

## تخمین شار و ترکیب‌های اسانس گل سرخ در فرایند تراوش تبخیری گلاب

بابک بابائی راوندی، رضا روستا آزاد\*<sup>+</sup>، محمد سلطانیه

تهران، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی شیمی، صندوق پستی ۹۴۶۵-۱۱۳۶۵

**چکیده:** در این تحقیق روش غشایی تراوش تبخیری در فراوری گلاب برای تولید اسانس گل سرخ با کیفیت بالا بررسی شد. در این رابطه یک رابطه نظری برای تخمین شار ترکیب‌های آرومایی غیر قطبی با نقطه جوش بالا به صورت نظری توسعه یافته و درستی آن با استفاده از داده‌های تجربی منتشره ارزیابی شد. بر اساس داده‌های تجربی موجود، در خصوص تراوش آب از غشاء PDMS تابعیت غیر خطی شار آروما نسبت به فشار جریان پایین دستی ترسیم شد. میزان شار آروما در فشارهای ۵۰۰ تا ۲۰۰۰ پاسکال ناچیز بوده ولی با کاهش فشار جریان پایین دستی به کمتر از ۵۰۰ پاسکال و به ویژه با نزدیک شدن به فشار بخار نرمال آروما شار با شیب بسیار زیادی افزایش یافت. با استفاده از شار اجزای درصد ترکیب اسانس تراویده در دو فشار ۵ و ۲۰۰ پاسکال تعیین شد.

**واژه های کلیدی:** تراوش تبخیری، گل سرخ، آروما، اسانس، گلاب.

**KEY WORDS:** Pervaporation, Rose, Aroma, Essence, Rose water.

### مقدمه

ترکیب‌های آروما اهمیت ویژه ای در صنایع دارویی، آرایشی و بهداشتی دارند. این ترکیب‌ها از نظر منبع تامین به سه دسته یعنی آروماهای طبیعی، شبه طبیعی و مصنوعی تقسیم می‌شوند. آروماهای طبیعی به طور مستقیم از منابع گیاهی یا حیوانی به دست می‌آیند. آروماهای شبه طبیعی از روش‌های سنتزی تولید می‌شوند ولی ساختار شیمیایی یکسانی با انواع طبیعی خود دارند. آروماهای مصنوعی نیز از روش‌های سنتزی تولید می‌شوند ولی علیرغم داشتن بویی مشابه انواع طبیعی خود، ساختار شیمیایی متفاوتی نسبت به آنها دارند [۱].

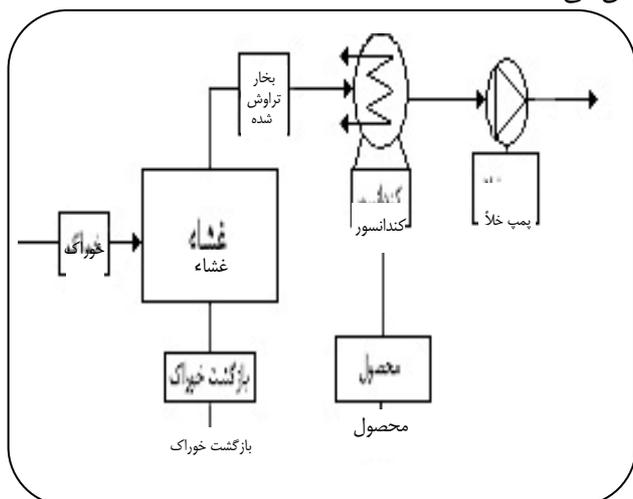
با توجه به پیشرفت‌های قابل توجه صورت گرفته در سنتز آروماهای شبه طبیعی و مصنوعی، هزینه تولید سنتزی این آروماها به طور قابل توجهی کاهش یافته است. برای مثال قیمت آرومای طبیعی گل سرخ یعنی ۲- فنیل اتانول ۲۰۰۰ دلار بر کیلوگرم بوده در حالی که قیمت فراورده‌ی سنتزی آن ۴۰ دلار بر کیلوگرم است و

قیمت آرومای طبیعی هلو یعنی گامادکالکتان ۱۴۰۰ دلار بر کیلوگرم می‌باشد، در حالی که قیمت فراورده سنتزی آن فقط ۷۵ دلار بر کیلوگرم است. افزون بر این قیمت آرومای طبیعی تمشک یعنی راسبری کتون ۳۰۰۰ دلار بر کیلوگرم است در حالی که فراورده سنتزی آن فقط ۵۸ دلار بر کیلوگرم قیمت دارد. ولی جالب توجه است که کماکان آروماهای طبیعی دارای کیفیت بسیار بالاتری از نظر بو، رنگ، مزه و ویژگی‌های دارویی هستند و لذا تقاضا برای آروماهای طبیعی هنوز به طور جدی وجود دارد [۲].

در طول سالیان گذشته، استخراج آروماهای طبیعی از منابع گیاهی و حیوانی به وسیله‌ی روش‌هایی همچون تقطیر با بخار، استخراج با حلال، دفع، جذب و غیره صورت گرفته است. بدیهی است انجام عملیات تقطیر روی اجزای یک گیاه باعث کاهش

+E-mail: roosta@sharif.edu

اسانس‌هایی که مشکل انحلال بیش از حد در فاز آبی دارند همچون گل سرخ، کاسنی و بیدمشک مورد استفاده قرار گیرد. جدول ۱ ویژگی‌های فیزیکی تعدادی از آروماهای تغلیظ شده به‌وسیله‌ی غشای PDMS (Poly Dimethyl Siloxane) در فرایند تراوش تبخیری که نقطه جوش آنها در محدوده بالایی است را نشان می‌دهد.



شکل ۲- شماتیک فرایندی تراوش تبخیری.

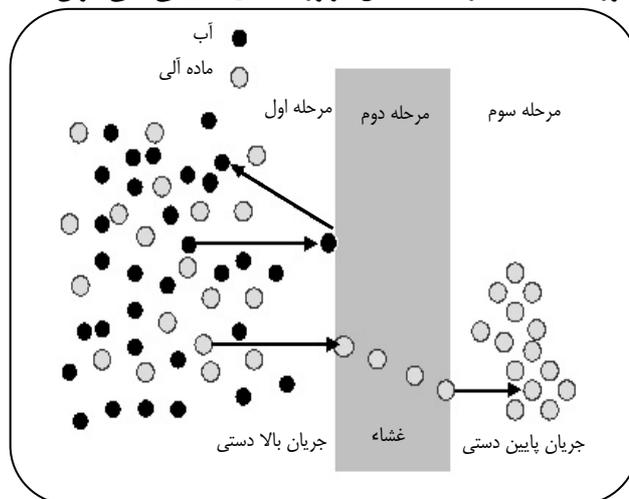
## نظریه و معادله‌های حاکم بر شار در فرایند تراوش تبخیری

مبنای عملیاتی پذیرفته شده انتقال جرم در فرایند تراوش تبخیری، مبنای عملیاتی حل- نفوذ است. در این مبنای، انتقال جرم در طول غشاء را می‌توان به سه مرحله جذب و حل اجزاء در غشاء، نفوذ در عرض غشاء و دفع در فاز بخار تقسیم کرد (شکل ۱). در این مبنای برهم‌کنش‌های ترکیب‌ها روی هم، اثرهای پلاریزه شدن و اثرهای لایه نگه‌دارنده غشاء قابل صرف‌نظر فرض می‌شوند [۶]. نفوذ درون غشاء، یک بخش قابل توجه از انتقال جرم در فرایند تراوش تبخیری است. در این خصوص تحقیقات صورت گرفته معادله زیر را برای محاسبه انتقال جرم پیشنهاد می‌کند [۷]:

$$N_i = - \left( \frac{D_i^{\circ}(z) \cdot c_i(z)}{RT} \right) \cdot \frac{d\mu_i^G(z)}{dz} + \quad (1)$$

علمی، پژوهشی - کاربردی

\*عکس‌های آرئوگرافی موجود می‌شود. از دیگر معایب روش‌های قدیمی مورد استفاده در استحصال فراورده‌های طبیعی می‌توان به



شکل ۱- مبنای عملیاتی فرایند تراوش تبخیری.

موردهایی همچون مشکل‌های موجود در جداسازی بعدی آروما از حلال یا جاذب، مصرف انرژی فراوان و محدودیت‌های عملیاتی اشاره کرد [۳]. با توجه به این محدودیت‌ها، اخیراً فناوری تراوش تبخیری برای فراوری آروما توسعه یافته و تا به حال بیش از ۶۰ نوع از ترکیب‌های آروما به‌وسیله‌ی تراوش تبخیری تحت عملیات جداسازی قرار گرفته‌اند [۴].

تراوش تبخیری فرایندی غشایی است که ضمن نفوذ اجزاء در غشای پلیمری، یک تغییر فاز از مایع به بخار صورت می‌گیرد. خوراک این فرایند به‌صورت مایع بوده و هنگامی که در تماس با غشاء قرار می‌گیرد، به‌علت فشارهای پایین در طرف دیگر، اجزاء در غشاء نفوذ می‌کنند و با توجه به متفاوت بودن سرعت نفوذ، جداسازی مخلوط خوراک صورت می‌گیرد [۵]. در شکل ۱ مبنای عملیاتی و در شکل ۲ شماتیک فرایندی تراوش تبخیری نشان داده شده است.

از جمله محاسن روش تراوش تبخیری می‌توان به موردهایی همچون مصرف انرژی کم، خاصیت انتخاب پذیری بالا، عدم نیاز به دمای بالا و در نتیجه حفظ کیفیت آروما و نیز عدم کاربرد مواد شیمیایی برای جداسازی اشاره کرد. برای جداسازی آروماها، روش تراوش تبخیری می‌تواند کاربردی عمومی داشته و برای جداسازی

انتقال جرم در تراوش تبخیری بر اساس نفوذ اجزای آرایه شده است، پس می‌توان از ترم جابه‌جایی صرف‌نظر کرد و همین‌طور به‌علت غلظت کم اجزاء از برهم‌کنش مواد بر یکدیگر نیز صرف‌نظر می‌شود پس می‌توان شار جرمی جزء  $i$  را به‌صورت رابطه‌ی (۲) نشان داد:

$$\sum \left( -D_{ij}^{\circ} \cdot c_j(z) \cdot \frac{d\mu_j^G(z)}{dz} \right) + v_i \cdot c_i(z)$$

در این معادله  $N_i$  شار جرمی کلی است.

جمله‌ی اول معادله‌ی (۱) بیانگر نفوذ جزء  $i$  در داخل غشاء است، ترم دوم بیانگر نفوذ به‌واسطه برهم‌کنش اجزا روی یکدیگر است و ترم سوم بیانگر جابه‌جایی است و با توجه به مدل حل - نفوذ،

جدول ۱- ساختار شیمیایی و دمای جوش چند ترکیب آرومایی.

مرجع	دمای جوش (°C)	ساختار شیمیایی	نام و فرمول
[۸]	۲۸۱		(C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> ) γ-decalactone
[۱۰]	۱۸۲		(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O) Phenol
[۱۲]	۲۰۶		(C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O) Benzyl alcohol
[۱۳]	۱۵۴		(C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O) Linalool

$$J_i = -D_{M,i}^{\circ}(z) S_i' \frac{da_{M,i}}{dz} \quad (۶)$$

$S_i'$  ضریب جذب جزء  $i$  در غشاء بوده که برابر  $\frac{c_{M,i}}{a_{M,i}}$  است [۹].

به‌علت اینکه غلظت آروما در آب ناچیز است می‌توان  $S_i'$  را ثابت در نظر گرفت. البته در این حوزه غلظت، ضریب‌های نفوذ ترمودینامیکی،  $D_{M,i}^{\circ}$ ، به شدت به پروفایل غلظت وابسته هستند. با انتگرال‌گیری معادله‌ی فوق با فرض این‌که ضخامت غشاء ۱ است داریم:

$$J_i = \frac{D_{M,i}^{\circ} S_i'}{l} \int_{a_{M^+,i}}^{a_{M^-,i}} da_{M,i} \quad (۷)$$

پس از انتگرال‌گیری داریم:

$$J_i = \frac{D_{M,i}^{\circ} S_i'}{l} (a_{M^+,i} - a_{M^-,i}) \quad (۸)$$

با فرض شرایط هم‌دما و برقراری تعادل ترمودینامیکی در دو طرف غشاء، داریم:

$$J_i = \left( \frac{D_{M,i}^{\circ}(z) \cdot c_{M,i}(z)}{RT} \right) \frac{d\mu_i^G}{dz} \quad (۲)$$

با توجه به تامین نیروی محرکه به‌وسیله‌ی تفاوت فشار بین دو طرف غشاء و با فرض شرایط ایزوترمال می‌توان پتانسیل شیمیایی اجزاء را به‌صورت زیر نوشت.

$$d\mu_i^G = RT d \ln(a_{M,i}) + \bar{V}_i dp \quad (۳)$$

در فرمول بالا از جمله  $\bar{V}_i dp$  در مقابل  $RT \ln(\alpha_{M,i})$  می‌توان صرف‌نظر کرد [۸] و لذا داریم:

$$\mu_i^G \cong \mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln \alpha_{M,i} \quad (۴)$$

با توجه به این ملاحظات می‌توان نوشت:

$$J_i = -D_{M,i}^{\circ}(z) c_{M,i}(z) \frac{d}{dz} (\ln a_{M,i}) \quad (۵)$$

$$= \frac{D_{M,i}^{\circ}(z) c_{M,i}(z)}{a_{M,i}(z)} \frac{da_{M,i}}{dz}$$

با ساده کردن رابطه‌ی بالا، داریم:

با وارد کردن ضریب‌های انتقال جرم  $K_i$  (mol.m<sup>-2</sup>.Pa<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>)<sup>۷</sup> می‌توان رابطه (۱۰) را به صورت زیر نوشت [۸ و ۱۰]:

$$J_i = k_i (x_i^{\text{feed}} \gamma_i^{\text{feed}} p_i^{\circ} - p_i^{\text{Perm}}) \quad (11)$$

در این رابطه  $k_i = \frac{P_i}{l}$  و  $p_i^{\text{Perm}} = y_i p_T$  است.

معادله (۱۱) شار آروماها را در فرایند تراوش تبخیری بر حسب فشار جریان پایین دستی بیان می‌کند. این معادله بدون نیاز به گزارش شده مورد مقایسه قرار گرفت. جدول ۲ نتیجه‌های حاصل از این مقایسه را نشان می‌دهد.

اعمال این رابطه‌ها به آروماهای ذکر شده در جدول ۲، انطباق خوبی بین مقدار محاسبه شده شار جرمی با داده‌های اندازه‌گیری شده آزمایشگاهی برقرار می‌کند. همان‌طور که مشاهده می‌شود درصد خطای تخمین در این دو مورد حدود ۹۶ درصد و ۹۴ درصد می‌باشد که موید دقت قابل قبول رابطه‌ی (۱۴) در تخمین شار آروماهای با نقطه جوش بالا است.

### تخمین شار اجزای گل سرخ

گلاب و اسانس گل سرخ از گونه‌ای از خانواده گل سرخ موسوم به گل محمدی با نام علمی *Rosa damascena* استخراج می‌شود. در این فرایند گلبرگ‌های گیاه به وسیله بخار آب تقطیر می‌شود. فرآورده‌ی بالای برج که غنی از عصاره گل سرخ است به دو فاز روغنی و آبی مجزا می‌شود. فاز روغنی آن اسانس اولیه و فاز آبی آن گلاب شماره ۱ نامیده می‌شود. به طور معمول ترکیب‌های موجود در اسانس اولیه سنگین بوده و برای مصارف دارویی چندان مناسب نیستند. بنابراین، برای استحصال اسانس مرغوب، گلاب شماره ۱ دوباره تقطیر می‌شود. حاصل این تقطیر سه فرآورده‌ی جدید به نام‌های گلاب شماره ۲، گلاب شماره ۳ و اسانس ثانویه است. گلاب شماره ۳ محلول باقی مانده در پایین برج تقطیر است و از دو فازی شدن فرآورده‌ی بالای برج، اسانس ثانویه و گلاب شماره ۲ به دست می‌آید. اسانس ثانویه به طور عمده در صنایع دارویی مورد استفاده قرار می‌گیرد. جدول ۳ مقدار فرآورده‌های گل سرخ را در برش‌های مربوطه ارائه می‌کند.

مهم‌ترین ماده قابل ملاحظه در گلاب که بوی خوش این فرآورده نیز ناشی از آن است، ۲- فنیل اتانول است. جدول ۳ نشان می‌دهد که مقدار این ترکیب در گلاب ۱ در حدود ۲ درصد وزنی است. اما همان‌طور که از جدول ۳ مشخص است، در اسانس شماره ۲ ترکیب‌های دیگری همچون ژرانیول، سیترونلول و غیره نیز وجود دارند. بنابراین، موضوع قابل توجه در رابطه با گلاب،

$$\begin{cases} a_{M^+,i} = X_i^{\text{feed}} \gamma_i^{\text{feed}} \\ a_{M^-,i} = \frac{P_i^{\text{Perm}}}{p_i^{\circ}(T^{\text{feed}})} \end{cases} \quad (9)$$

در این صورت:

$$\begin{aligned} J_i &= \frac{D_{M,i} S_i}{l} (x_i^{\text{feed}} \gamma_i^{\text{feed}} p_i^{\circ}(T^{\text{feed}}) - p_i^{\text{Perm}}) \\ &= \frac{P_i}{l} (x_i^{\text{feed}} \gamma_i^{\text{feed}} p_i^{\circ}(T^{\text{feed}}) - p_i^{\text{Perm}}) \end{aligned} \quad (10)$$

اطلاعات نفوذ و جذب در غشاء با حداقل اطلاعات آزمایشگاهی شار جرمی عبوری از غشاء را برای هر نوع ترکیبی تخمین می‌زنند. بر اساس تجربیات حاصل در کارهای آزمایشگاهی انجام شده روی آروماهای با دمای جوش بالا همچون فنل، بنزیل الکل، بنزالدئید، لینالول و گاما دکالاکتون [۱۸، ۱۱-۱۳]، در این شرایط نسبت شار جزیی را می‌توان به صورت زیر نشان داد:

$$\frac{J_i}{J_j} = \frac{p_i^{\text{Perm}}}{p_j^{\text{Perm}}} \cong \frac{p_i^{\text{feed}}}{p_j^{\text{Perm}}} \cong \frac{p_i^{\text{feed}}}{p_T} \quad (12)$$

پس می‌توان گفت:

$$J_i = J_j \frac{p_i^{\text{feed}}}{p_T}, p_i^{\text{feed}} = x_i^{\text{feed}} \gamma_i^{\text{feed}} p_i^{\circ} \quad (13)$$

با ترکیب رابطه‌های (۱۱) و (۱۳)، داریم [۸]:

$$\begin{cases} J_j = k_j (p_j^{\circ}(T^{\text{feed}}) - p_T) \\ J_i = k_j (p_j^{\circ}(T^{\text{feed}}) - p_T) \frac{p_i^{\text{feed}}}{p_T} \end{cases} \quad (14)$$

یک نکته قابل توجه در معادله‌ی (۱۴) آن است که با استفاده از این رابطه‌ها می‌توان شار جزء  $i$  (آروما) را بر حسب پارامترهای آب (در تراوش تبخیری محلول‌های آبی) که دسترسی به آنها آسان‌تر است، بر حسب فشارهای متفاوت جریان پایین دستی تخمین زد. رابطه‌ی (۱۴) برای تمامی آروماهای با نقطه جوش بالا (فشار بخار پایین) و ساختار غیر قطبی برقرار است.

### تحقیق عملی درستی معادله‌ی (۱۴)

برای اطمینان بیشتر از درستی تخمین‌های صورت گرفته با استفاده از معادله‌ی (۱۴) اطلاعات تجربی منتشر شده [۸ و ۲۶] در خصوص Ethyl hexanoate و  $\gamma$ -decalactone با نقطه جوش به ترتیب ۲۸۱ و ۱۶۶ که هر دو در زمره آروماهای با نقطه جوش بالا می‌باشند مورد استفاده قرار گرفت. در این رابطه شار تخمینی محاسبه شده با استفاده از رابطه‌ی (۱۴) با داده‌های تجربی

گلاب و ترکیب‌های آروماتیکی جدول ۱ وجود دارد. بنابراین، و بر اساس تجربیات موجود، پتانسیل خوبی در رابطه با اعمال روش تراوش تبخیری با استفاده از غشاء PDMS برای تغلیظ گلاب و به‌دست آوردن اسانس مشاهده می‌شود.

آروماهایی موجود در گلاب آروماهایی با دمای جوش بالا هستند و بنابراین، می‌توان از رابطه‌ی (۱۴) برای تخمین شار ترکیب‌های آن استفاده کرد. در جدول ۴ خواص مواد موجود در گلاب و

تغلیظ آن و به‌دست آوردن یک اسانس با ویژگی‌های دارویی بهتر است. در این پژوهش فرایند تراوش تبخیری در این رابطه مورد توجه قرار گرفت. اطلاعات بیشتر در خصوص ویژگی‌های فیزیک و ترکیب‌های موجود در گلاب نیز در جدول ۴ گردآوری شده است.

همان‌طور که ملاحظه می‌شود، نقطه جوش بیشتر ترکیب‌های موجود در گلاب در بازه آروماهای معرفی شده در جدول ۱ قرار دارد. افزون بر این مشابهت ساختاری زیادی نیز بین ترکیب‌های

جدول ۲- مقایسه داده های تجربی با معادله (۱۴).

مرجع داده تجربی	مقدار شار تئوری معادله (۱۴) ( $\text{kgm}^{-2} \text{h}^{-1}$ )	شار تجربی ( $\text{kgm}^{-2} \text{h}^{-1}$ )	فشار (mmHg)	دمای جوش ( $^{\circ}\text{C}$ )	ماده
[۲۶]	۰٫۰۲۲۶۷	۰٫۰۲۲۲۲	۳	۱۶۶	Ethyl hexanoate
	۰٫۰۱۸۷۲	۰٫۰۱۹۴۱	۵		
	۰٫۰۱۵۹۳	۰٫۰۱۶۶۲	۱۰		
[۸]	۰٫۰۰۰۵۶۵	۰٫۰۰۰۵۵	۴	۲۸۱	$\gamma$ -decalactone
	۰٫۰۰۰۲۹۲	۰٫۰۰۰۳۲	۷		

جدول ۳- درصد ترکیب‌های موجود در فراورده‌های گل سرخ (بر اساس تجزیه GC-MS در آزمایشگاه‌های تحقیقاتی شرکت باریج اسانس).

گلاب ۳	گلاب ۲	گلاب ۱*	اسانس ثانویه	اسانس اولیه	جزء سازنده
۹۴٫۷۱	۹۱٫۴۹	۸۴٫۲۲	۱٫۷۳	۰٫۶۰	۲-Phenylethanol
-	-	-	۰٫۸۱	-	Citral
-	۱٫۶۰	۲٫۹۰	۴۷٫۳۵	۲۰٫۵۹	Citronellol
-	۲٫۳۳	۱٫۵۵	۱٫۵۴	۰٫۳۶	Eugenol
-	۱٫۹۵	۲٫۴۲	۲۲٫۵۷	۸٫۱۹	Geraniol
-	-	-	۱٫۶۵	۲٫۱۰	Geranyl acetate
-	-	-	۰٫۲۷	۲٫۵۴	Germacrene D
-	-	۰٫۴۹	۲٫۱۴	۸٫۲۹	Hexadecane-1-ol
-	-	۰٫۶۶	۵٫۲۸	۱٫۱۲	Linalool
-	-	-	۱٫۸۸	۰٫۶۰	Methyl eugenol
-	-	-	-	۰٫۸۳	Myrcene
-	-	-	۰٫۵۰	-	Nerol
۲٫۱۱	-	۱٫۲۷	۱٫۴۶	۵٫۹۳	n-Heptadecane
-	-	۳٫۳۰	۱۰٫۷۸	۴۲٫۴۰	n-Nonadecane
۳٫۱۸	۲٫۶۲	۲٫۷۷	-	-	o-Cresol
-	-	-	۰٫۱۴	۰٫۸۸	Pentadecane

-	-	-	۰,۲۷	-	Terpinene-4-ol
-	-	-	۰,۱۴	۰,۸۸	$\alpha$ -guaiene
-	-	-	۰,۱۳	۰,۷۸	$\alpha$ -humulene
-	-	-	-	۲,۲۴	$\alpha$ -Pinene
-	-	۰,۳۹	۱,۰۷	-	$\alpha$ -terpineol
-	-	-	۰,۲۰	۱,۲۸	$\beta$ -caryophyllene
-	-	-	-	۰,۳۹	$\beta$ -Pinene

\* تجزیه گلاب‌ها بدون در نظر گرفتن میزان حدود ۹۸ درصد آب موجود در گلاب است.

جدول ۴- خواص فیزیکی برخی از آروماهای گل سرخ.

مرجع	$\gamma^*$	پارامترهای آنتوان (فشار بخار Pa)			دمای جوش (K)	نام ماده
		A	B	C		
[۱۷]	۷۱۸	۵,۳۶۶۸۹	۲۴۷۹,۵۷۴	-۳۰,۵۱	۲۱۹	۲-Phenylethanol
[۱۷]	۹۶۱۷	۵,۷۹۲۴۹	۲۷۱۱,۹۵۸	-۲۶,۵۵۲	۲۲۲	Citronellol
[۱۷]	۱۳۵	۵,۰۸۸۹۷	۲۴۶۳,۳۵۱	-۴۲,۲۲۶	۲۵۳	Eugenol
[۱۹]	۱۵۵۲۰	۳,۹۲۷۳۰	۱۷۱۸,۰۰۴	-۱۳۸,۱۲۶	۳۰۲	n-Heptadecane
[۲۰]	۱۷۸۶۰	۳,۰۴۲۸۱۶	۲۸۱۹۷,۴۸۸	۴۵۲,۷۸۵	۳۳۰	n-Nanodecane
[۲۱]	۳۸,۸۲	۳,۹۶۷۷۵	۱۳۹۱,۳۳۲	-۱۱۲,۹۷۴	۱۹۱	o-Cresol
[۱۵]	۸۶۰۴,۸	(۱۲۰۰)			۲۳۰	Geraniol
[۱۶]	۱۶۴۸۰	(۰,۰۰۶۴)			۳۴۰	Hexadecane-1-ol
[۱۸]	۳۲۹۵	(۸۰۰)			۱۵۴	Linalool

\* محاسبه ضریب فعالیت از روش UNIFAC در غلظت ترکیب‌های گلاب صورت گرفته است [۲۲ و ۲۳].

(در ۲۰ درجه سانتی‌گراد) است، شار با شیب بسیار زیادی افزایش می‌یابد.

نکته قابل توجه دیگر در شکل‌های ۳ تا ۱۱، تابعیت غیرخطی شار آروماهای ذکر شده نسبت به فشار جریان پایین دستی است. براساس گزارش‌های منتشرشده در منابع، در آروماهای بادامی جوش پایین، شار جرمی نسبت به فشار جریان پایین دستی رابطه خطی دارد اما این مطلب به‌طور عمومی در خصوص آروماهای بادامی جوش بالاصدق نمی‌کند [۸، ۱۳، ۲۴ و ۲۵]. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، شار جرمی آروماهای موجود نیز که دمای جوش آنها بالا است تابعی غیرخطی نسبت به فشار جریان پایین دست است.

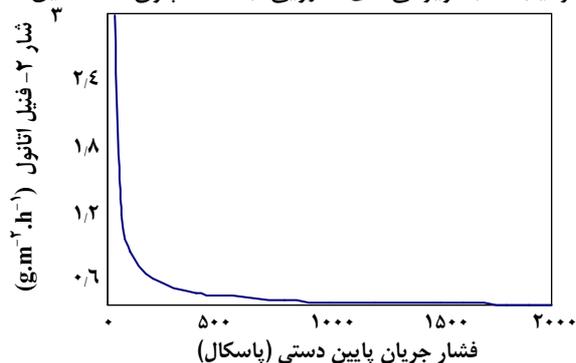
### برآورد درصد ترکیب اسانس گل سرخ فراوری شده در تراوش تبخیری

مواد موثر در اسانس دارویی آورده شده است. همچنین ضریب‌های فعالیت با استفاده از روش UNIFAC محاسبه شد [۱۴]. با توجه به جدول ۴ ترکیب‌های گلاب دارای فشار بخار بسیار پایین و خاصیت‌های غیرقطبی هستند. با استفاده از اطلاعات تجربی منتشره در مورد ضریب انتقال جرم آب در غشاء PDMS با ضخامت  $10\mu\text{m}$  [۸] شار جرمی این ترکیب‌ها بر حسب فشار جریان پایین دستی از رابطه‌ی (۱۴) به‌دست آمد.

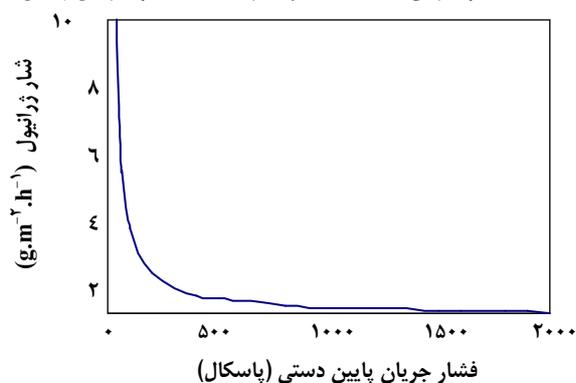
شکل‌های ۳ تا ۷ تغییرهای شار جرمی اجزای گلاب در فشارهای متفاوت جریان پایین دستی را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۳ ملاحظه می‌شود میزان شار ۲- فنیل اتانول در فشارهای ۵۰۰ تا ۲۰۰۰ پاسکال ناچیز بوده و کمتر از  $0.3\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  است. با کاهش فشار جریان پایین دستی به کمتر از ۵۰۰ پاسکال، و به‌ویژه با نزدیک شدن به فشار بخار ۲- فنیل اتانول که ۸ پاسکال

ژرانیول، لینالول و سیترونلول نسبت به یک سری از ترکیب‌هایی همچون هپتادکان و نانودکان درصد خیلی بیشتری دارند که این می‌تواند ویژگی‌های دارویی اسانس را تا چندین برابر بالاتر ببرد و با توجه به جدول ۳ که اسانس به دست آمده از روش تقطیر است، می‌توان ملاحظه کرد که درصد مواد موثر با استفاده از فرایند تراوش تبخیری بسیار بالاتر بوده و همچنین با توجه به پایین بودن دما می‌توان گفت که با روش تراوش تبخیری، اسانسی با کیفیت بسیار بالاتر نسبت به روش تقطیر به دست می‌آید. با توجه به جدول ۵ با کاهش فشار جریان پایین دستی، درصد

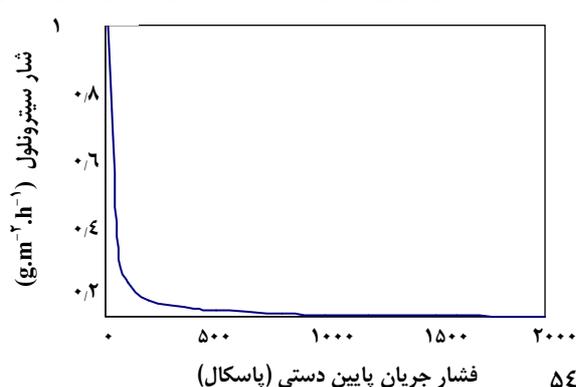
با توجه به توضیح‌های ذکر شده و میزان قابل قبول شار آروما در فشارهای پایین، می‌توان بیان کرد که اگر فرایند تراوش تبخیری روی گلاب شماره ۱ صورت گیرد با توجه به ترکیب‌های موجود در این فراورده و حلالیت ناچیز این مواد در آب (تنها دو ماده ۲- فنیل اتانول و اکرزول در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد حدود ۲۰ گرم بر لیتر حلالیت دارند) می‌توان یک اسانس با ترکیب درصد جدول ۵ بر حسب فشار جریان پایین دستی به دست آورد. همان‌طور که از جدول ۵ ملاحظه می‌شود یک سری از ترکیب‌ها با ویژگی‌های دارویی بالا همچون ۲- فنیل اتانول،



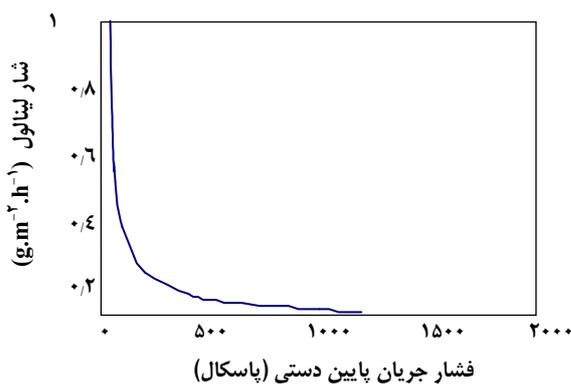
شکل ۳- شار جزئی ۲- فنیل اتانول بر حسب فشار جریان پایین دستی.



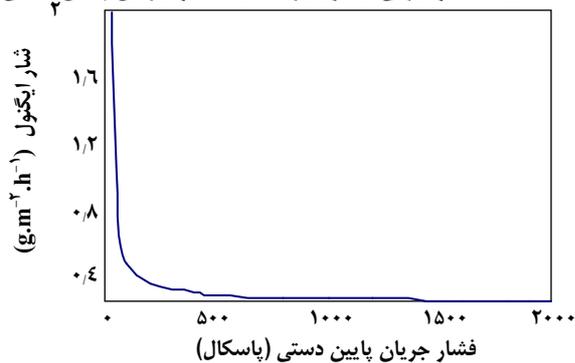
شکل ۴- شار جزئی ژرانیول بر حسب فشار جریان پایین دستی.



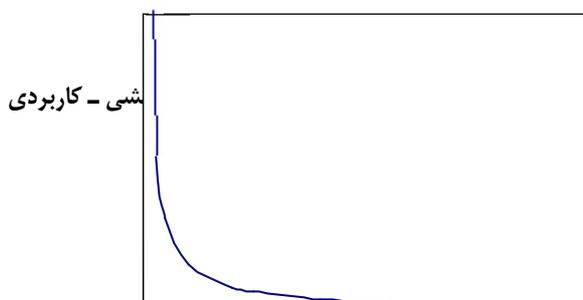
شکل ۵- شار جزئی سیترونلول بر حسب فشار جریان پایین دستی.



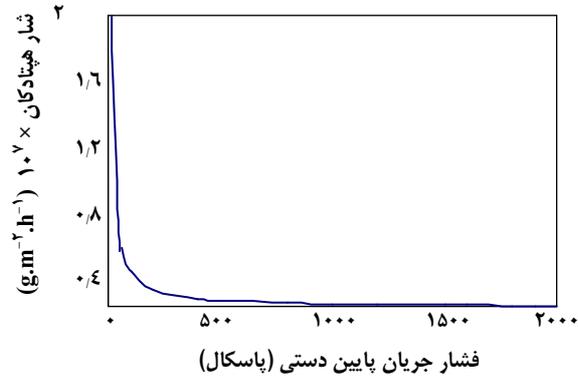
شکل ۶- شار جزئی لینالول بر حسب فشار جریان پایین دستی.



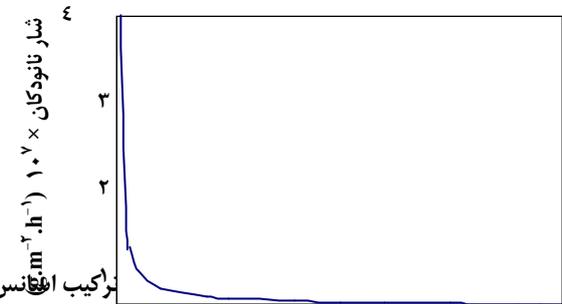
شکل ۷- شار جزئی ایگنول بر حسب فشار جریان پایین دستی.



شکل ۹- شار جزئی نانودکان بر حسب فشار جریان پایین دستی



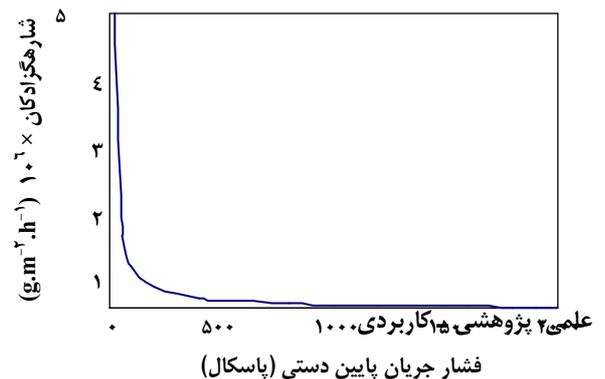
شکل ۸- شار جزئی اکروزول بر حسب فشار جریان پایین دستی.



شکل ۱۰- شار جزئی هپتادکان بر حسب فشار جریان پایین دستی.

ترکیب اسانس گل سرخ بر حسب دو فشار پایین دستی.

درصد در فشار ۵ پاسکال	درصد در فشار ۲۰۰ پاسکال	نام ترکیب فشار جریان پایین دستی (پاسکال) ۲-Phenylethanol
۱۳/۲	۸/۹۳	۵۰۰
۶۹/۷۶	۷۳/۲۳	۱۰۰۰
۵/۴	۴/۱	۱۵۰۰
۶/۰۵	۸	۲۰۰۰
۱/۰۶	۱/۱۴	Geraniol
۰/۰۰۷	۰/۰۰۴	Citronellol
۰/۰۱۳	۰/۰۰۹	Linalool
۰/۰۱	۰/۰۰۶	Eugenol
---	---	Hexadecane-1-ol
۴/۵	۴/۵	Heptadecane
		Nanodecane
		۰-Cresol
		دیگر ترکیبات



۸،۹۳، ۷۳،۲۳ و ۸ در اسانس فراوری شده در فرایند تراوش تبخیری می‌باشند، درحالی که این ترکیب‌ها در فرایند تقطیر به ترتیب دارای درصدهای ۱،۷۳، ۲۲،۵۷ و ۵،۲۸ هستند. نکته قابل توجه دیگر در درصد ترکیب‌های غیر مطلوب هیدروکربنی موجود در دو اسانس فراوری شده است. هگزادکان-۱-ال، هپتادکان و نانودکان در اسانس فراوری شده در فرایند تراوش تبخیری به ترتیب دارای درصدهای ۰،۰۰۴، ۰،۰۰۹ و ۰،۰۰۶ هستند، درحالی که این ترکیب‌ها در تقطیر به ترتیب دارای درصدهای ۲،۱۴، ۱۰،۴۶ و ۱۰،۷۸ می‌باشند. این ویژگی‌ها به وضوح ترجیح روش تراوش تبخیری را بر روش تقطیر در فراوری گلاب و استحصال اسانس با ویژگی‌های مناسب نشان می‌دهند.

### فهرست علائم

a	فعالیت
C	غلظت محلی
D	ضریب نفوذ ترمودینامیکی ( $m^2 s^{-1}$ )
$\mu$	پتانسیل شیمیایی ( $Jmol^{-1}$ )
$\mu^\circ$	پتانسیل شیمیایی در شرایط مرجع ( $Jmol^{-1}$ )

### زیر نویس‌ها

i,j	جزء
M	غشاء

### بالا نویس‌ها

feed	خوراک
perm	جریان پایین دستی

### تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از مدیریت محترم شرکت داروسازی باربج اسانس به‌واسطه تدارک اطلاعات مربوط به فرآورده‌های گل سرخ، تقدیر و تشکر می‌نمایند.

تاریخ دریافت: ۱۳۷۱/۱۲/۵ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۷۱/۸/۹

شکل ۱۱- شار جزئی هگزادکان-۱-ال بر حسب فشار جریان پایین دستی.

موادی که دارای فشار بخار کمتری هستند افزایش می‌یابد. البته با کاهش فشار جریان پایین دستی میزان کل شار مواد نیز همواره افزایش می‌یابد.

### نتیجه‌گیری نهایی

در این پژوهش یک رابطه‌ی ساده برای تخمین شار آروماهای با نقطه جوش بالا در فرایند تراوش تبخیری توسعه یافت و درستی آن با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی منتشر شده در منابع، به‌صورت تجربی مورد تحقیق قرار گرفت. نتیجه‌های حاصل از کاربرد این رابطه نشان می‌دهد که فرایند تراوش تبخیری می‌تواند با موفقیت روی گلاب شماره ۱ گل سرخ انجام شود. در این صورت اسانس گل سرخ فراوری شده دارای درصد بالایی از آروماهای دارای ویژگی‌های دارویی مطلوب در مقایسه با اسانس حاصل شده از فرایند تقطیر است. آروماهای دارای ویژگی‌های دارویی، ۲- فنیل اتانول، ژرانیول و لینالول هستند که به ترتیب دارای درصدهای شار جرمی ( $kgm^{-2} s^{-1}$ )، شار حجمی ( $ms^{-1}$ )، ثابت عمومی گازها ( $8,314 Jmol^{-1} k^{-1}$ )، حجم مولی ( $m^3 mol^{-1}$ )، شار کل (Pa)، ضخامت غشاء (m)، ضریب فعالیت، کسر مولی ( $mol mol^{-1}$ )، فشار بخار اشباع (Pa)، ضریب جذب نسبت به فعالیت، ضریب جذب نسبت به فشار بخار اشباع، قابلیت تراوش ( $mol m^{-1} Pa^{-1} s^{-1}$ )، ضریب انتقال جرم ( $mol m^{-2} Pa^{-1} s^{-1}$ )

### مراجع

- [1] Tragardh, G., Lipnizki, F., Olsson, J., Scale-up of pervaporation for the recovery of natural aroma compounds in the food industry. Part1: Simulation and Performance, *Journal of Membrane Science*, **54**, p. 183 (2002).

- [2] Merck Chemical Company Inc, Catalog Handbook of Fine Chemicals Edition 2002 International (2002).
- [3] Huang, R.Y.M., Separation of aroma compounds from aqueous solution by pervaporation using polyoctylmethyl siloxane(POMS) and polydimethyl siloxane(PDMS), *Journal of Membrane Science*, **174**, p. 55 (2000).
- [4] Baudot, A., Marin, A., Pervaporation of aroma compounds: comparison of membrane performances with vapour-liquid equilibria and engineering aspect of process improvement, *Food Bioprod.Process:Trans. IChE,Part C*, **75**, p. 117 (1997).
- [5] Huang, R.Y.M., "Pervaporation Membrane Separation Process", Elsevier Science Publishers (1991).
- [6] Trifunovic, O., Tragardh, G., Transport of diluted volatile organic compounds through pervaporation membranes, *Desalination*, **149**, p. 1 (2002).
- [7] Mulder, M., "Basic Principle of Membrane Technology", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands (1991).
- [8] Marin, M., Baudot, A., Souchon, I., Total permeate pressure influence on the selectivity of the pervaporation of aroma compounds, *Journal of Membrane Science*, **158**, p. 167 (1999).
- [9] Perry, R.H., Chilton, C. H., "Chemical Engineer's Handbook", Mc Graw-Hill Kogakusha, Tokyo, Japan (1984).
- [10] Beaumelle, D., Marin, M., Effect of transfer in the vapour phase on the extraction by pervaporation through organophilic membrane: experimental analysis on model solutions and theoretical extrapolation, *Chem. Eng. Process*, **33**, p. 449 (1994).
- [11] Fouda, A., Bai, J., Zhang, S.Q., Kutoway, O., Matsuura, T., Membrane separation of low volatile organic compounds by pervaporation and vapour permeation, *Desalination*, **90**, p. 209 (1993).
- [12] Molina, C., Steichen, A., Charbit, G., Charbit, F., Model for pervaporation: application to ethanolic solutions of aroma, *Journal of Membrane Science*, **132**, p. 119 (1997).
- [13] Lamer, T., Spinnler, H. E., Souchon, I., Latrasse, A., C.Piffaut-Juffard, Voilley, A., Pervaporation: an efficient process for benzaldehyde recovery from fermentation broth, *Process. Biochem.*, **31**, p. 533 (1996).
- [۱۴] بابائی راوندی، بابک؛ بررسی خالص سازی اسانس های گیاهی با استفاده از غشاهای نیمه تراوا (تراوش تبخیری)، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف (۱۳۸۳).
- [15] Weast, Grasselli, "CRC Handbook of Data on Organic Compounds", 2<sup>nd</sup> Edition, CRC Press, Inc., Boca Raton, FL, (1989).
- [16] Senderens, J. B., The partial vapor pressure of aqueous solution, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, **181**, p. 698 (1925).

- [17] Stull, D., Vapor pressure of pure substances organic compounds, *Ind. Eng. Chem.*, **39**, p. 517 (1947).
- [18] Lecat, M., Azeotropism in binary mixtures containing an alcohol mixed with an amine, a nitro derivative, an ether or water, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **186**, p. 119 (1930).
- [19] Krafft, C., Ueber neunzehn höhere normalparaffine  $C_nH_{2n+2}$  und ein einfaches volumgesetz für den tropfbar flüssigen zustand, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **15**, p. 1687 (1882).
- [20] Morecroft, D., Vapor pressures of some high molecular weight hydrocarbons, *J. Chem. Eng. Data*, **9** (4), p. 488 (1964).
- [21] Dreisbach, Shrader, Vapor pressure-temperature data on some organic compounds, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, p. 2879 (1949).
- [22] Winnick, J., "Chemical Engineering Thermodynamics", John Wiley & Sons, Inc (1997).
- [23] Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N., Azevedo, E., "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", Third Edition, Prentice-Hall Inc (1999).
- [24] Cheryan, M., Rajagopalan, N., Pervaporation of grape aroma, *Journal of Membrane Science*, **104**, p. 243 (1995).
- [25] Zhang, S.Q., Fouda, A.E., Matsuura, T., A study on pervaporation of aqueous benzyl alcohol solution by polydimethylsiloxane, *Journal of Membrane Science*, **70**, p. 249 (1992).
- [26] Huang, R. Y. M., et al., Separation of aroma compounds from aqueous solution by pervaporation using polyoctylmethyl siloxane(POMS) and polydimethyl siloxane(PDMS), *Journal of Membrane Science*, **174**, p. 55 (2000).