

## بررسی تولید بیودیزل در یک راکتور لوله ای غشایی پیوسته با استفاده از روغن کانولا

محمدرضا طلاقت<sup>۱</sup>، سید اسماعیل مدرس<sup>۲</sup>

استادیار دانشگاه صنعتی شیراز، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز؛  
talaghat@sutech.ac.ir

### چکیده

در یک راکتور لوله ای پیوسته حاوی غشای سرامیکی مورد بررسی قرار گرفت. ترانس استریفیکاسیون حاصل سه واکنش ابتدایی تعادلی است. هر یک از این واکنش ها یک ثابت سرعت رفت و یک ثابت سرعت برگشت دارد. ثابت سرعت واکنش به دما و غلظت کاتالیزور بستگی دارد. در این مقاله با استفاده از رابطه ی خطی بین ثابت سرعت و غلظت مولی کاتالیزور، ثابت سرعت واکنش های ترانس استریفیکاسیون در سه غلظت مختلف ۰/۰۱، ۰/۰۵ و ۱/۰ از کاتالیزور هیدروکسید سدیم محاسبه شدند. با داشتن ثابت سرعت ها با استفاده از حل عددی معادلات توزیع غلظت اجزا موجود در راکتور تولید بیودیزل بدست آمده و سپس میزان درصد تبدیل تری گلیسیرید خوراک را در هر سه غلظت مربوطه بدست آورده و با یک دیگر مقایسه شدند. در نهایت میزان غلظت های اجزا در حال عبور از غشا را در طول زمان محاسبه شدند. نتایج حاصل به وضوح برتری استفاده از راکتور غشایی را نسبت به راکتور بدون غشا نشان می دهد. همچنین از نتایج اینگونه بر می آید که غلظت بالاتر کاتالیزور یک عامل تقویت کننده در بهبود عملکرد راکتور تولید بیودیزل می باشد.

واژه‌های کلیدی: ترانس استریفیکاسیون، روغن کانولا، سدیم هیدروکسید سدیم، بیودیزل، ثابت سرعت، غشا

۱- استادیار دانشگاه صنعتی شیراز، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز؛

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد دانشگاه صنعتی شیراز، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز؛

## Evaluation of biodiesel production in a continuous tubular membrane reactor using canola oil

Mohammad Reza Talaghat, Esmaeel Modarres

### Abstract

In this paper, the transesterification of triglycerides of canola oil and methanol in the presence of sodium hydroxide as catalyst in a continuous tubular reactor with ceramic membrane were studied. Transesterification is the result of three primary reversible reaction. Each of these reactions has a rate constant and a rate constant of return. Reaction rate constant depends on temperature and catalyst concentration. In this paper, by a linear relationship between rate constant and the molar concentration of catalyst transesterification reaction rate constants were calculated in three different concentrations of sodium hydroxide as catalyst. With the rate constant we try to solve the equations for the distribution of components in the production of biodiesel reactor, then conversion of triglyceride of feed in three catalyst concentrations were obtained and compared. Finally, the concentration of particles passing through the membrane over time were calculated. The results are clearly show the superior of use of a membrane reactor to the reactor without the membrane. These results also suggests that a higher catalyst concentration is an amplifier factor in improving the performance of biodiesel production reactor.

**Keywords:** Transesterification, canola oil, sodium hydroxide, Biodiesel, Rate constant, membrane

### ۱- مقدمه

منابع تامین انرژی مورد نیاز بشر اکثراً تجدیدناپذیر هستند. جهان امروز نیاز به منابعی تجدیدپذیر و بازگشت پذیر دارد. به همین دلیل در سال‌های اخیر مطالعات فراوانی روی بیودیزل که یک سوخت تجدیدپذیر و پاک است انجام گرفته است. منابع تولید بیودیزل چربی‌های حیوانی و گیاهی هستند. این چربی‌ها حاوی مقادیر عظیم تری‌گلیسیرید می‌باشند. تری‌گلیسیرید موجود در چربی‌های حیوانی و گیاهی با یک الکل در حضور یک کاتالیزور اسیدی یا بازی واکنش داده و منجر به تولید بیودیزل می‌شود.

عمده‌ترین فرایند برای تولید بیودیزل واکنش ترانس استریفیکاسیون است. دگرگون شدن تری‌گلیسیرید‌های موجود در روغن خوراکی و تبدیل آنها به استرهای آلکیلی اسیدهای چرب (FAAE) در حضور یک الکل (متانول، اتانول و ...) و یک کاتالیست (اسیدی یا بازی) را ترانس استریفیکاسیون می‌گویند. علاوه بر بیودیزل تولیدی، گلیسرول نیز به عنوان یک محصول جانبی مهم در این فرایند می‌باشد. [1]

واکنش‌های ترانس استریفیکاسیون سرعت پایینی دارند زیرا واکنش دهنده‌ها (تری‌گلیسیرید و الکل) در هم امتزاج ناپذیرند. بنابراین تری‌گلیسیرید و الکل به یک نیرو محرکه قوی برای برهم کنش مولکولی میان همدیگر نیاز دارند. چندین راه حل برای غلبه بر مشکل امتزاج ناپذیری واکنش دهنده‌ها در واکنش ترانس استریفیکاسیون ارائه شده است. از جمله این راه حل‌ها می‌توان به استفاده از کاتالیزور و استفاده از راکتور غشایی اشاره کرد. راکتور غشایی یک ایده‌ی جدید در صنعت تولید بیودیزل است که این راکتور تا حدود زیادی قادر به رفع مشکل امتزاج ناپذیری دو فاز واکنش دهنده می‌باشد.

در این مقاله تولید بیودیزل در یک راکتور لوله‌ای غشایی پیوسته با استفاده از روغن کانولا و متانول در حضور کاتالیزور هیدروکسید سدیم بررسی شده است. الکل استفاده شده در این کار متانول می‌باشد. به این دلیل متانول استفاده شده است که

هم قیمت پایینی دارد و هم نسبت به الکل های زنجیره بلند واکنش پذیری بیشتری دارد. همچنین غشای مورد استفاده یک غشای سرامیکی می باشد.

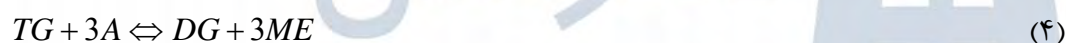
## ۲- متن اصلی

بیو دیزل از تری گلیسیرید روغن های گیاهی و حیوانی بدست می آید که این روغن ها منابع عظیم مواد لیپیدی هستند، اگر یک الکل با این مواد لیپیدی واکنش دهد استرهای منو آلیلی بوجود می آید که از ترکیب این استرها با هم بیو دیزل تولید می شود.

واکنش ترانس استریفیکاسیون تری گلیسیرید حاصل سه واکنش ابتدایی و رفت و برگشتی زیر است. [2]



واکنش کلی که از سه واکنش بالا صورت می گیرد نیز به صورت زیر است:



در واکنش شماره ۱ تری گلیسیرید در حضور الکل به متیل استر (بیو دیزل) و دی گلیسیرید تبدیل می شود. در واکنش شماره ۲ دی گلیسیرید با الکل واکنش داده و منو گلیسیرید و متیل استر تولید می کند و در نهایت در واکنش شماره ۳ منو گلیسیرید که ماده ای بسیار ناپایدار است با واکنش با الکل متیل استر و گلیسرول حاصل می نماید.  $k_1$ ،  $k_3$  و  $k_5$  به ترتیب ثابت سرعت واکنشهای رفت و  $k_2$ ،  $k_4$  و  $k_6$  به ترتیب ثابت سرعت واکنشهای برگشت می باشند. در این مقاله با استفاده از روغن کانولا به عنوان خوراک و متانول به عنوان الکل مصرفی در حضور کاتالیزور هیدروکسید سدیم به بررسی تغییرات غلظت گلیسیریدها و الکل مصرفی و متیل استر تولیدی پرداخته شده است که برای این مهم با نوشتن موازنه جرم برای هر جز پیرامون راکتور غشایی می توان به توزیع غلظت هر جز در راکتور دست یافت. برای نوشتن موازنه هر جز باید در نظر داشت که تری گلیسیرید به صورت قطراتی معلق در متانول است. اندازه قطرات تری گلیسیرید از سوراخ های غشا بزرگتر است و لذا تری گلیسیرید از غشا عبور نمی کند. سایر اجزا موجود در راکتور که عبارتند از دی گلیسیرید، منو گلیسیرید، گلیسرول، متانول و متیل استر تولیدی به منظور بهبود شرایط واکنش از غشا عبور می کنند. با استفاده از قانون بقای جرم موازنه جرم برای هر یک از اجزای بصورت زیر می باشد: [3]

$$\text{تجمع} = \text{مصرف} - \text{تولیدی} + \text{خروجی} - \text{ورودی}$$

پس از نوشتن موازنه جرم برای هر جز، معادلات مربوط به غلظت هر کدام از شش ماده ی موجود در واکنش به صورت روابط (5)-(10) حاصل می شوند. برای بدست آوردن توزیع غلظت اجزا واکنش در راکتور باید معادلات دیفرانسیل درجه ی اول (5)-(10) را همزمان با روشهای عددی حل گردد [4]

$$\frac{dc_{TG}}{dt} = \frac{F_{TG-in}}{V_0} - k_1 C_{TG} C_A + k_2 C_{DG} C_{ME} \quad (5)$$

$$\frac{dc_{DG}}{dt} = -C_{DG} \frac{v_{out}}{V_{mobile}} + k_1 C_{TG} C_A - k_2 C_{DG} C_{ME} - k_3 C_{DG} C_A + k_4 C_{MG} C_{ME} \quad (6)$$

$$\frac{dc_{MG}}{dt} = -C_{MG} \frac{v_{out}}{V_{mobile}} + k_3 C_{DG} C_A - k_4 C_{MG} C_{ME} - k_5 C_{MG} C_A + k_6 C_{GL} C_{ME} \quad (7)$$

$$\frac{dc_{ME}}{dt} = -C_{ME} \frac{v_{out}}{V_{mobile}} + k_1 C_{TG} C_A - k_2 C_{DG} C_{ME} + k_3 C_{DG} C_A - k_4 C_{MG} C_{ME} + k_5 C_{MG} C_A - k_6 C_{GL} C_{ME} \quad (8)$$

$$\frac{dc_{GL}}{dt} = -C_{GL} \frac{v_{out}}{V_{mobile}} + k_5 C_{MG} C_A - k_6 C_{GL} C_{ME} \quad (9)$$

$$\frac{dc_A}{dt} = \frac{F_{A-in}}{V_0} - C_A \frac{v_{out}}{V_{mobile}} - k_1 C_{TG} C_A + k_2 C_{DG} C_{ME} - k_3 C_{DG} C_A + k_4 C_{MG} C_{ME} - k_5 C_{MG} C_A + k_6 C_{GL} C_{ME} \quad (10)$$

لذا برای حل معادلات بالا ابتدا باید مقادیر ثابت سرعت واکنش ها ( $k$ ) مشخص باشند. ثابت سرعت فقط به دما و غلظت کاتالیزور بستگی دارد. در این بررسی دمای راکتور ثابت و ۶۵ درجه سلسیوس است. لازم به ذکر است که ثابت های سرعت با غلظت کاتالیزور رابطه ی خطی دارند. در مقاله قبلی این روابط خطی بدست آورده شدند. رابطه ی بین هر شش ثابت سرعت و غلظت کاتالیزور به صورت زیر می باشد. [5]

$$k_1 = 1.506C + 0.0085 \quad (11)$$

$$k_2 = 1.760C + 0.6334 \quad (12)$$

$$k_3 = 16.360C + 0.1577 \quad (13)$$

$$k_4 = 26.720C + 1.6760 \quad (14)$$

$$k_5 = 3.084C + .1510 \quad (15)$$

$$k_6 = 0.3168C + 0.0020 \quad (16)$$

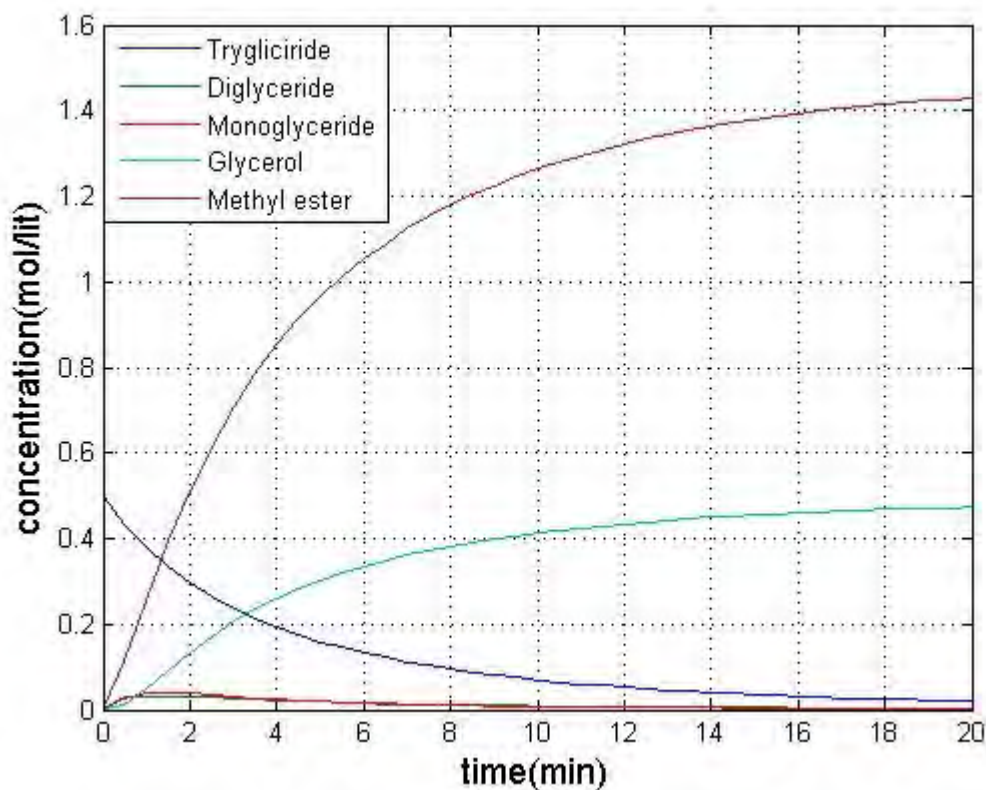
جهت مشخص نمودن ثابت های سرعت در سه غلظت متفاوت ۰/۰۱، ۰/۰۵ و ۰/۱ از کاتالیزور از روابط بالا استفاده نموده و برای هر غلظت از کاتالیزور شش ثابت سرعت محاسبه می گردد مقادیر ثابت سرعت ها به تفکیک در جدول ۱ آورده شده است.

جدول (۱): مقادیر محاسبه شده ثابت های سرعت در غلظت های مختلف کاتالیزور

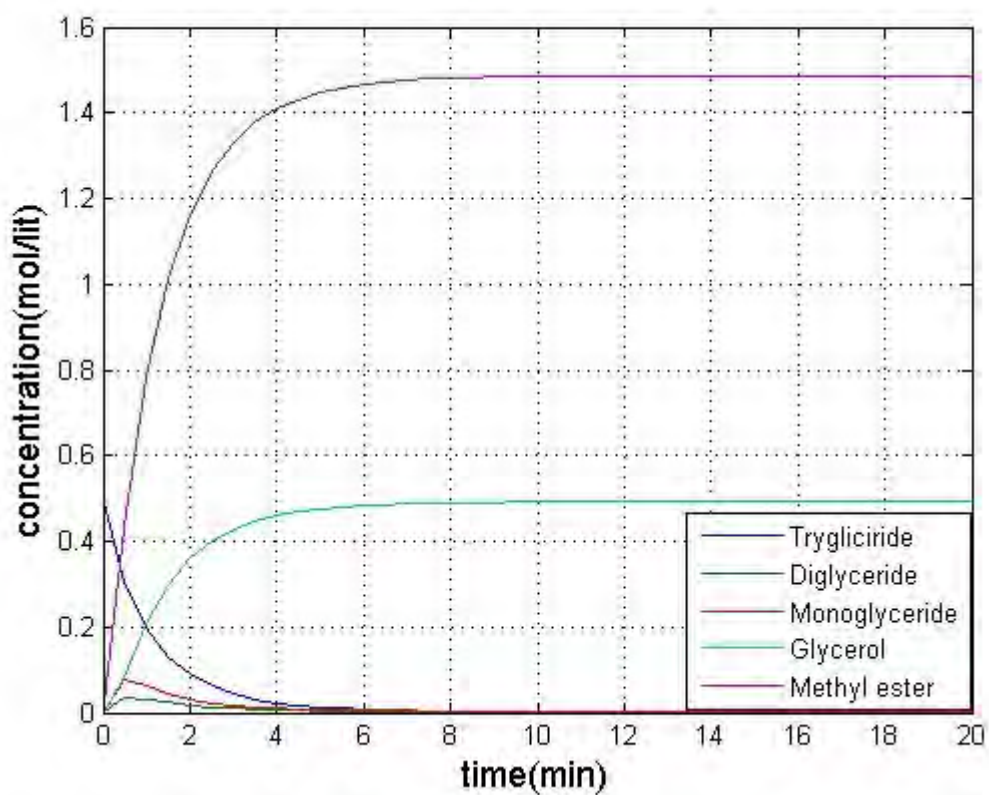
مقادیر C	K1	K2	K3	K4	K5	K6
۰/۰۱	۰,۰۲۳۶	۰,۶۵۱۰	۰,۳۲۱۳	۱,۹۴۳۲	۰,۱۸۱۸	۰,۰۰۵۲
۰/۰۵	۰,۰۸۳۸	۰,۷۲۱۴	۰,۹۷۵۷	۳,۰۱۲۰	۰,۳۰۵۲	۰,۰۱۷۸
۰/۱	۰,۱۵۹۱	۰,۸۰۹۴	۱,۷۹۳۷	۴,۳۴۸۰	۰,۴۵۹۴	۰,۰۳۳۷

حال با استفاده از این ثابت ها معادلات دیفرانسیل (5)-(10) را برای هر سه غلظت کاتالیزور حل نموده و توزیع غلظت اجزا موجود در راکتور را برای مدت زمان ۲۰ دقیقه بدست آورده شد. نتایج بدست آمده از توزیع غلظت در شکل های (۱) تا

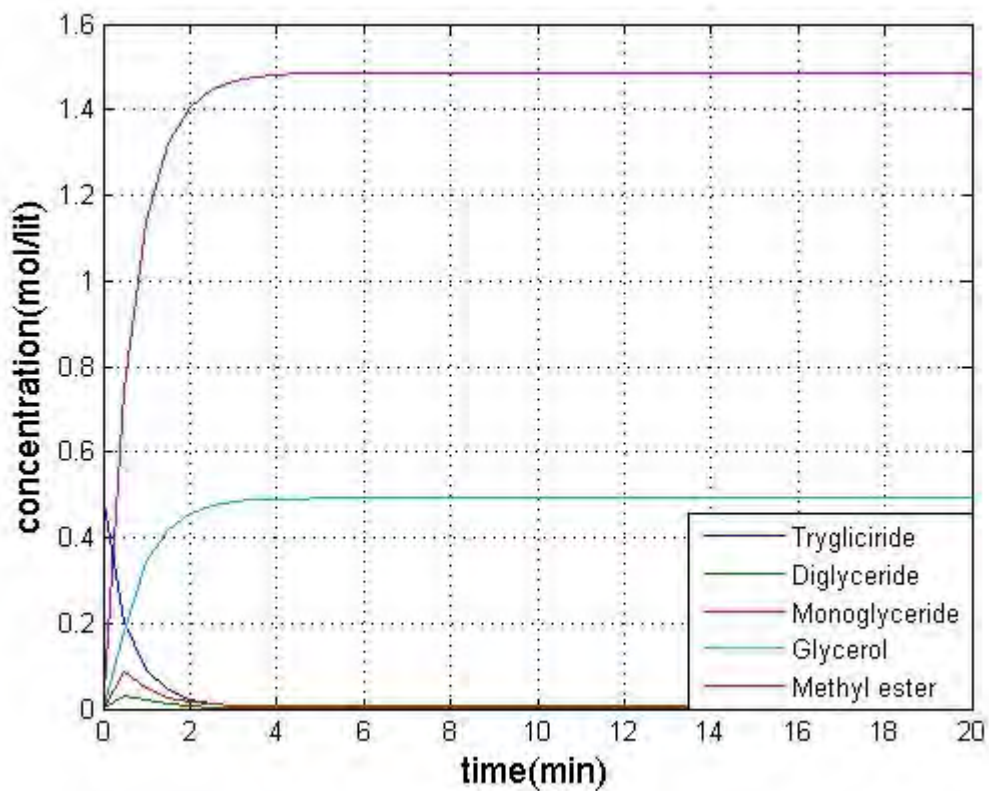
(۳) نشان داده شده است. همچنین میزان درصد تبدیل تری گلیسیرید ورودی در همین مدت زمان در شکل (۴) نشان داده شده است. همچنین میزان غلظت اجزا نفوذ یافته از غشا در مدت زمان ۲۰ دقیقه در شکل های (۵) تا (۷) آورده شده است.



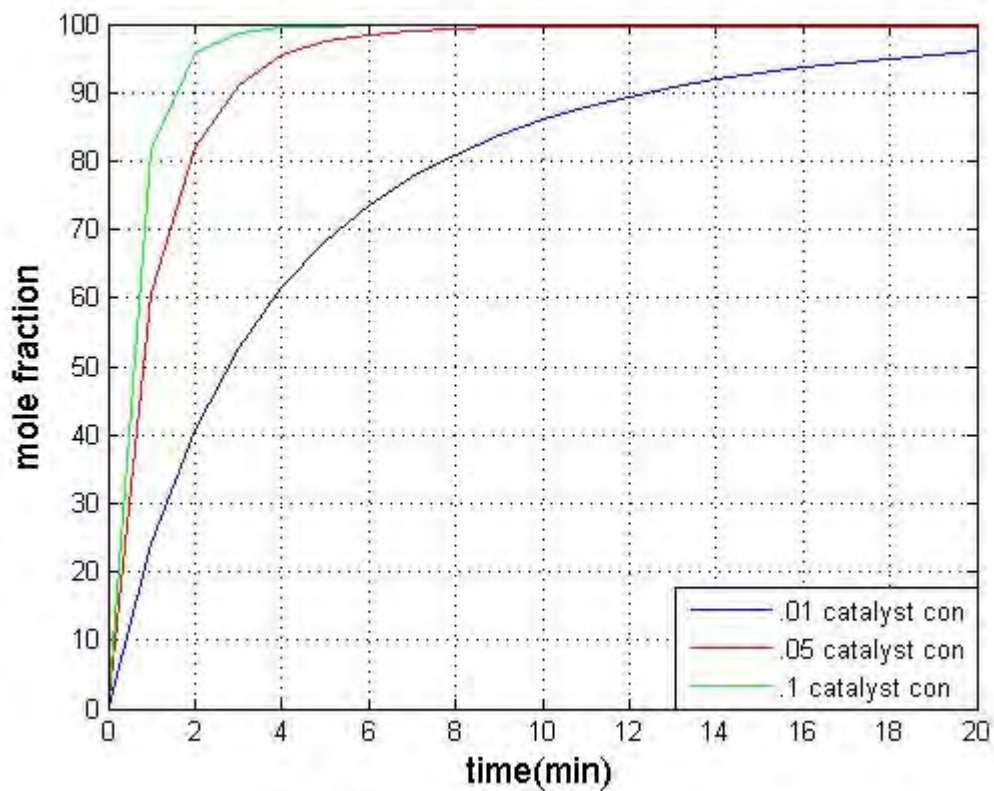
شکل (۱): توزیع غلظت مواد موجود در راکتور غشایی در غلظت کاتالیزور ۰,۰۱ (مول بر لیتر)



شکل (۲): توزیع غلظت مواد موجود در راکتور غشایی در غلظت کاتالیزور ۰.۰۵ (مول بر لیتر)

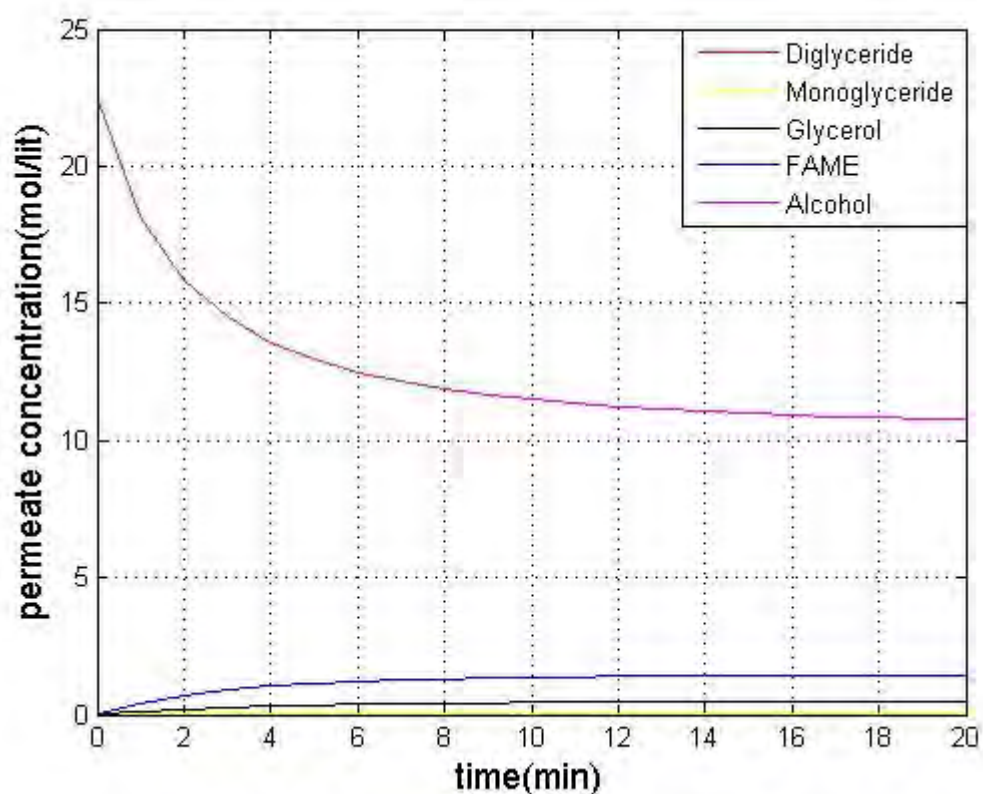


شکل (۳): توزیع غلظت مواد موجود در راکتور غشایی در غلظت کاتالیزور ۰.۱ (مول بر لیتر)

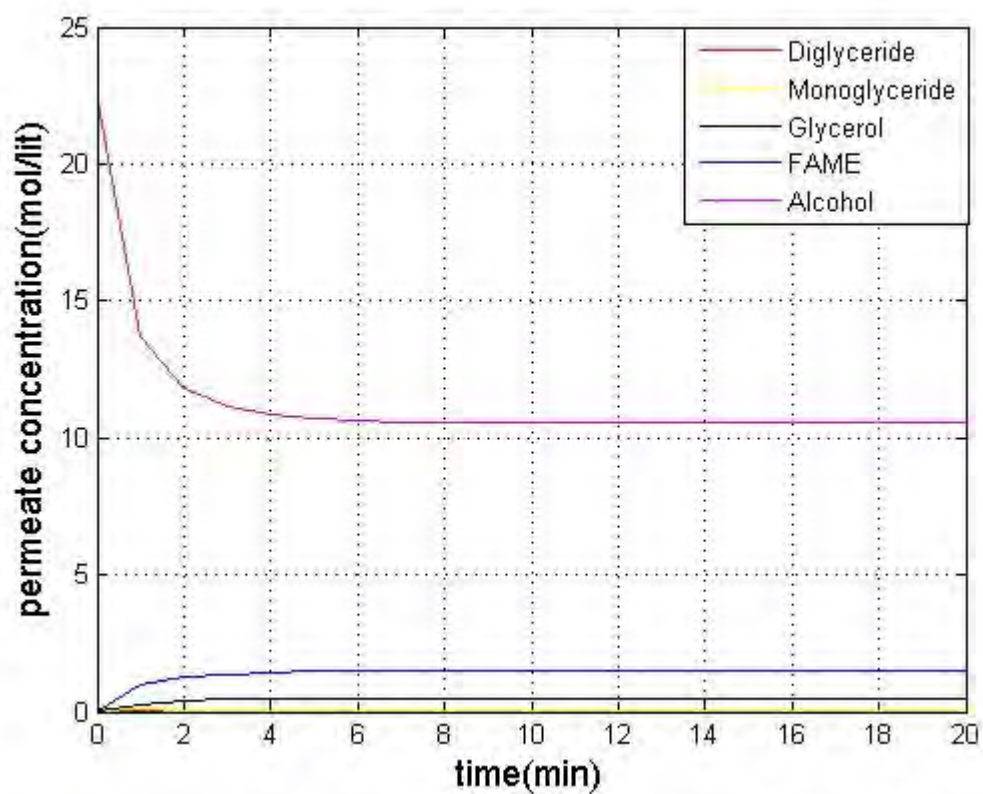


شکل (۴): درصد تبدیل تری‌گلیسیرید خوراک در طول زمان در غلظت‌های مختلف کاتالیزور



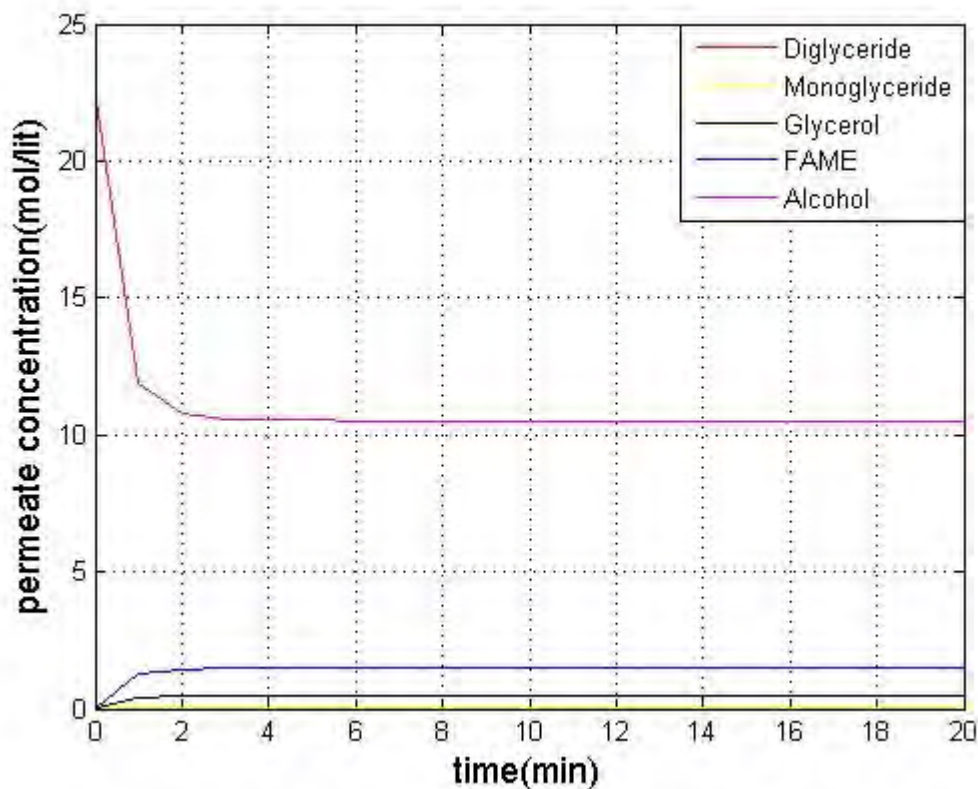


شکل (5): غلظت اجزا نفوذ یافته از غشای سرامیکی در طول زمان در غلظت کاتالیزور ۰.۰۱ (مول بر لیتر)





شکل (۶): غلظت اجزا نفوذ یافته از غشای سرامیکی در طول زمان در غلظت کاتالیزور ۰,۰۵ (مول بر لیتر)



شکل (۷): غلظت اجزا نفوذ یافته از غشای سرامیکی در طول زمان در غلظت کاتالیزور ۰,۱ (مول بر لیتر)

### ۳- نتیجه‌گیری

در این مقاله واکنش‌های ترانس استریفیکاسیون روغن کانولا و متانول در راکتور لوله‌ای پیوسته حاوی غشای سرامیکی در حضور کاتالیزور هیدروکسید سدیم مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از روابط بدست آمده برای ثابت سرعت‌های واکنش بر حسب غلظت کاتالیزور (که در مقاله قبلی توسط نویسندگان مقاله بدست آورده شده است) برای سه غلظت مولی مختلف از کاتالیزور هیدروکسید سدیم ثابت‌های سرعت واکنش‌های ترانس استریفیکاسیون محاسبه شدند. سپس با استفاده از این ثابت‌های سرعت‌ها معادلات مربوط به غلظت اجزا واکنش به روش عددی توسط نرم افزار متلب حل شده و توزیع غلظت‌ها نسبت به زمان محاسبه شدند. نتایج نشان داد که هر چه غلظت کاتالیزور بیشتر شود، هر چند تفاوت زیادی در غلظت‌های نهایی دیده نمی‌شود ولی بیشتر شدن غلظت کاتالیزور باعث می‌شود اجزا در زمان کمتری به میزان نهایی غلظت خود برسند و این بدان معناست که زودتر تعادل حاصل می‌گردد.

در این بررسی نیز میزان درصد تبدیل تری گلیسیرید خوراک در هر سه غلظت کاتالیزور محاسبه و با یکدیگر مقایسه شدند و مشخص گردید که با بیشتر شدن غلظت کاتالیزور در مدت زمان کمتری واکنش کامل می‌شود و با وجود اینکه در غلظت ۰/۱ مول بر لیتر کاتالیزور نهایتاً به ۹۶ درصد تبدیل می‌رسد ولی در غلظت‌های بالاتر کاتالیزور در مدت زمان کمتری درصد تبدیل به حدود ۱۰۰ درصد افزایش می‌یابد.

### فهرست علائم

TG

نماد تری گلیسیرید

$DG$	نماد دی گلیسرید
$MG$	نماد منو گلیسرید
$A$	نماد متانول
$ME$	نماد متیل استر
$GL$	نماد گلیسرول
$F_{A-in}$	دبی مولی الکل ورودی (mol/min)
$F_{TG-in}$	دبی مولی تری گلیسرید ورودی (mol/min)
$v_{out}$	دبی حجمی خروجی از راکتور (lit/min)
$V_{mobile}$	حجم جریان خروجی (lit)
$V_0$	حجم راکتور (lit)
$C$	غلظت مولی کاتالیزور (mol/Lit)
$k$	ثابت سرعت واکنش (Lit/mol.min)

## مراجع

- 1- Dube, M. A.; Tremblay, A. Y.; Liu, J. Biodiesel Production Using a Membrane Reactor. *Bioresour. Technol.* 2007, 93, 39-647.
- 2- Cao, P.; Dube, M. A.; Tremblay, A. Y. High Purity Fatty Acid Methyl Ester Production from Canola, Soybean, Palm and Yellow Grease Lipids by Means of a Membrane Reactor. *Biomass Bioenergy* 2008, 32, 1028.
- 3- Cao, P.; Tremblay, A. Y.; Dube, M. A. Biodiesel production using ultra low catalyst concentrations. *Energy Fuels* 2008, 22, 2748.
- 4- Cao, P., Trembal, A.Y., Dube, M., 2009. Kinetics of canola oil transesterification in a membrane reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48, 2533-2541.
- ۵- اسماعیل مدرس و محمدرضا طلاق. " اثر تغییر غلظت کاتالیزور سدیم هیدروکسید بر ثابت سرعت واکنش های ترانساستریفیکاسیون برای تولید بیودیزل در یک راکتور لوله ای غشایی پیوسته ". دومین همایش تکنولوژی های نوین در شیمی و پتروشیمی. ۱۳۹۳