

بهینه سازی در تولید بیودیزل از دانه‌ی کلزا به روش میدان الکتریکی پالسی

محمد علی صالحی^{۱*}

masalehi@guilan.ac.ir

فرگس احمدی^۲

تاریخ پذیرش: ۹۴/۱۱/۲۰

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۸/۲۵

چکیده

زمینه و هدف: بیودیزل سوخت مشتق شده از منابع تجدیدپذیری هم‌چون دانه‌های روغنی خوراکی و غیر خوراکی است. بر خلاف روش مرسوم تولید بیودیزل، جهت ساده سازی فرآیند و کاهش هزینه‌های تولید می‌توان ترانس استریفیکاسیون را مستقیماً و بدون استخراج اولیه بر دانه‌های روغنی انجام داد.

روش بررسی: در این پژوهش بررسی تولید بیودیزل به روش میدان الکتریکی پالسی و اثرات آن بر بازده جرمی تولید استر در استخراج واکنشی دانه کلزا خرد شده در نسبت بهینه متانول به روغن و غلظت کاتالیست مورد بحث قرار گرفته است. بازده جرمی استر در فرآیندهای با میدان و بدون میدان مقایسه شده است.

یافته‌ها: نتایج نشان داد نسبت بهینه متانول به روغن ۱:۴۷۵ و غلظت کاتالیست $\text{mol NaOH/kg methanol}$ ۰/۱ به دست آمده و با استفاده از روش پیش آماده سازی میدان الکتریکی پالسی، بازده جرمی بیودیزل در استخراج واکنشی در دمای ملایم افزایش یافته و تنها در ۱ دقیقه به بیش از ۷۶٪ رسید. همچنین بررسی های اثر شدت میدان نشان داده که استفاده از میدان 7 kV/cm موجب افزایش ۵۸-۹۱٪ درصدی بازده جرمی و افزایش حدوداً ۱ درصدی میزان تبدیل نسبت به نمونه بدون میدان در دمای ملایم و اندازه ذره ۱۲۰۰-۳۰۰ میکرون شده است. بررسی پارامترهای موثر در فرآیند نشان می‌دهد افزایش فرکانس و تعداد پالس، دما و اندازه ذره منجر به افزایش بازده جرمی تولید بیودیزل می‌شود.

بحث و نتیجه‌گیری: نتایج تحقیق نشان دهنده آن است که می‌توان از میدان الکتریکی پالسی به عنوان روشی مطلوب جهت تولید و بهینه نمودن بازده فرآیند استخراج تحت شرایط دمایی پایین بهره برد.

واژه‌های کلیدی: فرآیند غیر حرارتی، میدان الکتریکی پالسی، ترانس استریفیکاسیون تک مرحله‌ای قلیایی، بیودیزل.

۱- استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران. * (مسئول مکاتبات)

۲- کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران.

Optimization of biodiesel production from rapeseed using pulsed electric field method

Mohammad Ali Salehi^{1*}

masalehi@guilan.ac.ir

Narges Ahmadi²

Admission Date: February 9, 2016

Data Received: November 16, 2015

Abstract

Background and Objective: Biodiesel is a fuel derived from renewable resources such as edible and non-edible oil-bearing seeds. Unlike conventional biodiesel processes, to simplify production process and reduce production costs, transesterification can be performed on the oil-bearing seeds directly and without prior extraction.

Method: In this study, application of pulsed electric field and its effects on the efficiency of mass production of ester crushed canola seed by reactive extraction with the optimum ratio of methanol to oil and concentration of catalyst were discussed. Ester mass efficiencies were compared in the processes with and without electric field.

Findings: According to the results, the optimal methanol to oil ratio of 1:475 and a catalyst concentration of 0.1 mol NaOH/kg methanol were obtained. Using the pulsed electric field pre-preparation method, the biodiesel mass efficiency in reactive extraction at a moderate temperature increased and reached over 76% only in 1 minute. Also, studies have shown that the using a field of 7kV/cm increases mass efficiency by 9–58.5% and increases the conversion rates compared to the control sample in moderate temperature and particles sizes of 1200-300 micron by about 1%. Study of the effective parameters showed an increase in the frequency and number of pulses, temperature and particle size, leading to increase of the efficiency of biodiesel production.

Discussion and Conclusion: The results indicate that the electric field pulse could be desirable as a way to generate and optimize the efficiency of the extraction process used under low temperature conditions.

Keywords: Non-thermal process, Pulsed Electric Filed, Alkaline in-situ Transesterification, Boidiesel.

1- Assistant Professor, Department of Chemical Engineering, Guilan University, Rasht, Iran. * (Corresponding Author)

2- MSc, Department of Chemical Engineering, Guilan University, Rasht, Iran.

مقدمه

اتانول، متیل استرهای چرب آن از گلیسرول جدا می‌شود. گورینگ و همکاران در سال ۱۹۸۱ خصوصیات ۱۱ نوع روغن گیاهی را به منظور تعیین روغن مناسب به عنوان یک سوخت جایگزین سوخت دیزل مورد مطالعه قرار دادند. از ۱۱ نوع روغن بررسی شده روغن‌های ذرت، کلزا، دانه کتان، کنجد و سویا بیش‌ترین خصوصیات سوخت را دارا بودند (۷). ما و هانا (۱۹۹۹) به بررسی فواید بیودیزل‌ها پرداختند. نتایج نشان داد این سوخت‌ها قابلیت تجدید پذیری و تجزیه بیولوژیکی داشته و غیر سمی هستند (۸). پس از بیانیه "سیاست گذاری‌های انرژی" در سال ۲۰۰۵، استفاده از بیودیزل در ایالات متحده افزایش یافت (۹). در انگلستان نیز بیانیه "اجبار استفاده از سوخت‌های تجدید پذیر در بخش حمل و نقل" تامین کنندگان سوخت را مجبور به استفاده از سوخت بیولوژیکی در موتورهای دیزلی کرد. در سال ۲۰۰۵ شرکت دایمرل کرایسلر^۵ اولین جیپ دیزلی خود با سوخت B5 را وارد بازار نمود. این مساله نشان دهنده پذیرش بیودیزل به عنوان سوخت بود (۱۰). در ۱۵ سپتامبر ۲۰۰۷ قطار رویال برای اولین بار با سوخت بیودیزل ۱۰٪ به طور موفقیت آمیزی شروع به کار کرد و در تابستان ۲۰۰۸ نیز قطار شرقی واشنگتن با سوخت ۲۵٪ بیودیزل حاصل از کانولا به کار افتاد. روش‌های قدیمی استفاده از روغن عبارتند از ترکیب کردن روغن خام، میکرو امولسیون و آتش کافت. به علت مشکلات موجود بر سر راه سوخت تولید شده از این روش‌ها، در حال حاضر از روش تبادل استری (ترانس استریفیکاسیون) برای تولید سوخت استفاده می‌شود. در روش مرسوم تولید بیودیزل، باید پیش از فرآیند ترانس استریفیکاسیون، روغن را از دانه‌های روغنی استخراج کرد. فرآیند استخراج روغن شامل استفاده از حلال (معمولا هگزان) در اکستراکتورهای جریان متقابل^۶ و یا اکستراکتورهای مکانیکی هم‌چون چرخ کننده‌های فشاری^۷ است. با وجود این، استخراج با حلال پرهزینه و پیچیده بوده و به علت استفاده از مواد اشتعال

سوخت‌های فسیلی از دیرباز منبع انرژی در موتورهای احتراق بوده اند. استفاده روز افزون از سوخت‌های فسیلی، افزایش قیمت محصولات نفتی به علت کاهش ذخایر موجود و مشکلات زیست محیطی ناشی از استفاده از این سوخت‌ها، منجر به تمایل بیش از پیش برای استفاده از سوخت‌های جایگزین شده است. یکی از این انرژی‌های پاک و تجدید پذیر بیودیزل است (۱،۲). بیودیزل سوخت دیزلی است که از روغن گیاهی یا چربی حیوانی گرفته می‌شود. این سوخت بر پایه‌ی استرهای آلکیلی دراز زنجیر (متیل، اتیل، پروپیل) و سوخت‌های اکسیژن دار گرفته شده از منابع زیستی بوده و از روش‌های مختلفی تولید می‌شود. این ماده زیست تخریب پذیر و غیر سمی از لحاظ زیست محیطی سودمند است (۳،۴) و می‌تواند به سادگی در اکثر موتورها بدون هیچ گونه تغییر و اصلاحی مورد استفاده قرار گیرد. به علاوه عمل کرد موتورهای استفاده کننده از بیودیزل نشان داده است که می‌توان عمل کرد آن‌ها را با موتورهایی که با سوخت دیزل مرسوم کار می‌کنند مقایسه کرد (۵).

نظریه استفاده از روغن‌های گیاهی به عنوان سوخت، از حدود صد سال پیش مورد توجه قرار گرفت. اولین موتور دیزل توسط رودلف دیزل در سال ۱۸۹۳ توسط سوخت گرفته شده از بادام زمینی طراحی شد (۶). در دهه ۱۹۲۰ و ۱۹۳۰ در طول جنگ جهانی دوم، بسیاری از کشورها شروع به استفاده از روغن‌های گیاهی در موتورها کردند. با وجود این، به علت ویسکوزیته بالای روغن گیاهی نسبت به پترو دیزل، مشکلاتی از جمله اسپری و اتمی شدن ضعیف پدید آمد که نتیجه آن کک سازی در انژکتور^۱، محفظه احتراق و شیرها بود. در پی تلاش برای حل این مشکل، در آگوست ۱۹۳۷ شلوان^۲ در دانشگاه بروکسل^۳ پتنت "تغییر روغن گیاهی برای استفاده به عنوان سوخت"^۴ یا همان ترانس استریفیکاسیون روغن گیاهی به بیودیزل را به نام خود ثبت کرد، که بر مبنای آن پس از ترکیب روغن با متانول یا

5- Daimler Chrysler

6- Counter current (or percolation) extractor

7- Screw press extractor

1- Injector

2- G. Chavanne

3- University of Brussels (Belgium)

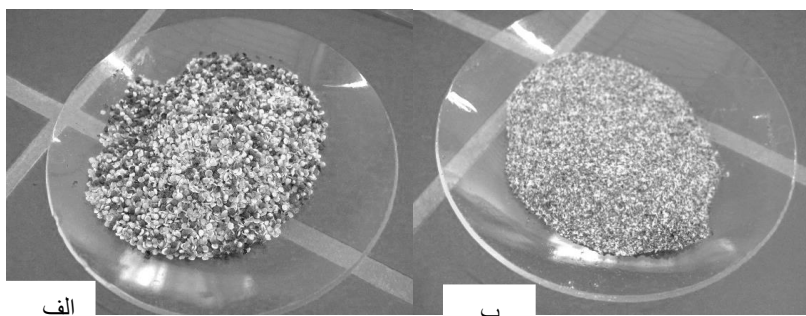
4- Patent 422,877

تکنولوژی PEF شامل اعمال پالس‌هایی در مدت زمان کوتاه (در حد میکروثانیه) در میدان الکتریکی قوی بر نمونه بین دو الکترود و در دمای اتاق است. میدان‌های الکتریکی پالسی کوتاه مدت با شدت زیاد، تجزیه شونده‌گی الکتریکی سلول‌ها را موجب شده و نفوذ پذیری آن‌ها را افزایش می‌دهد (۱۳-۱۶).

روش بررسی

آماده سازی بذر

برای انجام این تحقیق، دانه‌ی کلزا از بازارهای بومی استان گلستان تهیه گردید. پس از شست و شو و خشک کردن دانه‌ها توسط خردکن به مدت ۳۰ و ۶۰ ثانیه، ذرات با استفاده از الک‌هایی با اندازه‌ی مش ۱۶، ۲۰، ۳۰ و ۵۰ در اندازه‌های متفاوت جداسازی شده و برای رسیدن به وزن ثابت به مدت ۴ ساعت درون آون با دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند.



شکل ۱- بذر با اندازه مش ۵۰ (الف) و اندازه مش ۱۶ (ب)

Figure 1- Seeds with mesh size of a.50 and b.16

فاصله زمانی ۵ دقیقه ای تا رسیدن به وزن ثابت داخل آون با دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفته و پس از ثابت شدن وزن، مقدار ماده استخراجی ثبت شد.

تمامی آزمایشات ۳ بار تکرار شده و به دلیل وجود تفاوت کم‌تر از ۵ درصد میان نتایج آزمایشات با مقادیر ذکر شده توسط زکریا و هاروی مشاهده شد که درصد روغن هر دو نمونه بذر با تقریب خوبی مشابه بوده است. بنابراین از نسبت‌های بهینه به‌دست آمده در منبع ذکر شده (۱۱)؛ که بر مبنای میزان روغن

پذیر و قابل انفجار، سلامتی و ایمنی کاربر را به خطر می‌اندازد (۱۱). در حالی که با استفاده از استخراج واکنشی می‌توان نیاز به استخراج روغن پیش از ترانس استریفیکاسیون برای تولید بیودیزل را حذف کرد (۱۲). در این روش روغن به طور هم‌زمان استخراج و فرآیند استری شدن در فرآیندی یک مرحله‌ای به آلکیل استر تبدیل می‌شود. بنابراین مراحل جداگانه استخراج و پالایش روغن به علت استخراج هم‌زمان توسط واکنش دهنده حذف می‌گردد.

در این پژوهش تلاش بر این است تا تاثیر میدان الکتریکی پالسی (PEF) به عنوان یک روش پیش آماده سازی در افزایش بازده استخراج روغن در فرآیند ترانس استریفیکاسیون تک مرحله ای دانه‌ی کلزا مورد بررسی قرار گیرد. دلیل استفاده از این روش غیر گرمایی، پایین بودن میزان مصرف انرژی، کوتاه بودن زمان استخراج، پایین بودن هزینه عملیاتی اعمال میدان و عدم نیاز به استخراج اولیه است.

استخراج سوکسله

برای استخراج تری گلیسرید از دانه کلزا با سایز مشخص از حلال‌های متانول، اتانول، مخلوط ۵۰-۵۰ متانول-اتانول و هگزان استفاده شد و استخراج به کمک دستگاه سوکسله انجام گردید. پس از انجام آزمایش برای بازیابی حلال و محاسبه میزان استخراج، بالن حاوی مخلوط حلال و روغن به کندانسور متصل شده و داخل حمام آبی با دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. آب سرد ورودی به کندانسور در دمای محیط (در حدود ۲۳-۲۱ درجه) تنظیم شد. هنگامی که کم‌تر از ۱۰ درصد از محلول داخل بالن باقی ماند، بازیابی حلال متوقف شده و باقی‌مانده به بشر از پیش توزین شده منتقل گردید. بشر در

پالسی، ۲۵ گرم پودر خشک کلزا بین دو الکترود و درون راکتور شیشه‌ای حاوی ۲۵۰ میلی لیتر محلول قلیایی تهیه شده از حل کردن سدیم هیدروکسید با غلظت ۰/۱ مول سود بر کیلوگرم متانول قرار گرفت (مطابق شکل ۲). سپس پالس‌هایی با شدت میدان ۷ kV/cm در دو فرکانس متفاوت ۲ و ۵۰ هرتز و در تعداد پالس ۶۰، ۱۲۰، ۱۵۰۰ و ۳۰۰۰ در دمای ۲۳ درجه و دمای معتدل ۳۵ درجه سانتی گراد به نمونه اعمال گردید.

هستند، با دقت مناسب برای انجام آزمایشات استفاده شد. بر همین اساس نسبت بهینه ۴۷۵:۱ متانول به روغن برای تعیین میزان متانول (۲۵۰ میلی لیتر) و نیز مقدار بهینه ۰/۱ مول سود بر کیلوگرم حلال در فرآیند ترانس استریفیکاسیون، به کار برده شد.

استخراج با استفاده از میدان الکتریکی پالسی

برای انجام فرآیند استخراج با استفاده از میدان الکتریکی



شکل ۲- راکتور دو جداره به همراه الکترودها در حلال

Figure 2- Jacket reactor with electrodes in solvent

آب دیونیزه (۲/۵ برابر حجمی) شسته و با استفاده از دکانتور جداسازی شده و توسط سدیم فسفات آب موجود در آن به طور کامل حذف گردید. وزن نهایی به عنوان وزن بیودیزل استخراجی ثبت و نمونه برای آنالیز N.M.R فرستاده شد.

استخراج بدون اعمال میدان الکتریکی پالسی

برای استخراج بیودیزل بدون کمک میدان الکتریکی پالسی، ابتدا ۲۵ گرم از دانه روغنی خرد و الک شده داخل بالن ته گرد ۵۰۰ ml مجهز به گرداننده با سرعت ثابت ۴۰۰ rpm ریخته و بالن داخل حمام آبی در دمای ثابت قرار داده شد. ۲۵۰ ml محلول قلیایی با غلظت ۰/۱ مولار تا دمای ۲۳ و ۳۵ درجه سانتی گراد پیش گرم سپس به بالن انتقال داده شد و واکنش در

پس از گذشت ۱۲۰ دقیقه از واکنش برای خنثی کردن کاتالیست و جلوگیری از پیشرفت واکنش، مخلوط با اسید هیدروکلریدریک ۱۲ مولار تیترا شده و به دکانتور منتقل گشت. سپس ۵۰ میلی لیتر نرمال هگزان به عنوان حلال کمکی به مخلوط اضافه و پس از استراحت ۱۰ دقیقه ای مخلوط متانول-بیودیزل-هگزان، با اضافه کردن ۲۵ میلی لیتر آب مقطر دیونیزه به مخلوط، محلول حاصل در کمتر از ۳۰ ثانیه دو فازی شد. پس از خارج کردن فاز پایین (فاز متانول)، فاز بالا که حاوی بیودیزل و نرمال هگزان بود داخل یک ارلن از پیش توزین شده ریخته شده و بعد از بازیابی هگزان، در فواصل زمانی ۵ دقیقه ای تا رسیدن به وزن ثابت درون آون با دمای ۸۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد. سپس بیودیزل استخراجی با

که در این رابطه W_{ester} جرم استر در فاز بالا، W_{tg} جرم تری گلیسرید داخل دانه و ضریب ۰/۹۹۵ برای اصلاح اختلاف جرم مولکولی تری گلیسرید و استر است

یافته ها

تعیین دانسیته بیودیزل

دانسیته یکی از خواص عمومی کیفیت بیودیزل و مقدار استاندارد آن در محدوده ۰/۹۰-۰/۸۵ است. برای محاسبه دانسیته می توان مستقیماً از دانسیتومتر استفاده کرد و یا از طریق اندازه گیری جرم مخصوص با پیکنومتر، دانسیته را محاسبه کرد. برای استفاده از این روش، ابتدا پیکنومتر یک ساعت داخل آون ۹۰ درجه قرار داده شده و پس از خنک شدن در دسیکاتور وزن گردید. در مرحله بعد، یک بار پیکنومتر خشک حاوی آب مقطر و یک بار پیکنومتر خشک حاوی بیودیزل وزن شد. جرم مخصوص بیودیزل از طریق رابطه (۳) و دانسیته بیودیزل از طریق رابطه (۴) محاسبه شدند.

$$sg_{bio} = \frac{W_{pb} - W_p}{W_{pw} - W_p} \quad (3)$$

$$\rho_{bio} = sg_{bio} \times \rho_w \quad (4)$$

که در این رابطه sg_{bio} جرم مخصوص بیودیزل، W_{pw} وزن پیکنومتر خشک حاوی آب مقطر، W_{pb} وزن پیکنومتر خشک حاوی بیودیزل، W_p وزن پیکنومتر خشک، ρ_{bio} دانسیته بیودیزل و ρ_w دانسیته آب مقطر است.

جرم مخصوص و دانسیته بیودیزل طبق رابطه (۳) و (۴) به ترتیب برابر با $sg_{bio} = 0/851$ و $\rho_{bio} = 851 \text{ kg/m}^3$ به دست آمده است.

استخراج واکنشی بدون اعمال میدان الکتریکی پالسی

درصد تبدیل و بازده فرآیند ترانس استریفیکاسیون در دمای ۳۵ درجه سانتی گراد و پس از طی زمان استخراج ۱ دقیقه و زمان استراحت ۱۲۰ دقیقه با روش NMR و استفاده از مساحت پیک متیل استر و تری گلیسرید درج شده در (۳) و با به کارگیری معادلات (۱) و (۲) محاسبه شده است.

زمان ۳۰ و ۶۰ ثانیه و دمای مشخص، در مخلوط صورت گرفت. پس از طی زمان ۲ ساعت از واکنش همانند روش میدان الکتریکی پالسی، اسید هیدروکلریک ۱۲ مولار به مخلوط اضافه گردید. مخلوط شامل دانه، با استفاده از فیلتراسیون تحت خلأ جدا شده و مانند استخراج با میدان الکتریکی پالسی به محلول استخراج ۵۰ میلی لیتر نرمال هگزان و ۲۵ میلی لیتر آب مقطر دیونیزه اضافه گردید. به این ترتیب پس از ۱۰ دقیقه استراحت، مخلوط به دو فاز شامل استر در فاز بالا و گلیسرول در فاز پایین تقسیم شده و دو فاز از طریق قیف جدا کننده جداسازی شدند. وزن هر لایه ثبت شده و فاز استر با استفاده از روش H N.M.R آنالیز گردید.

استفاده از H N.M.R برای تعیین درصد تبدیل در

واکنش ترانس استریفیکاسیون

از ده سال گذشته تاکنون، نقش NMR در شیمی روغن ها افزایش یافته است. اندازه گیری ها با روش NMR می تواند مسیر تکمیل واکنش ترانس استریفیکاسیون را نیز مشخص نماید. اولین بار گلبارد و همکاران (۱۹۹۵) معادله (۱) را برای تعیین بازده فرآیند ترانس استریفیکاسیون روغن کلزا با استفاده از روش آنالیز NMR تعیین کردند (۱۷). این معادله تنها برای فرآیندهای الکلیز انجام شده با متانول قابل استفاده است و برای باقی الکل ها باید اصلاحاتی در آن صورت گیرد.

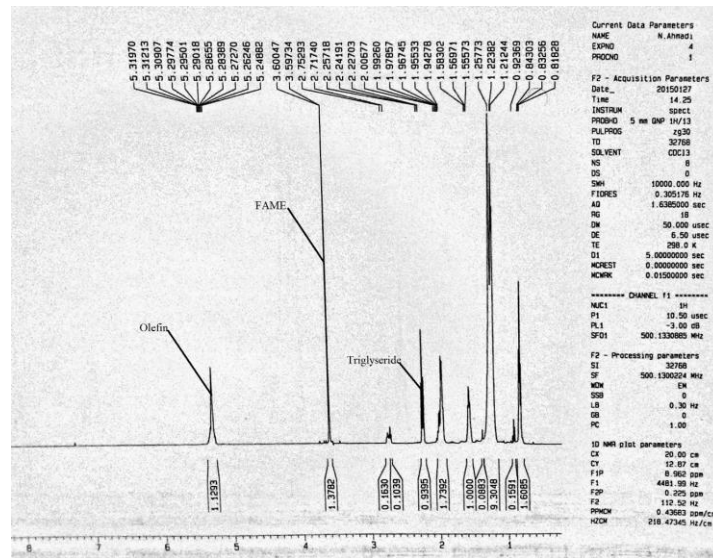
$$C = 100 \times \left(\frac{2 \times I_{ME}}{3 \times I_{CH_2}} \right) \quad (1)$$

در این معادله C درصد تبدیل گلیسریدها به متیل استر اسید چرب، I_{ME} مساحت پیک متیل استر و I_{CH_2} مساحت پیک گروه متیلن گلیسریدها است. ضریب ۲ و ۳ نیز به ترتیب مربوط به تعداد اتم کربن گروه متیلن و گروه استر است.

بازده استر استخراج شده

بازده استر استخراج شده پس از اتمام آزمایش را می توان از رابطه (۲) نیز محاسبه کرد:

$$Ester Yield = \frac{W_{ester} \times 0.995}{W_{tg}} \times 100 \quad (2)$$



شکل ۳- طیف ¹H NMR بیودیزل به دست آمده از ترانس استریفیکاسیون تک مرحله ای قلیایی بدون اعمال میدان

الکتریکی پالسی در دمای ۳۵ C و زمان استراحت ۱۲۰ min (حلال CDCl₃)

Figure 3- NMR spectrum of biodiesel obtained from alkaline in-situ transesterification without pulsed electric field at T=35 °C and rest time 120 min (CDCl₃ as solvent)

فرآیند ترانس استریفیکاسیون تک مرحله ای قلیایی، در جدول (۱) خلاصه شده است.

$$C = 100 \times \left(\frac{2 \times I_{ME}}{3 \times I_{CH_2}} \right) = 97.80\% \quad \text{درصد تبدیل}$$

آزمایشات صورت گرفته جهت اندازه گیری میزان بیودیزل با

جدول ۱- استخراج واکنشی بدون اعمال میدان الکتریکی پالسی

Table 1- Reactive extraction without pulsed electric field

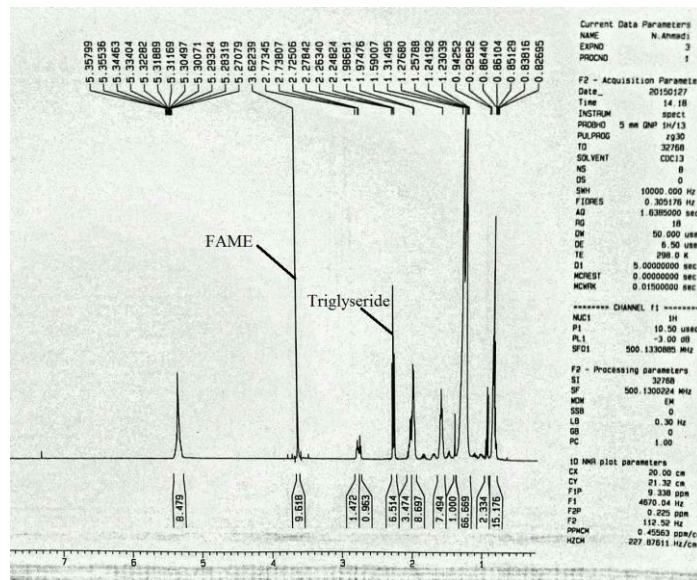
شماره مش	زمان (s)	دما (°C)	وزن بیودیزل (g)	بازده استر (%) از روش نسبی رابطه (۲)	بازده استر (%) از روش NMR رابطه (۱)
۱۶	۶۰	۳۵	۰/۳۴	۳/۶۹	۳/۵۴
۲۰	۶۰	۳۵	۰/۷۸	۸/۳۹	۸/۱۲
۳۰	۶۰	۳۵	۰/۹۸	۱۰/۴۸	۱۰/۲۰
۵۰	۶۰	۳۵	۱/۷۷	۱۸/۸۳	۱۸/۴۲

در جدول (۱) بازده استخراج فرآیند واکنشی (یا فرآیند ترانس استریفیکاسیون تک مرحله ای) پایین است. زیرا هیچ گونه عملیات پیش آماده سازی و یا عملیات پس از اختلاط، مانند اعمال فشار در آن صورت نگرفته و استخراج تنها به واسطه حرارت و وجود کاتالیست انجام گرفته است. بنابراین این بازده پایین قابل انتظار است. البته زمان انجام فرآیند و دما نیز در این عملیات موثر است. با افزایش زمان و دما میزان بیودیزل استخراجی مقدار بسیار کمی افزایش یافته و در نتیجه بازده استر نیز افزایش می‌یابد. اما به دلیل جزیی بودن تاثیر، از اعمال آن‌ها صرف نظر شده است. همچنین مقایسه بازده محاسبه شده از روش نسبی و روش NMR نیز در (۱) آمده است. برای تصحیح ضریب ۰/۹۹۵ به کار رفته در رابطه (۲) که از نسبت جرم مولکولی استر به تری‌گلیسرید بدست آمده است، از روش NMR استفاده شده است. این ضریب از رابطه (۱) برابر با ۰/۹۷۸ حاصل شده است. در جدول (۱) اختلاف بازده‌ها کم‌تر از ۰/۵ درصد است. در نتیجه می‌توان در صورت عدم امکان استفاده از روش‌های آنالیز هم‌چون NMR و HPLC از رابطه (۲) با دقت خوبی استفاده کرد.

در جدول (۱) بازده استخراج فرآیند واکنشی (یا فرآیند ترانس استریفیکاسیون تک مرحله ای) پایین است. زیرا هیچ گونه عملیات پیش آماده سازی و یا عملیات پس از اختلاط، مانند اعمال فشار در آن صورت نگرفته و استخراج تنها به واسطه حرارت و وجود کاتالیست انجام گرفته است. بنابراین این بازده پایین قابل انتظار است. البته زمان انجام فرآیند و دما نیز در این عملیات موثر است. با افزایش زمان و دما میزان بیودیزل استخراجی مقدار بسیار کمی افزایش یافته و در نتیجه بازده استر نیز افزایش می‌یابد. اما به دلیل جزیی بودن تاثیر، از اعمال آن‌ها صرف نظر شده است. همچنین مقایسه بازده محاسبه شده از روش نسبی و روش NMR نیز در (۱) آمده است. برای تصحیح ضریب ۰/۹۹۵ به کار رفته در رابطه (۲) که از نسبت جرم مولکولی استر به تری‌گلیسرید بدست آمده است، از روش NMR استفاده شده است. این ضریب از رابطه (۱) برابر با ۰/۹۷۸ حاصل شده است. در جدول (۱) اختلاف بازده‌ها کم‌تر از ۰/۵ درصد است. در نتیجه می‌توان در صورت عدم امکان استفاده از روش‌های آنالیز هم‌چون NMR و HPLC از رابطه (۲) با دقت خوبی استفاده کرد.

درجه سانتی گراد و پس از طی زمان استخراج ۱ دقیقه و زمان استراحت ۱۲۰ دقیقه با روش NMR در شکل‌های (۴) و (۵) به‌کارگیری روابط (۱) و (۲) محاسبه شده است.

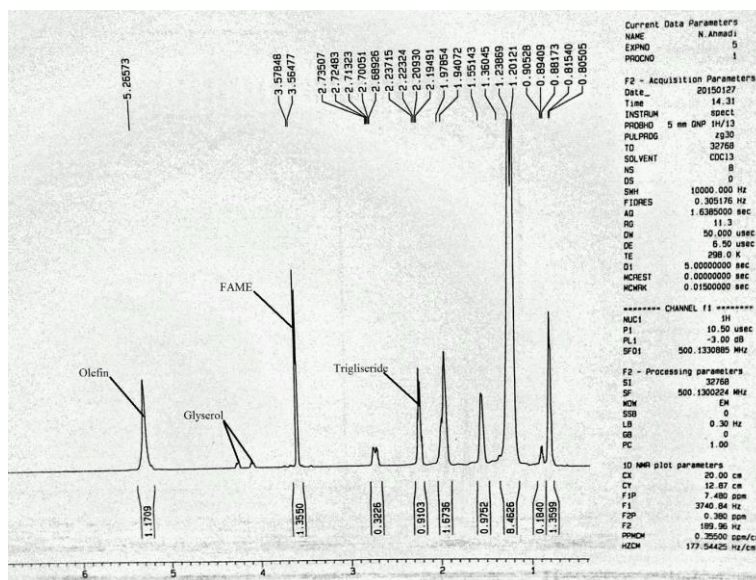
استخراج واکنشی تحت تاثیر میدان الکتریکی پالسی درصد تبدیل و بازده فرآیند ترانس استریفیکاسیون تک مرحله‌ای با اعمال میدان الکتریکی پالسی، در دماهای ۲۳ و ۳۵



شکل ۴- طیف HNMR بیودیزل بدست آمده از ترانس استریفیکاسیون تک مرحله ای قلیایی با اعمال میدان الکتریکی پالسی در دمای ۲۳ C و زمان استراحت ۱۲۰ min (حلال CDCl₃)

Figure 4- NMR spectrum of biodiesel obtained from alkaline in-situ transesterification with pulsed electric field at T=23 °C and rest time 120 min (CDCl₃ as solvent)

$$C = 100 \times \left(\frac{2 \times I_{ME}}{3 \times I_{CH_2}} \right) = 98.44\% \quad \text{درصد تبدیل}$$



شکل ۵- طیف HNMR بیودیزل بدست آمده از ترانس استریفیکاسیون تک مرحله ای قلیایی با اعمال میدان الکتریکی پالسی در دمای ۳۵ C و زمان استراحت ۱۲۰ min (حلال CDCl₃)

Figure 5- NMR spectrum of biodiesel obtained from alkaline in-situ transesterification with pulsed electric field at T=35 °C and rest time 120 min (CDCl₃ as solvent)

قدرت بیش از ۱ kV/cm، حفره‌های دائمی روی دیواره سلولی ایجاد می‌شود که انتقال جرم و استخراج روغن را سهولت می‌بخشد.

در شکل (۶) درصد بازده جرمی بیودیزل به‌دست آمده از استخراج، قبل از اعمال میدان پالسی و بعد از آن مشاهده می‌شود. درصد بازده جرمی بیودیزل پس از اعمال میدان با قدرت ۷ kV/cm و تعداد پالس ۳۰۰۰ در دمای ۳۵ C در مدت زمان ۶۰ s، ۹/۰۴ درصد در اندازه مش ۱۶، ۱۵/۸۹ درصد در اندازه مش ۲۰، ۵۳/۲ درصد در اندازه مش ۳۰ و ۵۸/۵۱ درصد در اندازه مش ۵۰ افزایش یافت.

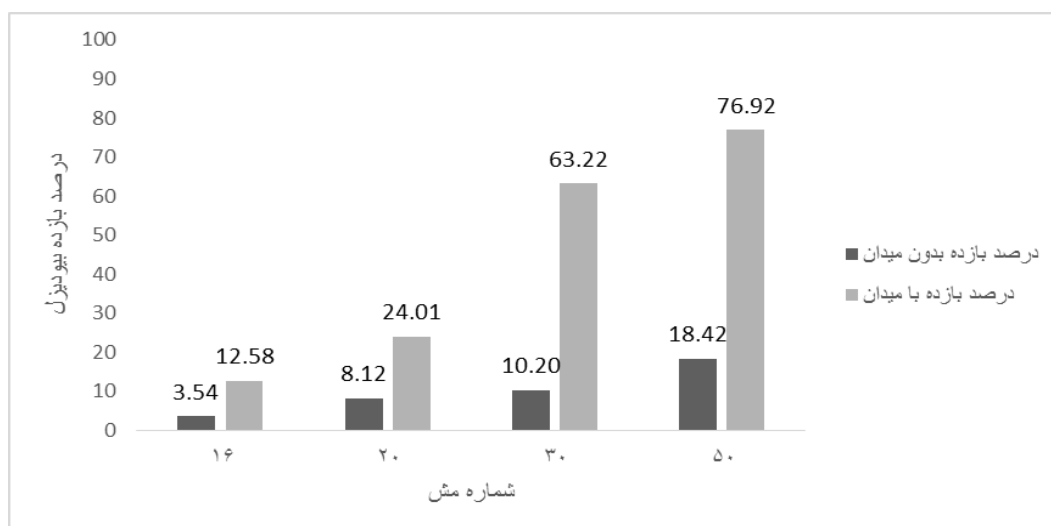
$$C = 100 \times \left(\frac{2 \times I_{ME}}{3 \times I_{CH_2}} \right) = 99.24\%$$

درصد تبدیل:

مطابق ۵ مقادیر درصد تبدیل به‌دست آمده از فرآیند در دمای ۲۳ و ۳۵ درجه به ترتیب برابر با ۹۸/۴۴٪ و ۹۹/۲۴٪ است. بنابراین افزایش ۱۲ درجه‌ای دما موجب افزایش ۰/۸ درصدی درصد تبدیل و در نتیجه بازده فرآیند شده است.

اثر میدان الکتریکی پالسی بر درصد بازده بیودیزل استخراجی

عموماً بازده بیودیزل به‌دست آمده از کلزا پس از اعمال میدان الکتریکی پالسی افزایش می‌یابد. با اعمال میدان الکتریکی با



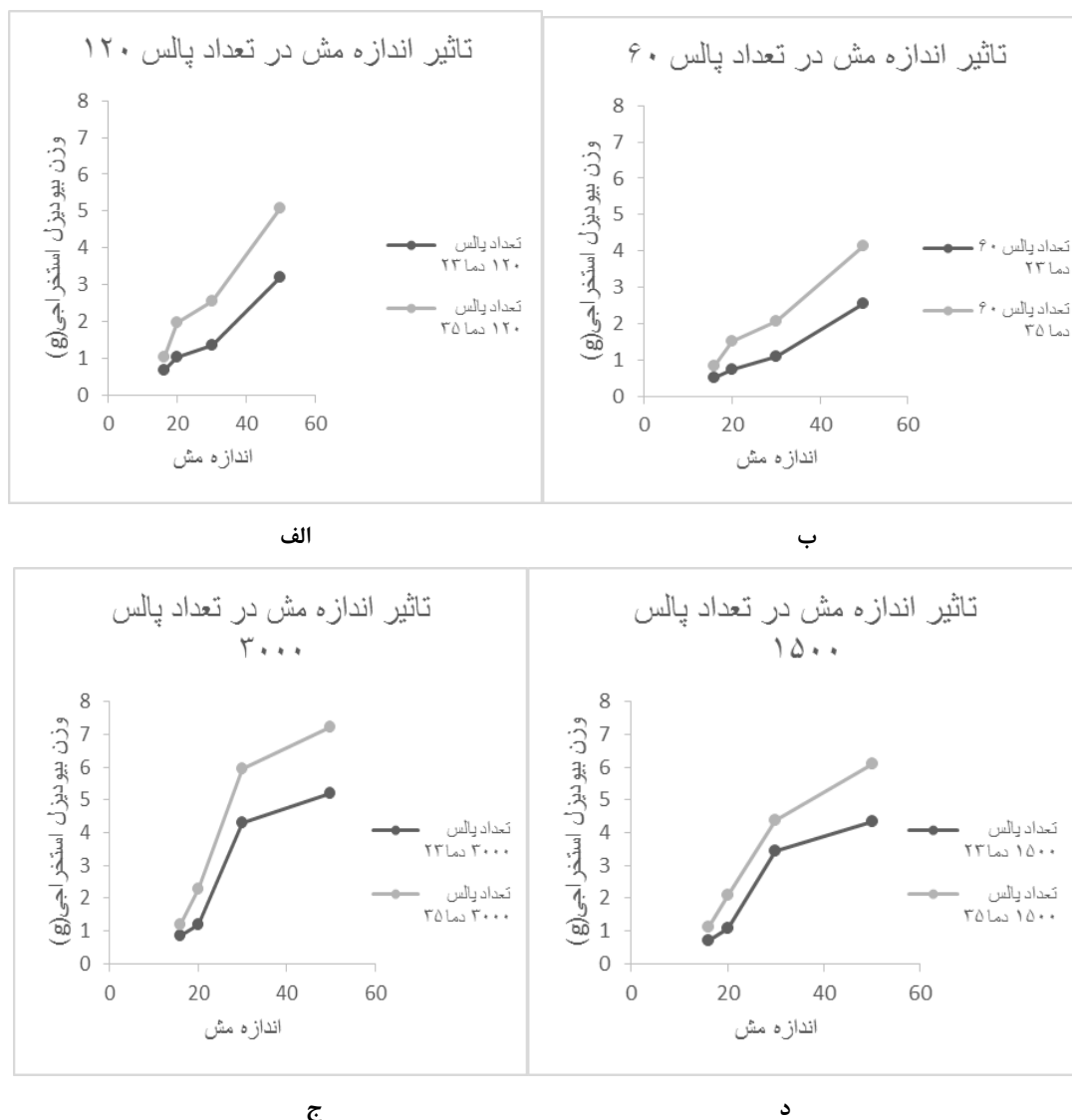
شکل ۶- مقایسه بازده جرمی بیودیزل قبل و بعد از اعمال میدان پالسی ۷ kV/cm با فرکانس ۵۰ Hz در زمان استخراج ۶۰ s و دمای ۳۵ C

Figure 6- Comparison biodiesel efficiency before and after the application of pulse field 7kV/cm, F=50 Hz, t=60 s and T= 35°C

۰/۰۱ زمان استخراج معمول، می‌توان به بیش از ۹۰٪ بازده جرمی استر دست پیدا کرد.

۲،۳،۳. تاثیر اندازه ذره بر جرم بیودیزل استخراجی اثر اندازه ذره به ازای تعداد پالس‌های مختلف در میدانی با قدرت ۷ kV/cm، بر جرم بیودیزل حاصل از استخراج را می‌توان در شکل ۷ (الف تا د) مشاهده کرد.

طبق نتایج به‌دست آمده از زکریا و هاروی، حداکثر بازده استخراج در دمای ۳۵ درجه و زمان ۱۲۰ دقیقه برای مش ۵۰ (با ثابت بودن باقی پارامترها) برابر با ۸۵٪ است. در حالی که پس از اعمال میدان الکتریکی پالسی در دمای ۳۵ درجه و زمان استخراج ۱ دقیقه برای مش ۵۰ این مقدار به ۷۶/۹۲ درصد رسیده است. این بدان معنا است که با استفاده از میدان در

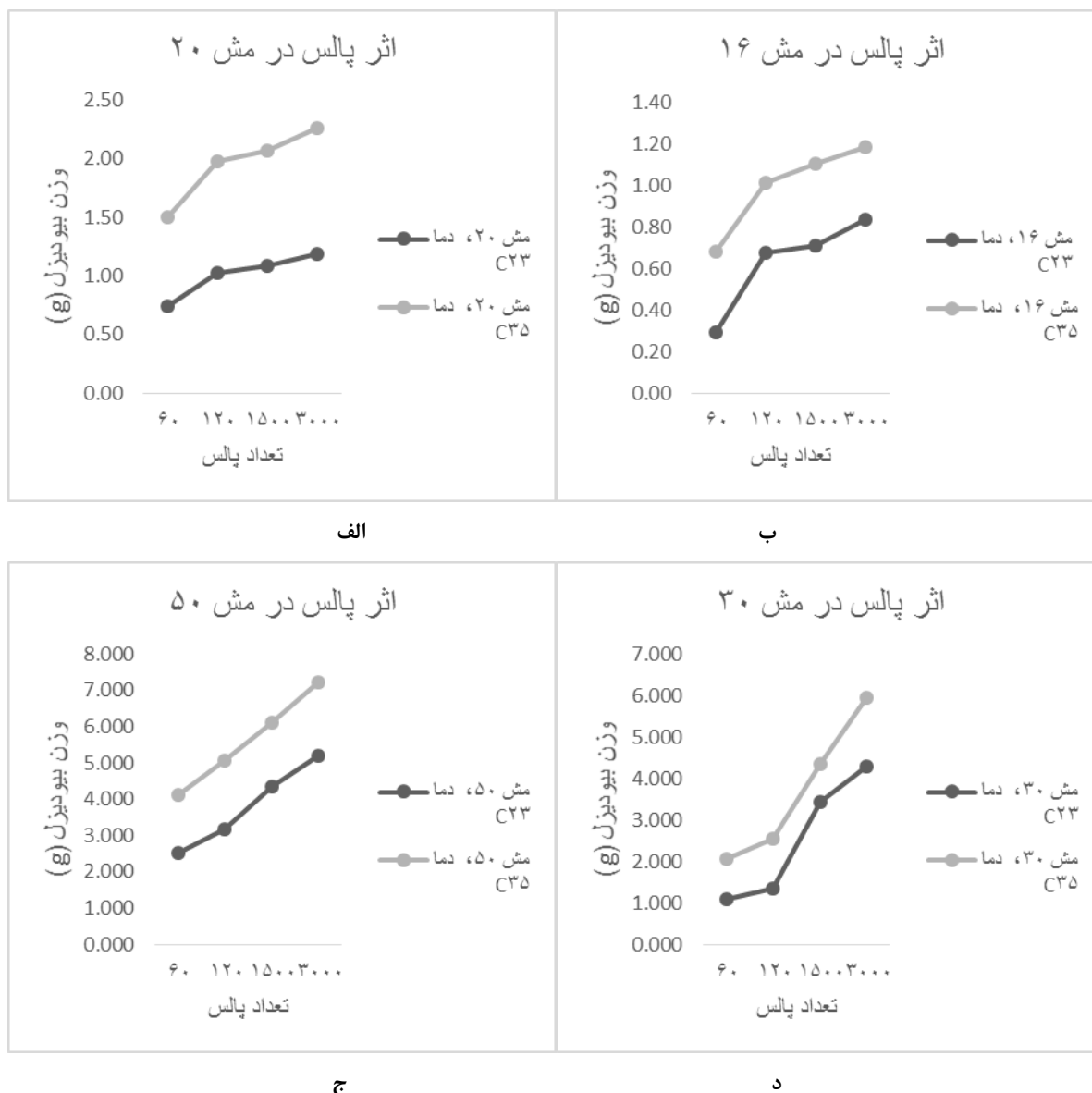


شکل ۷- تاثیر اندازه مش بر وزن بیودیزل در تعداد پالس های مختلف (الف: ۶۰، ب: ۱۲۰، ج: ۱۵۰۰، د: ۳۰۰۰)

Figure 7- The impact of mesh size on the weight of biodiesel at different number of pulses (a.60, b.120, c.1500, d.3000)

تاثیر فرکانس و تعداد پالس بر جرم بیودیزل استخراجی در شکل ۸ (الف تا د) اثر افزایش پالس در میدان 7 kV/cm و دمای 23°C و 35°C بر از هم گسیختگی دیواره سلولی دانه روغنی و وزن بیودیزل استخراج شده از روش میدان الکتریکی پالسی مورد بررسی قرار گرفته است. همان طور که مشاهده می شود در تمامی حالات با افزایش فرکانس و زمان اعمال پالس که مستقیماً منجر به افزایش تعداد پالس می شوند، میزان استخراج افزایش می یابد.

افزایش سایز مش به معنای کاهش اندازه ذرات است. همان طور که مشاهده می شود در تعداد پالس یکسان، با کاهش اندازه ذره میزان تولید بیودیزل افزایش می یابد که این امر می تواند ناشی از شکست تعداد بیشتر از دیواره های سلولی طی فرایند خرد کردن و در نتیجه آزاد شدن روغن بیشتر روی سطح ذره باشد. همچنین کاهش اندازه ذره منجر به کوتاه تر شدن مسیر نفوذ روغن، حلال و کاهش مسیر نفوذ پالس به دیواره سلولی شده و استخراج را افزایش می دهد.



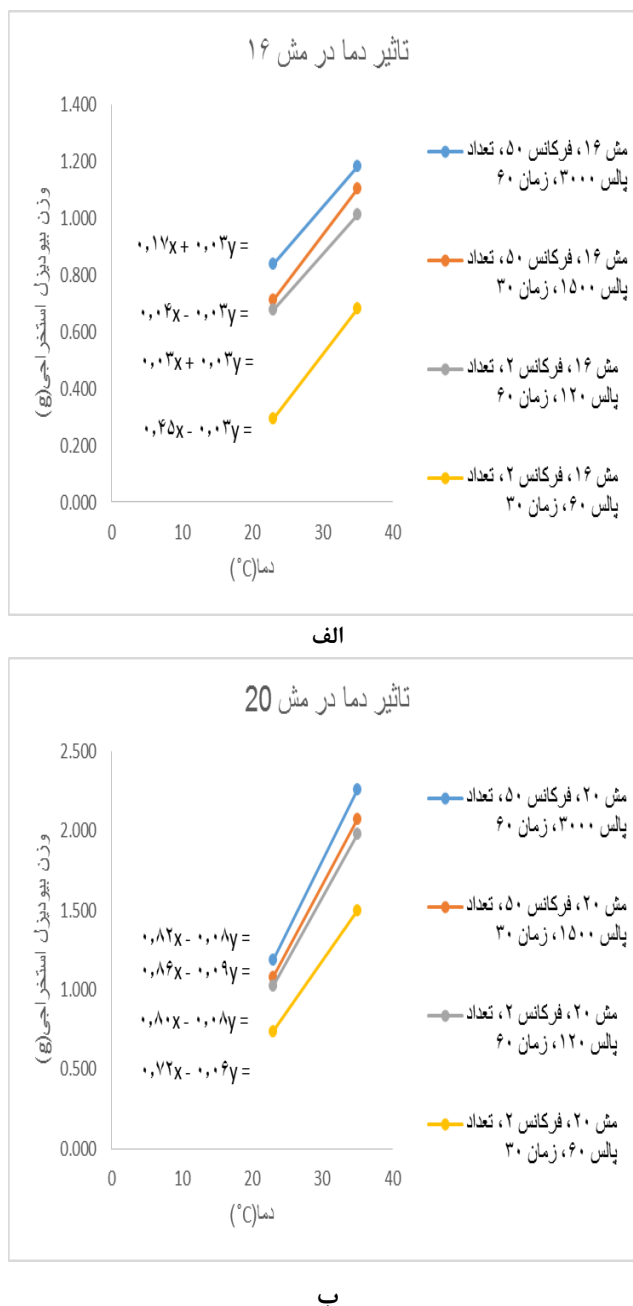
شکل ۸- تاثیر تعداد پالس بر وزن بیودیزل در مش های مختلف (الف: ۱۶، ب: ۲۰، ج: ۳۰، د: ۵۰)

Figure 8- The impact of number of pulses on the weight of biodiesel at different mesh (a.16, b.20, c.30, d.50)

تاثیر دمای واکنش بر جرم بیودیزل استخراجی

(۹-الف) و (۹-ب) درمی یابیم که افزایش دما از ۲۳ به ۳۵ درجه سانتی گراد در ذرات بین ۱۲۰۰-۹۰۰ میکرون (مش ۲۰-۱۶) اثر جزیبی بر بهبود استخراج دارد ولی هرچه ذرات کوچک تر باشند، این اثر مشهودتر است. بنابراین طبق نظر وینسنته (۲۰۰۵) می توان فرآیند ترانس استریفیکاسیون را در دمای زیر ۲۰ درجه بدون تاکید زیاد بر سرعت و درصد تبدیل انجام داد که از نظر اقتصادی فرآیندی مطلوب است (۱۸).

اثر افزایش دما بر وزن بیودیزل استخراجی در دو مش ۱۶ و ۲۰ در شکل ۹ (الف و ب) مورد بررسی قرار گرفته است. افزایش شدت استخراج و افزایش دمای واکنش از ۲۳ به ۳۵ درجه سانتی گراد، سرعت تشکیل استر خصوصا در اوایل واکنش را افزایش می دهد. با وجود این، بازه تعادلی نهایی مانند قبل بوده و زمان مورد نیاز برای رسیدن به حداکثر بازده در دماهای بالا و پایین مشابه است. بر اساس شیب نمودار به دست آمده از شکل



شکل ۹- اثر دما بر وزن بیودیزل استخراجی با قدرت میدان 7 kV/cm در دو مش الف: ۱۶ و ب: ۲۰

Figure 9- The effect of temperature on the weight of biodiesel extracted with field strength 7 kV/cm in two mesh size a.16 and b. 20

نتیجه گیری

آن برابر با $18/43\%$ است، در حالی که اعمال میدان برای همین فرآیند درصد تبدیل را حدوداً 1% و درصد بازده جرمی را برای حالت حداکثری $58/5\%$ افزایش می‌دهد. به‌علاوه، در صورت استفاده از این روش برای رسیدن به بازده بالا، دیگر نیازی به حرارت دهی در دمای بالا و زمان طولانی نیست. در نتیجه مصرف انرژی بسیار کاهش می‌یابد. از طرفی مشخص گردید با

در این مقاله اثر میدان الکتریکی پالسی بر بازده جرمی بیودیزل تولید شده از فرآیند استخراج واکنشی دانه کلزا، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد بکارگیری روش PEF منجر به بهبود فرآیند استخراج می‌شود، بطوریکه حداکثر درصد تبدیل در فرآیند استخراج واکنشی بدون میدان، محاسبه شده از روش H NMR، برابر با $97/80\%$ بوده و حداکثر درصد بازده جرمی

Faculty of Agricultural Machinery, Page 17. (In Persian)

- 8- Ma, F. & Hanna, M. A., Biodiesel Production: a Review. Bio Resource Technology, 1999. 70: p. 1-15.
- 9- House, W., Twenty in Ten: Strengthening America's Energy Security. Fact Sheet. Washington, DC: White House Office of Communications, January, 2007. 23.
- 10- Kemp, W.H., Biodiesel, basics and beyond: A comprehensive guide to production and use for the home and farm. 2006: Aztext Pr.
- 11- Zakaria, R. and A.P. Harvey, Direct production of biodiesel from rapeseed by reactive extraction/in situ transesterification. Fuel Processing Technology, 2012. 102: p. 53-60.
- 12- Harrington, K.J. and C. D'Arcy-Evans, A comparison of conventional and in situ methods of transesterification of seed oil from a series of sunflower cultivars. Journal of the American Oil Chemists Society, 1985. 62(6): p. 1009-1013.
- 13- Pourzaki, A., Mirzaee, H., Pulsed Electric Field Generators in food processing. 18th National Congress on Food Technology, Oct 2008. Mashhad, Iran.
- 14- Pourzaki, A., Mirzaee, H., New High Voltage Pulse Generators. Recent Patents on Electric Engineering, Bentham Science Publishers Ltd, 2009. 2: p. 65-76.
- 15- Schroeder, S., Buckow, R., Knoerzer, K., Numerical simulation of pulsed electric field (PEF) processing for chamber design and optimization. 17th International Conference on CFD in

کاهش اندازه ذره و با افزایش فرکانس، تعداد پالس و دما، مقدار جرمی تولید بیودیزل افزایش می‌یابد.

تشکر و قدردانی

بدین وسیله از حمایت‌های مالی و خدماتی دانش‌کده فنی دانشگاه گیلان جهت انجام این پروژه قدردانی می‌گردد.

Reference

- 1- Ghobadian, B., Khatami Far, M., 2006, Biodiesel production from edible oil residue, 2nd national conference of agricultural waste material, Tehran, Iran. (In Persian).
- 2- Fayazi, I., 2013, Biodiesel production using ultrasonic method, M.Sc. in agricultural machinery, Tarbiat Modares University, Faculty of Agricultural Machinery, Page 7. (In Persian).
- 3- Demirbas, A., Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. Energy conversion and management, 2003. 44: p.2093-2109.
- 4- Krawczyk, T., Biodiesel-alternative fuel makes inroads but hurdles remain. Inform, 1996. 7(8): p. 801-829.
- 5- Canakci, M. and J.H. Van Gerpen, Comparison of engine performance and emissions for petroleum diesel fuel, yellow grease biodiesel, and soybean oil biodiesel. Transactions of the ASAE, 2003. 46(4): p. 937-944.
- 6- Al-Widyan, M. I. and Al-Shyoukh, A. O., Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel. Bioresource technology, 2002. 85: 253-256.
- 7- Nazari, A. 2009, Determination of fuel properties of rapeseed oil as biodiesel, M.Sc. in agricultural machinery, Ferdowsi University of Mashhad,

- transesterification of vegetable oils. American oil Chemist's Society, 2012. 89(7): p. 619-630.
- 18- Vicente, G., et al., Kinetics of sunflower oil methanolysis. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005. 44(15): p. 5447-5454.
- the Minerads and Process Industries CSIRO, 2009. Australia.
- 16- Asavasanti, S., Ristenpart, W., Stroeve, P., Barrett, D.M., Permeabilization of Plant Tissue by Monopolar Pulsed Electric Field: Effect of Frequency. Journal of Food Science, 2011. 76.
- 17- Andrade, D.F., et al, Assessment of different measurement methods using H-NMR data for the analysis of the