- غیر سمی است.
- ظرفیت انحلال زیادی دارد که این موضوع باعث کاهش میزان مصرف حلال می‌شود.
- با محصولات و دستگاه‌های استفاده شده در فرایند، واکنش نمی‌دهد.
- موارد ذکر شده در صنایع غذایی و دارویی اهمیت زیادی دارد [۱].

یک گاز مانند دی اکسید کربن در اثر افزایش فشار به مایع تبدیل می‌شود و چگالی آن همانند یک مایع افزایش می‌یابد. برای مثال در دماهای نزدیک به $C_{31.06}$ (دمای بحرانی CO_2) دی اکسید کربن با افزایش فشار به مایع تبدیل می‌شود (شکل ۱).

در نقطه بحرانی، خواص فاز مایع و بخار با هم یکی می‌شوند. در نقطه بحرانی برای مایعات خالص این معادله را داریم:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right) = 0 \quad \text{at} \quad P=P_c \text{ and } T=T_c \quad (1)$$

۲) یک مدل سینتیکی که در آن انتقال جرم خارجی و داخلی ذره و یک مرحله دفع سطحی بازگشت ناپذیر، تمام فرایند را کنترل می‌کند. در این مدل باید فرض کرد که همه مقاومتها در مقابل انتقال جرم، فقط در فاز حلال اتفاق می‌افتد.

جی، مدراس و همکارانش یک مدل برای تنظیم پروفیل‌های دفع سطحی مواد آلی مختلف از خاک پیشنهاد کردند. آنها در این مدل، نفوذ مؤثر و پراکندگی محوری و انتقال جرم خارجی را در نظر گرفتند و همین طور این مدل را با به کار بردن روش تعامد تلفیقی ۱ در اجزای محدود حل کردند [۸]. ام، پالتو و ای، ریورچن تلاش‌هایی برای تعمیم دادن شبیه‌سازی مدل‌های ریاضی با ارائه یک مدل کلی بدون بعد برای فرایند استخراج فوق بحرانی روی روغن‌های سبزیجات انجام دادند [۹].

مدل پیشنهادی در این مقاله، در بردارنده مرحله جذب سطحی و همچنین همه مراحل انتقال جرم است. مزیت این مدل نسبت به سایر مدل‌ها در به کار بردن توصیف کامل و واقعی از فرایند جذب سطحی است که فرضیه‌های آن در مرحله مدلسازی ارائه خواهد شد.

یک بستر پر شده با طول ۲۰ سانتی متر و قطر داخلی ۰/۸ سانتی متر و کربن فعال تجاری -CAL- CHEMVIRON به عنوان جاذب به صورت دانه‌های کروی در نظر گرفته شده است. خواص کربن فعال در جدول (۱) نمایش داده شده است. اتیل استات اولیه با خلوص ۹۸ درصد به عنوان ماده جذب شونده در این فرایند است. غلظت جذب شونده در بارگذاری اولیه در جاذب برابر $C_s=0$ در نظر گرفته می‌شود. دی اکسید کربن با خلوص ۹۹/۹۵ درصد به عنوان حلال فوق بحرانی با مقادیر معلوم حل شونده (CO) به بستر تزریق می‌شود و عملیات به صورت هم‌زمان انجام می‌شود. آزمایش‌ها و نتایج آن از مرجع [۱۰] استخراج شده است.

موازنه جرمی در شرایط غیر یکنواخت بر جزء حل شونده در فاز جامد و همین طور فاز سیال فوق بحرانی، ما را به دو معادله دیفرانسیل جزئی می‌رساند. سپس معادلات دیفرانسیل حاصل به روش تفاضل‌های محدود غیر صریح حل شده‌اند.

به طور کلی، دانسیته دی اکسید کربن در حالت عادی با افزایش دما در فشار ثابت کاهش می‌یابد و به همین ترتیب قدرت حلالیت نیز کاهش می‌یابد. این عامل باعث می‌شود که با کاهش دما در یک فرایند فشار ثابت، کاهش حلالیت ماده حل شونده را در حلال فوق بحرانی در فرایند استخراج و جذب سطحی شاهد باشیم. از طرف دیگر فشار بخار حل‌شونده با افزایش دما افزایش می‌یابد و این عامل باعث افزایش حلالیت می‌شود. با توجه به رقابت این عوامل با هم، قدرت حلال می‌تواند با افزایش دما در فشار ثابت افزایش یا کاهش یابد. بنابراین در فرایندهای استخراج با سیال فوق بحرانی سعی می‌شود، نقطه بهینه دما و فشار برای رسیدن به حداکثر استخراج برای مواد مختلف با آزمایش‌ها به دست آید [۱].

دی اکسید کربن، ماده‌ای با جرم مولکولی کم و حلالی غیر قطبی است. بنابراین حلال مناسبی برای اجزای با وزن مولکولی کم و قطبیت اندک است. حلالیت اجزا در این حلال با افزایش جرم مولکولی (با افزایش اندازه ی مولکول) و کاهش فشار بخار، کاهش می‌یابد. به عنوان مثال، مواد به شدت قطبی مثل شکر یا پروتئین‌ها تقریباً در این حلال غیر قابل حلند. به عبارت دیگر مواد با قطبیت کم مانند اسانس‌های روغنی با وزن مولکولی نزدیک ۳۰۰ یا کمتر، در این حلال خوب حل می‌شوند. بسیاری از کاربردهای احتمالی این سیال هنوز تجاری نشده و موضوع تحقیقات در حال انجام هستند.

برای مطالعه و طراحی یک سیستم جذب سطحی، ضروری است که مدل‌های انتقال جرم قابل اعتمادی داشته باشیم. این مدل‌ها باید بتوانند رفتار فرایند را تفسیر کنند. با این حال تلاش‌های کمی روی مدلسازی فرایند جذب سطحی فوق بحرانی انجام شده است [۳ و ۴]، ولی بیشتر تلاش‌ها روی استخراج توسط سیال فوق بحرانی و صنعتی کردن آن متمرکز شده‌اند [۵ و ۶].

به طور کلی، مدل‌های ارائه شده بر مبنای موازنه دیفرانسیلی جرم در طول بستر جذب سطحی پایه‌گذاری شده‌اند که می‌توان با ساده‌سازی‌هایی، معادلات حاصل از این مدلسازی‌ها را با روش‌های تحلیلی حل کرد. اف، ریکزن و همکارانش دو مدل مهم تجربی را با حل تحلیلی ارائه کرده‌اند [۷].

(۱) مدل دفع سطحی تعادلی که سرعت دفع به وسیله انتقال جرم خارج و داخل ذره کنترل می‌شود.

	(Kg/m ³)
	(Kg/m ³)
	(mm)
/	
/	

۸- سرعت ظاهری جریان سیال، ثابت در نظر گرفته می شود، زیرا غلظت جزء حل شونده در حلال فوق بحرانی خیلی کم است و بر اساس دبی دی اکسید کربن ورودی تعیین می شود.

۹- تفاوت زمان خروج از بستر نسبت به زمان خروج از دستگاه جذب خیلی کم فرض شده است.

همان طور که مشاهده می شود، این مدل پنج عامل قابل تنظیم دارد: kd, ka, Daz, De, kf

در ادامه نحوه به دست آوردن هر یک از این عوامل بررسی می شود.

با موازنه جرمی جزء حل شونده در سیال داخل حفره های جاذب، معادله زیر به صورت تابعی از شعاع دانه و زمان حاصل می شود:

$$\beta \frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{D_e}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial c_i}{\partial r}) - \rho_s \frac{\partial c_s}{\partial t} \quad (2)$$

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = k_a c_i - k_d c_s \quad (3)$$

شرایط مرزی و شرایط اولیه برای سیستم فوق به صورت زیر بیان می شوند:

$$t = 0 : c_i = 0 \quad (4)$$

$$t = 0 : c_s = 0 \quad (5)$$

$$r = 0 : \frac{\partial c_i}{\partial r} = 0 \quad (6)$$

$$r = R_p : D_e \left(\frac{\partial c_i}{\partial r} \right)_{r=R_p} = k_f (c_i - c_i |_{r=R_p}) \quad (7)$$

با کمک فرمول بندی دیفرانسیلی در طول بستر و نوشتن معادله بیلان جرم جزء در فاز فوق بحرانی در داخل حفره های جاذب به معادلات زیر می رسیم:

در نهایت خواهیم داشت:

$$\varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} = -u_z \frac{\partial c}{\partial z} + \varepsilon D_{az} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - k_f a (1 - \varepsilon) (c - c_i |_{r=R_p}) \quad (8)$$

برخی از فرضیه های مورد نیاز در مدل جذب سطحی عبارتند از:

۱- سیستم جذب سطحی یک بستر ثابت با دو فاز زیر در نظر گرفته می شود:

الف) جامد (استاتیک): جاذب که جزء حل شونده در آن جذب می شود.

ب) سیال (متحرک): حلال فوق بحرانی + جزء حل شونده.

۲- بستر ثابت در بر دارنده یک گروه از دانه های کروی است و دانه های متخلخل جاذب به قطر متوسط یک میلی متر هستند. پدیده های انتقال جرم دانه ای مثل نفوذ

حفره ای و نفوذ در جامد و غیره همه در یک ضریب نفوذ مؤثر دانه خلاصه شده اند (De). انتقال جرم از توده فاز

سیال (دی اکسید کربن فوق بحرانی) به سطح جاذب جامد، با در نظر گرفتن ضریب انتقال جرم فیلمی (kf) انجام می شود.

۳- پراکندگی محوری در بستر، با در نظر گرفتن ضریب مؤثر پراکندگی محوری Daz انجام می شود.

۴- برای موازنه روی فاز سیال فوق بحرانی این فرضیه ها در نظر گرفته شده اند: گرادیان برای شعاع قابل اغماض است

و جا به جایی و پراکندگی محوری باعث ایجاد یک جریان پیستونی پراکنده شده است.

۵- جذب / دفع سطحی، با در نظر گرفتن یک معادله سینتیکی جذب و دفع درجه اول با ثابت های جذب و دفع ka و kd انجام می شود.

۶- تغییرات دما به دلیل کم بودن گرمای جذب سطحی قابل اغماض است.

۷- دانسیته و ویسکوزیته سیال در طی جذب سطحی، ثابت فرض شده اند و از افت فشار صرف نظر شده است.

$$z = 0 \Rightarrow c_0^{n+1} = \left(\frac{(\varepsilon D_{az}) / (uz \Delta z)}{1 + (\varepsilon D_{az}) / (uz \Delta z)} \right) c_1^{n+1} + \frac{c_0}{1 + (\varepsilon D_{az}) / (uz \Delta z)} \quad (16)$$

$$z = L \Rightarrow c_M^{n+1} = c_{M-1}^{n+1} \quad (17)$$

$$r = 0 \Rightarrow c_{i_1}^{n+1} = c_{i_0}^{n+1} \quad (18)$$

$$r = R_p \Rightarrow c_{i,N}^{n+1} = \frac{k_f c_z^{n+1} + \frac{D_e}{\Delta r} c_{i,N-1}^{n+1}}{\left(k_f + \frac{D_e}{\Delta r} \right)} \quad (19)$$

$$\Delta r = \frac{R_p}{N} \quad \Delta z = \frac{L}{M}$$

محاسبه عوامل مدل در پیوست آمده است.

معادلات حاصل به شکل معادلات دیفرانسیل معمولی در هر نقطه از داخل دانه و در هر بخش از طول بستر در محیط نرم افزار *MATLAB* نوشته می شوند و به طور همزمان حل می شوند تا در هر گره زمانی جدید نتایج حاصل شود و این کار برای زمان های بعدی نیز ادامه می یابد.

در این مقاله سعی شده است تغییرات غلظت اتیل استات نسبت به زمان، در خروجی بستر به صورت منحنی های شکست ارائه شود و اثر شرایط عملیاتی روی زمان و شکل منحنی شکست بررسی شود.

همان طور که می دانیم فاکتورهای هیدرودینامیکی (پراکندگی محوری) و فاکتورهای سینتیکی (سرعت های انتقال جرم) می توانند شکل منحنی های شکست را اصلاح کند. در مدل پیشنهادی، سه پدیده مختلف پراکندگی محوری، نفوذ داخلی و انتقال جرم در فیلم خارجی در شکل نهایی منحنی جذب دخالت دارند و هر یک با یک مقاومت ارتباط دارند. کم کردن این مقاومت ها به ما اجازه خواهد داد، اهمیت مکانیزم های مختلف انتقال را با هم مقایسه کنیم. این مقاومت ها عبارتند از:

مقاومت پراکندگی محوری^۲، مقاومت انتقال جرم درونی^۳، مقاومت انتقال جرم بیرونی^۴ که می توانیم آنها را به وسیله تئوری مومنتوم پیشنهادی توسط راثون [۱۱] محاسبه کنیم:

که شرایط مرزی و اولیه عبارتند از:

$$t = 0 \quad c = 0 \quad (9)$$

$$z = 0 \quad c = c_0 + \frac{\varepsilon D_{az}}{u_z} \frac{\partial c}{\partial z} \quad (10)$$

$$z = L \quad \frac{\partial c}{\partial z} = 0 \quad (11)$$

بنابراین سه معادله (۲)، (۳) و (۸) همراه با شرایط مرزی و اولیه لازم، باید به طور همزمان حل شوند تا غلظت حل شونده در فاز سیال فوق بحرانی به صورت تابعی از زمان و مکان به دست آید. در حل این معادلات، محاسبه پنج عامل k_d ، k_a ، D_{az} ، D_e ، k_f ضروری است که قبل از آن تعیین و در معادلات جایگذاری می شوند.

حل عددی معادلات دیفرانسیلی به دست آمده به روش تفاضل های محدود غیرصریح انجام شده است. به این ترتیب که مشتقات مکانی به صورت تفاضل های محدود مرکزی در زمان $n+1$ و مشتقات زمانی به صورت تفاضل های محدود پیشرو جایگزین می شوند و در نهایت معادله (۲) به معادله (۱۲) و معادله (۳) به معادله (۱۳) تبدیل می شوند:

$$(12)$$

$$\left[\frac{D_e \Delta t}{\beta (\Delta r)^2} \left(-1 + \frac{1}{r} \right) \right] c_{i,r-1}^{n+1} + \left(1 + \frac{2D_e \Delta t}{\beta (\Delta r)^2} \right) c_{i,r}^{n+1} + \left[\frac{D_e \Delta t}{\beta (\Delta r)^2} \left(-1 - \frac{1}{r} \right) \right] c_{i,r+1}^{n+1} + \left(\frac{\rho_s}{\beta} \right) c_{s,r}^{n+1} = \left(\frac{\rho_s}{\beta} \right) c_{s,r}^n + c_{i,r}^n$$

$$c_{s,r}^{n+1} = \left(\frac{k_a \Delta t}{1 + k_a \Delta t} \right) c_{i,r}^{n+1} + \left(\frac{1}{1 + k_a \Delta t} \right) c_{i,r}^n \quad (13)$$

و معادله (۸) به معادله (۱۴) تبدیل می شود:

$$\left(\frac{u_z}{2\Delta z} + \frac{\varepsilon D_{az}}{(\Delta z)^2} \right) c_{z-1}^{n+1} - \left[\frac{2\varepsilon D_{az}}{(\Delta z)^2} + k_f \cdot a \cdot (1 - \varepsilon) + \frac{\varepsilon}{\Delta t} \right] c_z^{n+1} + \left(-\frac{u_z}{2\Delta z} + \frac{\varepsilon D_{az}}{(\Delta z)^2} \right) c_{z+1}^{n+1} + [k_f \cdot a \cdot (1 - \varepsilon)] c_{i,N}^{n+1} = -\frac{\varepsilon}{\Delta t} c_z^n \quad (14)$$

شرایط اولیه ($t = 0$):

$$c_z^0 = c_{ir}^0 = c_{sr}^0 = 0 \quad (15)$$

شرایط مرزی:

ضریب پراکندگی مؤثر با افزایش فشار به دلیل کاهش عدد پکلت افزایش می‌یابد. مقادیر کم ضریب نفوذ مؤثر نشان می‌دهد که مقاومت در مقابل انتقال جرم در فاز جامد قرار دارد. همه مقاومت‌های انتقال جرم محاسبه شده بر اساس روابط ارائه شده در جدول (۳) نشان داده شده‌اند، که با افزایش فشار افزایش می‌یابند.

در فشارهای پایین، ثابت تعادلی جذب سطحی به دلیل کم بودن دانسیته سیال بیشتر است. به عبارت دیگر ثابت دفع ماده افزایش یافته است. چنانچه در جدول (۲) ملاحظه می‌شود، با افزایش فشار ثابت تعادل جذب، اتیل استات کم می‌شود. یعنی در این حالت CO_2 در داخل فاز جامد، نقش استخراج‌کننده را از خود نشان می‌دهد و مواد راحت‌تر همراه CO_2 خارج می‌شوند.

از سوی دیگر، با افزایش فشار ضریب انتقال جرم بیرونی افزایش یافته و ماده ناخالصی با سرعت بیشتری به سمت سطوح جاذب جذب می‌شود. بنابراین این دو اثر متضاد باعث می‌شوند که منحنی‌های شکست در فشارهای ۱۷ و ۲۰ اتمسفر به یکدیگر بسیار نزدیک باشند و یکدیگر را قطع کنند.

داده‌های آزمایشگاهی و منحنی به دست آمده از مدل در بازه دمایی بین 31 C تا 50 C در فشار ثابت 17 Mpa و دبی ثابت 0.118 kg/h و قطر متوسط جاذب برابر 1 mm و $1/4\text{ wt.}\%$ را نشان می‌دهد. در شکل (۳) نشان داده شده‌اند و عوامل فیزیکی و عملیاتی مدل که توسط روابط ارائه شده در پیوست محاسبه شده‌اند، در جدول‌های (۴) و (۵) آمده‌اند.

$$ADR = \frac{(1-\varepsilon)D_{az}}{\varepsilon u^2} \quad (20)$$

$$IMTR = \frac{d_p^2}{60\beta D_e} \quad (21)$$

$$EMTR = \frac{d_p}{6k_f} \quad (22)$$

همچنین کسر جذب‌شدگی بستر از روش ارائه شده در پیوست به دست می‌آید.

برای بررسی اثر شرایط عملیاتی روی فرایند جذب سطحی اتیل استات حل‌شده در دی اکسیدکربن فوق بحرانی روی کربن فعال در مقایسه با مدل، از نتایج آزمایشگاهی موجود در مرجع [۱۰] استفاده شده است.

شکل (۲) داده‌های آزمایشگاهی و منحنی شکست به دست آمده از مدل برای فشارهای بین 14.7 Mpa تا 20 Mpa را در دمایی ثابت 40 C و دبی ثابت 0.118 kg/h و قطر متوسط جاذب 1 mm و $1/4\text{ wt.}\%$ را نشان می‌دهد. در جدول (۲) مقادیر محاسبه شده و یا تخمینی عوامل مدل از روابط داده شده در پیوست ارائه شده‌اند.

چون ضریب نفوذ مولکولی با افزایش فشار کاهش می‌یابد، بنابراین همان طور که در جدول مشهود است، ضریب انتقال جرم فیلمی (k_f) با افزایش فشار کاهش می‌یابد. به دلیل تشابه ضریب نفوذ مؤثر (D_e) با افزایش فشار در اندازه ثابت، جرم ذره کاهش می‌یابد.

فشار (Mpa)	(m/s)	(m ² /s)	(m ² /s)	(m ³ /kg.s)	(s ⁻¹)	(m ³ /kg)
/	/ * -	/ * -	/ * -	/ * -	/ * -	/
	/ * -	/ * -	/ * -	/ * -	/ * -	/
	/ * -	/ * -	/ * -	/ * -	/ * -	/

گفت که مقاومت انتقال جرم درون ذره بیشترین سهم را در مقابل انتقال جرم دارد.

فشار (Mpa)	EMTR (S)	IMTR (S)	ADR (S)	FBU (%)
/	/	/	/	/
/	/	/	/	/
/	/	/	/	/

داده‌های آزمایشگاهی و منحنی به دست آمده از مدل ارائه شده در شکل (۴) برای دبی‌های بین 0.12 kg/h تا 0.36 kg/h در فشار ثابت $1.2/5 \text{ Mpa}$ و دمای ثابت 31°C و اندازه متوسط ذره 1 mm و C_0 برابر $4/4 \text{ wt.}\%$ نشان داده شده است. عوامل مدل وکه بر اساس روابط ارائه شده در پیوست و معادلات محاسبه شده‌اند، در جدول (۶) و (۷) آمده‌اند.

(°C)	EMTR (S)	IMTR (S)	ADR (S)	FBU (%)
/	/	/	/	/
/	/	/	/	/
/	/	/	/	/

به دلیل افزایش عدد رینولدز، با افزایش دبی سیال فوق بحرانی، مقدار ضریب انتقال جرم فیلمی k_f افزایش می‌یابد. ضریب نفوذ مؤثر k_f با افزایش دبی سیال فوق بحرانی ثابت می‌ماند، زیرا مقدار این ضریب فقط به خواص جاذب و دما و فشار فرایند جذب سطحی بستگی دارد. اثر مشابهی را درباره ثابت تعادلی جذب سطحی می‌بینیم، زیرا این ثابت منحصرًا تابع فشار و دما است. ضریب پراکندگی محوری با افزایش دبی سیال فوق بحرانی، افزایش می‌یابد، زیرا این ضریب با سرعت ظاهری متناسب است.

چون ضریب نفوذ مولکولی با افزایش دما افزایش می‌یابد، بنابراین همان طور که در جدول (۵) مشهود است، ضریب انتقال جرم فیلمی (k_f) با افزایش دما افزایش می‌یابد. به دلیل تشابه ضریب نفوذ مؤثر (D_e) با افزایش دما در اندازه ثابت ذره افزایش می‌یابد. تغییر ثوابت سرعت جذب و دفع با دما، طبق رابطه آرنیوس خواهد بود و D_{az} با افزایش دما به دلیل افزایش عدد پکلت کاهش می‌یابد.

در این مرحله نیز به دلیل کوچک بودن D_e می‌توان نشان داد که مقاومت کنترل‌کننده در مراحل انتقال جرم، مربوط به مقاومت درون ذره جامد است. جدول (۶) مقادیر مقاومت‌های موجود انتقال جرم را که بر اساس روابط ارائه شده در پیوست محاسبه شده‌اند، نشان می‌دهد.

با افزایش ضرایب انتقال جرم در اثر افزایش دما، جذب سطحی در جاذب بیشتر انجام می‌شود و منحنی شکست دیرتر ظاهر می‌شود. همچنین ضریب نفوذ با افزایش دما افزایش یافته و مقاومت انتقال جرم درونی دانه کم می‌شود. D_e آن قدر کم است که می‌توان انتقال جرم درون ذره را مرحله کنترل‌کننده انتقال جرم دانست. مقادیر مقاومت‌ها انتقال جرم که بر اساس روابط ارائه شده در پیوست محاسبه شده‌اند، در جدول (۴) آورده شده‌اند و بر اساس آنها می‌توان

افزایش دبی جریان دی اکسید کربن، باعث کاهش مقاومت انتقال جرم فیلمی و نیز کاهش مقاومت پراکندگی محوری می‌شود، ولی بر ضریب نفوذ تأثیری ندارد.

(°C)	(m/s)	(m ² /s)	(m ² /s)	(m ³ /kg.s)	(s ⁻¹)	(m ³ /kg)
/	/ * -	/ * -	/ * -	/ * -	/ * -	/
/	/ * -	/ * -	/ * -	/ * -	/ * -	/
/	/ * -	/ * -	/ * -	/ * -	/ * -	/

بنابراین دبی اپتیمم با در نظر گرفتن عوامل مختلفی تعیین می‌شود.

CO_2 (kg/hr)	EMTR (S)	IMTR (S)	ADR (S)	FBU (%)
/	/	/	/	/
/	/	/	/	/

مدل پیشنهادی پنج عامل قابل تنظیم دارد: ضریب انتقال جرم توده (k_f)، ضریب نفوذ در فاز جامد (D_e)، ضریب پراکندگی محور (D_{az})، ثابت سینتیکی جذب/دفع (k_a, k_d)

عامل k_f را می‌توان به وسیله روابط بی بعد [۱۲] و kd را به وسیله ایزوترم‌های جذب تجربی محاسبه کرد [۱۳]. D_e و D_{az} را می‌توان از سایر روابط ارائه شده در این قسمت به دست آورد. k_a به روشی که در ادامه توضیح می‌دهیم، از برازش منحنی‌های جذب سطحی تجربی تنظیم می‌شود.

۳) k_f

(

مقاومت در مقابل انتقال جرم ماده حل شونده از داخل مایع به سطح ذره و بر عکس را در بستری‌های پر شده، ضریب انتقال جرم فیلمی خارجی می‌نامیم. انتقال جرم ماده حل شونده به وسیله مکانیزم‌های نفوذ یا جا به جایی طبیعی اتفاق می‌افتد. غلظت ماده حل شونده در سطح ذره، $C_S |_{r=R_p}$ نامیده می‌شود که غلظت حل شونده در فیلم مایع اطراف ذره، در جهت عمودی بر سطح ذره، بسته به جهت انتقال، افزایش یا کاهش می‌یابد تا به غلظت توده فاز سیال برسد.

اگر فرض کنیم که ضریب انتقال جرم موضعی، تابع مؤلفه‌های بستر نباشد، ضریب انتقال جرم موضعی به ضریب انتقال جرم متوسط k_f بدل می‌شود. تئوری‌های زیادی همانند تئوری رسوخ یا تئوری لایه مرزی برای پیش‌بینی مقدار k_f وجود دارد. به طور معمول این مقدار به صورت رابطه‌ای حاوی اعداد بدون بعد تخمین زده می‌شود.

شکل کلی این روابط:

$$Sh = f(Re, Sc, Gr, \varepsilon) \quad (22)$$

$$Sh = \frac{k_f d_p}{D_m} \quad (23)$$

همه آزمایش‌های انجام شده نشان دادند که مقاومت اصلی در مقابل انتقال جرم در فاز جامد قرار دارد، زیرا مقدار ضریب نفوذ مؤثر در همه مراحل بسیار کم بوده است. در فشار پایین، همه مقاومت‌های موجود در مقابل انتقال جرم کاهش می‌یابد، بنابراین جزء مفید بستر افزایش می‌یابد و منحنی شکست دیرتر ظاهر می‌شود. از طرف دیگر هزینه مربوط به پمپ کردن و تجهیزات کاهش می‌یابد.

کمترین فشار عملیاتی که در آن دی اکسید کربن به حالت فوق بحرانی است، حدود ۷۱ بار است، که خواسته این تحقیق مبنی بر تک فازی بودن سیستم را نیز تأمین می‌کند.

در دمای پایین، تمام مقاومت‌ها در مقابل انتقال جرم افزایش می‌یابد. اما مقاومت انتقال جرم درونی که مرحله کنترل‌کننده نیز هست، ثابت باقی می‌ماند، در نتیجه جزء مفید بستر در دماهای مختلف تا حدودی ثابت می‌ماند. بنابراین برای کاهش هزینه‌ها، بهتر است در کمترین دمای ممکن کار کنیم. کمترین دمای ممکن می‌تواند نزدیک دمای بحرانی دی اکسید کربن حدود $31^\circ C$ باشد. استدلال مشابهی درباره دبی سیال فوق بحرانی وجود دارد. در دبی‌های کم حلال، مقاومت‌های پراکندگی محوری و فیلمی افزایش می‌یابد، اما مقاومت درونی ثابت می‌ماند. بنابراین در دبی‌های مختلف سیال فوق بحرانی، جزء مفید بستر ثابت می‌ماند. هنگامی که دبی حلال کم است، هزینه‌های عملیاتی و هزینه‌های ثابت نیز در کمترین مقدار خود هستند، اما در دبی‌های کم، مشکلاتی مثل طولانی شدن چرخه‌های جذب سطحی و کم شدن ظرفیت عملیات در واحد زمان و مشکلات هیدرودینامیکی (مثل کانالیزه شدن و...) را شاهد هستیم.

CO_2 (kg/hr)	(m/s)	(m ² /s)	(m ² /s)	(m ³ /kg.s)	(s ⁻¹)	(m ³ /kg)
/	/ * -	/ * -	/ * -	/ * -	/ * -	/
/	/ * -	/ * -	/ * -	/ * -	/ * -	/

عدد گرافش تأثیر انتقال جرم اجباری را نشان می‌دهد. اما تخمین k_f در نزدیک شرایط بحرانی نیاز به مقادیر دقیق ضرایب نفوذ در فیلم اطراف ذره دارد. روابط بدون بعدی که در محدوده وسیعی از مقادیر Re و Sc صدق می‌کنند و در مقالات موجود هستند، عبارتند از:

$$D_e = \frac{\beta D_m}{\tau} \quad (26)$$

و یا روابط ساده دیگری مانند رابطه واکائو و اسمیت در [۱]:

$$Sh = 0.82(Re^{0.66} Sc^{\frac{1}{3}}) \quad \begin{cases} 3 < Sc < 11 \\ 1 < Re < 70 \end{cases} \quad (24)$$

این رابطه تجربی از مشخص کردن سرعت‌های انتقال جرمی در بسترهای پر شده توسط کچپل و همکارانش به دست آمده است. آنها اسید بنزوئیک را به عنوان حل شونده و دی اکسیدکربن نزدیک به شرایط بحرانی را به عنوان حلال به کار برده‌اند [۱۲].

$$D_e = \beta^2 D_m \quad (27)$$

و همچنین گوتو و همکارانش برای استخراج لیگنین از چپیس چوب رابطه زیر را ارائه کرده‌اند: [۱۶]

$$D_e = \frac{\beta}{2-\beta} D_m \quad (28)$$

ضریب نفوذ مؤثر وابسته به نفوذ مولکولی جزء حل شونده در حلال فوق بحرانی (D_m)، ضریب نفوذ ناسن و اندازه حفره‌ها و هندسه آنها است. (τ ، β همان ضریب پیچیدگی و تخلخل ذره است).

$$Sh = 0.38(Re^{0.83} Sc^{\frac{1}{3}}) \quad (25)$$

این معادله توسط تن و همکارانش که سیستم β -نفتانول/دی اکسیدکربن را مطالعه و بررسی کرده‌اند، به همان روش معادله (۲۴) به دست آمده است [۱۴].

در محاسبات تحقیق حاضر از معادله (۲۴) استفاده شده است. ضریب نفوذ مولکولی D_m به وسیله روش فولر تخمین زده می‌شود. (تخمین مناسب ضریب نفوذ محلول دو جزئی در فشارهای پایین [۱۵] به دست آمده و به کمک رابطه پیشنهادی تاکاهاشی برای فشارهای بالا [۱۰] اصلاح شده است.)

در این مقاله، از رابطه (۲۵) و (۲۴) برای محاسبه De استفاده شده است.

De

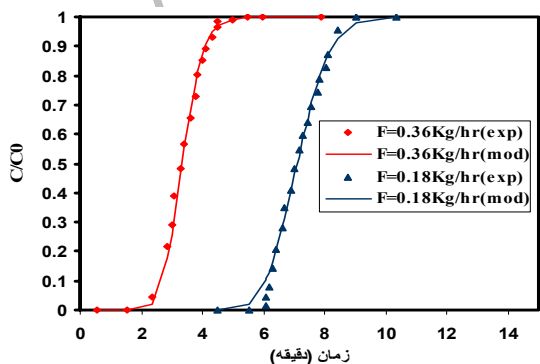
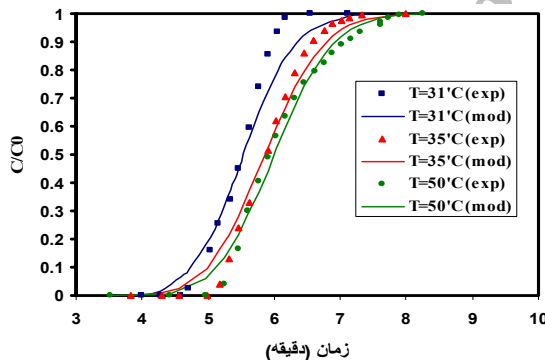
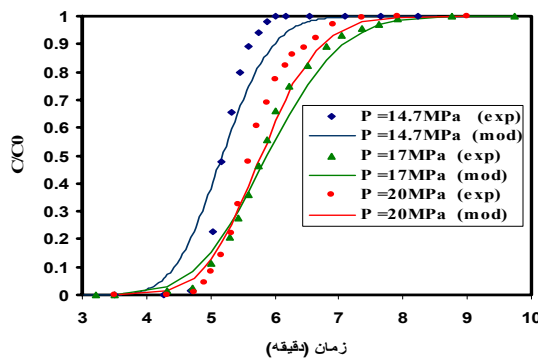
این ضریب، نشان‌دهنده تأثیر شبکه متخلخل روی نفوذ در درون ذره است که وابسته به شکل و ساختار حفره‌ها است. به عنوان مثال ممکن است شکل حفره‌های توزیع یگانه یا توزیع دوگانه (ماکرو یا میکرو) باشد و یا یک توزیع تصادفی از اندازه حفره‌ها داشته باشد. نفوذ مؤثر به طور کلی به سادگی این ضریب، نشان‌دهنده تأثیر شبکه متخلخل روی نفوذ در درون ذره است که وابسته به شکل و ساختار حفره‌ها است. به عنوان مثال ممکن است شکل حفره‌های توزیع یگانه یا توزیع دوگانه (ماکرو یا میکرو) باشد و یا یک توزیع تصادفی از اندازه حفره‌ها داشته باشد. نفوذ مؤثر به طور کلی به سادگی

(Daz)

پراکندگی محوری، به وسیله اندازه‌گیری میزان اختلاط معکوس در مقطع عرضی جریان سیال به دست می‌آید. این ضریب ممکن است مقداری بین صفر تا بینهایت داشته باشد. وقتی که مقدار این ضریب صفر است، معرف

کل ماده جذب شده است. از طرف دیگر، کل ماده جذب شده متناسب با سطح مستطیلی است که از تلاقی منحنی با خطی عمودی در $t=t^*$ ایجاد می‌شود. t^* زمان ایده‌آل جذب در این منحنی است و در یک منحنی متقارن t^* زمانی است که $C/C_0=0.5$ می‌شود. اگر زمانی که $C/C_0=1$ است را با t_f نشان دهیم، می‌توانیم FBU را از روی نمودار محاسبه کنیم. اگر زمانی که در آن $C/C_0=0.5$ (همان t_b) و $C/C_0=1$ (همان t^*) می‌شود را از روی نمودار بخوانیم.

$LUB/L = FBU = t_b / t^*$
LUB: length of unused bed



جریان پیستونی است و وقتی بینهایت است، معرف جریان اختلاط ایده‌آل است.

ضریب D_{az} براساس عدد پکلت که به صورت تابعی از Re و Sc می‌شود:

$$Re = \frac{d_p U_s \rho}{\mu} \quad (30)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_m} \quad (31)$$

$$Pe = \frac{d_p U}{D_{az}} \quad (32)$$

در فاز فوق بحرانی به وسیله یک رابطه تجربی که در بر دارنده گروه‌های بدون بعد است، تقریب زده می‌شود: [۱۸]

$$Pe = Re^{0.265} Sc^{0.919} \quad (33)$$

$$Pe = \frac{ud_p}{\varepsilon D_{az}} \quad (34)$$

در مقالات، توصیه شده است جذب و دفع سطحی به صورت واکنشی بازگشت‌پذیر در سمت فعال جاذب با ثوابت سینتیکی k_d و k_a در نظر گرفته شود. رابط میان k_d و k_a ثابت تعادلی جذب سطحی است.

$$K_{eq} = \frac{k_a}{k_d} \quad (35)$$

مقادیر ثوابت جذب سطحی برای اتیل استات به وسیله ایزوترم‌های جذب سطحی تجربی گزارش شده است [۱۳].

از آن جا که امکان اندازه‌گیری غلظت حل شونده در داخل بسترهای ثابت بسیار کم است، بنابراین غلظت به طور معمول در خروجی بستر اندازه‌گیری شده و نمودارهایی به نام منحنی‌های شکست رسم می‌شوند.

وقتی غلظت در خروجی به نقطه مشخصی به نام نقطه شکست رسید، جریان متوقف شده و به بستری از جاذب تازه فرستاده می‌شود. اغلب C/C_0 در نقطه شکست برابر ۰/۰۵ در نظر گرفته می‌شود. اگر جذب تا مراحل بعد از نقطه شکست ادامه یابد، مقدار C/C_0 به مقدار ۰/۵ و سپس به آهستگی به ۱ می‌رسد.

این منحنی‌ها به طور معمول به شکل متقارن بوده و می‌توان با بیان جرم نشان داد که اگر کل بستر با خوراکی به تعادل برسد، سطح بین منحنی و خط $C/C_0=1$ متناسب با

u_z : سرعت ظاهری (m/sec)	c : غلظت ماده حل شده در فاز سیال فوق بحرانی (mol/m^3)
L : طول بستر جذب (m)	c_i : غلظت ماده حل شده در فاز سیال فوق بحرانی موجود بین حفرات ذره جامد (mol/m^3)
R_p : شعاع یک ذره (m)	c_s : غلظت ماده حل شده در فاز جامد (mol/kg)
r : شمارنده ی تقسیمات در جهت شعاع ذره مولفه در جهت شعاع ذره (m^{-1})	d_p : قطر جاذب (m)
a : سطح مخصوص جاذب (m^{-1})	D_{az} : ضریب پراکندگی محوری (m^2/s)
μ : ویسکوزیته سیال فوق بحرانی ($kg/m \cdot sec$)	D_e : ضریب نفوذ موثر (m^2/sec)
z : مختصه محوری (m) ، شمارنده تقسیمات در جهت محور	D_k : ضریب نفوذ نادسن (m^2/sec)
c_{s0} : غلظت ماده حل شده در فاز جامد در زمان صفر (mol/kg)	D_m : ضریب نفوذ مولکولی (m^2/sec)
c_0 : غلظت ماده حل شده در فاز سیال فوق بحرانی در زمان صفر (mol/kg)	K_{eq} : ثابت تعادلی واکنش جذب سطحی (m^3/kg)
r_{ads} : سرعت واکنش جذب سطحی	k_a : ثابت سرعت واکنش مرتبه اول جذب سطحی ($m^3/kg \cdot sec$)
t : زمان (min)	k_d : ثابت سرعت واکنش درجه اول دفع سطحی (s^{-1})
BC : شرایط مرزی	k_f : ضریب انتقال جرم در فاز سیال (m/s)
IC : شرایط اولیه	P : فشار عملیاتی (MPa)
Δt : اندازه ی یک گام زمانی	u : سرعت سیال فوق بحرانی (m/sec)
Δz : اندازه ی یک گام در جهت محور بستر	β : ضریب تخلخل جاذب
Δr : اندازه ی یک گام در جهت شعاع جاذب	ε : ضریب تخلخل بستر
P_c : فشار بحرانی	Sh : عدد بدون بعد شرود
T_c : دمای بحرانی	Gr : عدد بدون بعد گراشف
T : دما (C)	Pe : عدد بدون بعد پکلت
ρ : دانسیته ی سیال فوق بحرانی (kg/m^3)	Sc : عدد بدون بعد اشمیت
J_i : شار نفوذ	Re : عدد بدون بعد رینولدز
ρ_s : دانسیته ی جاذب (kg/m^3)	T : شعاع متوسط حفره در ذره جاذب (m)
τ_e : فاکتور پیچیدگی	M : وزن مولکولی (g/mol)

- Schlieper, L. (1995). "Measurement and modelling of mass transfer rates of extraction of useful components from selected Herbs and Algae using supercritical carbon dioxide as solvent." *Diplom Thesis*, University of Birmingham and University of Technologie Aachen.
- McCabe, Smith, W.L., J.C. and Harriott, P. (2001). "Unit operations of chemical engineering." *McGrawHill*, Sixth Edition, Singapore, 767.
- Reverchon, E., Lambert, G. and Subra, P. (1998). "Modeling and simulation of the supercritical adsorption of complex terpene mixtures." *Chem.Eng.Sci.*, 53, pp. 3537-3544.
- Kikic, I., Alessi, P. and Cortesi, A. (1996). "An experimental study of supercritical adsorption equilibria of salicylic acid on activated carbon." *Fluid Phase Equilib*, 117, pp. 304-311.

-
- 5- Cocero, M.J. and Garcia, J. (2001). "Mathematical model of supercritical extraction by CO₂ + saturated alcohol – I. Desorption model." *J. Supercrit. Fluids* 20 , pp. 229–243.
 - 6- Alonso, E., Cantero, F.J., Garcia, J. and Cocero, M.J. (2002). "Scale-up for a process of supercritical extraction with adsorption of solute onto active carbon. Application to soil remediation." *J. Supercrit. Fluids*, 24, pp. 123–135.
 - 7- Recasens, F., McCoy, B.J. and Smith, J.M. (1989). "Desorption processes: supercritical fluids regeneration of activated carbon." *AIChE J.* 35, pp. 951-958.
 - 8- Madras, G., Thaiband, C., Erkey, C. and Akgerman, A. (1994). "Modeling of supercritical extraction of organics from solid matrices." *AIChE J.* 40 , pp. 777-785.
 - 9- Poletto, M. and Reverchon, E. (1996). "Comparison of models for supercritical fluid extraction of seed and essential oils in relation to the mass-transfer rate." *Ind. Eng. Chem. Res.* 35, pp. 3680-3686.
 - 10- Lucas, S., Calvo, M.P., Palencia, C. and Cocero, M.J. (2004). "Mathematical model of supercritical adsorption on activated carbon." *J. of supercritical fluids*, 32 ,pp. 103-201.
 - 11- Ruthven, M.D. (1984). "Principles of adsorption and adsorption processes." *Wiley, New York*.
 - 12- Catchpole, O.J., Sinoes, P., King, M.B. and Bott, T.R. (1990). "Film mass transfer coefficients for separation processes using near-critical CO₂." *2nd International Symposium on High Pressure Chemical Engineering*, Erlangen, Germany, p.293-304.
 - 13- Lucas, S., Cocero, M.J., Zetzl, C. and Brunner, G. (2004). "Adsorption isotherms for ethyl acetate and furfural on activated carbon from supercritical CO₂." *Fluid Phase Equilib.*, 219, pp. 171–179.
 - 14- Liang, S.K. and Liou, D.C. (1988). "Fluid solid mass transfer in supercritical fluid extraction." *Chem. Eng. J.* 38, pp. 17.
 - 15- Poling, B.E., Prausnitz, J.M. and O'Connell, J.P. (2001). "The properties of gases and liquids." Fifth ed., *McGraw-Hill*, New York.
 - 16- Goto, M., Smith, J.M. and McCoy, B. J. (1990). "Kinetics and mass transfer for supercritical fluid extraction of wood." *Ind. Eng. Chem. Res.* 29, pp. 282-289.
 - 17- Akman, U. and Sunol, A.K. (1991). "Modeling of supercritical desorbers with an equation-of-state based isotherm." *AIChE J.* 37 pp. 215-224.
 - 18- Tan, C.S. and Liou, D.C. (1989). "Axial dispersion of supercritical carbon dioxide in packed bed." *Ind. Eng. Chem. Res.* 28 pp.1246-1250.

واژه‌های انگلیسی به ترتیب استفاده در متن

- 1- Orthogonal Collocation on Finite Elements
- 2- Axial Dispersion Resistance
- 3- Internal Mass-Transfer Resistance
- 4- External Mass-Transfer Resistance