

مدل سازی ریاضی استخراج روغن های گیاهی توسط سیال فوق بحرانی

مارال احمدی^{۱*}، محمد غیاثوند^۱، محمد حسن ایکانی^۲، فاطمه ذبیحی^۳

۱. گروه مهندسی شیمی، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
۲. پژوهشکده فناوری های شیمیایی، سازمان پژوهش های علمی و صنعتی ایران
۳. گروه مهندسی شیمی، واحد علوم و تحقیقات آیت ا... آملی، دانشگاه آزاد اسلامی، آمل، ایران

مشخصات مقاله	چکیده
<p>تاریخچه مقاله: دریافت: ۲۴ مرداد ۹۴ دریافت پس از اصلاح: ۷ فروردین ۹۵ پذیرش نهایی: ۹ اردیبهشت ۹۵</p> <p>کلمات کلیدی: استخراج توسط سیال فوق بحرانی (SFE) تعادل فاز برهمکنش حل شونده و ماتریس جامد حل شونده آزاد</p>	<p>در این تحقیق با هدف ارائه مدل ریاضی جامع جهت توصیف استخراج فوق بحرانی روغن های گیاهی، پیچیدگی ساختار ماتریس جامد گیاهی، تأثیر اندازه ذرات، اثر کنترل کننده تعادل فاز، برهمکنش بین حل شونده و ماتریس جامد و همچنین پراکندگی محوری در فاز سیال در نظر گرفته شد. به عنوان دو کار جدید، توزیع غلظت برای ناحیه درونی ذره به همراه مفهوم حل شونده آزاد در سطح خارجی آن لحاظ گردید و جهت غلظت تعادلی، تابعیتی از غلظت حل شونده آزاد ارائه شد. معادلات دیفرانسیل حاصل جزئی هستند و به صورت عددی حل شدند. توانایی مدل برای پیش بینی بازده استخراج در تغییر پارامترهای عملیاتی دبی سیال، فشار، دما و اندازه ذرات، برای روغن دانه چریش بررسی شد که میانگین درصد مجموع مربعات خطا (SSD%) بین مدل و داده های آزمایشگاهی به ترتیب، ۱٪، ۰/۴٪، ۰/۳٪ و ۰/۳٪، حاصل شد. همچنین برای استخراج روغن دانه آفتابگردان اثر دبی بررسی گردید که SSD% برابر ۰/۵٪ به دست آمد.</p>
<p>* عهده دار مکاتبات Maral.ah_m@yahoo.com</p>	<p>حقوق ناشر محفوظ است.</p>

۱- مقدمه

افزایش هزینه‌های تأمین انرژی فرایندهای جداسازی مانند تقطیر و محدودیت‌های زیست‌محیطی برای کاهش استفاده از حلال‌های ضد محیط‌زیست و نیاز به محصولات خالص‌تر و پیشرفت‌های طراحی تجهیزات سبب شده تا صنایع، به‌ویژه صنایع دارویی و غذایی بیش از پیش به روش استخراج با سیال فوق‌بحرانی،^۱ SFE، علاقه‌مند شوند. از مهم‌ترین دلایل استفاده از SFE در استخراج ترکیبات مؤثره گیاهان، می‌توان به امکان استخراج در دمای نزدیک به محیط و عدم تغییر ماهیت ماده در اثر حرارت و همچنین قدرت نفوذ و انحلال بالای سیال فوق‌بحرانی اشاره کرد که سبب کاهش زمان فرایند نسبت به سایر روش‌های جداسازی می‌شود و بازیابی حلال از محصول آسان و تقریباً صد در صدی است.

سیال فوق‌بحرانی (SCF^۲)، ماده‌ای است که در دما و فشار بالاتر از دما و فشار بحرانی خود قرار دارد. این سیالات از نظر خواص انتقالی مانند گازها و از نظر قدرت حلالیت شبیه مایع هستند؛ لذا برای به‌کارگیری به‌عنوان حلال استخراج بسیار مناسبند. اولین گزارش از مشاهده فاز فوق‌بحرانی در سال ۱۸۲۲ توسط Baron Cagniard ارائه گردید [۱]. اولین بررسی‌ها بر روی قدرت حلالیت سیالات فوق‌بحرانی در سال ۱۸۷۹ انجام گرفت و زوسل اولین بار در سال ۱۹۶۲، ترکیبات را با استفاده از سیالات فوق‌بحرانی جداسازی کرد [۲]. در دهه ۷۰ استخراج توسط سیال فوق‌بحرانی توسعه قابل توجهی یافت و انگیزه‌های بسیاری برای کارهای آینده به وجود آمد. در چند دهه اخیر مطالعات زیادی در مورد استخراج فوق‌بحرانی مواد مختلف در سطح آزمایشگاهی انجام گرفت، اما هنوز صنعتی شدن این فرایند در برخی کشورها با مشکلاتی مواجه است؛ زیرا اگرچه معمولاً هزینه عملیاتی فرایند SFE از فرایندهای جداسازی مرسوم پایین‌تر است اما هزینه تجهیزات فشار بالا بیشتر هستند؛ از این رو، اگر فرایند در شرایط بهینه عملیاتی و مقیاس مناسب انجام گیرد هزینه کل نیز مناسب خواهد بود؛ در این مورد مدل‌سازی ریاضی بسیار مفید است. با مدل‌سازی ریاضی داده‌های آزمایشگاهی می‌توان پارامترهای طراحی فرایند مانند ابعاد تجهیزات، نرخ جریان حلال و اندازه ذرات را تعیین و نتیجتاً بازده استخراج و سوددهی فرایند SFE در مقیاس صنعتی را پیش‌بینی نمود و با تعیین شرایط بهینه عملیاتی، هزینه‌های جاری فرایند را کاهش داد.

محققان زیادی بر پایه فرضیات مختلف فرایندهای بستر

استخراج را مدل‌سازی کرده‌اند؛ این مدل‌ها را می‌توان در سه گروه دسته‌بندی کرد: مدل‌های تجربی، مدل بر اساس تشابه انتقال جرم و حرارت و مدل‌های بر اساس موازنه جرم دیفرانسیلی. در این بین، مدل‌های بر اساس موازنه جرم دیفرانسیلی توانایی کامل‌تر و دقیق‌تری در بیان جزئیات دارند. مدل هسته کوچک‌شونده (SCM^۳) و مدل سلول‌های شکسته و سالم (BICM^۴) از جمله مدل‌های معروف و پرکاربرد این دسته هستند. مدل «سلول‌های شکسته و سالم» نسبت به سایر مدل‌ها بیان واقع‌گرایانه‌تری از ساختار فیزیکی ذره دارد. تصاویر الکترومیکروسکوپی بسیاری این واقعیت را اثبات کرده‌اند که در سطح ذره سلول‌های بسیاری در اثر عملیات آماده‌سازی شکسته‌اند و روغن درون آن‌ها «آزاد» است تا توسط سیال فوق‌بحرانی استخراج گردد [۵، ۳، ۴]. از طرف دیگر این مدل در برخی پژوهش‌ها نتایج ضعیف‌تری نسبت به مدل «هسته کوچک شونده» داشته است [۶، ۷]. ترکیب مدل «سلول‌های شکسته و سالم» و «هسته کوچک شونده» توسط Fiori انجام گرفت و نتایج مطلوبی به دست آمد اما مشخص گردید ضخامت لایه حاوی سلول‌های شکسته در سطح ذره صرفاً یک یا دو برابر قطر سلول‌های گیاهی نیست [۵، ۸] بلکه بسته به میزان آسیاب شدن و جنس و ساختار دانه گیاهی، ضخامت لایه سطحی حاوی سلول‌های شکسته متفاوت است. لذا در این تحقیق به‌عنوان یک کار جدید، مفهوم سلول‌های شکسته با پروفایل غلظت درون ذره که از آسیب‌های فیزیکی در امان مانده است، ترکیب شد و ضخامت لایه حاوی سلول‌های شکسته در سطح ذرات به‌عنوان پارامتر قابل تنظیم مدل در نظر گرفته شد. هیچ‌یک از مدل‌های ریاضی مورد استفاده برای فرایند SFE، با توجه به نوع روش مدل‌سازی چنین پارامتری ظاهر نمی‌شود. این پارامتر می‌تواند در تعیین مقدار بهینه کاهش سایز ذرات بسیار کمک‌کننده باشد.

۲- مدل‌سازی ریاضی

۲-۱- ایده و فرضیات

در مدل‌سازی ریاضی فرایند SFE اتفاقات فاز سیال کاملاً شناخته شده است. چنانکه اغلب ستون استخراج ایزوترم در نظر گرفته‌شده و از افت فشار صرف‌نظر می‌شود. در خصوص نحوه انتقال جرم همراه حرکت توده‌ای گاهی پراکندگی محوری در نظر گرفته‌شده و گاهی از آن صرف‌نظر می‌شود؛ اما

³ Shrinking Core Model

⁴ Broken and Intact Cells Model

¹ Supercritical Fluid Extraction

² Supercritical Fluid

دست نخورده باقی مانده است. (۸) ضخامت لایه با سلول های شکسته در کلیه ذرات یکسان است. (۹) لحظه صفر مدل سازی یا به عبارتی شروع استخراج را لحظه خروج حلال از اکسترکتور در نظر می گیریم. (۱۰) با توجه به خواص انتقالی مطلوب سیالات فوق بحرانی که سرعت بالای انتقال جرم را نتیجه می دهد و همچنین عدم وجود مقاومت انتقال جرم در برابر روغن آزاد، می توان فرض کرد تعادل بین فاز سیال و سلول های شکسته در حین تثبیت دما و فشار قبل از شروع استخراج برقرار می شود. ضمن اینکه غلظت در ناحیه درونی به علت مقاومت انتقال جرم در این زمان همچنان برابر غلظت خوراک است. (۱۱) برهمکنش بین حل شونده و ماتریس جامد در نظر گرفته می شود. (۱۲) در ناحیه درونی ذره با سلول های سالم، بین غلظت فاز جامد و سیال درون حفره ها تعادل خطی برقرار است. (۱۳) انتقال جرم در سیال درون حفره ها توسط ضریب نفوذ مؤثر فاز جامد متخلخل (D_{eff}) توصیف می گردد. (۱۴) انتقال جرم از سیال درون حفره ها به فاز جامد با سلول های شکسته توسط ضریب انتقال جرم فاز جامد (k_s) بیان می شود. (۱۵) در فاز جامد با سلول های شکسته گرادیان غلظت وجود ندارد. (۱۶) انتقال جرم از سلول های شکسته به فیلم سیال تابع غلظت فاز سلول های شکسته می باشد. (۱۷) انتقال جرم در فاز سیال توسط ضریب انتقال جرم فاز سیال (k_f) توصیف می گردد.

شکل ۱ شمای بستر SFE، ذرات موجود و مکانیزم های انتقال جرم را بر اساس فرضیات مذکور نشان می دهد.

۲-۲- معادلات مدل

با در نظر گرفتن فرضیات فوق و اعمال موازنه جرم برای دو المان شکل ۱-b و المان شکل ۱-a، معادلات مربوط به ناحیه متخلخل درونی ذره ($0 \leq r \leq R_p - l$)، فاز جامد با سلول های شکسته ($R_p - l < r \leq R_p$) و فاز سیال در بستر به ترتیب به صورت زیر خواهند بود:

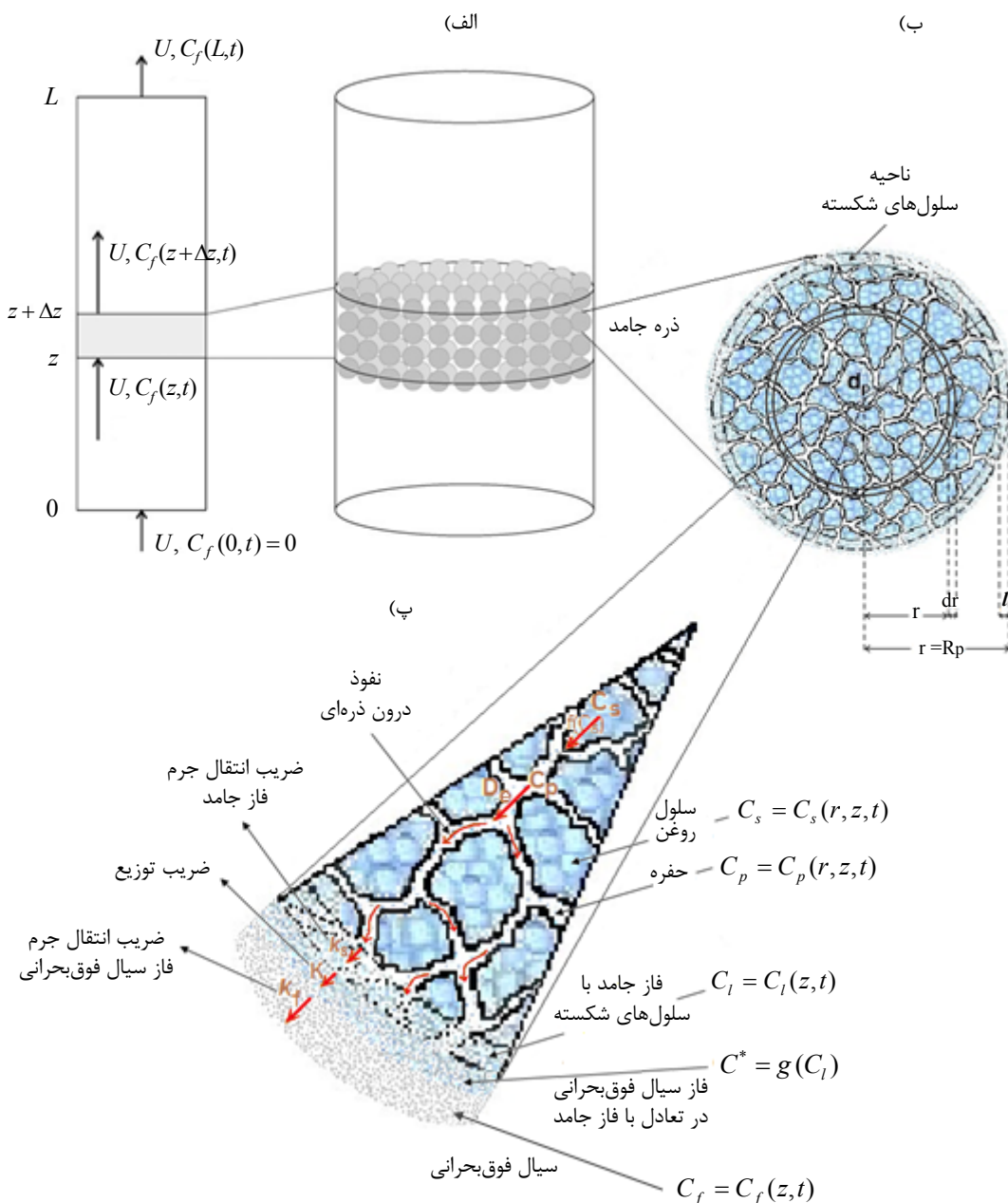
۲-۲-۱- ناحیه متخلخل درونی ذره ($0 \leq r \leq R_p - l$)

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} + \frac{(1 - \varepsilon_p)}{\varepsilon_p} \frac{\partial C_s}{\partial t} = \frac{D_{eff}}{\varepsilon_p r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) \quad (1)$$

جهت بیان تعادل بین جامد و سیال درون حفرات از رابطه خطی $C_p = K_p C_s$ استفاده می کنیم که K_p ضریب توزیع حل شونده بین فاز جامد و سیال درون حفرات می باشد.

به دلیل پیچیدگی ساختار زیست توده، دغدغه این مدل سازی توصیف کامل انتقال جرم در فاز جامد است. چراکه نگرش ها و ایده های گوناگونی برای توصیف ساختار ذره جامد و تعامل SCF با این ساختار وجود دارد. در مدل سازی حاضر جهت توصیف ساختار ذره جامد و تعامل SCF با آن چنین در نظر گرفته می شود: در سطح ذرات حاصل از آسیاب نمودن گونه گیاهی دیواره سلول ها شکسته هستند اما ناحیه درونی از آسیب فیزیکی در امان مانده و دیواره سلول های حاوی حل شونده (روغن)، سالم هستند. در حین تثبیت فشار و دما در مخزن استخراج، بین سلول های شکسته سطح ذرات و فاز سیال به سرعت تعادل برقرار می گردد و با شروع فرایند استخراج همچنان روغن از سلول های شکسته مستقیماً وارد فاز سیال می شود تا وقتی که غلظت آن به مقداری کاهش یابد که با شبکه جامد در تعامل باشد. این مقدار «ظرفیت برهمکنش فاز جامد» و حل شونده ای که می تواند مستقیماً وارد فاز سیال شود «حل شونده آزاد» نامیده می شود. ضریب انتقال جرم کلی تا وقتی که حل شونده آزاد استخراج می شود ثابت می ماند. سپس نرخ استخراج با دخالت اثر تعامل بین حل شونده و شبکه جامد در فاز سلول های شکسته آهسته می شود و در نهایت حل شونده درون ناحیه دست نخورده مرکزی به سمت لایه سطحی سلول های شکسته نفوذ می کند و از آنجا توسط سیال فوق بحرانی استخراج می گردد. ظرفیت برهمکنش فاز جامد با سلول های شکسته، «غلظت گذرا» نیز نامیده می شود؛ زیرا وقتی غلظت حل شونده در فاز جامد با سلول های شکسته به این مقدار رسید، نرخ استخراج از حالت ثابت به حالت نزولی گذر می کند.

فرضیات مدل به شرح زیر است: (۱) در طی فرآیند استخراج، خواص فیزیکی سیال فوق بحرانی و مشخصات بستر مانند کسر خالی و سطح تماس ثابت می ماند. (۲) از گرادیان دما و افت فشار در طول بستر صرف نظر می شود. (۳) از پراکندگی شعاعی در بستر به دلیل سرعت بالای محوری صرف نظر می شود. (۴) سرعت حرکت سیال در بستر ثابت فرض می شود. (۵) ماده قابل استخراج به طور یکنواخت در سرتاسر ماتریس گیاهی توزیع شده است و توسط یک جزء که حل شونده نامیده می شود، معرفی می گردد. (۶) ذرات گیاه در ظرف استخراج به شکل کروی و دارای اندازه یکسان می باشند که در طی فرآیند تغییر نمی کند. (۷) در سطح ذره به ضخامت معینی دیواره سلول ها شکسته و حل شونده در معرض فاز سیال قرار دارد اما درون ذره ساختار متخلخل ماتریس گیاهی



شکل (۱) مکانیزم‌های انتقال جرم در استخراج با سیال فوق بحرانی در بستر پر شده با ذرات کروی متخلخل و در نظر گرفتن لایه‌ای از سلول‌های شکسته در سطح ذره

۲-۲-۲- فاز جامد با سلول‌های شکسته
 $(R_p - l < r \leq R_p)$

$$R_p \left[1 - \left(\frac{R_p - l}{R_p} \right)^3 \right] \frac{\partial C_l}{\partial t} = 3 \left(\frac{R_p - l}{R_p} \right)^2 k_s (C_p^+ - C_l) - 3k_f (C^* - C_f) \quad (۶)$$

شرط اولیه رابطه فوق به صورت زیر است:

$$t = 0 \rightarrow \begin{cases} C_f = C_{f_0} \\ C_l = C_{l_0} \\ C_p^+ = C_{p_0} \end{cases} \quad (۷)$$

در نتیجه رابطه (۱) به صورت رابطه (۲) تغییر می‌یابد.

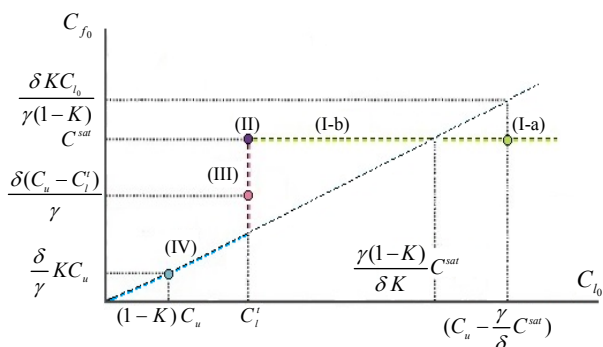
$$\left[\varepsilon_p + \frac{(1 - \varepsilon_p)}{K_p} \right] \frac{\partial C_p}{\partial t} = \frac{D_{eff}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) \quad (۲)$$

شرایط مرزی و شرط اولیه رابطه (۲) به صورت زیر است:

$$at \ r = 0 \rightarrow \frac{\partial C_p}{\partial r} = 0 \quad (۳)$$

$$at \ r = R_p - l \rightarrow -D_{eff} \frac{\partial C_p}{\partial r} = k_s (C_p^+ - C_l) \quad (۴)$$

$$t = 0 \rightarrow C_p = C_{p_0}, \ C_l = C_{l_0} \quad (۵)$$



شکل (۲) غلظت اولیه در فاز سیال به عنوان تابعی از غلظت اولیه فاز جامد با سلول های شکسته

غلظت تعادلی (C^*)، غلظت حل شونده در فیلم ساکن سیال اطراف ذره است که با فاز جامد در تعادل (غلظت سطح مشترک در سمت سیال) است. غلظت تعادلی تابع غلظت حل شونده در سطح ذره است و برهمکنش بین حل شونده و شبکه جامد بر آن تأثیر می گذارد. بدین ترتیب که در هر لحظه وقتی سیال فوق بحرانی عاری از حل شونده وارد جداساز می شود، غلظت فاز جامد با سلول های شکسته، غلظت تعادلی سیال وارد شده را تعیین می کند تا مشخص شود که آیا این غلظت با وجود برهمکنش بین حل شونده و شبکه جامد، فاز سیال در تعادل را اشباع می کند یا خیر؟! بر این اساس مقدار C_{f_0} (C_0^*) تابع مقدار C_{l_0} ، C_{l_0} و $C_{l_0}^{sat}$ می باشد. در واقع نسبت مقدار حل شونده آزاد در خوراک ($C_{l_0}V_l - C_{l_0}'V_l$) به غلظت اشباع سیال، C_{f_0} و متعاقباً C_{l_0} را مشخص می نماید. بنابراین با توجه به $C_{l_0} = C_u$ ، با مقایسه مقدار $C_uV_l - C_{l_0}'V_l$ نسبت به $C_{f_0}^{sat}V_f$ مقدار C_{l_0} و C_{f_0} مشخص می شوند. شکل ۲ و جدول ۱ چهار حالت ممکن را نشان می دهد.

در نوع (I)، مقدار حل شونده آزاد در خوراک بیش از مقدار مورد نیاز برای اشباع سیال است؛ در ناحیه (I-a) در شکل ۲، مقدار حل شونده آن قدر زیاد است که حتی اگر تمام آن با شبکه جامد در تعامل باشد، غلظت اولیه $[\gamma(1-K)]\delta KC_{l_0}$ در فاز سیال غیرممکن است زیرا سیال به غلظت بیشتر از اشباع نمی تواند دست یابد. در واقع وقتی محتوی اولیه حل شونده در ذره در این حد بالاست، وجود و عدم تعادل بین حل شونده و شبکه جامد اهمیتی ندارد و غلظت اولیه سیال برابر غلظت اشباع است. در ناحیه (I-b) اگر حل شونده با فاز جامد برهمکنش داشته باشد، فاز سیال اشباع نمی شود و غلظت آن از خط چین پیروی می نماید ولی چون حل شونده آزاد است بدون وجود ممانعت وارد فاز سیال می شود و آن را اشباع می سازد. در نوع (II)، محتوی حل شونده آزاد خوراک دقیقاً برابر مقدار مورد نیاز برای اشباع سیال است.

$$\frac{\partial C_f}{\partial t} + u_i \frac{\partial C_f}{\partial z} = D_{ax} \frac{\partial^2 C_f}{\partial z^2} + \frac{3k_f}{R_p} \left(\frac{1-\varepsilon_b}{\varepsilon_b} \right) (C^* - C_f) \quad (8)$$

شرایط مرزی و شرایط اولیه رابطه فوق به شرح زیر است:

$$t=0 \rightarrow C_f = C_{f_0} \quad (9)$$

$$at \ z=0^- \rightarrow C_f = 0 \quad (10)$$

$$at \ z=0^+ \rightarrow D_{ax} \frac{\partial C_f}{\partial z} = u_i (C_f - 0) \quad (10)$$

$$at \ z=L \rightarrow \frac{\partial C_f}{\partial z} = 0 \quad (11)$$

۲-۳- غلظت های اولیه و غلظت تعادلی

قبل از ورود حلال به اکسترکتور، $t=0^-$ ، غلظت حل شونده در ناحیه با سلول های شکسته برابر با غلظت در خوراک است که هنوز عملی روی آن انجام نگرفته است، $C_{l_0} = C_u$. بنابراین با نوشتن موازنه جرم کلی برای حل شونده در لحظه صفر، غلظت اولیه در فاز جامد با سلول های شکسته برابر خواهد بود با:

$$C_{l_0} = C_u - \frac{V_f}{V_l} C_{f_0} \quad (12)$$

$$\frac{V_f}{V_l} = \frac{\gamma}{\delta}, \quad \gamma = \frac{\varepsilon_b}{1-\varepsilon_b} \quad (13)$$

V_f حجم سیال موجود در بستر است. δ کسر حجمی فاز جامد با سلول های شکسته در یک ذره و یا در کل جامد می باشد. اگر v_l حجم فاز جامد با سلول های شکسته در هر ذره، V_l حجم کل فاز جامد با سلول های شکسته، v_p حجم هر ذره کروی، V_s حجم کل ذرات جامد و n تعداد ذرات موجود در بستر باشد، δ برابر خواهد بود با:

$$\delta = \frac{V_l}{V_s} = \frac{nv_l}{nv_p} = 1 - \left(1 - \frac{l}{R_p}\right)^3 \quad (14)$$

$$\phi = \frac{1}{R_p} \quad (15)$$

$$\delta = 1 - (1 - \phi)^3 \quad (16)$$

ϕ نسبت ضخامت لایه حاوی سلول های شکسته در سطح ذره به شعاع ذره است.

بر اساس فرض (۱۰) غلظت اولیه در سیال فوق بحرانی برابر غلظت تعادلی اولیه و غلظت در ناحیه درونی ذره برابر غلظت خوراک می باشد:

$$C_{f_0} = C_0^* \quad (17)$$

$$C_{p_0} = C_u \quad (18)$$

جدول (۱) غلظت اولیه در فازهای سیال و جامد با سلول‌های شکسته با توجه به محتوی حل‌شونده آزاد خوراک

مقدار حل‌شونده آزاد	مقدار حل‌شونده در سیال اشباع	C_{f_0} و C_{l_0}		
		$C_u V_l - C_l^t V_l$	$C^{sat} V_f$	$C_{f_0} = C^{sat}$
		$C_{f_0} = C^{sat}$	$C_{l_0} = C_l^t$	(II)
		$C_{l_0} = C_l^t$	$C_{f_0} < C^{sat}$, $C_{f_0} = \frac{\delta}{\gamma} (C_u - C_l^t)$	(III)
$C_u V_l \leq C_l^t V_l$		$C_{f_0} V_f = K C_u V_l$	$C_{l_0} < C_l^t$, $C_{l_0} = (1-K) C_u$	(IV)

جدول (۲) تابعیت غلظت تعادلی از غلظت حل‌شونده آزاد

(A)	$C_{l_{n-1}} - C_l^t \geq \frac{V_f}{V_l} C^{sat} \Rightarrow C_n^* = C^{sat}$, for $n = 0$: $C_{l_0} = C_{l_{-1}} - \frac{V_f}{V_l} C^{sat}$
(B)	$C_{l_{n-1}} - C_l^t < \frac{V_f}{V_l} C^{sat}$ & $C_{l_{n-1}} > C_l^t$ $\Rightarrow C_l = C_l^t$, $\frac{V_f}{V_l} C_n^* = C_{l_{n-1}} - C_l^t$
(C)	$C_{l_{n-1}} \leq C_l^t \Rightarrow V_f C_n^* = K V_l C_{l_{n-1}}$, for $n = 0$: $C_{l_0} = (1-K) C_{l_{-1}}$

$$Y(t) = \frac{E(t)}{n_u} \quad (19)$$

برای هر ماده مقداری مشخص است که اگر ω کسر جرمی عصاره در خوراکی به مقدار جرمی m_{feed} باشد، از رابطه $n_u = \omega m_{feed} / M_e$ به دست می‌آید (M_e جرم مولی عصاره). ωm_{feed} به صورت آزمایشگاهی تعیین می‌گردد.

با جای‌گذاری $E(t)$ نتیجتاً بازده استخراج برابر می‌شود با:

$$Y(t) = \frac{Q}{n_u} \int_0^t C_f \Big|_{z=L} dt \quad (20)$$

یا به صورت دیفرانسیلی:

$$\frac{dY(t)}{dt} = \frac{Q}{n_u} C_f \Big|_{z=L} \quad (21)$$

برای ارائه نتایج مدل‌سازی از منحنی کلی استخراج، رسم $Y(t)$ بر حسب t ، استفاده می‌کنیم.

۲-۵- بی‌بعد سازی

معادلات مدل با استفاده از متغیرهای بی‌بعد زیر به صورت بی‌بعد نوشته می‌شوند:

$$x^{sat} = \frac{C^{sat}}{C_{f_0}} ; x_l = \frac{C_l}{C_{l_0}} ; x_l^t = \frac{C_l^t}{C_{l_0}} ; x_u = \frac{C_u}{C_{l_0}}$$

بنابراین در لحظه صفر، سیال اشباع است. در نوع (III)، مقدار حل‌شونده آزاد خوراک کمتر از مقدار مورد نیاز برای اشباع سیال است. بنابراین در لحظه صفر غلظت فاز جامد با سلول‌های شکسته برابر غلظت گذرا و محتوی اولیه سیال فارغ از تعادل فازی، برابر مقدار حل‌شونده آزاد خوراک خواهد بود. در نوع (IV)، کل حل‌شونده موجود در فاز سلول‌های شکسته در t_0^- در تعامل با شبکه جامد است. یعنی حل‌شونده آزادی در این فاز وجود ندارد. لذا تعادل فازی بر پایه ضریب توزیع حل‌شونده در فاز جامد و سیال برقرار است.

در زمان‌های $t > t_0$ ، برای C^* این روند همچنان ادامه دارد؛ یعنی C^* در هر لحظه تابع غلظت فاز l در لحظه قبل است. اما برای C_l دیگر این چنین نیست چرا که با شروع استخراج، C_l از C_p تأثیر می‌پذیرد. با فرض نوع (II) به عنوان حالت خاصی از نوع (I)، سه حالت برای غلظت تعادلی C^* در گام زمانی n ام ($n=0, 1, 2, \dots$) پیش خواهد آمد (جدول ۲).

که $n=0$ معادل $t=0$ است و $C_{l_{-1}} = C_{l_0^-} = C_u$ و همواره $C_{f_0} = C_0^* = C^*$. شایان ذکر است در حالت (B)، C^* صرفاً غلظت سطح مشترک فازهای جامد و سیال در سمت سیال بوده و معرف غلظت تعادلی نیست. به عبارت دیگر در این حالت به علت مؤثر واقع شدن تأثیر برهمکنش حل‌شونده و فاز جامد، تعادل برقرار نمی‌باشد که این حالت، گسستگی رابطه تعادلی به کار برده شده است.

۲-۴- بازده استخراج

مقدار عصاره استخراج‌شده در مدت‌زمان t از رابطه $E(t) = Q \int_0^t C_f \Big|_{z=L} dt$ حساب می‌شود. Q دبی حجمی حلال $[\text{m}^3(\text{solvent})/\delta]$ و $C_f \Big|_{z=L}$ غلظت مولی عصاره در حلال $[\text{mol}(\text{extract})/\text{m}^3(\text{solvent})]$ در انتهای اکسترکتور است.

بازده استخراج در هر لحظه برابر با مقدار مول عصاره استخراج‌شده نسبت به مقدار عصاره در خوراک، n_u ، است:

جدول (۳) تابعیت بی بعد غلظت تعادلی از غلظت حل شونده آزاد

(A)	$x_{l_{n-1}} - x_l^t \geq \beta \frac{\gamma}{\delta} x^{sat} \Rightarrow x_n^* = x^{sat} = 1,$ $\text{for } n=0: x_{l_0} = x_{l_{-1}} - \beta \frac{\gamma}{\delta}$
(B)	$x_{l_{n-1}} - x_l^t < \beta \frac{\gamma}{\delta} x^{sat} \quad \& \quad x_{l_{n-1}} > x_l^t$ $\Rightarrow x_{l_n} = x_l^t, \quad x_n^* = x_f = \frac{\delta}{\beta\gamma} (x_{l_{n-1}} - x_l^t)$
(C)	$x_{l_{n-1}} \leq x_l^t \Rightarrow x_n^* = \bar{K} \frac{\delta}{\gamma} x_{l_{n-1}},$ $\text{for } n=0: x_{l_0} = (1-K)x_{l_{-1}}$

صورت بی بعد روابط جدول ۲ به صورت جدول ۳ است که در آن $x_{l_0} = x_{f_0} = x_0^* = 1$ و $x_{l_{-1}} = x_u$ معادله (۲۱) با جای گذاری θ و قرار دادن n_u برابر $(V_b(1-\epsilon_b)C_u)$ و Q برابر $(\epsilon_b V_b u_i / L)$ نهایتاً به صورت زیر خواهد بود:

$$\frac{dY(\theta)}{d\theta} = a\gamma\beta \frac{x_f|_{Z=L}}{x_u} \quad (۳۴)$$

$$\text{at } \theta=0 \rightarrow Y=0 \quad (۳۵)$$

۲-۶- حل عددی

برای حل معادلات دیفرانسیل جزئی به دست آمده، از روش تفاضلات محدود و جهت داشتن پایداری نامشروط، از صورت ضمنی استفاده می کنیم. برای این منظور با تقسیم طول بستر به M نقطه و معادل با هر نقطه، تقسیم شعاع ذره به N نقطه بدون در نظر گرفتن ضخامت لایه حاوی سلول های شکسته و لحاظ یک گام مکانی با اندازه l برای لایه شامل سلول های شکسته، شبکه بندی فضای محاسباتی حاصل می شود. برای مشتقات اول و دوم تفاضلات محدود را به صورت مرکزی، برای شرط های مرزی ابتدایی به صورت پیشرو و برای شرط های مرزی انتهایی به صورت پسرو می نویسیم. تقریب مشتقات مکانی با تفاضلات محدود به روش ضمنی سبب می شود در هر گام زمانی مقدار هر گره از فضای محاسباتی تابع مقادیر در گام زمانی آتی باشد.

با توجه به تقسیم بندی فضای محاسباتی در هر گام زمانی تعداد $M \times N$ مجهول برای ناحیه درونی فاز جامد، M مجهول برای لایه به ضخامت l و M مجهول برای فاز سیال وجود دارد و متعاقباً $[M \times N + 2M]$ معادله خواهیم داشت

$$\beta = \frac{C_{f_0}}{C_{l_0}}; x_p = \frac{C_p}{C_{l_0}}; x^* = \frac{C^*}{C_{f_0}}; x_f = \frac{C_f}{C_{f_0}}$$

$$Z = \frac{z}{L}; \xi = \frac{r}{R_p - l}; \theta = \frac{t.D_{eff}}{R_p^2}; \bar{K} = K \frac{C_{l_0}}{C_{f_0}}$$

$$Pe = \frac{u_i.L}{D_{ax}}; Bi^* = \frac{k_f.R_p}{D_{eff}}; Bi = \frac{k_s(R_p - l)}{D_{eff}}$$

بر اساس تعاریف فوق، شکل بی بعد رابطه (۱۲) به این صورت درمی آید:

$$x_u = 1 + \frac{\gamma}{\delta} \beta \quad (۲۲)$$

و صورت بی بعد معادلات مدل به صورت زیر خواهد بود:

ناحیه متخلخل درونی ذره ($0 \leq \xi \leq 1$)

$$\alpha \frac{\partial x_p}{\partial \theta} = \frac{1}{(1-\phi)^2} \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^2 \frac{\partial x_p}{\partial \xi} \right) \quad (۲۳)$$

$$\alpha = \epsilon_p + \frac{(1-\epsilon_p)}{K_p} \quad (۲۴)$$

$$\text{at } \xi=0 \rightarrow \frac{\partial x_p}{\partial \xi} = 0 \quad (۲۵)$$

$$\text{at } \xi=1 \rightarrow \frac{\partial x_p}{\partial \xi} = -Bi(x_p^+ - x_l) \quad (۲۶)$$

$$\theta=0 \rightarrow x_p = x_{p_0}, \quad x_l = x_{l_0} = 1 \quad (۲۷)$$

فاز جامد با سلول های شکسته ($1 < \xi \leq \frac{R_p}{R_p - l}$)

$$[1 - (1-\phi)^3] \frac{\partial x_l}{\partial \theta} = \quad (۲۸)$$

$$3(1-\phi)Bi(x_p^+ - x_l) - 3.Bi^*. \beta(x^* - x_f)$$

$$\theta=0 \rightarrow \begin{cases} x_f = x_{f_0} = 1 \\ x_l = x_{l_0} = 1 \\ x_p^+ = x_{p_0} \end{cases} \quad (۲۹)$$

فاز سیال

$$\frac{\partial x_f}{\partial \theta} + a \frac{\partial x_f}{\partial Z} = \quad (۳۰)$$

$$\frac{a}{Pe} \frac{\partial^2 x_f}{\partial Z^2} + 3Bi^* \left(\frac{1-\epsilon_b}{\epsilon_b} \right) (x^* - x_f)$$

که $a = \frac{u_i.R_p^2}{L.D_{eff}}$ ثابت مدل است.

$$\text{at } \theta=0 \rightarrow x_f = x_{f_0} = 1 \quad (۳۱)$$

$$\text{at } Z=0 \rightarrow \frac{1}{Pe} \frac{\partial x_f}{\partial Z} = (x_f - 0) \quad (۳۲)$$

$$\text{at } Z=1 \rightarrow \frac{\partial x_f}{\partial Z} = 0 \quad (۳۳)$$

$$m = M : \frac{x_{f_{M,n+1}} - x_{f_{M-1,n+1}}}{\Delta Z} = 0 \quad (44)$$

$$\rightarrow x_{f_{M-1,n+1}} - x_{f_{M,n+1}} = 0$$

$$n = 0 : x_{f_{m,0}} = x_{f_0} = 1 \quad (45)$$

بازده استخراج:

$$Y_{n+1} = \Delta\theta.a.\gamma.\beta\left(\frac{x_{f_{M,n+1}}}{x_u}\right) + Y_n \quad (46)$$

$$n = 0 : Y = 0 \quad (47)$$

۲-۶-۲- تکنیک حل

اگر معادلات حاصل را در قالب یک دستگاه بیان کنیم، می‌توان آن را به روش ماتریس معکوس حل نمود. برای این منظور تقسیمات مکانی را یکپارچه می‌سازیم. بدین ترتیب که موقعیت شعاع ذره را به موقعیت آن در طول بستر وابسته می‌سازیم [۹]. شکل ۳ این شماره‌گذاری را نشان می‌دهد. S که این وابستگی را بیان می‌کند معادل است با $[M + (m-1)(N+1)]$. در نتیجه لایه حاوی سلول‌های شکسته در سطح ذره‌ای در موقعیت m با $[M + m(N+1)]$ مشخص می‌گردد. بدین ترتیب در معادلات تفاضلی اخیر به جای $x_{p_{i,m}}$ ، $x_{p_{i,m}}$ ، $x_{l_{i,m}}$ و به جای $x_{[M+(m-1)(N+1)+i]}$ ، $x_{[M+(m-1)(N+1)+i]}$ قرار می‌گیرد. نیز غلظت حل شونده در سیال در نقطه‌ای از بستر است که فاصله آن از محل ورود سیال (m-L.DZ) می‌باشد. در نتیجه تعداد $(MN+2M)$ معادله تفاضلی با $(MN+2M)$ مجهول در یک دستگاه معادلات به فرم $[A][X] = [B]$ آرایش می‌یابند؛ به طوری که ماتریس مجهولات $[X]$ شامل x_{n+1} ها به ترتیب از $x_{1,n+1}$ تا $x_{MN+2M,n+1}$ است. $[A]$ ماتریس مربعی با ابعادی برابر $(2M+MN) \times (2M+MN)$ ، شامل ضرایب مربوط به $(MN+2M)$ معادله است و $[B]$ ماتریس مقادیر شامل x_n ها و سایر عبارات معلوم است. این دستگاه معادلات با شروع از زمان صفر، $n=0$ حل می‌شود که مقدار x_0 ها برابر است با مقادیر اولیه که معلوم می‌باشند. برای حل دستگاه معادلات حاصل از نرم‌افزار MATLAB R2010a استفاده نمودیم.

۲-۷- پارامترهای مدل

پارامترهایی مانند دما، فشار، حلالیت، دبی جریان سیال، اندازه ذرات و تخلخل بستر پارامترهای عملیاتی می‌باشند که شرایط آزمایش آن‌ها را مشخص می‌کند.

۲-۶-۱- معادلات تفاضلی مدل

ناحیه متخلخل درونی ذره:

for $i = 2, 3, \dots, (N-1)$:

$$\frac{\Delta\theta}{\alpha(1-\square)^2\Delta\xi^2} \left[\left(1 - \frac{1}{i-1}\right)x_{p_{i-1,m,n+1}} + \left(1 + \frac{1}{i-1}\right)x_{p_{i+1,m,n+1}} \right] \quad (36)$$

$$- \left(1 + \frac{2\Delta\theta}{\alpha(1-\square)^2\Delta\xi^2}\right)x_{p_{i,m,n+1}} = -x_{p_{i,m,n}}$$

شرط اولیه و شرایط مرزی به صورت زیر است:

$$i = 1 : \frac{x_{p_{2,m,n+1}} - x_{p_{1,m,n+1}}}{\Delta\xi} = 0 \quad (37)$$

$$\rightarrow x_{p_{1,m,n+1}} - x_{p_{2,m,n+1}} = 0$$

$$i = N : \frac{x_{p_{N,m,n+1}} - x_{p_{N-1,m,n+1}}}{\Delta\xi} = Bi(x_{l_{m,n+1}} - x_{p_{N,m,n+1}}) \rightarrow \quad (38)$$

$$-x_{p_{N-1,m,n+1}} + (1+Bi\Delta\xi)x_{p_{N,m,n+1}} = Bi\Delta\xi x_{l_{m,n+1}} \quad (39)$$

$$n = 0 : x_{p_{i,m,0}} = x_{p_0}$$

فاز جامد با سلول‌های شکسته:

$$\left(1 + \frac{3\Delta\theta(1-\square)Bi}{1-(1-\square)^3}\right)x_{l_{m,n+1}} = \quad (40)$$

$$x_{l_{m,n}} + \left(\frac{3\Delta\theta(1-\square)Bi}{1-(1-\square)^3}\right)x_{p_{N,m,n+1}}$$

$$- \frac{3Bi^*\Delta\theta}{1-(1-\square)^3}(x_{m,n+1}^* - x_{f_{m,n+1}})$$

شرط اولیه

$$n = 0 \rightarrow \begin{cases} x_{f_{m,0}} = x_{f_0} = 1 \\ x_{l_{m,0}} = x_{l_0} = 1 \\ x_{p_{m,0}}^+ = x_{p_0} \end{cases} \quad (41)$$

فاز سیال:

for $i = 2, 3, \dots, (M-1)$:

$$x_{f_{m,n}} + 3Bi^*\Delta\theta \cdot \left(\frac{1-\varepsilon_b}{\varepsilon_b}\right)x_{m,n+1}^* =$$

$$-a\Delta\theta \left(\frac{1}{Pe.\Delta Z^2} - \frac{1}{2.\Delta Z}\right)x_{f_{m+1,n+1}} + \quad (42)$$

$$\left(1 + \frac{2a.\Delta\theta}{Pe.\Delta Z^2} + 3Bi^*\Delta\theta \cdot \left(\frac{1-\varepsilon_b}{\varepsilon_b}\right)\right)x_{f_{m,n+1}}$$

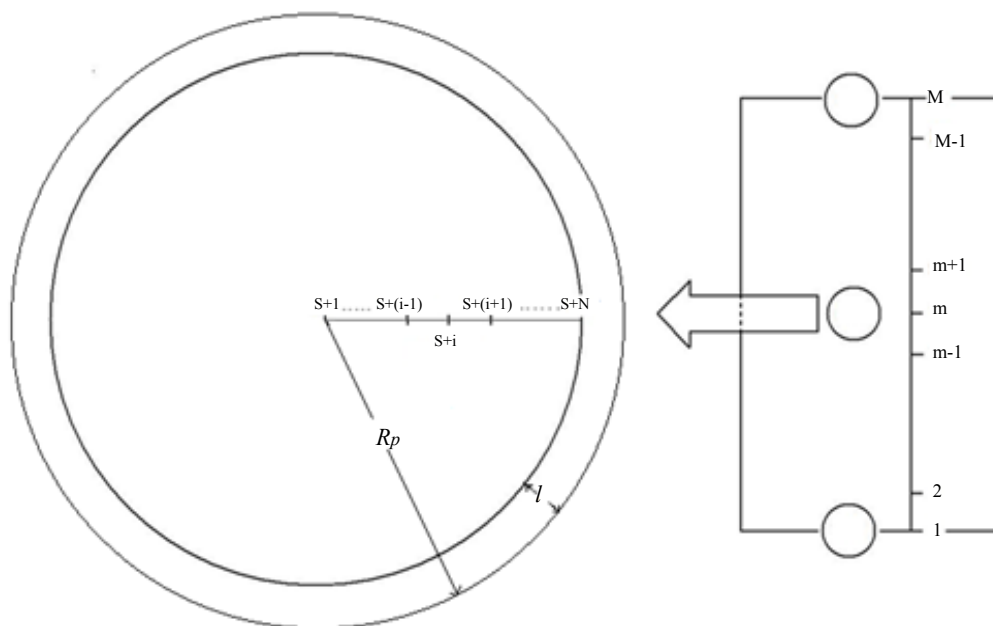
$$-a\Delta\theta \left(\frac{1}{Pe.\Delta Z^2} + \frac{1}{2.\Delta Z}\right)x_{f_{m-1,n+1}}$$

شرایط مرزی و شرط اولیه:

$$m = 1 : \frac{x_{f_{2,n+1}} - x_{f_{1,n+1}}}{Pe.\Delta Z} = x_{f_{1,n+1}} \quad (43)$$

$$\rightarrow (Pe.\Delta Z + 1)x_{f_{1,n+1}} - x_{f_{2,n+1}} = 0$$

مدل سازی ریاضی استخراج روغن های گیاهی توسط سیال فوق بحرانی



شکل (۳) نمایش تقسیم بندی هر دو فاز سیال و جامد

جدول (۴) روابط ضریب انتقال جرم جابه جایی در سیال [۱۲]

$Sh = 0.206 Re^{0.8} Sc^{1/3}$, $Re = 10 - 100$, $Sc < 10$	Puiggene et al. (1997)
$Sh = 0.38 Re^{0.83} Sc^{1/3}$, $Re = 2 - 40$, $Sc = 2 - 20$	Del Valle et al.(2006) Tan et al.(1988)
$Sh = 0.82 Re^{0.6} Sc^{1/3}$, $Re = 1 - 70$, $Sc = 3 - 11$	Del Valle et al.(2006) King et al.(1993)
$Sh = 2.0 + 1.1 Re^{0.6} Sc^{1/3}$, $Re = 3 - 3,000$, $Sc = 0.5 - 10,000$	Wakao et al.(1978) Yang(1999)
$Sh = 2.0 + 0.6 Re^{1/2} Sc^{1/3}$	Ranz et al.(1952) Yang(1999)
$Sh = 0.135 Re^{1/2} Sc^{1/3}$, $Re = 0.1689 - 1.2918$, $Sc = 6 - 25$	Mongkholkhajornsilp et al.

x^{sat} غلظت اشباع بی بعد حل شونده در حلال است که از حلالیت محاسبه می شود. حلالیت به فرم (g solute / g solvent) را می توان از شیب اولیه (قسمت خطی) منحنی کامل استخراج حساب کرد که به راحتی قابل باز نویسی به صورت غلظت اشباع به فرم (gmol solute / m³ solvent) می باشد:

$$C^{sat} = S \frac{\rho_{solvent}}{M_{w,solute}}, \quad S = \left(\frac{dY}{d(m_{solvent} / m_{feed})} \right)_{t=0} \quad (48)$$

یا اینکه از شیب اولیه منحنی کلی استخراج:

$$C^{sat} = \frac{m_{feed}}{Q_{solvent} \cdot M_{w,solute}} \left(\frac{dY}{dt} \right)_{t=0} \quad (49)$$

برای محاسبه حلالیت روغن های گیاهی در CO₂ فوق بحرانی می توان از رابطه تجربی Del Valle et.al (۵۰) و یا رابطه تجربی Chrastil (۵۱) استفاده کرد [۴، ۱۴]:

k_s و k_f ، D_{ax} ، D_{eff} پارامترهای انتقال جرم مدل می باشند که برای محاسبه آن ها از روابط تجربی استفاده می کنیم؛ D_{eff} را از رابطه $D_{eff} = D_{f-oil} \varepsilon_p^2$ [۹، ۱۰، ۱۱] به دست می آوریم که D_{f-oil} ضریب نفوذ مولکولی حل شونده در سیال فوق بحرانی است. این ضریب از رابطه King Catchpole & محاسبه می شود و D_{ax} ضریب پراکندگی محوری نیز از رابطه Funazukuri et al به دست می آید [۱۲]. برای محاسبه k_f ، ضریب انتقال جرم فاز سیال، با توجه به تعدد روابط تجربی عدد شروود ($Sh = k_f d_p / D_{f-oil}$)، روابط گوناگونی به دست می آید که برخی از این روابط در جدول ۴ ذکر شده اند. برای محاسبه k_s ، ضریب انتقال جرم فیلمی فاز جامد،

رابطه Fiori $k_s = \frac{2}{3} \frac{D_{eff}}{d_p}$ ، K ، x'_l ، x^{sat} [۱۳]. را بکار می بریم [۱۳]. K_p و پارامترهای تعادل فازی (ترمودینامیکی) مدل هستند.

پارامترها در بازه‌های تعیین شده، حالتی که به ازای آن OBJ کوچک‌ترین مقدار را دارد انتخاب می‌گردد.

۳- نتایج و بحث

جهت بررسی قدرت پیش‌بینی مدل، آن را برای استخراج دو نمونه روغن گیاهی، روغن دانه آفتابگردان و یکی از ترکیبات روغن دانه چریش^۱، بنام نیمبین^۲ بکار برده و پیش‌بینی بازده استخراج توسط مدل را در شرایط مختلف دبی جریان سیال، حجم اکسترکتور، دما، فشار و اندازه ذرات می‌سنجیم تا بتوان توانایی مدل را در بیان پارامترهای تأثیرگذار بر استخراج و همچنین کاهش کار آزمایشگاهی سنجید.

جهت بیان مقدار انحراف بین بازده تجربی استخراج و نتیجه مدل‌سازی، از تعریف %SSD^۳ استفاده می‌کنیم:

$$SSD\% = \sum_{j=1}^{N_p} (Y_j^{\text{exp}} - Y_j^{\text{calc}})^2 \times 100 \quad (53)$$

۳-۱- نتایج مدل‌سازی استخراج فوق‌بحرانی روغن آفتابگردان

۵ تا ۱۶٪ اسیدهای چرب روغن دانه آفتابگردان اشباع شده و مابقی غیر اشباع است. این روغن ۷۰٪ اسید لینوئیک، مقداری فسفولیپید و ویتامین E دارد که چربی خون را پائین آورده و کلسترول را تنظیم می‌کند و برای قلب، ریه و چشم مفید است و به دلیل مقدار قابل توجه ویتامین E منبع آنتی‌اکسیدان به شمار می‌آید. به علاوه غنی از پروتئین و حاوی مواد مغذی مانند ویتامین B1، B5، منگنز، منیزیم، مس، سلنیم و ... است. داده‌های استخراج فوق‌بحرانی روغن آفتابگردان توسط Perrut و همکاران [۱۷] در جدول ۵ ارائه شده است.

استخراج در شرایط فوق‌بحرانی دمای ۳۱۳K و فشار ۲۸MPa برای CO₂ به‌عنوان حلال، انجام گرفت. جهت بررسی اثر نسبت طول به قطر اکسترکتور بر بازده استخراج، استخراج با دبی جرمی ثابت ۵kg/h، در دو حجم متفاوت اکسترکتور، «سری ۱» با حجم ۱۰^{-۳} m³ × ۱/۵ و نسبت طول به قطر ۳/۵۴ و «سری ۲» با حجم ۱۰^{-۳} m³ × ۰/۱۵ و نسبت طول به قطر ۴/۴۳ انجام شد. جهت بررسی اثر دبی، استخراج با دبی‌های جرمی ۵، ۱۰، ۲۰، ۲۵ و ۴۵kg/h از سیال فوق‌بحرانی در سری ۱ انجام شد. نتایج کلیه آزمایش‌ها برای بازده استخراج که توسط Perrut انجام گرفت در جدول ۶ گزارش شده است.

$$\ln y_s (kg m^{-3}) = \kappa \ln \rho_f (kg m^{-3}) + \frac{a}{T(K)} + b \quad (50)$$

$$y_s = \frac{1}{\rho_f} (\exp[40.361 - 18,708/T(K) + 2,186,840/T^2(K)](0.001\rho_f)^{10742}) \quad (51)$$

در رابطه Del Valle et.al، a، b و κ ثابت مربوط به جنس ماده هستند که می‌بایست از داده‌های آزمایشگاهی تعیین گردند.

پارامترهای x'_1 ، غلظت گذرا بی‌بعد مربوط به فاز جامد با سلول‌های شکسته، K، ضریب توزیع بین فیلم سیال اطراف ذره و سطح ذره و K_p ضریب توزیع بین سلول‌های حاوی حل‌شونده و سیال درون حفرات فاز جامد، از بهینه‌سازی مدل با مقایسه نتایج آزمایشگاهی و پیش‌بینی مدل به‌دست می‌آید. این سه پارامتر، پارامترهای تنظیم‌پذیر خواهند بود. برای یک ماده مشخص x'_1 تابع اندازه ذره، دما، فشار و K و K_p تابع دما، فشار و سرعت ظاهری حلال در بستر است [۱۶، ۱۵].

پارامتر ϕ ، نسبت ضخامت لایه سطحی جامد با سلول‌های شکسته به شعاع ذره، به عملیات مکانیکی کاهش سایز و استحکام ساختاری ماتریس جامد و سلول‌های گیاه بستگی دارد؛ و برای یک ماده خاص تنها تابع اندازه ذره می‌باشد. مقدار این پارامتر را نیز از بهینه‌سازی مدل به دست می‌آوریم.

۲-۸- بهینه‌سازی مدل و به دست آوردن پارامترهای تنظیم‌پذیر

جهت تعیین مقدار پارامترهای تنظیم‌پذیر از روش حداقل سازی مجموع مربعات خطا بین نتایج پیش‌بینی مدل و نتایج آزمایشگاهی استفاده می‌کنیم و با انتخاب بازده استخراج به‌عنوان کمیت مورد مقایسه، تابع هدف به‌صورت زیر تعریف می‌شود:

$$OBJ = \sum_{j=1}^{\text{Number of Exp. data}} [Y_j^{\text{exp}}(t) - Y_j^{\text{calc.}}(t)]^2 \quad (52)$$

با توجه به اینکه چهار پارامتر (ϕ ، x'_1 ، K و K_p) هدف تنظیم می‌باشند، برای پیدا کردن بهینه‌ترین ترکیب چهارتایی از پارامترها می‌بایست همه ترکیب‌ها از مقادیر آن‌ها امتحان شوند. بدین ترتیب که به هر یک از پارامترها حلقه‌ای اختصاص می‌دهیم که بازه مناسبی از تغییر پارامتر مربوطه را با گامی مشخص طی کند. در نتیجه چهار حلقه متوالی خواهیم داشت که بعد از آزمایش همه ترکیب‌های چهارتایی از

¹neem seed oil

²nimbin

³sum of squared differences

مدل سازی ریاضی استخراج روغن های گیاهی توسط سیال فوق بحرانی

جدول (۵) مشخصات فیزیکی بستر

سری ۱	سری ۲	بستر	ذرات دانه آفتابگردان	
۰/۵۵۰	۰/۰۵۰	$m_{feed} (kg)$	۱۰۵/۲۳۲	$C_u (gmol / m^3)$
۰/۱	۰/۱	کسر جرمی روغن	3×10^{-3}	$d_p (m)$
۰/۰۸۲۰	۰/۰۳۵۰	$d_b (m)$	۹۲۲	$\rho_p (kg / m^3)$
۰/۲۹۰	۰/۱۵۵	$L (m)$	۰/۳۰۹	ε_p
$1/531 \times 10^{-3}$	$0/149 \times 10^{-3}$	$V_e (m^3) = AL$		
۰/۶۱	۰/۶۴	$\varepsilon_b = 1 - \frac{m_{feed}}{AL \rho_p}$		

جدول (۶) بازده استخراج فوق بحرانی روغن آفتابگردان در زمان های مختلف از مدت استخراج

$V_e = 1/5 \times 10^{-3} (m^3)$						$V_e = 0/15 \times 10^{-3} (m^3)$					
$\Delta (kg/h)$		۱۰ (kg/h)		۲۰ (kg/h)		۲۵ (kg/h)		۴۰ (kg/h)		$\Delta (kg/h)$	
t (min)	Y	t (min)	Y	t (min)	Y	t (min)	Y	t (min)	Y	t (min)	Y
۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰
۷۰	۰/۱۱	۳۰	۰/۱۱	۱۰	۰/۱۰۳	۱۵	۰/۱۱	۵	۰/۱	۵	۰/۱۳۱
۱۵۰	۰/۱۸۴	۴۵	۰/۱۶۱	۴۵	۰/۲۲۵	۳۰	۰/۱۹	۱۰	۰/۱۴۵	۱۰	۰/۱۶۱
۲۲۰	۰/۲۲۸	۶۰	۰/۱۹۴	۶۰	۰/۲۵۴	۴۵	۰/۲۳۴	۱۵	۰/۱۸۴	۲۰	۰/۲۳۳
۲۹۰	۰/۲۵۹	۹۰	۰/۲۳۵	۷۵	۰/۲۷	۶۰	۰/۲۵۷	۲۰	۰/۲۱	۳۰	۰/۲۵۹
۳۶۰	۰/۲۸۹	۱۲۰	۰/۲۶	۱۲۰	۰/۲۹۴	۷۰	۰/۲۷۵	۳۰	۰/۲۴۴	۴۰	۰/۲۷۴
۵۲۰	۰/۳۱۳	۱۵۰	۰/۲۷۸	۱۸۰	۰/۳۱۲	۱۰۰	۰/۲۹	۴۰	۰/۲۶۲	۶۰	۰/۳۰۸
۷۲۰	۰/۳۲۴	۱۸۰	۰/۲۹	۲۴۰	۰/۳۲۳	۱۴۵	۰/۳۱۵	۶۰	۰/۲۸۷	۹۰	۰/۳۱۵
		۲۴۰	۰/۲۹۳	۳۰۰	۰/۳۳۴			۷۵	۰/۳	۱۲۰	۰/۳۲۲
		۳۰۰	۰/۳۱۷								
		۳۶۰	۰/۳۲۴								
		۴۲۰	۰/۳۲۷								

جدول (۷) خواص فیزیکی CO₂ در دما و فشار آزمایش

$T = 313/15 (K)$, $P = 28 (Mpa)$	
$\rho (kg/m^3)$	۸۹۷/۸۴
$\mu (Pa.s)$	$9/15 \times 10^{-5}$
حلالیت (kg oil/kg CO ₂)	۰/۰۱۱

جدول (۸) خواص فیزیکی CO₂ و روغن آفتابگردان در نقطه بحرانی و جرم های مولکولی

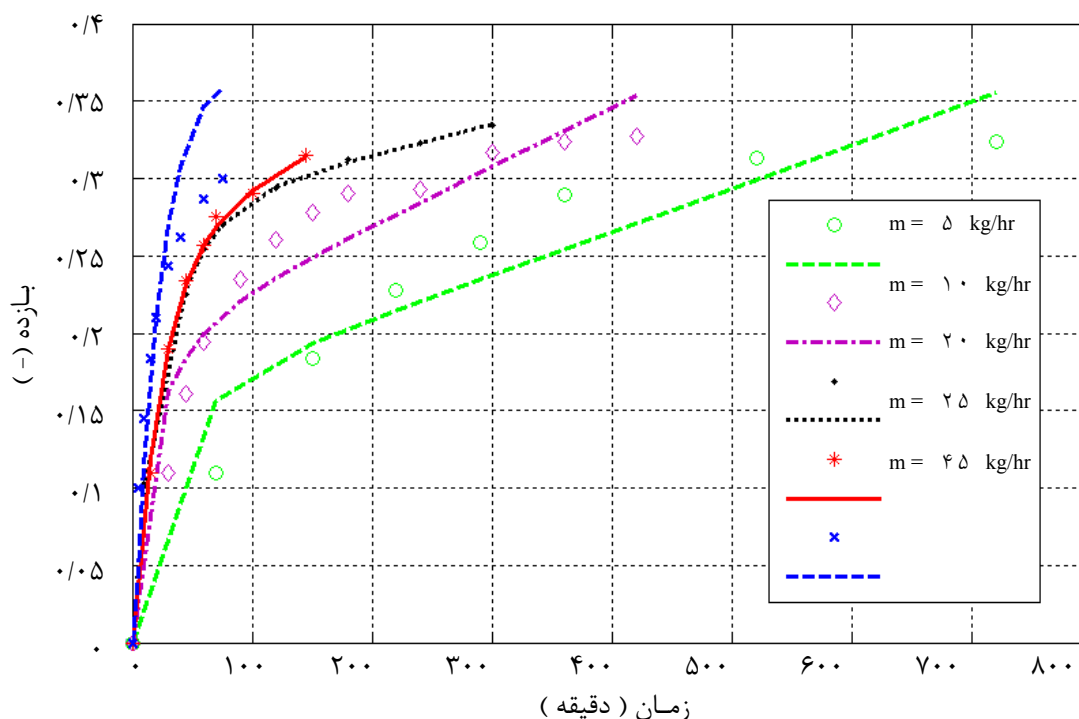
خواص بحرانی	CO ₂	روغن آفتابگردان
$T_c (K)$	۳۰۴/۱۲۲	۱۳۳۲/۳۵ [۱۸]
$P_c (Mpa)$	۷/۳۷۸	۰/۷۳۱ [۱۸]
$V_c (m^3/gmol)$	$9/424 \times 10^{-5}$	$14/876 \times 10^{-3}$
$M_w (g/gmol)$	۴۴/۰۱	۸۷۶/۱۶ [۱۹]
$\rho_c (kg/m^3)$	۴۶۷	۱۷۹/۶۸۸

خواص فیزیکی مورد نیاز سیال و حل شونده برای محاسبه پارامترهای مدل ارائه داده شده به این شرح است: با توجه به جرم مولی روغن آفتابگردان، کسر جرمی آن در خوراک و دانسیته ذرات، غلظت روغن آفتابگردان در خوراک mol/m^3 ۱۰۵/۲۳ می باشد. و از رابطه (۴۸) غلظت اشباع روغن آفتابگردان در دما ۳۱۳K و فشار ۲۸MPa، $11/27 mol/m^3$ محاسبه می شود. با حل معادلات و روابط (۳۶) الی (۴۷)، همزمان با به کارگیری روابط جدول ۳، مدل سازی انجام می گیرد. نتایج مدل سازی برای دبی های مختلف از سیال فوق بحرانی (به عبارتی سرعت های ظاهری متفاوت حلال در بستر) در جدول ۹ ارائه شده است و شکل ۴ نشان دهنده منحنی های کلی استخراج مربوطه می باشد. برای ابعاد مختلف اکسترکتور با دبی ثابت حلال، نتایج مدل سازی در جدول ۱۰ و شکل ۵ ارائه شده است.

¹Redlich Kwong Equation

جدول (۹) پارامترهای مدل در دبی‌های مختلف؛ ($\dot{m} = 5 \text{ kg/hr}$, $P = 28 \text{ Mpa}$, $T = 313/15 \text{ K}$)

آزمایش	\dot{m} (kg/hr)	$u_i \times 10^4$ (m/s)	پارامترهای وابسته				پارامترهای تنظیم‌پذیر		SSD%
			$D_{eff} \times 10^{10}$ (m ² /s)	$D_{ax} \times 10^5$ (m ² /s)	$k_s \times 10^8$ (m/s)	$k_f \times 10^5$ (m/s)	$\varphi = 0.0594, x'_i = 1$		
							K_p	K	
F1	5	4/8	2/99	1/771	6/64	0/96	0/0190	197/0	0/530
F2	10	9/6	2/99	4/647	6/64	1/27	0/0150	134/0	0/680
F3	20	19/19	2/99	12/20	6/64	1/71	0/0060	42/0	0/004
F4	25	23/99	2/99	16/64	6/64	1/89	0/0040	0/90	0/013
F5	45	43/18	2/99	37/71	6/64	2/46	0/0001	0/0001	1/39



شکل (۴) منحنی کلی استخراج فوق‌بحرانی روغن آفتابگردان در دبی‌های مختلف حلال؛
نقاط ناپیوسته داده‌های آزمایشگاهی سری ۱، خطوط منقطع پیش‌بینی مدل

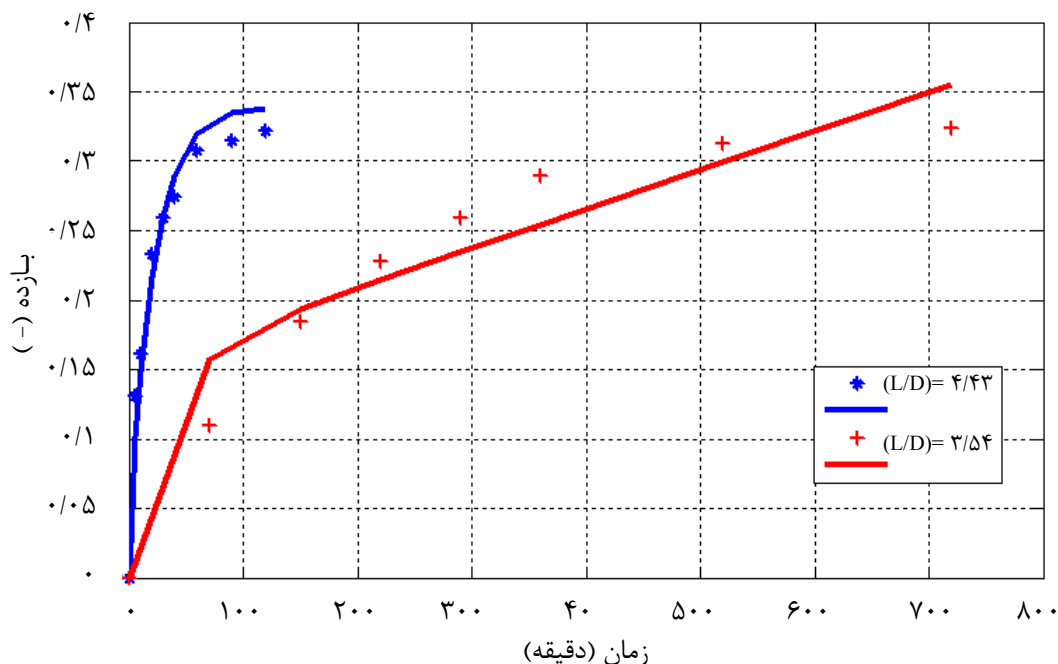
با توجه به جدول ۹، سرعت ظاهری سیال با افزایش دبی بستر افزایش و زمان اقامت حلال کاهش می‌یابد اما عدد رینولدز و در نتیجه ضریب انتقال جرم فاز سیال و ضریب پراکندگی محوری افزایش می‌یابد. نتیجتاً در یک زمان خاص بازده استخراج برای دبی بیشتر بزرگ‌تر است و حداکثر بازده استخراج با افزایش دبی سیال در زمان کوتاه‌تری به دست می‌آید. مدل حاضر هر دو مورد را به خوبی پیش‌بینی می‌نماید

از بین پارامترهای تنظیم‌پذیر، x'_i و φ مستقل از دبی جرمی حلال و ابعاد اکسترکتور هستند لذا مقدار آن‌ها با اعمال بهینه‌سازی بر کلیه سری داده‌های آزمایشگاهی، برای همه آن‌ها یکسان تعیین گردید. اما برای K و K_p که تابع سرعت ظاهری سیال در بستر می‌باشند یک مقدار مجزا برای هر آزمایش مشخص شد. انحراف بین بازده تجربی و نتیجه مدل-سازی بر حسب SSD% در جداول گزارش شده است.

مدل‌سازی ریاضی استخراج روغن‌های گیاهی توسط سیال فوق بحرانی

جدول (۱۰) پارامترهای مدل در دو حجم متفاوت از اکسترکتور؛ $(\dot{m} = 5 \text{ kg/hr}, P = 28 \text{ Mpa}, T = 313/15 \text{ K})$

آزمایش	L/D (m^{-1})	$u_i \times 10^4$ (m/s)	پارامترهای وابسته				پارامترهای تنظیم‌پذیر		SSD%
			$D_{eff} \times 10^{10}$ (m^2/s)	$D_{ax} \times 10^5$ (m^2/s)	$k_s \times 10^8$ (m/s)	$k_f \times 10^5$ (m/s)	$\varphi = 0.0594, x_i^i = 1$		
							K_p	K	
سری ۲ $0.15 \times 10^{-3} \text{ m}^3$	۴/۴۳	۲۵/۳	۲/۹۹	۱۷/۸۸	۶/۶۴	۱/۹۳	۰/۰۰۰۸	۴۱/۳	۰/۲۳
سری ۱ $1/5 \times 10^{-3} \text{ m}^3$	۳/۵۴	۴/۸	۲/۹۹	۱/۷۷۱	۶/۶۴	۰/۹۶	۰/۰۱۹۰	۱۹۷/۰	۰/۵۳



شکل (۵) منحنی کلی استخراج فوق بحرانی روغن آفتابگردان. تأثیر نسبت طول به قطر اکسترکتور برای دبی حلال ۵ kg/h نقاط ناپیوسته داده‌های آزمایشگاهی، خطوط منقطع پیش‌بینی مدل

سیال، اثر فشار و اثر دما را بررسی می‌کند، ۰/۶ mm می‌باشد.

۳-۲-۱- اثر دبی جریان سیال

مدل، کوتاه شدن زمان استخراج برای رسیدن به حداکثر بازده را در اثر افزایش دبی سیال به خوبی پیش‌بینی می‌نماید. برای دبی‌های ۱/۲۴ و ۰/۶۲ cm^3/min ، SSD% بسیار کوچک ولی برای دبی ۰/۲۴ cm^3/min خطا به نسبت بزرگ‌تر است.

۳-۲-۲- اثر فشار

افزایش فشار سبب افزایش چگالی سیال فوق بحرانی و در نتیجه افزایش حلالیت حل‌شونده در آن می‌شود. از طرف دیگر با افزایش فشار، ویسکوزیته سیال فوق بحرانی افزایش و عدد رینولدز کاهش می‌یابد لذا ضریب انتقال جرم فاز سیال کاهش می‌یابد. اما اثر مثبت اول غالب است و با افزایش فشار بازده استخراج افزایش می‌یابد. مدل این اتفاق را پیش‌بینی می‌کند.

از شکل ۵ واضح است که در اکسترکتور کوچک‌تر، با وجود نسبت طول به قطر بزرگ‌تر، بازده استخراج بسیار زودتر به حد نهایی خود می‌رسد. زیرا زمان ماند کوتاه‌تر است که مدل این مورد را نیز به خوبی پیش‌بینی نموده است.

۳-۲- نتایج مدل‌سازی استخراج فوق بحرانی

نیمبین از دانه چریش

نیمبین ($C_{30}H_{36}O_9$) یکی از ترکیبات شیمیایی موجود در روغن چریش می‌باشد که به‌عنوان یک triterpenoid طبقه‌بندی می‌گردد. نیمبین عامل بسیاری از فعالیت‌های بیولوژیکی روغن چریش بوده و به‌عنوان یک ضدالتهاب، ضد تب، ضد قارچ، آنتی‌هیستامین و ضد عفونی‌کننده شناخته شده است. جهت مدل‌سازی استخراج نیمبین از دانه چریش، از داده‌های آزمایشگاهی مراجع [۲۱، ۲۰، ۱۱] استفاده گردید. قطر ذرات دانه چریش برای آزمایش‌هایی که اثر دبی جریان

جدول (۱۲) مشخصات فیزیکی بستر

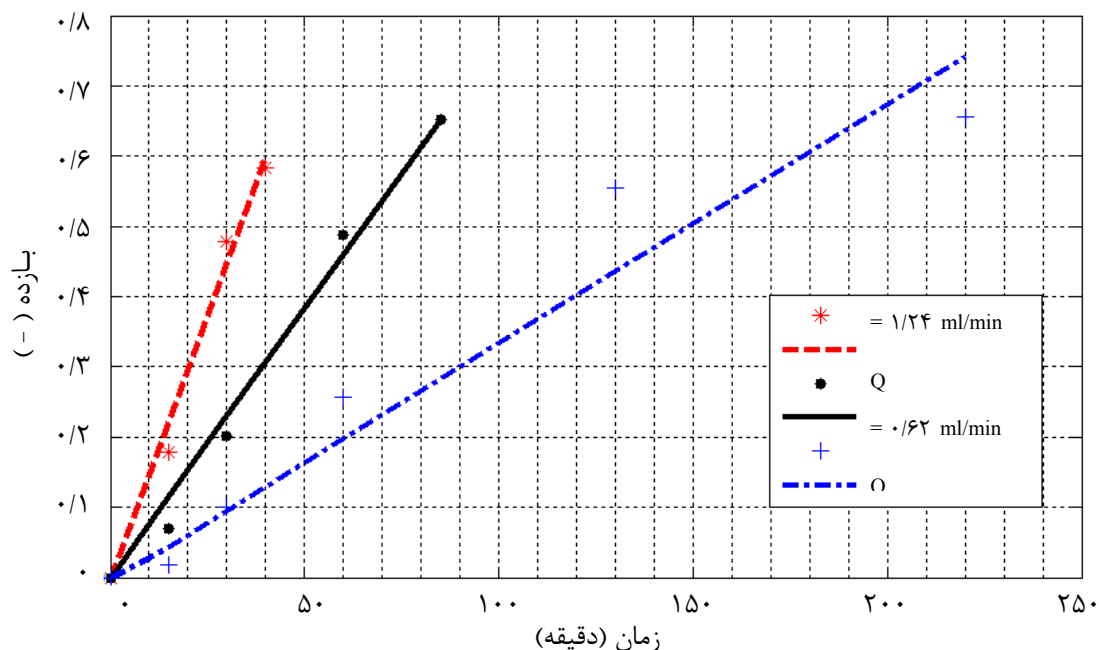
ذرات دانه چریش	
$\rho_p (kg/m^3)$	۱۱۷۳/۲
ε_p	۰/۶۱۴۳
$C_u (gmol/m^3)$	۱۰۵/۲۳۲
بستر	
$m_{feed} (kg)$	$۲/۰۰ \times 10^{-۳}$
کسر جرمی روغن	$۵/۰۰ \times 10^{-۴}$
$V_e (m^3) = AL$	$۴/۴۲ \times 10^{-۶}$
$d_b (m)$	۰/۰۱۵۶
$L(m)$	۰/۰۱۹۰
$\varepsilon_b = 1 - \frac{m_{feed}}{AL\rho_p}$	۰/۶۱۴۳

جدول (۱۱) خواص فیزیکی CO₂ در دما و فشار آزمایش

T (K)	P (Mpa)	$\rho (kg/m^3)$	$\mu \times 10^5 (Pa.s)$	$\times 10^3$ حلالیت ^۱ (g oil/g CO ₂)
T ₁ = ۳۰.۸	۲۰	۸۶۶/۰۱۰	۸/۴۳	۳/۵۸
T ₂ = ۳۱.۳		۸۴۰/۶۶۰	۷/۸۷	۳/۴۰
T ₃ = ۳۲.۳		۷۸۵/۲۳۲	۶/۹۱	۲/۸۶
T ₄ = ۳۲.۸		۷۵۵/۰۹۰	۶/۴۷	۲/۵۱
T ₅ = ۳۳.۳		۷۲۴/۷۰۹	۶/۰۳	۲/۱۶
۳۲.۸	P ₁ = ۱۰	۳۳۸/۶۱۶	۲/۶۱	۱/۰۳
	P ₂ = ۱۸	۷۱۴/۳۲۱	۵/۹۴	۱/۴۶
	P ₃ = ۲۰	۷۵۵/۰۰۹	۶/۴۷	۲/۵۱
	P ₄ = ۲۳	۷۸۸/۷۹۲	۷/۰۳	۳/۸۴
	P ₅ = ۲۶	۸۱۹/۲۳۳	۷/۵۵	۵/۵۴

جدول (۱۳) پارامترهای مدل در دبی‌ها متفاوت جریان سیال؛ (P=۲۸Mpa, T=۳۱۳/۱۵K, d_p=۰/۶mm)

q	Q	$u_i \times 10^4$	پارامترهای وابسته				پارامترهای تنظیم-		SSD%
			$D_{eff} \times 10^9 (m^2/s)$	$D_{ax} \times 10^7 (m^2/s)$	$k_s \times 10^6 (m/s)$	$k_f \times 10^5 (m/s)$	K_p	K	
F1	۱/۲۴	۱/۲۰	۱/۰۹	۲/۷۶۲	۱/۲۱	۲/۴۰	۰/۰۶۴۰	۰/۰۰۰۸	۰/۲۹
F2	۰/۶۲	۰/۶۰	۱/۰۹	۱/۰۵۲	۱/۲۱	۱/۹۱	۰/۰۶۸۰	۰/۰۰۰۸	۰/۳۷
F3	۰/۲۴	۰/۲۲۸	۱/۰۹	۰/۲۷۵	۱/۲۱	۱/۴۹	۰/۰۷۳۰	۰/۰۰۰۷۴	۲/۴۰



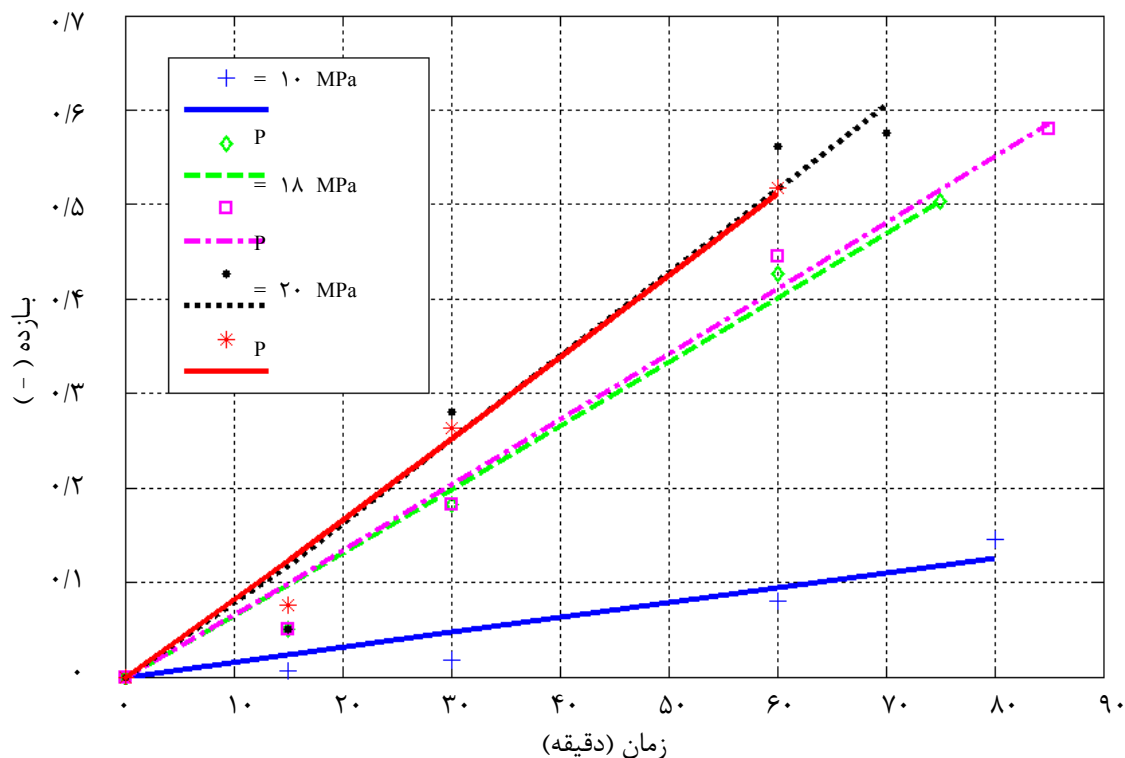
شکل (۶) منحنی کلی استخراج فوق‌بحرانی نیمبین در دبی‌های مختلف جریان سیال نقاط ناپیوسته داده‌های آزمایشگاهی، خطوط منقطع پیش‌بینی مدل

۱ رابطه ۵۱

مدل سازی ریاضی استخراج روغن های گیاهی توسط سیال فوق بحرانی

جدول (۱۴) پارامترهای مدل در فشارهای متفاوت عملیاتی: $(Q=0/62\text{cm}^3/\text{min}, T=328\text{K}, d_p=0/6\text{mm})$

آزمایش	P (Mpa)	پارامترهای وابسته				پارامترهای تنظیم پذیر		SSD%
		$D_{eff} \times 10^{10}$ (m ² /s)	$D_{ax} \times 10^8$ (m ² /s)	$k_s \times 10^6$ (m/s)	$k_f \times 10^5$ (m/s)	$\phi = 0/056, x'_i = 1$		
						K_p	K	
P1	۱۰	۲۸/۶۰	۶/۴۳۳	۳/۱۸	۴/۳۵	۰/۰۹	۰/۰۰۰۱	۰/۱۷
P2	۱۸	۱۲/۱۰	۹/۶۹۱	۱/۳۴	۲/۰۹	۰/۴۰	۰/۰۰۰۱	۰/۳۰
P3	۲۰	۱۰/۹۰	۱۰/۵۲	۱/۲۱	۱/۹۱	۰/۴۱	۰/۰۰۰۱	۰/۳۹
P4	۲۳	۹/۴۰	۱۱/۳۳۹	۱/۰۴	۱/۶۹	۰/۴۱	۰/۰۰۰۱	۰/۸۱
P5	۲۶	۸/۳۰	۱۱/۶۹	۰/۹۲۲	۱/۵۳	۰/۵۰	۰/۰۰۰۱	۰/۲۳



شکل (۷) منحنی کلی استخراج فوق بحرانی نیمین در فشارهای متفاوت

نقاط ناپیوسته داده های آزمایشگاهی، خطوط منقطع پیش بینی مدل

۳-۲-۳- اثر دما

با افزایش دما دانسیته سیال فوق بحرانی و حلالیت حل- شونده کاهش می یابد. اما ضریب انتقال جرم فاز سیال به علت کاهش ویسکوزیته سیال فوق بحرانی و افزایش عدد رینولدز، افزایش می یابد که اثر منفی کاهش دانسیته غالب بوده و با افزایش دما بازده استخراج کاهش می یابد که مدل این اتفاق را به خوبی پیش بینی می نماید.

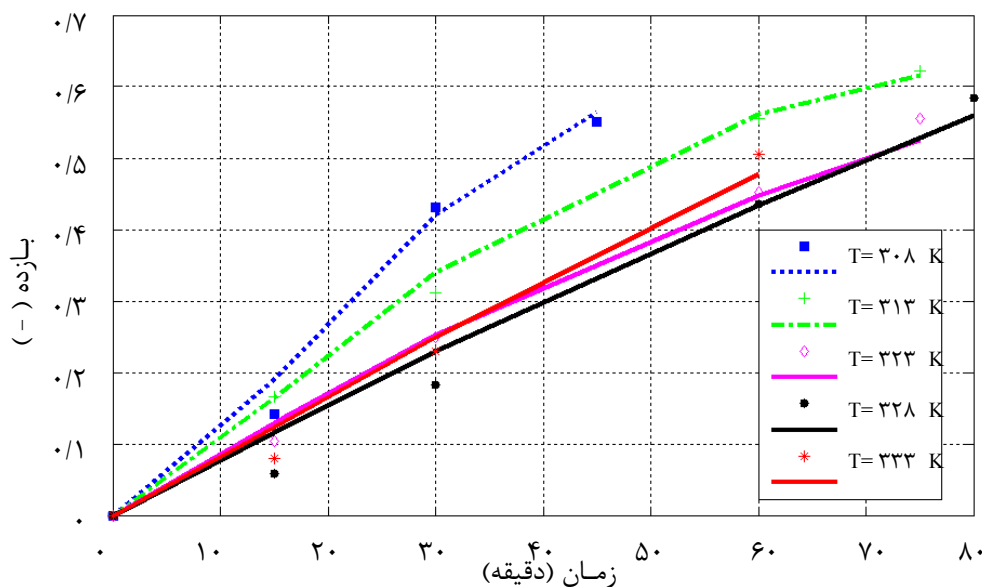
۳-۲-۴- اثر اندازه ذره

کاهش اندازه ذرات سبب افزایش سطح انتقال جرم و

شکسته شدن سلول های بیشتری می شود در نتیجه مقاومت انتقال جرم کاهش یافته و بازده استخراج افزایش می یابد. مدل اثر افزایش بازده در اثر کاهش اندازه ذره را به خوبی پیش بینی می نماید. بعلاوه همان طور که می بایست نشان می دهد که پارامتر ϕ با کاهش اندازه ذره افزایش می یابد. افزون اینکه نشان می دهد نرخ افزایش برای اندازه های کوچک تر ثابت می ماند؛ وقتی اندازه ذره از $1850 \mu\text{m}$ به $1440 \mu\text{m}$ کاهش می یابد، ϕ با نرخ $9/8 \times 10^{-6}$ و از آن به بعد با نرخ ثابت تقریباً 4×10^{-5} افزایش می یابد. این نکته در کاهش کار آزمایشگاهی بسیار حائز اهمیت می باشد.

جدول (۱۵) پارامترهای مدل در دماهای متفاوت عملیاتی؛ ($Q=0.62\text{cm}^3/\text{min}$, $P=2.0\text{Mpa}$, $d_p=0.6\text{mm}$)

q	T (K)	پارامترهای وابسته				پارامترهای تنظیم‌پذیر		SSD%
		$D_{eff} \times 10^{10}$ (m ² /s)	$D_{ax} \times 10^7$ (m ² /s)	$k_s \times 10^7$ (m/s)	$k_f \times 10^5$ (m/s)	K_p	K	
T1	308	7/70	1/252	8/56	1/41	0/30	0/001	0/28
T2	313	8/20	1/202	9/11	1/50	0/100	0/001	0/09
T3	323	10/60	1/067	1/18	1/86	0/110	0/002	0/16
T4	328	10/90	1/052	12/10	1/91	0/170	0/004	0/62
T5	333	11/20	1/000	12/40	1/96	0/190	0/001	0/32



شکل (۸) منحنی کلی استخراج فوق‌بحرانی نیم‌بیمین در دماهای متفاوت
نقاط ناپیوسته داده‌های آزمایشگاهی، خطوط منقطع پیش‌بینی مدل

مفهوم حل‌شونده آزاد با توزیع غلظت منجر به تعریف پارامتر جدید ϕ گردید که می‌تواند معیاری برای تعیین سائز بهینه ذرات باشد. بعلاوه تعادل فازی بین حل‌شونده در سطح ذره و فیلم ساکن سیال اطراف آن و همچنین بین آن و سیال در ناحیه درونی ذره لحاظ گردید که هر یک با ثابت تعادل مربوطه بیان می‌گردند و تأثیر برهمکنش بین حل‌شونده و ماتریس جامد بر تعادل فازی در سطح ذره در نظر گرفته شد. بعلاوه پراکندگی محوری در فاز سیال نیز در نظر گرفته شد. معادلات دیفرانسیل حاصل جزئی بوده و به‌صورت عددی حل شدند. از بین پارامترهای مدل، ϕ (نسبت ضخامت لایه سطحی آسیب‌دیده به شعاع ذره)، ظرفیت برهمکنش این لایه با حل‌شونده و دو ثابت تعادل فازی ذکرشده، به‌عنوان پارامترهای تنظیم‌پذیر مدل از بهینه‌سازی مدل به دست آمدند و مابقی از روابط تجربی و شرایط عملیاتی محاسبه گردیدند.

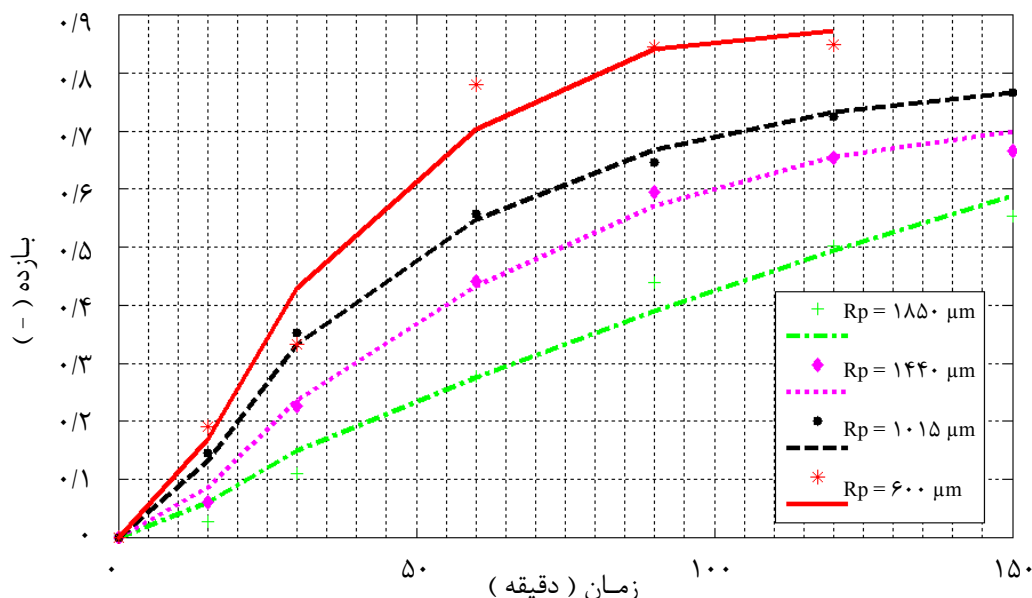
۴- جمع‌بندی و پیشنهادات

در این تحقیق جهت ارائه مدل ریاضی جامع برای بیان فرایند استخراج روغن‌های گیاهی توسط سیال فوق‌بحرانی، پیچیدگی ساختار ماتریس جامد گیاهی، تأثیر عملیات کاهش سائز بر مکانیزم انتقال جرم درون ذرات جامد، اثر کنترل‌کننده تعادل فازی و برهمکنش بین حل‌شونده و ماتریس جامد در مدل‌سازی لحاظ گردید. برای توصیف ماتریس گیاهی، ساختاری شبکه‌ای، ترکیبی از انشعاب‌های به هم متصل حفرات و سلول‌های حاوی ماده مؤثره در نظر گرفته شد که در اثر عملیات مکانیکی کاهش سائز، در سطح ذرات به ضخامت معینی این ساختار درهم‌شکسته است. لذا وضعیت ماده مورد استخراج در سطح ذره و ناحیه درونی آن از لحاظ مقاومت‌های انتقال جرم و دسترسی سیال به آن متفاوت است. با این نگرش، برای سطح خارجی ذره مفهوم حل‌شونده آزاد و برای ناحیه درونی ذره توزیع غلظت در نظر گرفته شد. ترکیب

مدل سازی ریاضی استخراج روغن های گیاهی توسط سیال فوق بحرانی

جدول (۱۶) پارامترهای مدل در اندازه های متفاوت ذره: (P=۲۰ Mpa, T=۳۰۳ K)

آزمایش	$d_p \times 10^{-6}$ (m)	پارامترهای وابسته				پارامترهای تنظیم پذیر			SSD%
		$D_{eff} \times 10^{-10}$ (m ² /s)	$D_{ax} \times 10^{-7}$ (m ² /s)	$k_s \times 10^{-7}$ (m/s)	$k_f \times 10^{-6}$ (m/s)	$x_i^t = 1$			
						ϕ	K_p	K	
S1	۱۸۵۰	۷/۷۰	۶/۱۷۸	۲/۷۷	۶/۹۰	۰/۰۱۵	۰/۵۸۵	۰/۰۰۰۱	۰/۶۶
S2	۱۴۴۰	۷/۷۰	۴/۲۸۷	۳/۵۶	۸/۰۰	۰/۰۱۹	۰/۰۹۰	۰/۰۰۰۱	۰/۲۴
S3	۱۰۱۵	۷/۷۰	۲/۶۳۰	۵/۰۶	۹/۹۰	۰/۰۳۸	۰/۰۷۰	۰/۰۰۰۱	۰/۱۳
S4	۶۰۰	۷/۷۰	۱/۲۵۳	۸/۵۶	۱۴/۱۰	۰/۰۵۶	۰/۰۳۰	۰/۰۰۰۱	۰/۲۸



شکل (۹) منحنی کلی استخراج فوق بحرانی نیمه‌بزرگ در اندازه های متفاوت ذرات نقاط ناپیوسته داده های آزمایشگاهی، خطوط منقطع پیش بینی مدل

در بررسی اثر دبی جریان سیال، فشار، دما و اندازه ذرات پیش بینی مدل تطابق خوبی با داده های آزمایشگاهی داشت. و در نهایت با توجه به اهمیت مدل سازی ریاضی فرایند SFE، جهت دستیابی به دقت هرچه بیشتر، انجام موارد زیر برای مدل ارائه شده پیشنهاد می گردد:

- مدل سازی با در نظر گرفتن روابط غیر خطی دو پارامتری و سه پارامتری جهت بیان تعادل بین سلول های حاوی حل-شونده و سیال درون حفرات و مقایسه نتایج با یکدیگر.
- تعیین پارامترهای تنظیم پذیر با استفاده از روش های غیر مبتنی بر محاسبه گرادیان ها، نظیر روش های جستجوی تصادفی مانند الگوریتم ژنتیک یا روش شبکه عصبی امتحان و مقایسه نتایج با یکدیگر.
- انجام مدل سازی با لحاظ پارامتر ϕ در تعریف رابطه ضریب انتقال جرم، به صورت $k_s = \frac{D_{eff}}{3R_p(1-\phi)}$ و مقایسه نتایج

توانایی مدل برای پیش بینی بازده استخراج تحت تغییر پارامترهای مهم عملیاتی، دما، فشار، دبی سیال و اندازه ذرات، برای استخراج روغن دانه چریش و روغن دانه آفتابگردان بررسی شد. مقدار پارامتر ϕ به دست آمده برای ذرات دانه چریش، افزایش ضخامت لایه حاوی سلول های شکسته با کاهش سایز ذرات و ثابت ماندن نرخ افزایش از یک اندازه ای کوچک تر را نشان می دهد. مقدار پارامتر ϕ برای ذرات دانه آفتابگردان نشان می دهد که ضخامت لایه حاوی سلول های شکسته در ذرات دانه آفتابگردان بیشتر از ذرات دانه چریش است و این استحکام بیشتر ساختار گیاهی دانه چریش را می-رساند. بعلاوه مشخص شد که محتوی حل شونده آزاد خوراک هر دو نمونه دانه روغنی خوراک به اندازه ای است که در گام زمانی صفر غلظت فاز سیال برابر غلظت اشباع و غلظت فاز جامد با سلول های شکسته برابر غلظت گذرا است ($x_i^t = 1$).

علائم اختصاری و نمادها

a	ثابت مدل $(\frac{u.R_p^2}{L.D_{eff}})$	C_s	غلظت حل‌شونده در فاز جامد در ناحیه دست‌نخورده درونی ذره، $(molm^{-3})$
Pe	عدد پکلت بستر $(u.L / D_{ax} =)$	C_p	غلظت حل‌شونده در سیال درون حفرات ناحیه دست-نخورده درونی ذره، $(molm^{-3})$
φ	پارامتر مدل $(l / R_p =)$	C_p^+	$C_p^+ = C_{pR_p-l}$ غلظت حل‌شونده در حفرات در موقعیت $(R_p - l)$ از ذره، $(molm^{-3})$
δ	کسر حجمی سلول‌های شکسته در ذره $(1 - (1 - \varphi)^3 =)$	C_l	غلظت حل‌شونده در فاز جامد با سلول‌های شکسته به ضخامت "l"، $(molm^{-3})$
ε_p	تخلخل ذرات جامد	C^*	غلظت تعادلی حل‌شونده در سطح ذره در فاز سیال، $(molm^{-3})$
ε_b	کسر خالی بستر	C_l^t	غلظت گذرا حل‌شونده در فاز جامد با سلول‌های شکسته، $(molm^{-3})$
α	$(1 - \varepsilon_p) / K_p + \varepsilon_p$	C_f^{sat}	غلظت اشباع حل‌شونده در فاز سیال، $(molm^{-3})$
β	پارامتر ثابت $(C_{l_0} / C_{b_0} =)$	C_f	غلظت حل‌شونده در فاز سیال، $(molm^{-3})$
θ	زمان بی‌بعد $(t.D_{eff} / R_p^2 =)$	C_u	غلظت حل‌شونده در خوراک، $(molm^{-3})$
		Bi	عدد بایوت، $(k_f R_p / D_{eff} =)$
		Bi^*	عدد بایوت، $(k_s (R_p - l) / D_{eff} =)$
		R_p	شعاع ذرات، (m)
		l	ضخامت فاز جامد با سلول‌های شکسته، (m)
		r	مختصه شعاعی
		D_{eff}	ضریب نفوذ مؤثر در حفرات ذره، $(m^2 s^{-1})$
		D_{ax}	ضریب پراکندگی محوری در فاز سیال، $(m^2 s^{-1})$
		u_i	سرعت درون شبکه‌ای سیال $(\frac{\dot{m}_{SCF} / \rho_{SCF}}{\varepsilon_b A_{ext}} =)$
			(ms^{-1})
		A_{ext}	سطح مقطع اکسترکتور $(\frac{\pi}{4} d_{ext}^2 =)$ ، (m^2)
		d_{ext}	قطر اکسترکتور، (m)
		z	مختصه طولی، (m)
		Z	مختصه طولی بی‌بعد $(z / L =)$
		L	طول بستر استخراج، (m)
		k_f	ضریب انتقال جرم در فاز سیال فوق‌بحرانی، (ms^{-1})
		k_s	ضریب انتقال جرم در فاز جامد با سلول‌های شکسته، (ms^{-1})
		K_p	ضریب توزیع بین فاز جامد سالم و سیال درون حفرات
		K	ضریب توزیع بین فاز جامد با سلول‌های شکسته و فیلم سیال اطراف ذره در تعادل با آن
		\bar{K}	صورت بی‌بعد $(KC_{l_0} / C_{f_0} =)$ K

مراجع

[1] Bertrand Berche, Malte Henkel and Ralph Kenna(2009) "Critical phenomena:150 years since Cagniard de la Tour", *arXiv:0905.1886v1 [physics.hist-ph]*

[2] Jinwoong Kim, Young Mae Choi (2001), *Alkaloids: Chemical and Biological Perspective, Chapter two Supercritical fluid extraction of alkaloids*, at Science Direct.com

[3] S.G. Ozkal, M.E. Yener and L. Bayindirh (2005) "Mass transfer modeling of apricot kernel oil extraction with supercritical carbon dioxide", *Journal of Supercritical Fluids*, 35, 119–127

[4] E. Reverchon, C. Marrone (2001) "Modeling and simulation of the supercritical CO₂ extraction of vegetable oils", *Journal of Supercritical Fluids*, 19, 161–175

[5] Luca Fiori, Daniele Bassoa, Paolo Costa (2009) "Supercritical extraction kinetics of seed oil: A new model bridging the 'broken and intact cells' and the 'shrinking-core' models", *Journal of Supercritical Fluids*, 48, 131–138

[6] Onur Doker, Ugur Salgin, Nuray Yildiz (2010) "Extraction of sesame seed oil using supercritical CO₂ and mathematical modeling", *Journal of Food Engineering*, 97, 360–366

[7] P.M. Moura, G.H.C. Prado, M.A.A. Meireles (2012) "Supercritical fluid extraction from guava (Psidium guajava) leaves: Global yield, composition and kinetic data", *Journal of Supercritical Fluids*, 62, 116–122

[8] Sandra R.S. Ferreira, M. Angela A. Meireles (2002) "Modeling the supercritical fluid extraction of black pepper (Piper nigrum L.) essential oil", *Journal of Food Engineering*, 54, 263–269

[9] M.A.A. Melreles, G. Zahedi, T. Hatami (2009) "Mathematical modeling of supercritical fluid extraction for obtaining extracts from vetiver root", *Journal of Supercritical Fluids*, 49, 23–31

[10] H. Zakizadeh Nei Nei, Sh. Fatemi, M. R. Mehrnia (2008) "Mathematical modeling and study of mass transfer parameters in supercritical fluid extraction of fatty acids from

compounds from Macela (*Achyrocline satureioides*) flowers: Kinetic, experiments and modeling ", *Journal of Supercritical Fluids*, 65, 71–77

[17] M. Perrut, J. Y. Clavier, M. Poletto (1997) " Mathematical Modeling of Sunflower Seed Extraction by Supercritical CO₂ ", *Journal of Ind. Eng. Chem. Res.* 36, 430-435

[18] Larissa P. Cunico, Roberta Ceriani, Reginaldo Guirardello (2013) " Estimation of Physical Properties of Vegetable Oils and Biodiesel using Group Contribution Methods ", *Journal of Chemical Engineering Transactions*, 32, 535-540

[19] Angel Sánchez, Rocio Maceiras, Angeles Cancela (2012) " Influence of *n*-Hexane on *in Situ* Transesterification of Marine Macroalgae ", *Journal of Energies*, 5, 243-257

[20] Dayin Mongkholkhajornsilp, Supaporn Douglas, Peter L. Douglas (2005) " Supercritical CO₂ extraction of nimbin from neem seeds - a modelling study ", *Journal of Food Engineering*, 71, 331–340

[21] Pathumthip Tonthubthimthong, Supaporn Chuaprasert, Peter Douglas (2001) " Supercritical CO₂ extraction of nimbin from neem seeds – an experimental study ", *Journal of Food Engineering*, 47, 289-293

Trout powder ", *Journal of Biochemical Engineering*, 40, 72-78

[11] Pathumthip Tonthubthimthong, Peter L. Douglas, Supaporn Douglas (2004) " Extraction of nimbin from neem seeds using supercritical CO₂ and a supercritical CO₂-methanol mixture ", *Journal of Supercritical Fluids*, 30, 287–301

[12] Eduardo L.G. Oliveira, Armando J.D. Silvestre, Carlos M. Silva (2011) " Review of kinetic models for supercritical fluid extraction ", *Journal of chemical engineering research and design*, 89, 1104–1117

[13] L. Fiori (2007) " Grape seed oil supercritical extraction kinetic and solubility data: Critical approach and modeling ", *Journal of Supercritical Fluids*, 43, 43–54

[14] Olivier Boutin, Axel De Nadaï, Antonio Garcia Perez (2011) " Experimental and modeling of supercritical oil extraction from rapeseeds and sunflower seeds ", *Journal of chemical engineering research and design*, 89, 2477–2484

[15] E. Rahimi, J.M. Prado, G. Zahedi (2011) " Chamomile extraction with supercritical carbon dioxide: Mathematical modeling and optimization ", *Journal. of Supercritical Fluids*, 56, 80–88

[16] Tahmasb Hatamia, Rodrigo N. Cavalcanti, Thais M. Takeuchib (2012) " Supercritical fluid extraction of bioactive

Mathematical modeling of vegetable oils extraction by supercritical fluids

Maral Ahmadi ^{1,*}, Mohamad Ghiasvand ¹, Mohammad H. Eikani ², Fatemeh Zabihi ³

1. Department of Chemical Engineering, South Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

2. Department of Chemical Technologies, Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)

3. Department of Chemical Engineering, Science and Research Ayatollah Amoli Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

ABSTRACT

The aim of this paper is to provide a comprehensive mathematical model to describe the supercritical fluid extraction of vegetable oils. The complexity of the plant solid matrix structure, the effect of size, controlling effect of phase equilibrium, interaction between solute and solid matrix have been taken into account as well as axial dispersion in fluid phase. As two new attempts, profile of concentration for the inner region of particle along with concept of free solute on the surface of the particle was considered and equilibrium concentration dependence on concentration of free solute was presented. Obtained differential equations are partial and solved numerically. The ability of the model to predict the extraction yield was checked out under changing operating parameters of solvent flow rate, pressure, temperature and particle size, for the extraction of neem seed oil that percentage of sum of squared differences (SSD%) between the model prediction and the experimental data obtained 1%, 0.4%, 0.3% and 0.3%, respectively. Also for the extraction of sunflower seed oil, the effect of solvent flow rate was investigated that the SSD% was obtained 0.5%.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: August 15, 2015

Revised from: March 26, 2016

Accepted: April 28, 2016

Key words:

Supercritical Fluid

Extraction(SFE)

Phase Equilibrium

Solute–matrix interaction

Free Solute

* Corresponding author

Maral.ah_m@yahoo.com

All right reserved.