

مدل سازی سینتیکی فرآیند تبلور به شیوه ضدحلال فوق بحرانی (دی اکسید کربن-تولون-فنانترن)

مهرنوش شوشتری^۱، سید مصطفی نوعی^{۲*}، سید حسین نوعی^۳، داریوش جعفری^۴

۱- دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی (mehrnou_shushtari63@yahoo.com)

۲- دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی (nowee@um.ac.ir)

۳- دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی (noie@um.ac.ir)

۴- دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی (dariush.jafari@yahoo.com)

چکیده

در این تحقیق با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی موجود در منابع، رابطه‌ای تجربی برای تعیین حلالیت فنانترن در مخلوط دی‌اکسید کربن فوق‌بحرانی و تولون و همچنین رابطه‌ای جهت پیش‌بینی فوق‌اشباعیت فنانترن در اثر تغییر فشار سیستم (نرخ تزریق ضدحلال) تعیین گردیده‌است. در ادامه، مدل سازی سینتیکی تبلور ضد-حلال فوق‌بحرانی با استفاده از روش موازنه جمعیت صورت گرفته‌است. الگوریتم عددی به صورت ترکیبی از روش‌های کرنک-نیکلسون و لکس-وندراف برای حل مدل در نظر گرفته شده‌است. مراحل شبیه‌سازی با تغییر در عوامل موثر فرآیندی نظیر نرخ افزایش ضدحلال، نرخ فوق‌اشباعیت در دمای عملکردی 40°C و بازه فشاری بین $0/34$ تا $5/63$ مگاپاسکال انجام شد. با حل عددی معادله موازنه جمعیت به روش گسسته‌سازی، هسته‌زایی، رشد بلور، توزیع اندازه و متوسط طول ذرات تعیین گردیدند. نتایج حاکی از کاهش شدید حلالیت اشباع حل‌شونده از $0/27$ تا $0/16$ بدلیل افزایش شدید فشار از $0/1$ تا $0/34$ مگاپاسکال بوده که باعث ایجاد فوق‌اشباعیت شدید از 1 به $1/6$ و کاهش شدید حلالیت شده‌است. همچنین با افزایش ضدحلال، در فشار 6 مگاپاسکال مقدار فوق‌اشباعیت بیشترین بوده‌است. در فشار $0/3$ مگاپاسکال هسته‌زایی اولیه نسبت به ثانویه اولویت داشته و با افزایش ضدحلال و رسوب حل‌شونده اثر هسته‌زایی ثانویه تشدید شده و در فشار 6 مگاپاسکال به مقدار بیشینه خود رسیده‌است. تا فشار $1/79$ مگاپاسکال، منحنی توزیع اندازه ذرات بصورت یونیمودال بوده و نقطه بیشینه منحنی در نواحی با اندازه کوچکتر (دسته اندازه‌ای کمتر از 20) قرار داشته‌است. مشاهده می‌شود که با افزایش فشار، پیک دوم رشد کرده و نمودار از حالت یونیمودال به سمت باینومیمال در حال تغییر یافتن بوده‌است.

حقوق ناشر محفوظ است.

مشخصات مقاله

تاریخچه مقاله:

دریافت: ۱۶ مهر ۱۳۹۱

دریافت پس از اصلاح: ۲۶ آبان ۱۳۹۲

پذیرش نهایی: ۹ آذر ۱۳۹۲

کلمات کلیدی:

تبلور

مدل سازی

ضد حلال فوق بحرانی

توزیع اندازه ذرات

معادله موازنه جمعیت

* عهده دار مکاتبات

۱- مقدمه

فرآیند تبلور به شیوه ضدحلال یک فناوری با صرفه در زمینه مصرف انرژی می‌باشد که می‌تواند جایگزین فرآیند تبلور همراه با تبخیر باشد. اساس این فرآیند مبتنی بر مفهوم استفاده از یک ضدحلال است که به عنوان محیط جداسازی می‌تواند فرآیند رسوب‌دهی ذرات جامد حل‌شونده از محلول را ایجاد کند. نقش ضدحلال کاهش میزان انحلال پذیری حل‌شونده نسبت به حلال بوده بدون آنکه اثری بر ماده رسوب‌کننده داشته باشد. بنابراین تبلور به شیوه ضد-حلال به عنوان یک شیوه قابل اتکا برای تولید مواد حساس به دمای بالا نظیر پروتئین‌ها و مواد دارویی در نظر گرفته می‌شود. اخیراً دی‌اکسیدکربن‌گازی یا فوق بحرانی به عنوان یک ضدحلال برای تولید مواد دارویی گوناگون به کار گرفته شده است. وابستگی ذاتی خواص انحلال‌پذیری و چگالی دی‌اکسیدکربن به فشار و دما به عنوان مهم‌ترین مزیت این ماده به عنوان یک ضدحلال جهت تغییر در خواص گوناگون بلور مانند توزیع اندازه ذرات، ظاهر بلور و پایداری گرمایی، در نظر گرفته می‌شود. وقتی که این ماده مورد استفاده قرار می‌گیرد، امتزاج‌پذیری بین ضدحلال و محلول به شدت به دما و فشار وابسته می‌باشد. شدت فوق اشباعیت، بر نرخ هسته‌زایی و سینتیک رشد بلور و در نتیجه بر خواص نهایی ذرات حاصل نیز موثر است. بنابراین در فرآیند تبلور به شیوه ضدحلال‌گازی، خواص بلورهای تولید شده را می‌توان به راحتی با تغییر پارامترهای فرآیندی مثل دما، فشار، نوع حلال و نحوه جریان ضدحلال و محلول اصلاح کرد. در تبلور به شیوه ضدحلال نرخ افزودن ضدحلال را می‌توان سریعتر از پروفایل دمایی تغییر داد و بنابراین پاسخ هم سریعتر دریافت می‌شود [۱]. نقیصه این فرآیند در ضرورت بازیابی حل‌شونده از یک و یا هر دو حلال می‌باشد. پارامترهای فرآیندی که در تبلور به شیوه ضدحلال موثرند، عبارتند از: حلالیت و غلظت واقعی یک حل‌شونده هم در حلال اولیه و مخلوط دو جزئی (حلال اولیه و ضدحلال)، نرخ افزایش ضدحلال، استفاده از بذرها، شکل بذرها، میزان و خواص بذرها، شدت اختلاط، دمای تبلور و زمان. مطالعات آزمایشگاهی بسیاری انجام شده و نتیجه همه آنها به اتفاق نشان داده است که توزیع اندازه ذرات بلور نهایی به شدت وابسته به شرایط عملیاتی فرآیند، نظیر نرخ به هم‌زدگی سیستم، شیوه افزودن ضد-

حلال، نرخ افزودن ضدحلال، غلظت حلال و اندازه ظرف متبلورکننده دارد. تاکیاما و همکاران تاثیر تغییر غلظت محلول و ضدحلال را بر شکل و توزیع بلورها بررسی کردند [۲]. تغییر در شکل بلور پاراستامول با تغییر در میزان اختلاط و نرخ خوراک دهی موضوع تحقیق یو و همکاران بود. آنها دریافتند که اختلاط محدود و نرخ بالای خوراک دهی منجر به ایجاد هسته‌زایی بیشتر و کاهش در اندازه بلورها می‌گردد [۳]. نانویاما و همکاران یک سیستم شیشه-سازی تبلور یک ماده فعال دارویی را با افزایش آب به محلول اصلی ارائه دادند. آنها در مدل خود نه سینتیک هسته‌زایی، نه سینتیک اتصال^۲ و نه سینتیک شکنندگی^۳ را در نظر نگرفته و فقط یک سینتیک رشد را وارد کردند [۴]. موهبر و همکاران یک مدل ساده شده تبلور به شیوه ضد-حلال که تعادل بخار-مایع و رشد و شکل‌گیری ذرات را بیان می‌نمود ارائه دادند [۵]. فرآیند رسوب با ضدحلال متراکم شده در ابتدا برای تشکیل ذرات پلیمری پلی استرن از تولوئن به وسیله‌دی‌کسن و همکاران انجام گرفت. آنها این فرآیند را با اسپری کردن محلول محتوی پلی استرن در تولوئن از میان یک نازل به درون ظرف محتوی دی-اکسیدکربن با دانسیته بالا انجام دادند [۶]. الوازوره، پارتن و برتکو یک مدل موازنه جمعیت که هسته‌زایی، رشد، انباشتگی و ته‌نشینی را به صورت منطقی توجیه کند، نشان دادند [۷]. نتایج نشان داد که روش تئوری آنها یک نمایش قابل قبول را از داده‌های آزمایشگاهی ارائه می‌دهد. در تحقیق دیگری جعفری و همکاران فرآیند تبلور ضدحلال کلریدسدیم، آب و اتانول را از دیدگاه سینتیکی و ترمودینامیکی بررسی کردند [۸]. مسیگل و همکاران رفتار فازی سیستم مایعات یونی - دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی با استفاده از معادله پنگ رابینسون را مدل‌سازی نمودند [۹]. خلیلی و همکاران قوانین اختلاط را برای تعیین حلالیت در فاز فوق بحرانی با خطای مناسب بهینه سازی کردند [۱۰]. خواجه نوری و حقیقی اصل مدل‌های انتقال جرم استخراج با دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی از روغن های گیاهی را مورد آزمایش قرار داده‌اند [۱۱]. تعیین پارامترهای اختلاط و مدل‌سازی حلالیت در سیال فوق بحرانی با استفاده از معادله حالت ساو-ردلیش-کوانگو پنگ-رابینسون توسط عروج و همکاران انجام شده است [۱۲]. دیلم صالحی و همکاران

2. Agglomeration

3. Breakage

1. Seed

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (2)$$

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \quad (3)$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (4)$$

$$b_{ij} = (1 - L_{ij}) \left(\frac{b_i + b_j}{2} \right) \quad (5)$$

با جایگذاری رابطه ۵ در رابطه ۴ به رابطه زیر می-

رسیم:

$$b = \sum_i^n x_i b_i \quad (6)$$

L_{ij} و K_{ij} ضرایب بر همکنش دو جزئی هستند و a_i و

b_i با استفاده از خواص بحرانی ماده خالص تعیین می گردند:

$$a_i = \frac{0.45724 R^2 T_c^2}{P_c} \left[1 + \alpha \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{1}{2}} \right) \right]^2 \quad (7)$$

$$b_i = \frac{0.07780 R T_c}{P_c} \quad (8)$$

$$\alpha = 0.37464 + 1.54226 w_i - 0.26992 w_i^2 \quad (9)$$

که ω ضریب بی مرکزی، T_c و P_c دما و فشار بحرانی

ماده خالص می باشند [۱۵].

۲-۲- روابط سینتیکی تبلور ضدحلال فوق بحرانی

نیرو محرکه برای فرآیند تبلور، فوق اشباعیت می باشد. نرخ های هسته زایی و رشد ذرات در فرآیند ضدحلال فوق بحرانی با استفاده از معادله موازنه جمعیت توصیف می شود. معادله موازنه جمعیت تشکیل شکل تدریجی توزیع اندازه ذره با زمان را توصیف می کند. روش موازنه جمعیت برای آنالیز متبلورکننده ها به وسیله رندلوف و لارسون به کار برده شده است [۱۶]. معادله موازنه جمعیت برای یک متبلور کننده نیمه پیوسته در حالیکه در آن هیچ گونه انباشتگی و شکست ذرات وجود ندارد و شکل ذرات یکنواخت است به صورت زیر می باشد:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + G \frac{\partial n}{\partial L} + \frac{n}{N_L v_L} \frac{d(N_L v_L)}{dt} = 0 \quad (10)$$

کاربردهای سیالات فوق بحرانی را در فرآیندهای جداسازی بررسی و همچنین عملکردشان را با روش های مرسوم مقایسه نمودند [۱۳]. همچنین ایشان حلالیت هیدروکربن-های سنگین را در سیالات فوق بحرانی به کمک معادلات حالت بررسی نمودند [۱۴].

با توجه به ویژگی های سیستم مورد بررسی و همچنین تحقیقات ذکر شده خواص فیزیکی و سینتیکی ذرات متبلور شده فنانترن در سیستم ضدحلال فوق بحرانی تولوئن-دی-اکسید کربن شبیه سازی شده و اثر تغییر فشار سیستم و نرخ فوق اشباعیت بررسی گردیده است. شبیه سازی ها در دمای عملکرد $40^\circ C$ و تغییرات فشار بین 0.34 تا 5.63 مگاپاسکال در نظر گرفته شده است.

۲- تئوری و روش مدل سازی

هدف از مدل سازی ریاضی فرآیند ضدحلال فوق بحرانی تعیین چگونگی هسته زایی (اولیه و ثانویه) و رشد و همچنین چگونگی تاثیر این عوامل بر روی اندازه و توزیع اندازه ذره می باشد. برای تعیین طبیعت سینتیک های تبلور در فرآیند ضدحلال فوق بحرانی، مدل گسترش داده شده باید انبساط حجمی فاز مایع را به دینامیک های تشکیل ذره ارتباط دهد.

۲-۱- انبساط فاز مایع

در فرآیند ضدحلال فوق بحرانی، فوق اشباعیت حل-شونده، با حل کردن یک گاز در حالت فوق بحرانی به عنوان ضدحلال با محلول مایعی که از درون نازل عبور کرده ایجاد می شود. یکی از مهم ترین مراحل فرآیند، انبساط حجمی فاز مایع است که می تواند با استفاده از معادله حالت پنگ رابینسون شبیه سازی می شود. با استفاده از این معادله حالت، تعداد زیادی از پارامترهای مهم فرآیند نظیر جزء مولی تعادلی حلال و ضدحلال، حجم های مولی و شارهای مولی مایع و گاز به صورت تابعی از دما و فشار می تواند محاسبه شود. معادله حالت پنگ رابینسون به صورت زیر نوشته می شود:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + 2vb - b^2} \quad (1)$$

مقادیر پارامترهای a و b در معادله حالت با مقادیر اجزاء خالص در دو قانون اختلاط ذکر شده بصورت زیر رابطه داشته که برای مخلوط های چند جزئی مناسبند:

$$c_p = \frac{x_p}{v_L} \quad (19)$$

$$B'' = \frac{a'' a_v D}{d_m^4} \exp \left[-\pi \left(\frac{\gamma d^2 m}{KT} \right)^2 \frac{1}{LnS} \right] \quad (20)$$

$$a_v = k_a m_2 \quad (21)$$

$$D = \frac{KT}{2\pi\eta d_m} \quad (22)$$

اگر $S < 1$ در نتیجه G صفر می شود [17].

$$G = k_g (S - 1)^g \quad (S > 1) \quad (23)$$

در روابط بالا B'' نرخ هسته‌زایی اولیه و B'' نرخ هسته-زایی ثانویه، c_p غلظت حل‌شونده، k ثابت بولتزن و γ تنش سطحی و N_A عدد آووگادرو، a'' فاکتور موثر نرخ هسته‌زایی ثانویه، k_a فاکتور سطحی شکل، m_2 ممان دوم تابع دانسیته جمعیت، D ضریب نفوذ حل‌شونده و η ویسکوزیته دینامیکی، d_m قطر مولکولی و K فوق اشباعیت می‌باشند. فوق اشباعیت به صورت زیر داده می‌شود [17].

$$S = \frac{x_p}{x_p^{sat}} \quad (24)$$

مقادیر پارامترهای مورد استفاده در مدل در جدول (1) لیست شده است.

جدول (1): پارامترهای ترمودینامیکی و سینتیکی مدل [17].

پارامتر	مقدار	واحد
v_p	$0.1182 \times 10^{(-3)}$	$m^3.mol$
k_{12}	0.1223	بدون بعد
k_{23}	0	بدون بعد
k_{13}	0.123	بدون بعد
l_{ij}	0	بدون بعد
k	$1/8 \times 10^{(-23)}$	$J.K^{-1}$
N_A	$6.022 \times 10^{(23)}$	$mole^{-1}$
γ	$1/5 \times 10^{(-2)}$	$J.m^{-2}$
D	$2/3295 \times 10^{(-9)}$	$m^2.s$
μ	$4/6822 \times 10^{(-6)}$	$Pa.s$

۲-۳- حل عددی معادله موازنه جمعیت

معادله موازنه جمعیت برای یک متبلور کننده نیمه پیوسته طبق روابط زیر می‌باشد [18]:

که n دانسیته جمعیت بلورها، در زمان t با اندازه L در هر واحد جرم حلال و G نرخ رشد ذرات می‌باشد. موازنه ماده برای ضدحلال به صورت زیر می‌باشد:

$$\frac{d(N_L x_A + N_V y_A)}{dt} = Q_A \quad (11)$$

Q_A نرخ جریان مولی ضد حلال و N_L و N_V میزان مول‌های فاز مایع و گاز در متبلور کننده و x_A و y_A جزء مولی‌های ضدحلال در فاز مایع و گاز می‌باشند. موازنه ماده برای حلال به صورت زیر است:

$$\frac{d(N_L x_s + N_V y_s)}{dt} = 0 \quad (12)$$

x_s و y_s جزء مولی هلی حلال در فاز مایع و فاز گاز می‌باشند. موازنه ماده روی حل‌شونده که تغییر در غلظت حل‌شونده را به تغییرات در دانسیته ماگما ارتباط می‌دهد طبق معادلات زیر می‌باشد:

$$\frac{d(N_L x_p + N_p)}{dt} = 0 \quad (13)$$

$$N_p = \frac{N_L v_l k_v m_3}{v_p} \quad (14)$$

N_p و x_p و k_v و m_3 ، میزان مول حل‌شونده در فاز جامد، جزء مولی‌های حل‌شونده در فاز مایع فاکتور شکل حجمی، حجم مولی حل‌شونده جامد و ممان سوم تابع دانسیته جمعیتی می‌باشند. ممان سوم دانسیته جمعیت که با کل وزن بلورها دو متبلور کننده رابطه دارد، به صورت زیر می‌باشد:

$$m_i = \int_0^\infty n(L, t) L^i dL \quad i=3 \quad (15)$$

شرط مرزی برای معادله موازنه جمعیت بصورت نسبت هسته‌زایی به نرخ رشد در اندازه صفر می‌باشد:

$$n(t, 0) = \frac{B}{G} \quad (t > 0) \quad (16)$$

B نرخ هسته‌زایی و G نرخ رشد بوده که طبق روابط زیر داده شده‌اند (اگر $S < 1$ در نتیجه B صفر می‌شود):

$$B = B' + B'' \quad (S > 1) \quad (17)$$

$$B' = 1.5D(C_p N_A)^{\frac{7}{3}} \sqrt{\frac{\gamma}{KT}} \frac{v_p}{N_A} \quad (18)$$

$$\exp \left[\frac{-16\pi}{3} \left(\frac{\gamma}{KT} \right)^3 \left(\frac{v_B}{N_A} \times \frac{1}{LnS} \right)^2 \right]$$

کرنک - نیکلسون روی جایگزین کردن مشتقات جزئی با فرمول‌های اختلاف محدود ضمنی تکیه دارد. در حالیکه روش لکس- وندروف از سری‌های تبلور که با روش‌های اختلاف محدود صریح ترکیب شده است، استفاده می‌کند. بنت و روحانی نشان داده‌اند که در حالیکه الگوریتم‌های وندروف و نیکلسون به خوبی برای سیستم‌های تبلور با توابع موازنه جمعیت ساده شده مناسب بوده، اما هنگامی که یک دانسیته جمعیت ناپیوسته گسترش می‌یابد، عملکرد مناسبی نخواهند داشت. برای غلبه بر این مشکلات نویسندگان این دو روش را با یکدیگر ترکیب نموده‌اند [۱۸]. به طور خلاصه باید گفت که این روش یک روش حل تفاضل محدود است که معادلات مشتق جزئی نظیر معادله موازنه جمعیت را به دسته‌هایی از معادلات دیفرانسیل معمولی تبدیل می‌کند. از این رو این روش، معادله موازنه جمعیت را در قلمرو اندازه ذرات گسسته‌سازی کرده و در نتیجه آن، یک سری معادلات دیفرانسیل معمولی نسبت به زمان حاصل می‌شود. مارچال و همکارانشو هانسلو و همکاران پیشگامان این روش هستند [۱۸]. در این روش به تناسب تعداد بازه‌های گسسته شده، اندکی از دقت محاسبات کاسته می‌شود که در حال حاضر با وجود کامپیوترهای با سرعت بسیار بالا این نقیصه قابل برطرف شدن است [۱۹، ۲۰]. به هر حال روش ترکیبی کرنک - نیکلسون و لکس- وندروف می‌تواند برای پدیده تبلور بدون فرضیاتی که با شکل توزیع اندازه ذره سرو کار داشته و همچنین بدون احتیاج به اطلاعات اضافی درباره ویژگی‌های مشخصه اندازه ذره به کار برده شود.

جایگزینی عبارات معادلات اختلاف محدود کرنک - نیکلسون رابطه زیر را ایجاد می‌کند:

$$\frac{\partial^2 n}{\partial L^2} = \frac{1}{2} \left(\frac{n_{L+1}^{i+1} - n_L^{i+1} + n_{L-1}^{i+1}}{2\Delta L} + \frac{n_L^{i+1} - 2n_L^i + n_{L-1}^i}{2\Delta L} \right) = \frac{1}{2(\Delta L)^2} (n_{L+1}^{i+1} - 2n_L^{i+1} + n_{L-1}^{i+1} - n_L^{i+1} - 2n_L^i + n_{L-1}^i)$$

بنابراین معادله موازنه جمعیت به صورت زیر بدست می‌آید:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = a \frac{\partial n}{\partial L} + bn \quad (25)$$

$$a = -G \quad (26)$$

$$b = \frac{1}{N_L S_L} \frac{d(N_L v_L)}{dt} \quad (27)$$

۲-۳-۱- روش گسسته سازی

چندین روش عددی برای حل معادلات موازنه جمعیت به کار گرفته شده است. مهمترین روش‌های به کار برده شده در مقالات و تحقیقات عبارتند از روش‌های گسسته-سازی^۱ و ممان^۲ها.

روش ممان، معادله موازنه جمعیت را از حالت مشتق جزئی به یک دسته معادلات دیفرانسیل معمولی که خیلی ساده‌تر حل می‌شوند، تبدیل می‌کند. با حل این معادلات دیفرانسیل معمولی ممان‌های توزیع اندازه ذرات در سیستم بدست می‌آیند. اما این خواص ممکن است توزیع اندازه ذرات متنوعی را ارائه داده که این خود یکی از معایب این تکنیک است [۱۶]. برای حصول یک حل دقیق و کافی و همچنین غلبه بر سختی‌هایی که در روش ممان‌ها وجود دارد، روش‌های گسسته‌سازی ارائه گردیده‌اند [۱۸]. روش لکس- وندراف شامل بسط چند جمله‌ای تبلور می‌باشد و از هر دو طرف معادله موازنه جمعیت مشتق جزئی نسبت به زمان گرفته و در نهایت تعویض مشتقات زمان و اندازه انجام می‌شود. در حالی که روش کرنک - نیکلسون، روابط اختلاف محدود ضمنی به صورت پیشرو بکار برده می‌شود (دو روش مذکور در پیوست ارائه شده است).

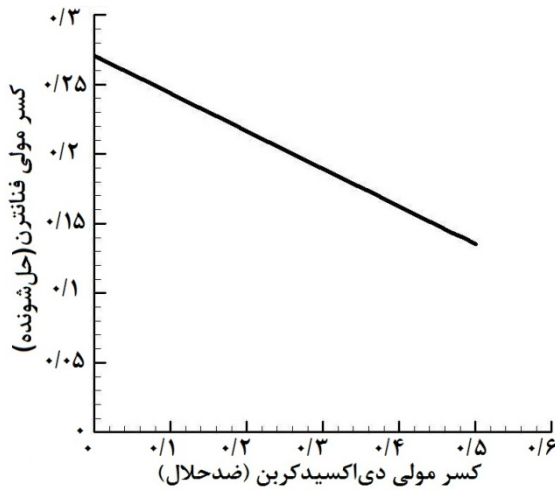
در اینجا روش کاربردی برای گسسته‌سازی معادله موازنه جمعیت به صورت ترکیبی دو روش به اختصار ارائه گردیده‌اند.

۲-۳-۲- روش ترکیبی لکس- وندروف / کرنک - نیکلسون

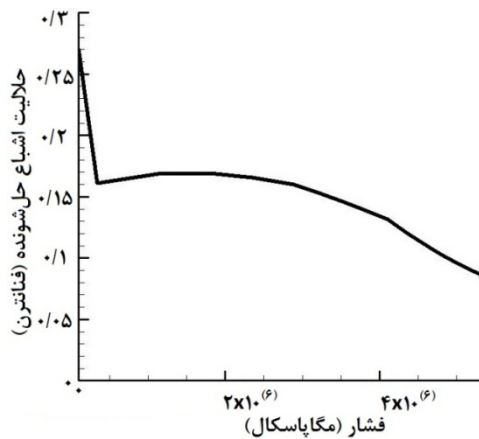
روش ترکیبی کرنک-نیکلسون و لکس- وندروف یک الگوریتم عددی از نوع عناصر محدود با گسسته‌سازی زمان می‌باشد، که منجر به معادله دیفرانسیل جزئی پایدار می‌شود. بر اساس یافته‌های بنت و روحانی روش‌های ضمنی نظیر روش کرنک - نیکلسون، پایدار بوده و به روش‌های صریحی مثل لکس- وندراف ترجیح داده می‌شود [۱۸]. روش

1. Discretization
2. Moment

نحوه تغییرات حلالیت اشباع حل‌شونده هم در نمودار (۲) نمایش داده شده است که مانند نمودار حلالیت حل‌شونده در هر مرحله با افزایش ضدحلال کاهش صورت گرفته است.



نمودار (۱): منحنی تغییرات حلالیت حل‌شونده با افزایش ضدحلال



نمودار (۲): منحنی تغییرات حلالیت اشباع حل‌شونده با فشار

کاهش شدید حلالیت اشباع حل‌شونده از ۰/۲۷ تا ۰/۱۶ به دلیل افزایش شدید فشار از ۰/۱ تا ۰/۳۴ مگاپاسکال بوده که باعث ایجاد فوق اشباعیت شدید از ۱ به ۱/۶ شده و در نتیجه منجر به کاهش شدید حلالیت حل‌شونده شده است. افزایش حلالیت در دو مرحله بعد به دلیل این بوده که افزایش فشار مانند مرحله ابتدایی شدید نبوده و میزان فوق اشباعیت کمتر شده در نتیجه حلالیت حل‌شونده افزایش یافته است. با افزایش تدریجی فشار میزان فوق اشباعیت افزایش یافته و باعث کاهش حلالیت حل‌شونده شده است. این افزایش فشار تا مقادیر ۶ مگاپاسکال ادامه یافته است.

$$n_L^{i+1} = n_L^i + \left(\frac{a^2 (\Delta t)^2}{4(\Delta t)^2} (n_{L+1}^{i+1} - 2n_L^{i+1} + n_{L-1}^{i+1} - n_L^i - 2n_L^i + n_{L-1}^i) + \left(\frac{a\Delta t + ab(\Delta t)^2}{4\Delta L} (n_{L+1}^{i+1} - n_{L-1}^{i+1} + n_{L+1}^i - n_{L-1}^i) + \left(\frac{2ab\Delta t + b^2(\Delta t)^2}{2} \right) (n_L^{i+1} + n_L^i) \right) \right) \quad (29)$$

و در نتیجه معادله موازنه جمعیت را به صورت زیر می‌نویسیم:

$$(-A + B)n_{L-1}^{i+1} + (1 + 2A - C)n_L^{i+1} + (-A - B)n_{L-1}^{i+1} = (A - B)n_{L-1}^i \quad (30)$$

$$+ (1 - 2A - C)n_L^i + (A + B)n_{L+1}^i \quad (31)$$

$$A = \frac{a^2 (\Delta t)^2}{4(\Delta t)^2}$$

$$B = \frac{a\Delta t + ab(\Delta t)^2}{4\Delta L} \quad (32)$$

$$C = \frac{2ab\Delta t + b^2(\Delta t)^2}{2} \quad (33)$$

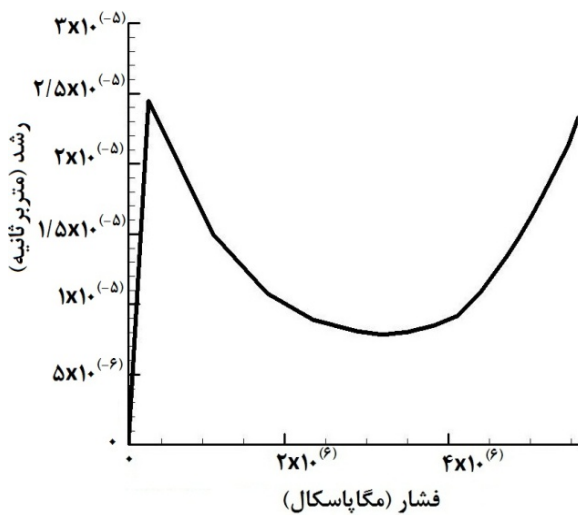
۳- ارائه و تحلیل نتایج

هدف از انجام این مدل‌سازی محاسبه انحلال پذیری اشباع حل‌شونده در هر لحظه پس از افزودن ضدحلال و به دست آوردن توزیع اندازه ذرات متبلور شده بوده است. کلیه مراحل محاسباتی در محیط برنامه نویسی نرم افزار متلب انجام شده است. در ابتدا سیستم فقط شامل تولوئن و فنانترن بود. در دمای ۳۱۳ کلوین، میزان انحلال پذیری فنانترن برابر با $71/28 \text{ gr}/100 \text{ gr Toluene}$ است [۱۷].

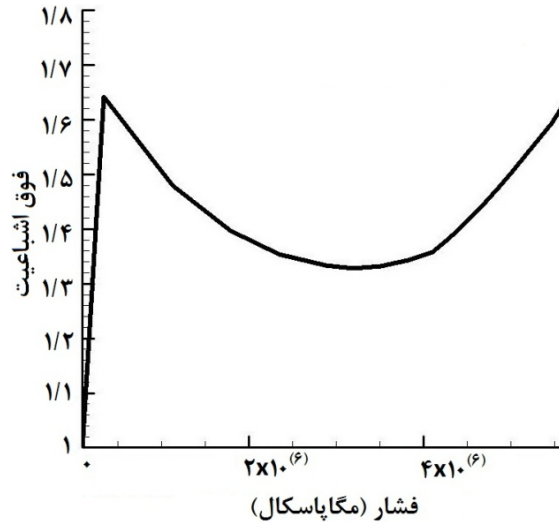
اولین نمودار، اثر افزایش ضدحلال بر حلالیت حل‌شونده موجود در سیستم است. نمودار (۱) تغییرات حلالیت حل‌شونده را برای مقادیر مختلف فشار نشان می‌دهد. همانطور که قابل مشاهده است نقطه شروع نمودار مربوط به غلظت اشباع آن در تولوئن بوده که غلظت دی‌اکسیدکربن صفر است.

مشاهده می‌شود که افزایش ضدحلال موجب افت حلالیت حل‌شونده در هر مرحله می‌گردد. در واقع بازه تغییرات حلالیت با افزایش ضدحلال کاهش یافته است.

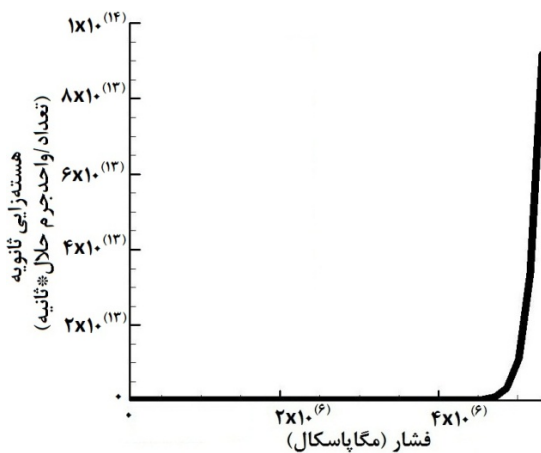
مدل‌سازی سینتیکی فرآیند تبلور به شیوه ضدحلال فوق بحرانی (دی‌اکسید کربن-تولوئن-فنانترن)



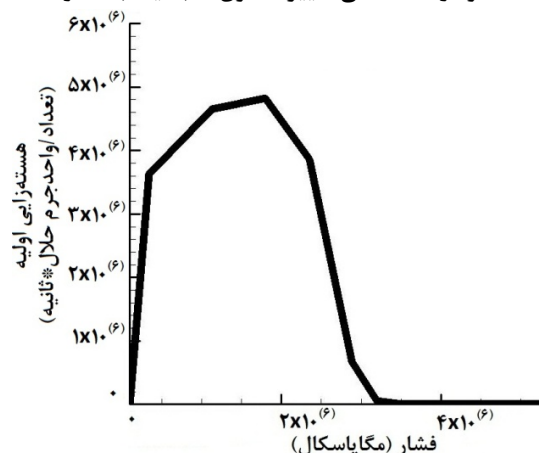
نمودار (۴): منحنی تغییرات رشد با فشار



نمودار (۳): منحنی تغییرات فوق اشباعیت با فشار



نمودار (۶): منحنی تغییرات هسته‌زایی ثانویه با فشار



نمودار (۵): منحنی تغییرات هسته‌زایی اولیه با فشار

مشابه با تغییرات در فوق اشباعیت (افت شدید نرخ رشد در فشار ۰/۳ مگاپاسکال) بوده است. نحوه تغییرات نرخ هسته‌زایی اولیه و هسته‌زایی ثانویه با فشار در نمودارهای (۵) و (۶) نشان داده شده است.

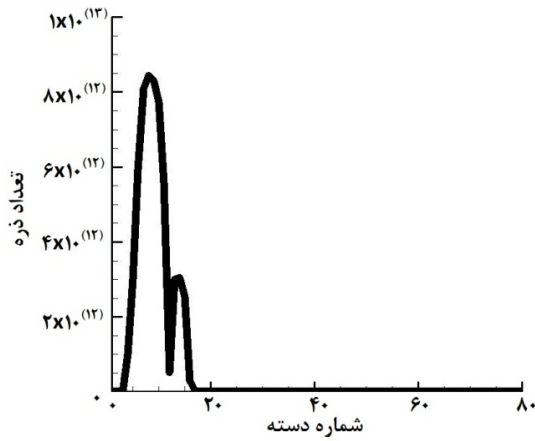
همان طور که در دو شکل قابل مشاهده است در فشارهای ابتدایی (۰/۳ مگاپاسکال)، هسته‌زایی اولیه نسبت به هسته‌زایی ثانویه اولویت داشته است. با افزایش ضدحلال و رسوب حل‌شونده، اثر هسته‌زایی اولیه کم شده و به دلیل وجود ذرات تولید شده در سیستم، اثر هسته‌زایی ثانویه تشدید شده (مقادیر ۰/۳ مگاپاسکال به بعد) و در فشار انتهایی (۶ مگاپاسکال) به مقدار بیشینه خود رسیده است.

پس از انجام مشتق‌گیری وحل عددی، تابع توزیع اندازه ذرات برای فشارهای مختلف و ۸۰ دسته اندازه‌ای بدست آمده است. شکل‌های (۷-۱۰) مربوط به توزیع اندازه ذرات در فشارهای مختلف می‌باشند.

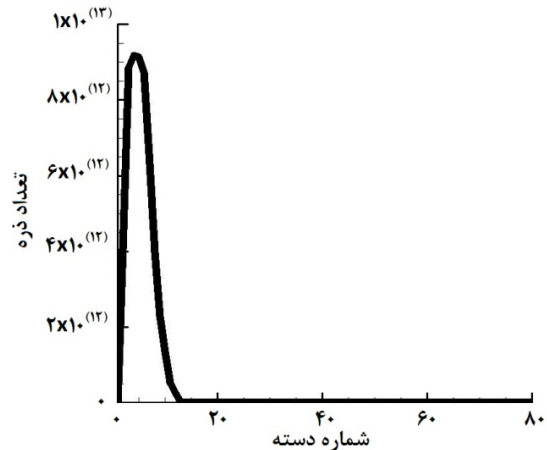
میزان فوق اشباعیت با تغییرات فشار در شکل ۳ نشان داده شده است.

مشاهده می‌شود که با افزایش ضدحلال، افزایش میزان فوق اشباعیت در فشارهای ابتدایی (۰/۳ مگاپاسکال)، با نرخ کمتری رخ داده و در نهایت در انتهای بازه فشاری در نظر گرفته شده (۶ مگاپاسکال)، مقدار فوق اشباعیت بیشترین است که علت افزایش شدید و سپس کاهش آن در نقاط اولیه (۰/۳ مگاپاسکال) در توضیحات نمودار (۲) آمده است. از آنجا که بر روند و نرخ افزایش فشار و متعاقباً نرخ افزایش ضدحلال در سیستم کنترل و بهینه‌سازی صورت نگرفته، نرخ فوق اشباعیت خارج از کنترل بوده است. هرچند با مطالعه بیشتر و بهینه‌سازی می‌توان جهت تغییرات سیستم که بر روی اندازه ذرات تاثیر گذاشته را کنترل کرد. نحوه تغییرات نرخ رشد نسبت به فشار در نمودار (۴) نشان داده شده است.

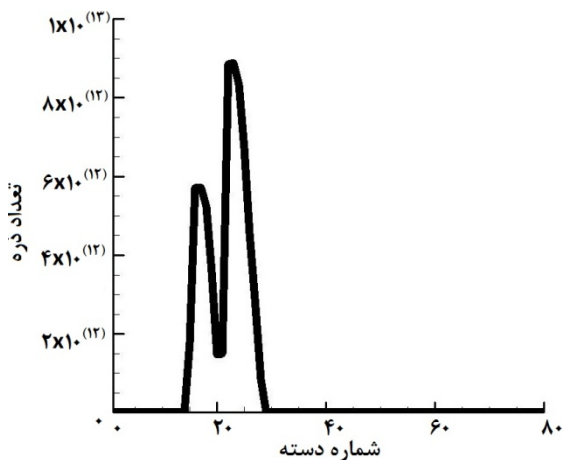
به دلیل وابستگی مستقیم نرخ رشد به فوق اشباعیت، مشاهده می‌گردد، تغییرات در این پارامتر دارای روندی



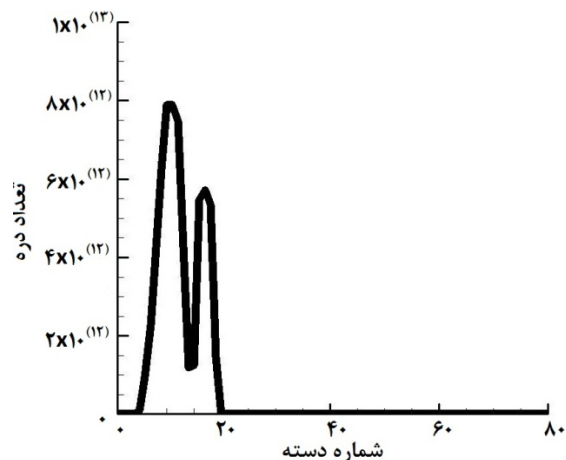
نمودار(۸): منحنی توزیع اندازه ذرات در فشار ۲/۲۵ مگاپاسکال



نمودار(۷): منحنی توزیع اندازه ذرات در فشار ۱/۷۹ مگاپاسکال



نمودار(۱۰): منحنی توزیع اندازه ذرات در فشار ۴/۳۱ مگاپاسکال



نمودار(۹): منحنی توزیع اندازه ذرات در فشار ۳/۷ مگاپاسکال

بیشتری از ذرات در دسته‌های اندازه‌ای بزرگتر قرار گرفته اند. نکته‌ای که در این نمودارها دیده می‌شود وجود شکل‌های با توزیع غیر نرمال است. این پدیده به دلیل پیچیدگی این سیستم‌ها و دشواری کنترل عملکرد آنها بوده است. با این وجود با کنترل و بهینه‌سازی فرآیند می‌توان نرخ افزایش فوق اشباعیت سیستم را برای توزیع اندازه ذرات مورد نظر بدست آورد و نرخ هسته‌زایی و رشد را کنترل نمود.

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، فرآیند تبلور به شیوه ضدحلال فوق بحرانی در سیستم حاویدی اکسیدکربن فوق بحرانی، تولوئن و فنانترن مدل‌سازی شده است. در ابتدا با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی موجود در منابع، رابطه‌ای تجربی برای میزان حلالیت فنانترن در سیستم دی‌اکسیدکربن و تولوئن به دست آمده و بدین طریق رابطه‌ای بین میزان انحلال پذیری فنانترن برای تعیین فوق اشباعیت با تغییر در فشار سیستم محاسبه شده است. سپس مدل‌سازی سینتیکی مربوط به

در منحنی توزیع اندازه ذرات مشاهده می‌شود که با افزایش فشار، یک نقطه بیشینه جدید در نواحی اندازه‌ای بزرگتر (دسته اندازه‌ای ۲۰ به بعد) در حال شکل گرفتن بوده است. این روند که آنجا که در نمودار رشد هم (۳/۰ مگاپاسکال) مشاهده می‌شود قابل انتظار بوده است، چراکه با افزایش فشار، ذرات نرخ رشد شدیدتری داشته است. در فشارهای پایین‌تر (۱/۷۹ مگاپاسکال)، منحنی بصورت یونیمودال بوده و نقطه بیشینه منحنی در نواحی با اندازه کوچکتر (دسته اندازه‌ای کمتر از ۲۰) قرار داشته است. مشاهده می‌شود که با افزایش فشار، پیک دوم رفته رفته رشد کرده و نمودار از حالت یونیمودال به سمت باینومیل در حال تغییر یافتن بوده که این موضوع به دلیل وجود هسته‌زایی ثانویه بوده است (نمودارهای ۸ تا ۱۰). نقطه بیشینه نمودار در حال حرکت به سمت ذرات با اندازه‌های بیشتر (دسته اندازه‌ای ۲۰ به بعد) بوده است. با افزایش فشار، به علت کاهش در میزان نرخ هسته‌زایی، تعداد ذرات به مراتب کمتر شده ولی کسر

systems containing Non-electrolytes", Int. Journal of Applied Sciences and Engineering Research, 1(2), 312-320.

[9] م. ع. مسیگل، ا. گودرزنیو و ه. ناظم (۱۳۹۰) "بررسی ترمودینامیکی سیستم دو جزئی کربن دی اکسید فوق بحرانی - مایعات یونی توسط معادله حالت پنگ رابینسون در فرآیند استخراج فوق بحرانی"، سومین کنفرانس تخصصی ترمودینامیک، رشت، دانشگاه گیلان، انجمن مهندسی شیمی ایران.

[10] خلیلی، م. ارجمند، م. کلباسی (۱۳۹۱) "بهبود سازی قوانین اختلاط برای مدل سازی و اندازه گیری میزان حلالیت در فاز فوق بحرانی"، ماهنامه نفت، گاز و انرژی، شماره ۱۱، فروردین و ردیبهشت ص ۱۹.

[11] م. خواجه نوری، ع. حقیقی اصل (۱۳۹۱)، "بررسی مدل های سینتیکی استخراج با CO₂ فوق بحرانی از روغن های گیاهی"، دوماهنامه مهندسی شیمی ایران، شماره ۶۵، اسفند ۱۳۹۱ ص ۶۸.

[12] عروج، ح. ابوالقاسمی، ض. وطنی، م. مهدویان (۱۳۸۹) "روش جدید برای محاسبه پارامتر اختلاط و اصلاح مدل های نیمه تجربی برای مدل سازی حلالیت در حلال فوق بحرانی"، نشریه مهندسی شیمی و نفت، سال چهل و چهارم، شماره ۱، ۱۳۸۹ ص ۶۳.

[13] دیلم صالحی، م. لطف الهی، ح. مدرس (۱۳۸۵) "مدل سازی مقادیر حلالیت هیدروکربن های سنگین در سیال فوق بحرانی با استفاده از معادلات حالت"، فصلنامه مدل سازی در مهندسی، شماره ۱۲، تابستان ص ۳۴.

[14] دیلم صالحی، م. لطف الهی، (۱۳۸۳) "استخراج با سیالات فوق بحرانی SCF و کاربردهای آن در فرآیندهای جداسازی"، دوماهنامه مهندسی شیمی ایران، شماره ۱۰، ص ۲۲.

[15] Van ness, Abbott, (2001) Introduction to Chemical Engineering Thermodynamic, McGraw-Hill, Boston.

[16] A. Randolph, M. A. Larson (1998) Theory of particulate processes (2nd edition), Academic Press Inc, San Diego, CA

[17] Y. Bakhbaki (2009) "A Discretized Population Balance for Particle Formation from Gas Antisolvent Process: The Combined Lax-Wendroff and Crank-Nicholson Method", Computers and Chemical Engineering, 33, 1132-1140.

[18] M. K. Bennett, S. Rohani (2001) " Solution of population balance equations with a new combined Lax-Wendroff/Crank-Nicholson method", Chemical Engineering Science, 56, 6623-6633.

[19] P. Marchal, R. David, J. P. Klein, J. Villermaux (1988) "Crystallization and Precipitation Engineering. An Efficient Method for Solving Population Balance in Crystallization with Agglomeration", Chemical Engineering Science, 43(1), 59-67.

[20] M.J. Hounslow, R. L. Ryal, and V.R. Marshall (1988) "A Discretized Population Balance for Nucleation, Growth, and Aggregation", AIChE Journal, 34(11), 1821-1832.

سیستم تبلور ضد حلال فوق بحرانی با استفاده از روش موازنه جمعیت صورت گرفته است. در مرحله مدل سازی، از روش گسسته سازی جهت حل معادله موازنه جمعیت بهره گیری به عمل آمده است. با افزایش فشار، تغییرات به جزء مولی حل شونده، فوق اشباعیت، هسته زایی، رشد و توزیع اندازه ذرات مشاهده شده است. با افزایش فشار، جزء مولی حل شونده در هر مرحله کاهش یافته است. همچنین با افزایش ضدحلال، میزان فوق اشباعیت در زمان های ابتدایی تزریق (۰/۳ مگاپاسکال) افزایش یافته و در نهایت مقدار فوق اشباعیت مربوط به بیشترین فشار، بیشترین مقدار را داشته است. روند تغییرات هسته زایی و رشد به دلیل تابعیت مستقیم از فوق اشباعیت، مشابه آن پارامتر بوده ولی با توجه به سینتیک های رشد و هسته زایی در نظر گرفته شده در این تحقیق، وابستگی رشد به فوق اشباعیت بیشتر از هسته زایی بوده و روند تغییرات آن هم بیشتر مشابه روند تغییرات فوق اشباعیت با فشار بوده است. در منحنی توزیع اندازه ذرات مشاهده شده که با افزایش فشار، منحنی به سمت باینومیال رفته است. همچنین در فشارهای پایین تر (۱/۷۹ مگاپاسکال)، تعداد ذرات بیشتر اما اندازه آن کوچکتر شده است.

مراجع

- [1] G. Tjakko, R. M. G. Zijlema, G. J. Witkamp, G. M. van Rosmalen, and J. de Graauw (2000) "Antisolvent Crystallization as an Alternative to Evaporative Crystallization for the Production of Sodium Chloride", Industrial Engineering Chemical Research, 39, 1330-1337.
- [2] H. Takiyama, T. Otsuhata, and M. Matsuoka (1998) "Morphology of NaCl Crystals in Drowning-Out Precipitation Operation", Chemical Engineering Research and Design, 76(7), 809-814.
- [3] Z. Q. Yu, R.B.H. Tan, and P.S. Chow (2005) "Effects of Operating Conditions on Agglomeration and Habit of Paracetamol Crystals in Anti-solvent Crystallization", Journal of Crystal Growth, 279(3-4), 477-488.
- [4] N. Nonoyama, K. Hanaki, and Y. Yabuki (2006) "Constant Supersaturation Control of Antisolvent-Addition Batch Crystallization", Organic Process Research & Development, 10(4), 727-732.
- [5] G. Muhrer, C. Lin, and M. Mazzotti (2002) "Modeling the Gas Antisolvent Recrystallization Process", Industrial & Engineering Chemistry Research, 41(15), 3566-3579.
- [6] D. J. Dixon, K. P. Johnston, (1993) "Formation of microporous polymer fibers and oriented fibrils by precipitation with a compressed fluid antisolvent", Journal of Applied Polymer Science, 50(11), 1929-1942.
- [7] N. Elvassore, T. Parton, and A. Bertucco (2003) " Kinetics of particle formation in the gas antisolvent precipitation process", AIChE Journal, 49, 859-868.
- [8] D Jafari, SM Nowee, SH Noie, M Shushtari, (2012) "The prediction of Thermodynamic-Kinetic behavior of antisolvent crystallization from Sodium Chloride aqueous

پیوست الف - روش لکس - وندراف^۱

روش لکس - وندراف شامل بسط چند جمله‌ای تیلور می‌باشد و از هر دو طرف معادله موازنه جمعیت مشتق جزئی نسبت به زمان گرفته و در نهایت تعویض مشتقات زمان و اندازه انجام می‌شود.

معادلات به صورت زیر می‌باشند:

$$n_L^{i+1} = n_L^i + \frac{\partial n}{\partial t} \Delta t + \frac{\partial^2 n}{\partial t^2} \frac{(\Delta t)^2}{2} \quad (34)$$

$$\frac{\partial^2 n}{\partial t^2} = a^2 \frac{\partial^2 n}{\partial L^2} + 2ab \frac{\partial n}{\partial L} + b^2 n \quad (35)$$

جایگزینی عبارات بالا، یک معادله موازنه جمعیت نسبت

به اندازه را طبق روابط زیر ارائه می‌دهد:

$$n_L^{i+1} = n_L^i + \left(\frac{a^2 (\Delta t)^2}{2} \right) \frac{\partial^2 n}{\partial L^2} + (a\Delta t + ab(\Delta t)^2) \frac{\partial n}{\partial L} + (b\Delta t + \frac{b^2 (\Delta t)^2}{2}) n \quad (36)$$

$$\frac{\partial^2 n}{\partial L^2} = \frac{n_L^{i+1} - 2n_L^i + n_{L-1}^i}{\Delta L^2} \quad (37)$$

$$\frac{\partial n}{\partial L} = \frac{n_{L+1}^i - n_L^i - 1}{2\Delta L} \quad (38)$$

$$n = n_L^i \quad (39)$$

$$n_L^{i+1} = \left(\frac{a^2 (\Delta t)^2}{2} \right) \left(\frac{n_L^{i+1} - 2n_L^i}{\Delta L^2} \right) + (a\Delta t + ab(\Delta t)^2) \left(\frac{n_{L+1}^i - n_{L-1}^i}{2\Delta L} \right) + (b\Delta t + \frac{b^2 (\Delta t)^2}{2}) n_L^i \quad (40)$$

پیوست ب - روش کرونک - نیکلسون^۲

در روش کرونک - نیکلسون، روابط اختلاف محدود ضمنی به صورت زیر بکار برده می‌شود:

$$n = \left(\frac{n_L^{i+1} + n_L^i}{2} \right) \quad (41)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \left(\frac{n_L^{i+1} - n_L^i}{\Delta t} \right) \quad (42)$$

$$\frac{\partial n}{\partial L} = \frac{1}{2} \left(\frac{n_{L+1}^{i+1} - n_{L-1}^{i+1} - 1}{2\Delta L} + \frac{n_{L+1}^i - n_{L-1}^i}{2\Delta L} \right) = \quad (43)$$

$$\frac{1}{4\Delta L} (n_{L+1}^{i+1} - n_{L-1}^{i+1} + n_{L+1}^i - n_{L-1}^i)$$

نهایت جایگزینی این روابط در معادله موازنه جمعیت، رابطه زیر بدست می‌آید:

$$\left(\frac{a\Delta t}{4\Delta L} \right) n_{L-1}^{i+1} + \left(1 - \frac{b\Delta t}{2} \right) n_L^{i+1} + \left(\frac{-a\Delta t}{\Delta L} \right) n_{L+1}^{i+1} = \quad (44)$$

$$\left(\frac{-a\Delta t}{4\Delta L} \right) n_{L-1}^{i+1} + \left(1 + \frac{b\Delta t}{2} \right) n_L^i$$

$$+ \left(\frac{a\Delta t}{4\Delta L} \right) n_{L+1}^i$$

Kinetic Modeling of Supercritical Antisolvent Crystallization (Phenanthrene, Toluene and CO₂)

Mehrnouss Shushtari¹, S. Mostafa Nowee^{2,*}, S Hossein Noie³, Dariush Jafari⁴

1- Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad
(mehrnou_shushtari63@yahoo.com)

2- Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad
(nowee@um.ac.ir)

3- Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad
(noie@um.ac.ir)

4- Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad
(dariush.jafari@yahoo.com)

ABSTRACT

In the current study, using experimental data from literature, an empirical correlation of phenanthrene solubility in the mixture of supercritical CO₂ and toluene and also another equation to correlate its supersaturation rate with pressure (antisolvent addition rate) were determined. Afterwards, the kinetic modeling of supercritical antisolvent crystallization process using the Population Balance Equation (PBE) method was fulfilled. Lax-Wendroff and Crank-Nicholson as a combinatorial numerical algorithm was used to solve the PBE. The simulation was performed at 40°C and pressure range between 0.34 and 5.63 MPa by changing the main operating parameter, the antisolvent addition rate (system pressure). To determine nucleation rate, crystal growth rate, crystal size distribution, and mean size, discretization method was used and a numerical solution to the PBE was performed. The results showed that drastic decrease of solubility (mole fraction) from 0.27 to 0.16 was the result of pressure increase from 0.1 to 0.34 MPa which followed by high supersaturation generation from 1 to 1.6. By adding the antisolvent, the highest supersaturation was at 6 Mpa. The primary nucleation was superior at 0.3 MPa while the second nucleation increased by the antisolvent addition and the solute precipitation and reached the maximum at 6 Mpa. The particle size distribution showed to have one peak located within small sized particles (class sizes lower than 20) upto 1.79 MPa. By the pressure increase a second peak gradually was appearing and the diagram was changing to binomial.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: Oct. 07, 2012

Revised: Nov. 17, 2013

Accepted: Nov. 30, 2013

Key words:

Crystallization
modeling

Supercritical Antisolvent
Crystal size distribution

Population Balance Equation

All right reserved.

* Corresponding author