



مدلسازی و شبیه‌سازی جداسازی و تصفیه β - کاروتن از بذر هویج با استفاده از سیستم مرکب استخراج فوق بحرانی - نانوفیلتراسیون

سلماز جهانگیری، سید محمود موسوی*، وحیده غفاریان

مرکز پژوهشی غشاء و فرآیندهای غشایی گروه مهندسی شیمی دانشکده مهندسی دانشگاه فردوسی مشهد

چکیده

در این مقاله مدلسازی ریاضی و شبیه‌سازی کامپیوتری برای جداسازی و خالص‌سازی β - کاروتن از بذر هویج در یک سیستم مرکب استخراج فوق بحرانی - نانوفیلتراسیون بررسی شده‌است. برای به‌دست‌آوردن غلظت‌های جریان ورودی به غشاء و خروجی از سیستم استخراج فوق بحرانی از معادلات حالت ردلیش-کوانگ و نرم‌افزار مطلب استفاده شده و برای خالص‌سازی β -کاروتن با استفاده از نانوفیلتراسیون، مدل حفره‌ای و نرم‌افزار کوئیک بیسیک به‌کارگرفته شده‌است. با استفاده از این مدل تأثیر پارامترهای مختلف مانند اختلاف فشار عملیاتی، شعاع حفرات و ضخامت غشاء بر شار حجمی و درصد دفع دی‌اکسیدکربن، β -کاروتن و آب مورد بررسی قرار گرفته‌است. نتایج به‌دست‌آمده از این شبیه‌سازی نشان‌می‌دهد تغییرات ضخامت غشاء تأثیر چندانی بر روی میزان دفع مواد خروجی از غشاء ندارد ولی افزایش ضخامت غشاء باعث کاهش شارحجمی می‌گردد. همچنین با افزایش اختلاف فشار عملیاتی، درصد دفع و شار حجمی افزایش می‌یابد. ضمناً با توجه به تغییرات شار حجمی بر حسب شعاع حفرات غشاء می‌توان دریافت که با افزایش شعاع حفرات، شار حجمی افزایش و درصد دفع کاهش می‌یابد.

کلمات کلیدی: مدلسازی، شبیه‌سازی، نانوفیلتراسیون، استخراج فوق بحرانی، β - کاروتن

۱- مقدمه

جداسازی لازمه اکثر واحدهای صنعتی می‌باشد که تحقیقات گسترده و در نتیجه ارائه روش‌های متفاوتی را موجب شده‌است. در این میان استخراج با حلال یکی از قدیمی‌ترین روش‌های جداسازی است که علیرغم دست‌یابی به فناوری‌های نوین، یکی از توسعه‌یافته‌ترین روش‌های اجرایی در مقیاس صنعتی می‌باشد. از سال ۱۹۶۰ استخراج با کمک سیال‌های فوق بحرانی برای مواد مختلف مورد توجه قرار گرفت و در سال‌های اخیر ترکیب این روش با روش‌های غشایی نظیر نانوفیلتراسیون توسط تعدادی از محققین نظیر ساراد (Sarrada) و همکارانش [۱] بررسی و معرفی شد. این فرآیند ترکیبی به علت عمل نمودن در فشار نسبتاً پایین، بازیابی خوب، میزان دفع مناسب و هزینه‌های عملیاتی و سرمایه‌گذاری مطلوب، جایگاه ویژه‌ای در زمینه جداسازی پیدا کرد. از جمله تحقیقات انجام شده در این زمینه می‌توان به مطالعات ساراد و همکارانش [۲] جهت به‌کارگیری فرآیند استخراج- نانوفیلتراسیون با استفاده از دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی بر روی مواد طبیعی مانند روغن ماهی، روغن آفتاب‌گردان، روغن هویج و بذر هویج اشاره نمود. اسپریسگو (Spricigo) و همکارانش [۳] از روش ترکیبی استخراج فوق بحرانی - نانوفیلتراسیون

* E-mail: mmousavi@um.ac.ir, Tel: 0511-8815100

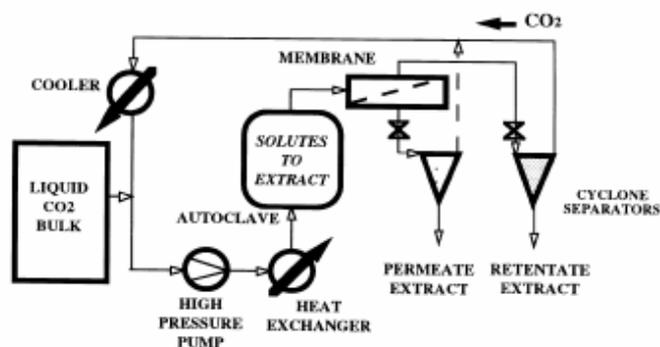
جهت خالص سازی روغن استفاده کردند و ساراد و همکارانش [۳] در زمینه افزایش خالص سازی با کمک تغییرات ویسکوزیته بر روی استخراج روغن توسط غشاء آلی و استخراج با کمک حلال فوق بحرانی تحقیقات قابل توجهی انجام دادند.

در مقاله حاضر مدلسازی و شبیه سازی کامپیوتری برای استخراج و خالص سازی β -کاروتن^۱ از بذر هویج در یک سیستم مرکب استخراج - نانوفیلتراسیون با کمک دی اکسید کربن فوق بحرانی مورد بررسی قرار گرفته است. با استفاده از مدل ارائه شده، تأثیر پارامترهای مختلف مانند اختلاف فشار عملیاتی، شعاع حفره و ضخامت غشاء بر عملکرد فرآیند بررسی شده است.

۲- مواد و روش ها

۲-۱- جداسازی β -کاروتن توسط فرآیند استخراج فوق بحرانی - نانوفیلتراسیون

β -کاروتن از خانواده کارتنوئیدها بوده و در صنایع غذایی کاربرد وسیعی دارد. خاصیت آنتی اکسیدانی آن مانع بروز انواع سرطان می شود. پیگمان β -کاروتن معمولاً به وسیله استخراج توسط حلال های آلی به دست می آید. این حلال ها سپس توسط تقطیر یا تبخیر در فشار پایین و دمای بالا بازیافت می شوند. از آنجا که β -کاروتن یک ماده حساس به حرارت است، ممکن است در این شرایط عملیاتی اکسید شود. اما در صورت استفاده از دی اکسید کربن فوق بحرانی در فرآیند استخراج - نانوفیلتراسیون این مشکل حل خواهد شد زیرا دی اکسید کربن فوق بحرانی غیرسمی و غیر قابل اشتعال بوده و دمای عملیاتی فرآیند نیز کم است. ضمناً خلوص بیشتری برای β -کاروتن قابل دستیابی است. شمای کلی این فرآیند در شکل ۱ آورده شده است. مطابق این شکل ابتدا دی اکسید کربن مایع تا فشار 35 MPa فشرده شده و سپس تا دمای 393 K حرارت داده می شود تا به شرایط فوق بحرانی برسد. در مرحله بعد دی اکسید کربن در اتوکلاو با بذر هویج تماس داده می شود. سپس مخلوط حلال - ماده حل شده تحت فرآیند نانوفیلتراسیون قرار می گیرد تا جداسازی و خالص سازی بیشتری انجام گیرد. با کاهش فشار، مواد جدا و جمع آوری شده و دی اکسید کربن سرد شده و به ابتدای فرآیند برگشت داده می شود [۶].



شکل ۱- نمودار فرآیند ترکیبی

۲-۲- مدلسازی

مدلسازی انجام شده مشتمل بر دو بخش برای تعیین ترکیب محلول خروجی از مرحله استخراج و تعیین غلظت β -کاروتن خروجی از حفرات غشاء در مرحله نانوفیلتراسیون می‌باشد. برای محاسبات در مرحله اول، حالت جامد خالص را با (') نشان داده می‌شود و x_i کسر مولی جامد در این حالت برابر یک فرض می‌شود. همچنین حالت حلال به وسیله (") نمایش داده شده‌است و کسر مولی جامد حل شده در این حالت برابر y_i است. از آنجا که سیستم در حال تعادل است برای دما، T ، فشار، P و فوگاسیته، f ، می‌توان روابط (۱) الی (۳) را نوشت:

$$T' = T'' = T \quad (1)$$

$$P' = P'' = P \quad (2)$$

$$f_i' = f_i'' \quad (3)$$

از طرفی فوگاسیته جزء i در فازهای حلال و جامد به ترتیب مطابق معادلات (۴) و (۵) محاسبه می‌شود:

$$f_i'' = \varphi_i y_i P \quad (4)$$

$$f_i'(T, P) = \varphi_i^s P_i^s \exp \left\{ \int_{P_i^s}^P \left(\frac{v_i}{RT} \right) dP \right\} \quad (5)$$

در معادلات فوق φ ضریب فوگاسیته، φ^s ضریب فوگاسیته تصعید، P^s فشار تصعید، v حجم مولی جزئی و R ثابت گازها می‌باشد. اگر جامد تقریباً تراکم‌ناپذیر فرض شود، می‌توان معادله (۵) را به صورت معادله (۶) بازنویسی نمود.

$$f_i'(T, P) = \varphi_i^s P_i^s \exp \left\{ v_i (P - P_i^s) / RT \right\} \quad (6)$$

با در نظر گرفتن معادلات (۳)، (۴) و (۶) و جابه‌جایی متغیرها، کسر مولی جامد حل شده از معادله (۷) به دست می‌آید.

$$y_i = \frac{\varphi_i^s P_i^s}{\varphi_i P} \exp \left\{ v_i (P - P_i^s) / RT \right\} \quad (7)$$

برای تعیین ضرایب فوگاسیته مورد نیاز در معادله (۷) از معادله (۸) استفاده می‌شود:

$$\ln \varphi_i = \frac{1}{RT} \int_0^P \left[\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} - \frac{RT}{P} \right] dP \quad (8)$$

در معادله (۸)، V حجم و n_i مول جزء i می‌باشند. جهت حل انتگرال در معادله (۸) نیاز به استفاده از یک معادله حالت مناسب می‌باشد لذا معادله حالت ردلیش کوانگ^۱ استفاده شده‌است. بنابراین معادله (۸) به صورت معادله (۹) بازنویسی می‌گردد [۷]:

$$\ln \varphi_i = \frac{b_i}{b} \left(\frac{PV}{RT} - 1 \right) \ln \left(\frac{P(V-b)}{RT} \right) - \frac{a}{2\sqrt{2}bRT} \left[\frac{2\sum_i y_i a_i}{a} - \frac{b_i}{b} \right] \ln \left(\frac{V + (1 + \sqrt{2})b}{V + (1 - \sqrt{2})b} \right) \quad (9)$$

a_i و b_i در رابطه (۹)، ثوابت معادله ردلیش کوانگ برای جزء خالص i می‌باشند و a و b ثابت‌های این معادله برای محلول چند جزئی می‌باشند که از معادلات (۱۰) و (۱۱) به دست می‌آیند:



$$a = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j a_{ij} \quad (10)$$

$$b = \sum_{i=1}^n y_i b_i \quad (11)$$

در مرحله دوم محاسبات از میان مدل‌های انتقال فرآیند نانوفیلتراسیون، مدل حفره‌ای^۱ به واسطه آنکه تنها مدلی است که حرکت اجزاء در حفرات غشاء را به صورت دو بعدی فرض می‌کند، انتخاب شده‌است. با توجه به این مدل می‌توان سرعت متوسط و شار جریان را به ترتیب مطابق معادلات (۱۲) و (۱۳) ارائه داد [۸]:

$$U_m = R_p^2 \Delta P / (8 \mu \Delta X) \quad (12)$$

$$\bar{J}_{x,i} = \beta_i \frac{U_m (-C_i^II + A_i C_i^I)}{A_i - 1} \quad (13)$$

در معادله (۱۲) شعاع حفره غشاء، ΔP اختلاف فشار عملیاتی، μ ویسکوزیته، ΔX ضخامت غشاء می‌باشد. در معادله (۱۳) C_i^I و C_i^II غلظت یون i به ترتیب در خوراک و تراوه^۲ می‌باشد. پارامتر β_i ضریب جفت شدن همرفتی و معیاری از ممانعت فضای یون‌ها در حفرات غشاء است. این پارامتر از معادلات فاکسن اصلاح شده به دست می‌آید:

$$\beta_i = 1 - 2.104\lambda_i + 2.09\lambda_i^2 - 0.95\lambda_i^3, \lambda_i \leq 0.22 \quad (14)$$

$$\beta_i = \frac{1}{44.57 - 416.2\lambda_i + 934\lambda_i^2 + 302.4\lambda_i^3}, \lambda_i \geq 0.22 \quad (15)$$

λ_i در معادلات (۱۴) و (۱۵) یک پارامتر بدون بعد و نسبت شعاع جزء a_i ، به شعاع حفره غشاء می‌باشد. پارامتر A_i نیز از رابطه (۱۶) به دست می‌آید:

$$A_i = \exp \frac{\Delta X \beta_i U_m}{D_i} \quad (16)$$

ضریب نفوذ، D ، برای هر جزء از رابطه (۱۷) محاسبه می‌شود:

$$D_i = \frac{kT}{6\pi \mu r_i} \quad (17)$$

k در رابطه فوق، ثابت بولتزمن^۳ می‌باشد. غلظت هر جزء در تراوه به کمک رابطه (۱۸) تعیین می‌شود.

$$C_i^II = \frac{\bar{J}_i C'}{\sum_{i=1}^n \bar{J}_i + U_m C'} \quad (18)$$

در این رابطه C' غلظت محلول می‌باشد. سپس درصد دفع هر یون را می‌توان مطابق معادله (۱۹) به دست آورد:

$$R_i = \left(1 - \frac{C_i^II}{C_i^I}\right) \times 100 \quad (19)$$

۲-۳- داده‌های مورد نیاز

پارامترهای مورد نیاز شامل خواص بحرانی دی‌اکسیدکربن، β -کاروتن و آب و همچنین خواص فیزیکی اجزاء محلول شامل دانسیته، ویسکوزیته، ضریب نفوذ و شعاع می‌باشند. البته سه پارامتر فیزیکی نخست به صورت جملاتی تابع دما در نظر گرفته می‌شوند.

پارامترهای مورد نیاز برای غشاء شامل شعاع حفرات و ضخامت غشاء می‌باشد. محدوده تغییرات برای شعاع حفرات غشاء از 4 nm تا 10 nm و برای ضخامت غشاء از 5 nm تا 20 nm به منظور شبیه‌سازی در نظر گرفته می‌شود.

پارامترهای عملیاتی شامل فشار و دما می‌باشند که میزان فشار و دمای عملیاتی در مرحله استخراج ثابت و به ترتیب معادل 350 bar و 333 K لحاظ می‌شود و در مرحله نانوفیلتراسیون، اختلاف فشاری در محدوده 5 bar تا 15 bar به منظور شبیه‌سازی در نظر گرفته می‌شود در حالیکه دما ثابت و معادل 333 K می‌باشد.

۲-۴- شبیه‌سازی

از معادله حالت ردلیچ کوانگ و نرم‌افزار مطلب، غلظت‌های خروجی از قسمت استخراج فوق بحرانی و یا همان غلظت‌های ورودی به قسمت نانوفیلتراسیون تعیین می‌شود و میزان خلوص β -کاروتن خروجی از قسمت نانوفیلتراسیون با استفاده از مدل حفره‌ای و نرم‌افزار کوئیک بیسیک^۱ تعیین می‌گردد. بنابراین در این راستا ابتدا با به‌دست‌آوردن خواص بحرانی مواد و یافتن ثابت‌های معادله ردلیش کوانگ، مقادیر ضرایب فوگاسیته و ضرایب فوگاسیته تصعید برای هر جزء محاسبه می‌شود. سپس کسر مولی β -کاروتن از معادله (۷) به‌دست‌می‌آید. در مرحله بعد برای محاسبات مدل نانوفیلتراسیون، ابتدا مقادیر β_i و λ_i ، D_i محاسبه می‌شود و با در نظر گرفتن مقادیری برای اختلاف فشار، شعاع حفرات و ضخامت غشاء، سرعت متوسط جریان و A_i به‌دست‌می‌آید. با داشتن مقادیر غلظت یون‌ها در طرف خوراک و حدس غلظت یون‌های تراوه، مقدار شار جریان از رابطه (۱۳) به‌دست‌آمده و با استفاده از معادله (۱۸) مقادیر جدید غلظت یون‌ها در تراوه محاسبه می‌شود. اگر غلظت جدید با مقدار حدس زده شده در ابتدا مطابقت داشته باشد، مدل همگرا شده و درصد دفع از فرمول (۱۹) به‌دست‌می‌آید. در غیر اینصورت مقدار جدید غلظت به عنوان حدس اولیه بعدی انتخاب شده و محاسبات تا همگرایی کامل تکرار می‌شوند.

۳- نتایج و بحث

نتایج ارائه شده در این بخش شامل دو قسمت می‌باشد. قسمت اول نتایج مدل استخراج و قسمت دوم نتایج حاصل از مدل در نظر گرفته‌شده برای فرآیند نانوفیلتراسیون است. در قسمت دوم، تأثیر پارامترهای غشایی یعنی ضخامت غشاء و شعاع حفرات غشاء و پارامتر عملیاتی اختلاف فشار بر شار جمعی و درصد دفع یون‌ها مورد بررسی قرار گرفته‌است.



۳-۱- نتایج استخراج فوق بحرانی

نتایج به دست آمده برای غلظت محلول خروجی از مرحله استخراج فوق بحرانی در جدول ۱ آورده شده است. این محلول عمدتاً حاوی دی اکسید کربن، آب و β -کاروتن می باشد. لذا با توجه به این جدول به میزان حلالیت مواد موجود، آب و β -کاروتن از بذر هویج به کمک دی اکسید کربن استخراج شده و جریان خروجی عمدتاً حاوی سیال فوق بحرانی یعنی همان دی اکسید کربن است.

جدول (۱) ترکیب و غلظت محلول خروجی از مرحله استخراج فوق بحرانی

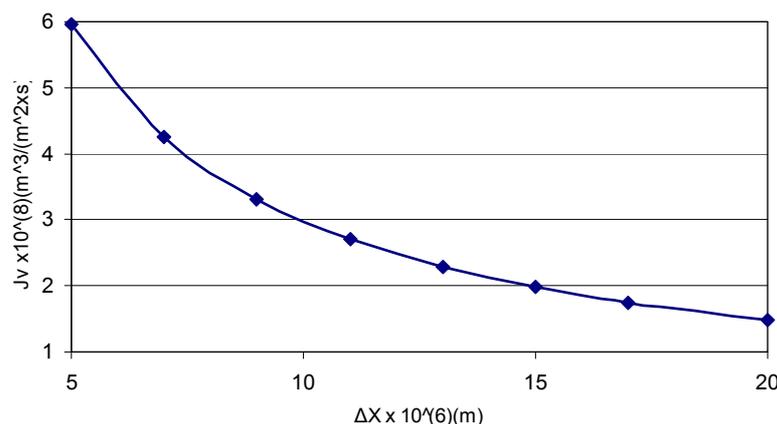
ماده	کسر مولی	غلظت مولی
دی اکسید کربن	۰/۹۸	$۲/۲۴ \times ۱۰^{(-۲)}$
β -کاروتن	$۱/۳۳ \times ۱۰^{(-۴)}$	$۳/۰۴۵۷ \times ۱۰^{(-۶)}$
آب	۰/۰۲	$۴/۵۸ \times ۱۰^{(-۴)}$

به منظور خالص سازی بیشتر β -کاروتن و بازیافت دی اکسید کربن از جریان خروجی، این جریان به مرحله نانوفیلتراسیون فرستاده می شود که نتایج این مرحله در ادامه ارائه شده است.

۳-۲- اثر ضخامت غشاء

شکل ۲ نشان دهنده اثر تغییرات ضخامت غشاء بر روی شارحجمی در صورت ثابت نگه داشتن اختلاف فشار و شعاع حفرات غشاء می باشد. با توجه به شکل، افزایش ضخامت غشاء مطابق معادله (۱۲) منجر به کاهش سرعت متوسط یا شارحجمی می شود. ضمناً تأثیر ضخامت غشاء بر درصد دفع مواد ناچیز می باشد.

$$\Delta P = 7(\text{bar}), R_p = 7 \times 10^{-9}(\text{m})$$



شکل ۲- اثر تغییرات ضخامت غشاء بر شارحجمی

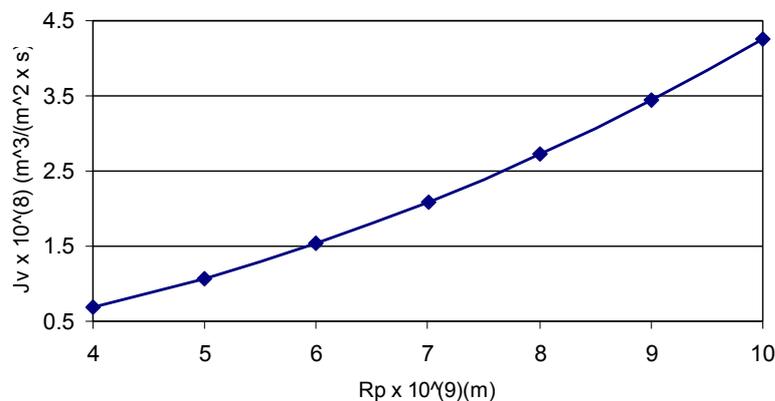
۳-۳- اثر شعاع حفرات غشاء

در شکل های ۳ و ۴ به ترتیب تأثیر تغییرات شعاع حفرات غشاء بر شارحجمی و درصد دفع مواد نشان داده شده است. مطابق شکل ۳ با افزایش شعاع حفرات غشاء، میزان سرعت متوسط یا شارحجمی به



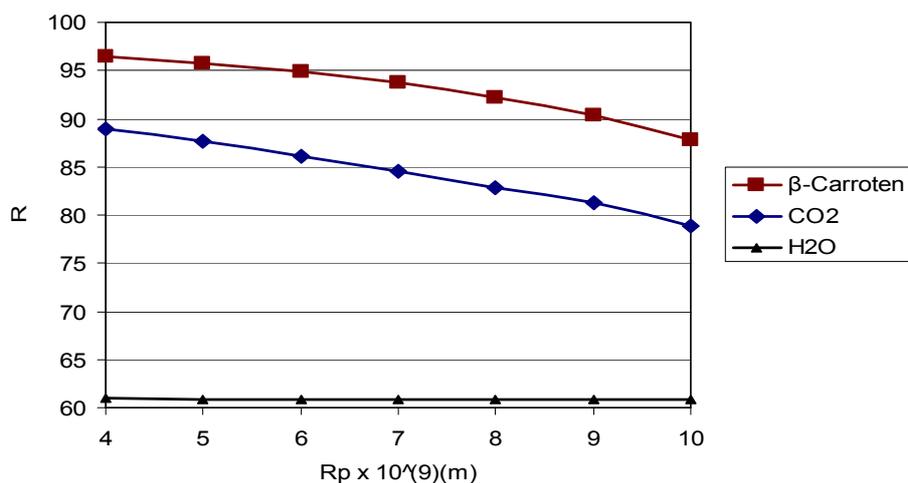
صورت سهمی بر اساس آنچه از معادله (۱۲) پیش‌بینی می‌شود، افزایش می‌یابد. با توجه به شکل ۴، با افزایش شعاع حفرات، میزان دفع کاهش می‌یابد. زیرا افزایش شعاع حفرات منجر به افزایش شارحجمی و عبور مواد از غشاء شده و در نتیجه درصد دفع مطابق معادله (۱۹) کاهش می‌یابد. درصد دفع مواد موجود در خوراک به علت بزرگ بودن ضریب نفوذ مواد ($D_{\beta\text{-Carroten}} \phi D_{CO_2} \phi D_{H_2O}$) و کوچک بودن شعاع مولکول‌های مواد ($R_{H_2O} \pi R_{CO_2} \pi R_{\beta\text{-Carroten}}$) کاهش می‌یابد. باید توجه داشت کوچک بودن شعاع مواد حتی به مقدار جزئی، تأثیر زیادی بر میزان دفع خواهد داشت و در اینجا با توجه به نتایج، اثر آن بیشتر از ضریب نفوذ است.

$\Delta P=7(\text{bar})$, $\Delta X=10^{-5}(\text{m})$



شکل ۳- اثر تغییرات شعاع حفرات غشاء بر شار حجمی

$\Delta P=7(\text{bar})$, $\Delta X=10^{-5}(\text{m})$



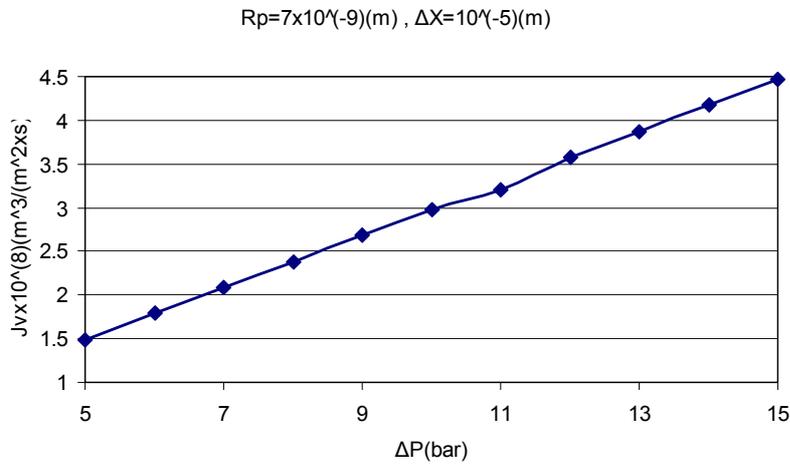
شکل ۴- اثر تغییرات شعاع حفرات غشاء بر میزان دفع مواد مختلف

۴-۳- اثر اختلاف فشار

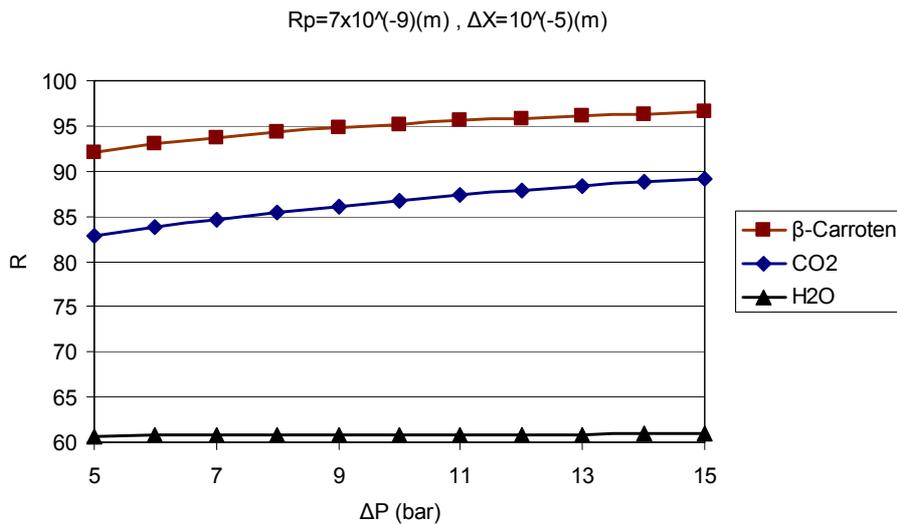
در شکل‌های ۵ و ۶ به ترتیب تغییرات شار حجمی و درصد دفع مواد مختلف بر حسب اختلاف فشار، در شعاع حفرات و ضخامت غشاء مشخص، آورده شده‌است. با افزایش اختلاف فشار، سرعت متوسط یا شار



حجمی نیز مطابق معادله (۱۲) افزایش می‌یابد. افزایش اختلاف فشار نیز باعث افزایش درصد دفع مواد مطابق شکل ۶ می‌شود.



شکل ۵- اثر تغییرات اختلاف فشار بر شار حجمی



شکل ۶- اثر تغییرات اختلاف فشار بر درصد دفع

۴ - نتیجه گیری

فرآیند ترکیبی استخراج فوق بحرانی - نانوفیلتراسیون فرآیند نوینی است و هم اکنون بخشی از تحقیقات در زمینه کاربردهای جداسازی و خالص سازی را به خود اختصاص داده است. زیرا این فرآیند هیبریدی را می‌توان جایگزین بسیاری از فرآیندهای جداسازی نمود. با توجه به خلوص زیاد قابل دستیابی در این روش، این فرآیند برای خالص سازی β -کاروتن از بذر هویج توصیه می‌شود. درصد دفع آب با توجه به کم بودن ضریب نفوذ و کمی کوچکتر بودن شعاعش نسبت به دی‌اکسید کربن و β -کاروتن کمتر از درصد دفع این دو ماده است و می‌توان نتیجه گرفت که کوچک بودن شعاع مواد حتی به مقدار



خیلی جزئی در این فرآیند بر روی میزان دفع تأثیر بسیاری می‌گذارد. با افزایش شعاع حفرات، شار حجمی افزایش می‌یابد و همچنین درصد دفع کاهش می‌یابد. شار حجمی به علت داشتن ارتباط معکوس با ضخامت غشاء با افزایش ضخامت غشاء کاهش می‌یابد. افزایش اختلاف فشار عملیاتی باعث افزایش شار حجمی بصورت خطی می‌گردد. در ضمن با تغییرات داده شده در اختلاف فشار عملیاتی درصد دفع در ابتدا افزایش یافته و سپس از شدت تغییراتش کاسته می‌شود.

مراجع

- 1- S. Sarrada, G. M. Rios, M. Carles, Nanofiltration membrane behavior in supercritical medium, J. Membrane Sci. 114 (1996) 81.
- 2- S. J. Sarrade, G. M. Rios, M. Carles, Supercritical CO₂ extraction coupled with nanofiltration separation: applications to natural products, J. Separation and Purification Technology, 14 (1998) 19.
- 3- C. B. Spricigo, A. Bolzan, R. A. F. Machado, L. H. C. Carlson, J. C. C. Petrus, Separation of nutmeg essential oil and dense CO₂ with a cellulose acetate reverse osmosis membrane, J. Membrane Sci. 188 (2001) 173.
- 4- S. Sarrade, L. Schrive, D. Gourguillon, G. M. Rois, Enhanced filtration of organic viscous liquids by supercritical CO₂ addition and fluidification: Application to used oil regeneration, J. Separation and Purification Technology, 25 (2001) 315.
- 5- A. S. Grandison, M. J. Lewis. Separate Processes in the Food and Biotechnology Industries: Principles and Applications. Department of Food Science and Technology, U.K, 17-56, 1996.
- 6- J. M. Smith, H. C. VanNess, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, 126 – 135, 1997.
- 7- M. Soltanieh, S. M. Mousavi, Application of charged membranes in water softening: modeling and experiments in the presence of polyelectrolytes, J. Membrane Sci. 154 (1999) 53.