

مدل سازی سینتیک شیمیایی تولید سوخت بیودیزل از روغن پسماند رستوران

بهمن نجفی*

اردبیل، دانشگاه محقق اردبیلی، گروه مهندسی مکانیک، صندوق پستی ۱۷۹

چکیده: مکانیسم سینتیک تولید سوخت بیودیزل از روغن پسماند رستوران با پایه روغن آفتابگردان، به طور قابل ملاحظه‌ای به ترکیب‌های موجود در آن بستگی دارد. در این پژوهش واکنش ترانس استریفیکاسیون روغن پسماند به دست آمده از پخت و پز (WCO) با اتانول مورد بررسی قرار گرفت. واکنش در سه مرحله و به صورت برگشت پذیر اتفاق می افتد (تشکیل دی گلیسرید از تری گلیسرید، مونوگلیسرید از دی گلیسرید و گلیسرول و بیودیزل از مونوگلیسرید). تأثیر سرعت‌های مختلف دستگاه همزن (۳۰۰ و ۶۰۰ دور بر دقیقه) و دما (۷۰، ۶۰ و ۵۰ درجه سانتیگراد) بر روی نرخ انجام واکنش مطالعه شد در حالی که نسبت مولی الکل اتانول به روغن ۶ به ۱ و نسبت وزنی پتاسیم هیدروکسید در روغن به تقریب برابر ۰/۲ درصد وزن روغن پسماند و زمان واکنش ۳۰ دقیقه بود. تأثیر شدت به هم زدن مخلوط همانند دمای انجام واکنش بود. نتیجه‌ها نشان داد که داده‌های تجربی تطابق خوبی با مکانیسم سینتیک مرتبه اول دارد، پس نرخ انجام واکنش‌ها بر اساس داده‌های تجربی به صورت یک رابطه آرنیوس کلاسیک و انرژی فعال سازی واکنش‌های تعادلی (واکنش رفت و برگشت) محاسبه شد.

واژه‌های کلیدی: سوخت‌های جایگزین، بیودیزل، سینتیک، فرایند ترانس استریفیکاسیون

KEY WORDS: Alternative Fuel, Biodiesel, Kinetics, Transesterification process.

مقدمه

پژوهش‌های علمی در مورد بیودیزل، از اواخر دهه ۷۰ و اوایل دهه ۸۰ میلادی در آمریکا و اروپا، با هدف تولید شروع شد. در سال ۱۹۸۸ میلادی اولین فرآورده مستند تجاری بیودیزل از دانه کلزا ارایه شد و نام بیودیزل، اولین بار در آمریکا در سال ۱۹۹۲ میلادی به وسیله مؤسسه تحقیقات ملی بیودیزل آمریکا، به این فرآورده نهاده شد [۱]. اولین کارهای علمی در مورد تولید بیودیزل مربوط به فریدمن (۱۹۸۶ میلادی) و نوردینی (۱۹۹۷ میلادی) می باشد که در آن، سینتیک شیمیایی فرایند تولید بیودیزل با سه واکنش تعادلی متوالی شبیه سازی شد

راه برای تولید علمی بیودیزل در سطح جهان باز شد [۲، ۳]. پس از آن، مدل سینتیک کامرس در سال ۲۰۰۲ میلادی ارایه شد، این مدل تولید بیودیزل را با سه واکنش برگشت پذیر برای متانول و چهار واکنش غیر برگشت پذیر صابون ساز برای کاتالیست پتاسیم هیدروکسید، پیش بینی می کند [۴]. در سال‌های اخیر پژوهش‌هایی در زمینه سینتیک تولید سوخت بیودیزل به روش ترانس استریفیکاسیون شروع شده است و در بعضی موارد به نتیجه هم رسیده است [۵ - ۸]؛ ولی باید توجه داشت که مکانیسم سینتیک تولید سوخت بیودیزل به دست آمده از روغن‌های گیاهی،

*E-mail: najafib@uma.ac.ir

*عده دار مکاتبات

در این واکنش‌ها R_1 ، R_2 و R_3 زنجیره‌های هیدروکربنی می‌باشند. مکانیسم سینتیک تولید سوخت بیودیزل، به‌طور قابل ملاحظه‌ای به زنجیره‌های اسیدهای چرب موجود در خوراک مورد استفاده بستگی دارد در نتیجه روشن است تغییرهای غلظت هر یک از گونه‌های شرکت کننده در واکنش ترانس استریفیکاسیون به منبع اولیه تولید وابسته بوده و به‌صورت یک دستگاه معادله‌های دیفرانسیل با ۶ مجهول، بیان می‌شود [۳]:

$$-\frac{d[TG]}{dt} = +K_1 \times [TG] \times [A] - K_2 \times [DG] \times [E] \quad (1)$$

$$-\frac{d[DG]}{dt} = -K_1 \times [TG] \times [A] + K_2 \times [DG] \times [E] + K_3 \times [DG] \times [A] - K_4 \times [MG] \times [E] \quad (2)$$

$$-\frac{d[MG]}{dt} = -K_3 \times [DG] \times [A] + K_4 \times [MG] \times [E] + K_5 \times [MG] \times [A] - K_6 \times [GL] \times [E] \quad (3)$$

$$-\frac{d[GL]}{dt} = -K_5 \times [MG] \times [A] + K_6 \times [GL] \times [E] \quad (4)$$

$$-\frac{d[E]}{dt} = -K_1 \times [TG] \times [A] + K_2 \times [DG] \times [E] - K_3 \times [DG] \times [A] + K_4 \times [MG] \times [E] + K_5 \times [MG] \times [A] - K_6 \times [GL] \times [E] \quad (5)$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = +\frac{d[E]}{dt} \quad (6)$$

که: $[TG]$ غلظت تری‌گلیسرید، $[DG]$ غلظت دی‌گلیسرید، $[MG]$ غلظت مونوگلیسرید، $[A]$ غلظت الکل، $[GL]$ غلظت گلیسرین، $[E]$ غلظت استر نهایی یا بیودیزل می‌باشد. مقادیرهای K_i ضرایب تعادلی واکنش نام بوده و بستگی به دما و انرژی فعال‌سازی واکنش دارد و به‌صورت یک رابطه آرنیوس بیان می‌شود:

$$K_i = A_i \times T^n \times \exp\left(-\frac{E_i}{R.T}\right) \quad (7)$$

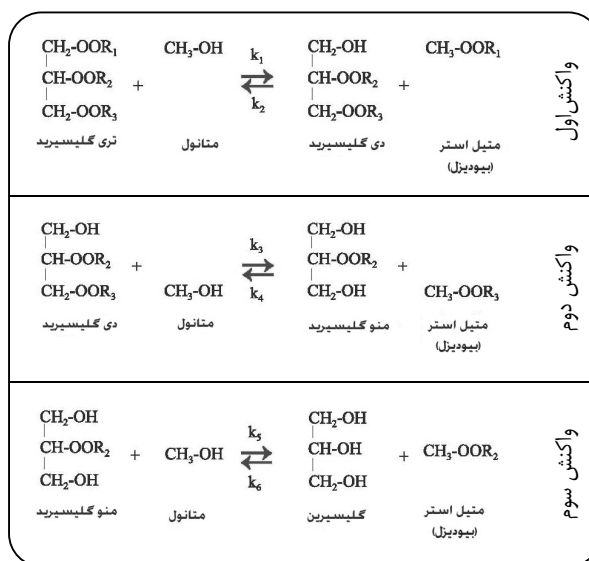
که: E_i انرژی فعال‌سازی واکنش بر حسب (kJ / kg) می‌باشد و بستگی به شدت به‌هم‌زدن ترکیب‌ها دارد (شدت به‌هم‌زدن، بر حسب عدد بی بعد رینولدز بیان می‌شود). T دما بر حسب K ، A_i ضرایب‌های ثابت رابطه آرنیوس، n یک ضریب ثابت و R ثابت جهانی گازها بر حسب $(kJ/kg.K)$ می‌باشد. این دستگاه معادله‌های دیفرانسیل با معلوم بودن شرایط اولیه غلظت هر یک از گونه‌های شرکت کننده در واکنش (یعنی $[TG]_0$ ، $[DG]_0$ ، $[MG]_0$ ،

به‌طور قابل ملاحظه‌ای به تری‌گلیسریدهای موجود در خوراک مورد استفاده بستگی دارد و نتیجه‌های به دست آمده از پژوهش دیگر پژوهش‌گران، به بیودیزل با پایه روغن مورد استفاده منحصر بوده و قابل تعمیم به تولید سوخت بیودیزل از دیگر منابع روغن‌های گیاهی نیست، زیرا به دلیل ساختار مولکولی تری‌گلیسریدهای موجود در خوراک اولیه، شدت واکنش آن با الکل متفاوت بوده و در نتیجه مکانیسم سینتیک تولید سوخت بیودیزل نیز متفاوت می‌باشد. هدف اصلی این پژوهش که سرآغازی بر تولید علمی سوخت بیودیزل در ایران است، به‌دست آوردن شرایط بهینه پارامترهای مؤثر بر تولید سوخت بیودیزل از روغن پسماند رستوران (با پایه روغن آفتابگردان) با هدف طراحی و ساخت دستگاه فرآوری سوخت بیودیزل می‌باشد.

بخش تجربی

مکانیسم تولید سوخت بیودیزل

پژوهش‌ها نشان می‌دهد که مناسب‌ترین روش تولید بیودیزل از روغن پسماند، استفاده از روش ترانس استریفیکاسیون بازی می‌باشد [۸، ۳، ۲] که در این روش تری‌گلیسریدهای موجود در روغن (پسماند)، در حضور کاتالیست قلیایی به بیودیزل تبدیل می‌شوند. واکنش ترانس استریفیکاسیون شامل سه واکنش پی در پی (تشکیل دی‌گلیسرید، تشکیل مونوگلیسرید و تشکیل گلیسرول و استر نهایی یا بیودیزل) می‌باشد:



$[E]_0, [GL]_0, [A]_0$) زمانی قابل حل (به روش عددی) می‌باشد که ضریب‌های تعادلی واکنش‌ها (یعنی K_i ها) معلوم باشند.

مواد اولیه تولید سوخت بیودیزل

سوخت بیودیزل تولید شده در این پژوهش اتیل استر اسید چرب می‌باشد، مواد اولیه استفاده‌شده برای تولید سوخت بیودیزل عبارتند از:

- روغن پسماند رستوان با پایه روغن آفتاب‌گردان، (روغن پسماند به روغنی گفته می‌شود که به مدت نیم ساعت در دمای متعارف سرخ کردن قرار گرفته باشد)، (۲) اتانول با خلوص ۹۹ درصد، (۳) قرص‌های پتاسیم هیدروکسید با خلوص بالا

تجهیزهای استفاده‌شده

تجهیزهایی که در این پژوهش جهت انجام آزمایش‌ها و اندازه‌گیری پارامترهای موثر بر فرایند تولید سوخت بیودیزل، استفاده شدند عبارت بودند از:

- دستگاه همزن با قابلیت دور، (۲) دستگاه گرم‌کننده با قابلیت کنترل دما، (۳) دستگاه سانتریفوژ با قابلیت تنظیم دور، (۴) دستگاه آنالیز کروماتوگرافی گازی، (۵) دستگاه نمونه‌بردار^(۱)، (۶) ترازوی دقیق دیجیتالی، (۷) لوله آزمایش پلاستیکی درب‌دار، (۸) آب مقطر، (۹) بشر استوانه‌ای، (۱۰) مخزن نیتروژن مایع.

شرایط انجام آزمایش

آزمایش تعیین ضریب‌های سینتیک، فرایند ترانس استریفیکاسیون با شرایط ثابت زیر انجام پذیرفت:

- در تمام آزمایش‌ها از یک نسبت مولی ۶ به ۱ برای نسبت الکل به روغن، استفاده شد، مقدار الکل اتانول به ازای ۲۰۰ گرم روغن پسماند برابر ۶۷/۸ گرم می‌باشد،

(۲) برای تولید پتاسیم اتوکسید، از نسبت ۱ درصد وزنی پتاسیم هیدروکسید بر اتانول استفاده شد، که در این صورت مقدار کاتالیست پتاس به ازای ۲۰۰ گرم روغن به ترتیب برابر ۶/۷۸ گرم می‌باشد،

(۳) آزمایش‌ها در دمای ثابت ۷۰، ۶۰ و ۵۰ درجه سانتی‌گراد انجام گرفت،

(۴) برای مطالعه تأثیر شدت اختلاط مواد (زیرا مخلوط روغن و الکل حالت دوفازی دارد)، از دو سرعت دستگاه همزن (۳۰۰ و ۶۰۰ دور بر دقیقه) استفاده شد،

(۵) زمان شروع آزمایش، از لحظه شروع به کار دستگاه همزن، (اضافه شدن پتاسیم اتوکسید به روغن) اندازه‌گیری شد،

(۶) فاصله زمانی برداشت نمونه بستگی به شرایط آزمایش داشت، زیرا در دما و شدت همزدن بالا، سرعت واکنش زیاد بوده و سریع‌تر به پایان می‌رسد و بنابراین نیاز به فاصله زمانی کوتاه‌تری برای برداشت نمونه‌ها بود. به‌طور کلی، در پنج دقیقه اول نمونه‌ها در زمان‌های ۱، ۲، ۳، ۴ و ۵ دقیقه و در فاصله زمانی ۵ تا ۳۰ دقیقه در گام‌های زمانی ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ دقیقه برداشته شدند و به‌طور متوسط در هر واکنشی (در دما و دور همزدن مشخص) ۱۰ نمونه برداشته شد،

(۷) در مرحله جداسازی، سرعت دوران سانتریفوژ برای تمام حالت‌ها ثابت و برابر ۲۰۰۰ دور بر دقیقه می‌باشد،

(۸) کل زمان آزمایش ۳۰ دقیقه در نظر گرفته شد، (۹) حجم هر یک از نمونه‌های برداشت شده، به اندازه ۲ میلی‌لیتر بود.

(۱۰) حجم آب مقطر جهت شست‌شو، برای تمام نمونه‌ها به اندازه ۴ میلی‌لیتر بود.

تعداد آزمایش‌ها و نمونه‌ها

به منظور تعیین ضریب‌های ثابت تعادلی واکنش‌ها، آزمایش‌ها در دماهای مختلف (۷۰، ۶۰ و ۵۰ درجه سانتی‌گراد) و در سرعت‌های مختلف دستگاه همزن (۳۰۰ و ۶۰۰ دور بر دقیقه) و در نتیجه ۶ بار آزمایش انجام گرفت. در هر بار آزمایش در زمان ابتدای آزمون، اتانول ۶ مول و تری‌گلیسیرید (روغن پسماند) برابر ۱ مول بود در نتیجه در زمان صفر، تنها یک نمونه برداشته شد ولی در زمان‌های ۱، ۲، ۳، ۴، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ دقیقه پس از شروع واکنش، ۱۰ نمونه برداشت شد، بنابراین در کل ۶۱ نمونه مورد تجزیه قرار گرفت.

روش انجام آزمایش‌ها

ابتدا ۲۰۰ گرم روغن پسماند رستوان در داخل بشر استوانه‌ای با ظرفیت ۱۰۰۰ میلی‌لیتر ریخته شده و به کمک دستگاه گرم‌کننده تا دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد گرم شد. با توجه به اینکه متوسط جرم مولی تری‌گلیسیریدهای موجود در روغن پسماند به تقریب برابر 885 g/mol و جرم مولی الکل اتانول 46 g/mol می‌باشد در نتیجه مقدار الکل مورد نیاز برای برقراری نسبت مولی ۶ به ۱ (الکل به روغن) برابر $62,37 = \left(\frac{6}{1} \times \frac{46}{885} \times 200 \right)$ g می‌باشد.

(۱) Sampler

غلظت (مولی) تری گلیسیرید در دو گام متوالی به صورت $\frac{d[TG]}{dt} \approx \frac{\Delta[TG]}{\Delta t} = \frac{[TG]_n - [TG]_{n-1}}{t_n - t_{n-1}}$ بیان می شود و در نتیجه با جایگذاری آن در معادله های (۱) تا (۶) و مرتب سازی آن بر حسب ضرایب ثابت K_i ، یک دستگاه معادله 6×6 برای دو گام متوالی، با ۶ مجهول به دست می آید:

$$\begin{bmatrix} TG_n \cdot A_n & -DG_n \cdot E_n & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -TG_n \cdot A_n & DG_n \cdot E_n & DG_n \cdot A_n & -MG_n \cdot E_n & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -DG_n \cdot A_n & MG_n \cdot E_n & MG_n \cdot A_n & -GL_n \cdot E_n \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -MG_n \cdot A_n & GL_n \cdot E_n \\ -TG_n \cdot A_n & DG_n \cdot E_n & -DG_n \cdot A_n & MG_n \cdot E_n & -MG_n \cdot A_n & GL_n \cdot E_n \\ TG_n \cdot A_n & -DG_n \cdot E_n & DG_n \cdot A_n & -MG_n \cdot E_n & MG_n \cdot A_n & -GL_n \cdot E_n \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} K_1 \\ K_2 \\ K_3 \\ K_4 \\ K_5 \\ K_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -(TG_n - TG_{n-1}) / (t_n - t_{n-1}) \\ -(DG_n - DG_{n-1}) / (t_n - t_{n-1}) \\ -(MG_n - MG_{n-1}) / (t_n - t_{n-1}) \\ -(GL_n - GL_{n-1}) / (t_n - t_{n-1}) \\ -(E_n - E_{n-1}) / (t_n - t_{n-1}) \\ -(A_n - A_{n-1}) / (t_n - t_{n-1}) \end{bmatrix} \quad (8)$$

که در آن اندیس n نشان دهنده شماره نمونه ها می باشد. با توجه به اینکه در هر آزمایشی (دمای معین و دور همزن مشخص)، تعداد نمونه ها ۱۰ عدد است لذا برای هر نمونه، یک دستگاه معادله 6×6 وجود دارد.

دستگاه معادله های (۸) برای دو گام متوالی $n-1$ و n قابل حل نیست، زیرا دترمینان ضرایب آن همواره صفر است، از طرف دیگر مقادیر مجهول $K_1, K_2, K_3, K_4, K_5, K_6$ باید برای داده های مربوط به نمونه های ۱۰ زمان متوالی دیگر نیز درست باشند، بنابراین جهت یافتن مقادیرهای بهینه برای مجهولات K_i از روش کمترین خطای مربعات برای هر گونه استفاده می شود، بدین طریق که، ابتدا معادله (۷) به صورت تابع خطای مربعات نوشته می شود، برای مثال معادله واکنش تری گلیسیرید به دی گلیسیرید به صورت زیر نوشته می شود:

$$f_1 = \sum_{n=1}^1 \left(K_1 \times TG_n \cdot A_n - K_2 \times DG_n \cdot E_n + \frac{TG_n - TG_{n-1}}{t_n - t_{n-1}} \right)^2 \quad (9)$$

بدین ترتیب برای سه واکنش تبدیل به همراه سه واکنش برگشتی، ۶ تابع مربع خطا بصورت $f_1, f_2, f_3, f_4, f_5, f_6$ به دست می آید. سپس، توابع f_i بر حسب مقادیرهای مجهول K_i کمینه سازی می شوند، مثلاً، برای محاسبه مقادیرهای K_1 و K_2 ، مشتق تابع f_1 نسبت به متغیرهای K_1 و K_2 باید برابر صفر شوند:

پس، ۶۲٫۴ گرم اتانول وزن شده و در بشر استوانه ای دیگری با ظرفیت ۲۰۰ میلی لیتر ریخته شد. مقدار کاتالیست (KOH) نیز به اندازه ۱٪ وزنی روغن پسماند (اولیه) برابر $g \ 200 \times 1.01 = 2$ روشن است که در این حالت نسبت وزنی کاتالیست به الکل برابر ۳٫۲ درصد می شود. ظرف دارای الکل و کاتالیست نیز به صورت جداگانه و به کمک دستگاه گرم کننده دیگری تا دمای ۵۰ درجه سانتی گراد گرم شد، تا تشکیل پتاسیم اتوکسید بدهد. وزن کل پتاسیم اتوکسید برابر ۶۵٫۶ گرم بود. بعد از اینکه دمای هر دو ظرف به حالت ثابت و مورد نظر رسید، محتوای ظرف الکل و کاتالیست به داخل ظرف حاوی روغن افزوده شد و بلافاصله دستگاه همزن روشن شده و مخلوط با دور ۳۰۰ دور بر دقیقه به هم زده شد. لحظه اضافه کردن پتاسیم اتوکسید به روغن پسماند، زمان شروع واکنش بوده و توسط یک کرنومتر اندازه گیری شد. تمامی مرحله های مذکور، برای دما ۷۰ و ۶۰ °C و همچنین برای دور همزن ۶۰۰ دور بر دقیقه تکرار شد.

روش نمونه برداری

نمونه برداری از داخل راکتور در زمان های مختلف به کمک دستگاه نمونه بردار صورت گرفت. ظرفیت نمونه برداری برابر ۲ میلی لیتر بود که به سرعت از داخل راکتور برداشت می شد. سپس نمونه برداشت شده، به داخل لوله آزمایش ۱۰ میلی لیتری (بر حسب زمان نمونه برداری) که دارای ۴ میلی لیتر آب مقطر بود، انتقال یافت. آب مقطر از قبل داخل لوله آزمایش ریخته شده و در داخل یخچال قرار گرفته بود و دمای آن تا ۵°C+ پایین آمده بود. واکنش ترانس استریفیکاسیون به شدت وابسته به دماست در نتیجه کاهش دما موجب توقف واکنش می شد. پس از خاتمه واکنش و جمع آوری تمام نمونه ها، نمونه ها در داخل دستگاه سانتریفوژ با دور ۴۰۰۰ rpm قرار گرفتند و دو فاز آب و محصول تولید شده از هم جدا شدند و سپس فاز بالایی که شامل تری، دی و مونوگلیسیرید و استر تولید شده (بیودیزل) بود، به دستگاه آنالیز GC منتقل شدند.

روش محاسبه ضرایب های سینتیک تولید بیودیزل

با اندازه گیری غلظت تری گلیسیرید، دی گلیسیرید، مونوگلیسیرید، گلیسرین و استر موجود در دو نمونه متوالی در دو مرحله زمانی t_{n-1} و t_n ، تغییرهای غلظت به صورت یک تقریب دیفرانسیلی محاسبه می شود، به عنوان مثال، تغییر

$$K_1 = \frac{b_1 a_r - b_r a_1}{-a_1 a_r + a_r a_1} \quad (14)$$

بدین طریق مقادیر مجهول K_i در سه دمای ۵۰، ۶۰ و ۷۰°C و دو دور همزن ۳۰۰ و ۶۰۰ rpm محاسبه شدند.

روش محاسبه انرژی فعال‌سازی و ضرایب ثابت رابطه آرنیوس

هریک از ضرایب سینتیک K_i مطابق با رابطه آرنیوس (معادله (۷))، وابسته به دو متغیر دما و دور همزن (یا به عبارت بهتر مقدار عدد رینولدز) می‌باشد در نتیجه برای محاسبه موارد مؤثر در رابطه آرنیوس، یعنی انرژی فعال‌سازی واکنش E_i و ضرایب‌های ثابت A_i و ضریب نمایی دما n ، معادله (۸) به شکل لگاریتمی نوشته می‌شود:

$$\ln(K_i) = \ln(A_i) + n \cdot \ln(T) - E_i \frac{1}{RT} \quad (15)$$

انرژی فعال‌سازی واکنش، به شدت وابسته به میزان اختلاط مواد واکنش‌دهنده است لذا در یک دور ثابت همزن (۳۰۰ یا ۶۰۰ rpm)، برای سه دمای مختلف ۵۰، ۶۰ و ۷۰°C سه معادله استخراج می‌شود که تنها مجهولات آن E_i ، A_i و n می‌باشد، در نتیجه یک دستگاه با ۳ معادله و ۳ مجهول در هر دما و شدت همزدن به دست می‌آید:

$$\begin{bmatrix} 1 & \ln(T_1) & -\frac{1}{RT_1} \\ 1 & \ln(T_r) & -\frac{1}{RT_r} \\ 1 & \ln(T_r) & -\frac{1}{RT_r} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \ln(A_1) \\ n \\ E_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \ln(K_1') \\ \ln(K_1'') \\ \ln(K_1''') \end{bmatrix} \quad (16)$$

که در این رابطه $T_1 = 50^\circ\text{C}$ ، $T_r = 60^\circ\text{C}$ و $T_r = 70^\circ\text{C}$ می‌باشد، R ثابت جهانی گازها بوده و E_i انرژی فعال‌سازی واکنش می‌باشد، مقادیرهای ضریب‌های سینتیک در هر دور همزن برای دماهای T_1 ، T_r و T_r به ترتیب برابر K_1' ، K_1'' و K_1''' مقادیرهای معلومی هستند.

نتیجه‌ها و بحث

تجزیه و تحلیل داده‌های GC-mass

در این پژوهش از دستگاه کروماتوگرافی گازی با اسپکترومتری جرمی، برای تعیین ترکیب‌های موجود در سوخت بیودیزل بر اساس استاندارد ASTM D6584 استفاده شد.

$$\frac{\partial f_1}{\partial K_1} = 0 \rightarrow \quad (10)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} (-r DG_n E_n) \times \left(K_1 \times TG_n A_n - K_r \times DG_n E_n + \frac{TG_n - TG_{n-1}}{t_n - t_{n-1}} \right) = 0$$

$$\frac{\partial f_1}{\partial K_r} = 0 \rightarrow \quad (11)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} (-r DG_n E_n) \times \left(K_1 \times TG_n A_n - K_r \times DG_n E_n + \frac{TG_n - TG_{n-1}}{t_n - t_{n-1}} \right) = 0$$

که با ساده‌سازی، معادله (۸) به دستگاه دو معادله و دو مجهول تبدیل می‌شود:

$$K_1 \times \sum_{n=1}^{\infty} (TG_n A_n)^r - K_r \times \quad (12)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} (TG_n A_n \times DG_n E_n)^r = - \sum_{n=1}^{\infty} (TG_n A_n) \times \left(\frac{TG_n - TG_{n-1}}{t_n - t_{n-1}} \right)$$

$$K_1 \times \sum_{n=1}^{\infty} (TG_n A_n \times DG_n E_n) - K_r \times$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} (DG_n E_n)^r = - \sum_{n=1}^{\infty} (DG_n E_n) \times \left(\frac{TG_n - TG_{n-1}}{t_n - t_{n-1}} \right)$$

در ادامه برای ساده‌سازی محاسبات، مقادیرهای متغیرهای زیر تعریف می‌شوند:

$$b_1 = \sum_{n=1}^{\infty} (TG_n A_n) \times (TG_n - TG_{n-1}) / (t_n - t_{n-1})$$

$$b_r = \sum_{n=1}^{\infty} (DG_n E_n) \times (TG_n - TG_{n-1}) / (t_n - t_{n-1})$$

$$a_1 = \sum_{n=1}^{\infty} (TG_n A_n)^r$$

$$a_r = \sum_{n=1}^{\infty} (TG_n A_n \cdot DG_n E_n)$$

$$a_r = \sum_{n=1}^{\infty} (DG_n E_n)^r$$

در نتیجه با حل دستگاه معادله (۱۰)، مقدار بهینه K_1 و K_r به صورت عبارات زیر به دست می‌آید:

$$K_r = \frac{-a_1 b_r + b_1 a_r}{-a_1 a_r + a_r a_1} \quad (13)$$

جدول ۱- مقادارهای ضریب‌های نرخ واکنش در دو دور همزن و سه دمای واکنش بر حسب $(\text{Mol. Sec})^{-1}$.

شدت به هم‌زدن ۳۰۰ rpm			نوع واکنش	نرخ واکنش
دما ۵۰°C	دما ۶۰°C	دما ۷۰°C		
۰/۰۰۰۸۳۲۶	۰/۰۰۱۴۶۰۶	۰/۰۰۲۳۷۳۸	(TG → DG)	K_1
۰/۰۰۱۹۸۶۷	۰/۰۰۲۵۸۴۶	۰/۰۰۳۵۳۰۵	(DG → TG)	K_2
۰/۰۰۴۳۳۶۶	۰/۰۰۷۳۹۹۹	۰/۰۱۱۷۰۱۳	(DG → MG)	K_3
۰/۰۰۲۱۶۷۴۳	۰/۰۲۹۰۷۵	۰/۰۳۶۲۱۰۱	(MG → DG)	K_4
۰/۰۰۳۶۳۱۴	۰/۰۰۵۲۱۱۴	۰/۰۰۶۳۸۰۴	(MG → E)	K_5
۰/۰۰۰۰۹۰۶	۰۰۰۱۴۷۴	۰/۰۰۰۱۹۶۹	(E → MG)	K_6
شدت به هم‌زدن ۶۰۰ rpm			نوع واکنش	نرخ واکنش
دما ۵۰°C	دما ۶۰°C	دما ۷۰°C		
۰/۰۰۰۴۸۷۷۴	۰/۰۰۰۸۱۰۲	۰/۰۰۱۴۲۲۱۱	(TG → DG)	K_1
۰/۰۰۴۴۴۳۳۹	۰/۰۰۵۳۱۸۰۱	۰/۰۰۵۸۸۷۴۶	(DG → TG)	K_2
۰/۰۱۷۴۹۱۵۲	۰/۰۳۶۰۳۰۱۶	۰/۰۷۹۹۹۸۹۲	(DG → MG)	K_3
۰/۲۰۱۷۶۸۵۴	۰/۳۳۸۳۶۶۷۵	۰/۵۴۰۵۹۴۵۱	(MG → DG)	K_4
۰/۰۳۰۸۶۳۱۸	۰/۰۳۶۹۷۰۹۸	۰/۰۴۵۹۵۴۸۲	(MG → E)	K_5
۰/۰۰۰۰۸۹۸۰	۰/۰۰۰۱۴۶۰۸	۰/۰۰۰۱۹۵۵۷	(E → MG)	K_6

بنابراین، مقادارهای مولی هریک از گونه‌های شرکت کننده در واکنش را از رابطه‌های زیر که از معادله (۱۵) به دست آمده‌اند، محاسبه شدند:

$$[TG] = \frac{3TG(m\%)}{2TG(m\%) + DG(m\%) + 1}$$

$$[DG] = \frac{DG(m\%)}{TG(m\%)} [TG]$$

$$[MG] = \frac{MG(m\%)}{TG(m\%)} [TG]$$

$$[E] = \frac{E(m\%)}{TG(m\%)} [TG]$$

$$[A] = 6 - [E]$$

$$[GL] = 1 + [TG] + [DG] + [MG]$$

ضریب‌های سینتیک نرخ واکنش تولید بیودیزل

با تجزیه و تحلیل داده‌های تجربی، مقادارهای ضریب‌های سینتیک K_i ، در سه دمای واکنش ۵۰، ۶۰ و ۷۰°C و دو دور همزن ۳۰۰ و ۶۰۰ rpm محاسبه شدند (جدول ۱).

نتیجه‌ها حاکی از این واقعیت است که با افزایش دما و شدت هم‌زدن مخلوط، مقادارهای ضریب‌های سینتیک نرخ واکنش در جهت تولید بیودیزل افزایش یافته ولی نرخ واکنش‌های

دستگاه GC-mass مقادیر کمی تری‌گلیسرید، دی‌گلیسرید و مونوگلیسرید و اتیل‌استر موجود در نمونه را بر حسب درصد وزنی چهار ماده مذکور، به‌صورت:

$$TG(w\%) = \frac{TG(wt)}{TG(wt) + DG(wt) + MG(wt) + E(wt)}$$

بیان می‌دارد زیرا گلیسرین و الکل موجود در نمونه‌ها در مرحله شستشو در آب حل شده و به‌طور کامل حذف می‌شوند، بنابراین برای محاسبه‌های سینتیکی لازم است تا درصد وزنی این چهار ماده، به‌صورت مقدار مولی تبدیل شوند. برای این کار با توجه به مقدار جرم مولی هر یک از گونه‌های شرکت کننده در واکنش ($WM(MG) \approx 356$ ، $WM(DG) \approx 621$ ، $WM(TG) \approx 885$) و $WM(E) \approx 310$)، ابتدا به درصد مولی تبدیل شدند:

$$TG(m\%) = \frac{TG(w\%)}{\frac{TG(w\%)}{885} + \frac{DG(w\%)}{621} + \frac{MG(w\%)}{356} + \frac{E(w\%)}{310}}$$

با توجه به اینکه شرایط اولیه و مرزی واکنش ترانس‌استریفیکاسیون، به‌صورت زیر بیان می‌شود:

$$[TG] + [DG] + [MG] + [GL] = 1 \quad (15)$$

$$3[TG] + 2[DG] + [MG] + [E] = 3$$

$$[E] + [A] = 6$$

جدول ۲- انرژی فعال‌سازی (kJ/mol.K) و ضرایب‌های ثابت رابطه آرنیوس.

شدت به هم‌زدن		ضرایب‌ها	واکنش
۶۰۰rpm	۳۰۰rpm		
۴۹,۲۸۸	۴۸,۳۱۵۹	E_i	(TG → DG) K_1
۴۴۶۲۲,۷۹	۵۴۱۷۶,۳۶۴	A_i	
۱۳,۰۱۵	۲۶,۴۷۳	E_i	(DG → TG) K_2
۱,۷۵۳	۳۷,۴۰۱	A_i	
۷۰,۰۲۴	۵۶,۶۰۳	E_i	(DG → MG) K_3
۳۵۷۷۷۵-۱۸۵,۴۸	۵۰۷۰۷۵۳,۵۸	A_i	
۴۵,۴۳۹	۲۳,۶۸۴	E_i	(MG → DG) K_4
۴۴۷۹۴-۱,۴۹۲	۱۴۷,۴۳۷	A_i	
۱۸,۳۲۷	۲۶,۰۴۶	E_i	(MG → E) K_5
۲۸,۱۰۱	۶۰,۳۰۴	A_i	
۳۵,۹۵۸	۲۵,۸۵۲	E_i	(E → MG) K_6
۵۹,۹۷۳	۵۷,۱۹۵	A_i	

نشان‌دهنده از این واقعیت هستند که به ازای $n_i = 0$ در تمام حالت‌ها، بهترین برازش منحنی خطی با R^2 بالای ۰/۹۸ به دست می‌آید و معادله آرنیوس کلاسیک به خوبی توانایی پیشگویی نرخ واکنش‌ها را دارد. همچنین با مقایسه مقادیرهای مولی پیش‌بینی شده گونه‌های شرکت‌کننده در واکنش ترانس استریفیکاسیون با مقادیرهای اندازه‌گیری شده، نشان از قابلیت بالا مدل می‌باشد (شکل ۱).

مدل ارایه‌شده قابلیت پیش‌بینی درصد وزنی روغن تبدیل شده استر (بیودیزل) را در هر دما و شدت به هم‌زدن دارد، مقدار استر تولید شده را در هر لحظه پس از شروع واکنش در شکل ۲ نشان داده شده است. افزایش دما و شدت به هم‌زدن مخلوط، موجب افزایش بازده تبدیل روغن به بیودیزل می‌شود:

نتیجه‌گیری

مکانیسم سینتیک تولید سوخت بیودیزل از روغن پسماند رستوران با پایه روغن آفتابگردان، به‌طور چشمگیری به ترکیب‌های موجود در آن بستگی دارد. در این پژوهش شرایط بهینه پارامترهای موثر بر تولید بیودیزل از روغن پسماند رستوران با پایه روغن آفتابگردان (مانند دمای راکتور، شدت هم‌زدن مخلوط

معکوس کاهش می‌یابد که نشان دهنده بهبود روند تولید بیودیزل در دماهای بالا می‌باشد.

انرژی فعال‌سازی و ضرایب ثابت رابطه آرنیوس

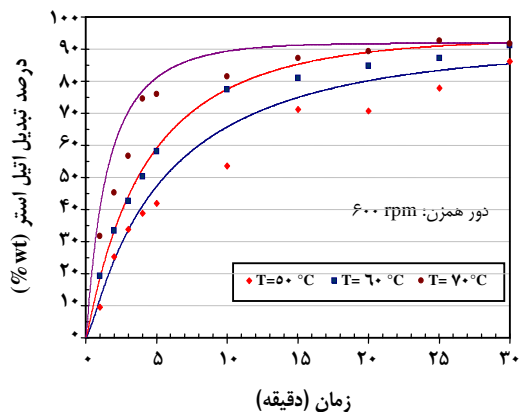
پس از محاسبه ضرایب‌های سینتیک (K_i) در هر دور همزن (۳۰۰ یا ۶۰۰rpm) و سه دمای ۵۰، ۶۰ و ۷۰°C، می‌توان با استفاده از معادله (۱۳) مقادیرهای انرژی فعال‌سازی واکنش (E_i) و ضرایب‌های ثابت (A_i) و ضریب نمایی دما (n) را محاسبه کرد، بدین روش که ابتدا ضریب نمایی دما (n_i) حدس زده شده و سپس یک معادله درجه اول بین متغیرهای $1/T$ و $\ln(K_i)$ به‌صورت زیر برازش شد:

$$\rightarrow y = \bar{a} \cdot x + \bar{b} \quad (16)$$

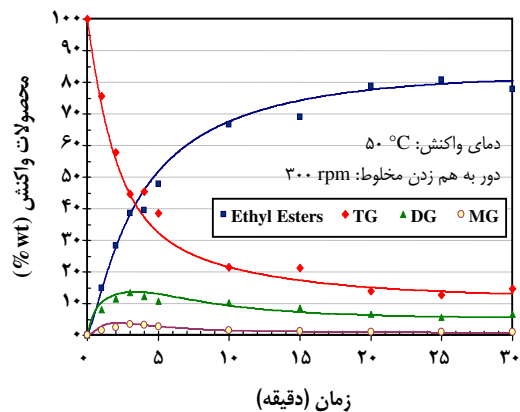
$$\ln(K_i) = -\frac{E_i}{R} \times \frac{1}{T} + \ln(A_i)$$

روشن است که ضریب زاویه خط برازش شده برابر E_i/R بوده و عرض از مبدا آن نیز برابر $\ln(A_i)$ خواهد بود.

در تمامی دماها و شدت به هم‌زدن مخلوط، مقدار ضریب نمایی دما (n_i) به روش سعی و خطا به دست آمد، نتیجه‌ها

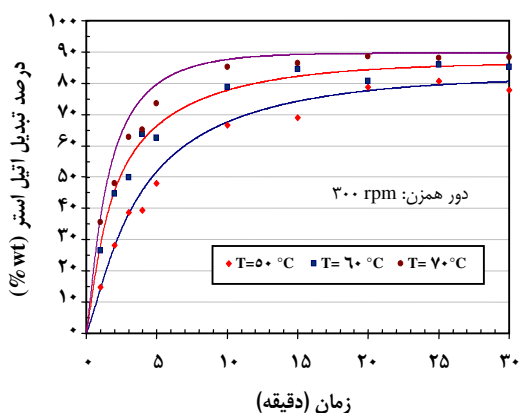


شکل ۳- پیش‌بینی تولید اتیل استر (بیودیزل) و مقادیرهای اندازه‌گیری شده در سرعت همزن ۶۰۰ rpm.



شکل ۱- پیش‌بینی واکنش و مقادیرهای اندازه‌گیری شده در دمای ۵۰°C و سرعت همزن ۳۰۰ rpm.

و نسبت مولی روغن به الکل) برای طراحی و ساخت دستگاه فرآوری سوخت بیودیزل استاندارد محاسبه شد. ابتدا معادلات دیفرانسل حاکم بر فرایند ترانس استریفیکاسیون استخراج شده و نرخ انجام واکنشها بر اساس داده‌های تجربی به صورت یک رابطه آرنیوس کلاسیک محاسبه شد. سپس با محاسبه انرژی فعال‌سازی واکنشها و ضرایب ثابت رابطه آرنیوس، مکانیسم سینتیک تولید سوخت بیودیزل از روغن پسماند به دست آمد. تطابق بسیار خوب داده‌های تجربی با مقادیر پیش‌بینی شده گونه‌های شرکت‌کننده در واکنش، نشان دهنده قابلیت بالای مدل می‌باشد.



شکل ۲- پیش‌بینی تولید اتیل استر (بیودیزل) و مقادیرهای اندازه‌گیری شده در سرعت همزن ۳۰۰ rpm.

تاریخ دریافت: ۱۳۸۹، ۴، ۲۶ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۰، ۱۰، ۱۳

مراجع

- [۱] نجفی، بهمن؛ پیروزیان، وهاب؛ قبادیان، برات؛ "بررسی تجربی پارامترهای عملکرد و آلاینده‌های موتور دیزل با استفاده از سوخت جایگزین بیودیزل"، *مجله فنی مهندسی مدرس*، ص ۷۹ تا ۸۶، (۱۳۸۶).
- [2] Freedman E., Butterfield R.O., Pryde E.H., Transesterification Kinetics of Soybean Oil, 1, *Am. Oil Chem. Soc.*, **63**, p. 1375 (1986).
- [3] Nouredini H., Zhu D., Kinetics of Transesterification of Soybean Oil, *Biocatalysis articles*, **74**(11), p.1457 (1997).
- [4] Komers K, Kinetics, Mechanism of the KOH - Catalyzed Methanolysis of Rapeseed Oil for Biodiesel Production, *European Journal of Lipid Science and Technology*, **104**(11), p. 728 (2002).

- [5] Al-Zuhair S., Ling F.W., Jun L.S., Proposed Kinetic Mechanism of the Production of Biodiesel from Palm Oil Using lipase, *Process Biochemistry*, **42**, p. 951 (2007).
- [6] Pessoa F.L.P., Magalhães S.P., Falcão, P.W.C., Kinetic Study of Biodiesel Production by Enzymatic Transesterification of Vegetable Oils, *Computer Aided Chemical Engineering*, **27**, p. 1809 (2009).
- [7] Minami E., Saka S., Kinetics of Hydrolysis and Methyl Esterification for Biodiesel Production in Two-Step Supercritical Methanol Process, *Fuel*, **85**, p. 2479 (2006).
- [8] Granjo J.F.O., Duarte B.P.D., Oliveira N.M.C., Kinetic Models for the Homogeneous Alkaline and Acid Catalysis in Biodiesel Production, *Computer Aided Chemical Engineering*, **27**, p. 483 (2009).