

مدل سازی راکتور هیدروژناسیون روغن سویا

رحمت ستوده قره باغ^{۱*}، لیلا نیک نام^۲ و نوید مستوفی^۱

^۱ دانشیار دانشکده مهندسی شیمی - پردیس دانشکده های فنی - دانشگاه تهران

^۲ دانش آموخته کارشناسی ارشد مهندسی شیمی - پردیس دانشکده های فنی - دانشگاه تهران

(تاریخ دریافت ۸۳/۱۲/۲۲، تاریخ دریافت روایت اصلاح شده ۸۶/۶/۳۱، تاریخ تصویب ۸۶/۹/۱۲)

چکیده

در این مقاله راکتور متناوب هیدروژناسیون روغن سویا مدلسازی شده است. راکتور فوق از یک مخزن بزرگ همزن دار دو جداره تشکیل شده که برای مدلسازی آن باید مدل هیدرودینامیکی با مدل سینتیک واکنشهای شیمیایی اصلی بطور همزمان مورد بررسی قرار گیرد. اطلاعات سینتیکی مورد نیاز برای حل سیستم معادلات جرم و انرژی راکتور از روی داده های تجربی موجود در منابع علمی استخراج گردیده است نتایج مدل بسط یافته شده با داده های تجربی حاصل از راکتور هیدروژناسیون روغن سویا مورد مقایسه قرار گرفته و تطابق خوبی بین داده های تجربی و پیش بینی مدل بدست آمده است. نتایج این مطالعات می تواند در طراحی، بهینه سازی و پیش بینی خواص روغن تولید شده در این نوع راکتورها مورد استفاده قرار گیرد.

واژه های کلیدی: روغن سویا - هیدروژناسیون - سینتیک واکنش - طراحی محصول - مدلسازی راکتور

مقدمه

تغییر طعم و ایجاد بوی نامطلوب در محصول نهایی می گردد که این امر فساد تدریجی روغن را به همراه داشته و زمان ماندگاری آن را به شدت کاهش می دهد [۱]. برای افزایش مقاومت حرارتی و اکسیداتیو روغن لازم است با انجام فرآیندهای تکمیلی مانند هیدروژناسیون با اشباع کردن پیوندهای غیر اشباع محدوده کاربرد روغن وسیع تر گردد. این فرآیند بر ساختار مولکولی روغن ها اثر گذاشته و خواص فیزیکوشیمیایی آنها را بهبود می بخشد که از جمله موارد آن میتوان به افزایش نقطه ذوب روغن و کاهش پیوندهای چندانگانه و عدد یدی تری گلیسیریدها اشاره نمود.

اسیدهای چرب با دو ویا سه پیوند غیر اشباع در شرایط معمولی بصورت مایع بوده در حالی که اسیدهای چرب با یک پیوند غیر اشباع با نقطه ذوب حدود ۱۶ درجه سانتی گراد به شکل نیمه جامد و اسیدهای چرب کاملاً اشباع بصورت جامد می باشند [۱]. در طی فرآیند هیدروژناسیون میزان اسیدهای چرب با چند پیوند دوگانه کاهش و اسیدهای چرب با یک پیوند دوگانه افزایش می یابد، بنابراین هدف اصلی از هیدروژناسیون بالا بردن نقطه ذوب روغن و دست یافتن به ترکیباتی با بیشترین درصد اسیدهای چرب تک پیوندی مقاوم در برابر اکسیداسیون می باشد.

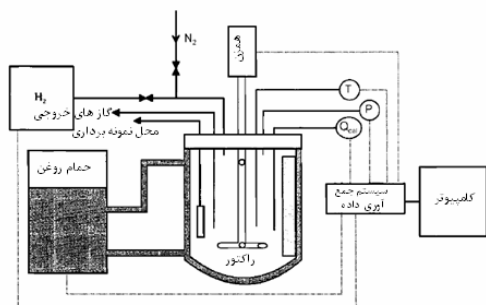
روغن سویا با حدود ۴۰٪ پروتئین از مهم ترین روغن های نباتی است که در جهان تولید می گردد که این اهمیت ناشی از فراوانی، ارزانی، کیفیت مطلوب و تنوع محصولات جانبی حاصل از فرآوری آن از جمله مواد پروتئینی می باشد.

جدول ۱: خواص فیزیکی و شیمیایی روغن سویا.

عنوان	واحد/فرمول	مقدار
عدد یدی	(g I ₂ /100g)	۱۲۸
عدد صابونی	(mg KOH/g)	۱۸۹
دانسیته نسبی	(g/cm ³)	۰/۹۱۹-۰/۹۲۵
اسیدهای چرب		فرمول و درصد وزنی
پالمیتیک	C16:0	۴-۲۷
استئاریک	C18:0	۳-۲۸
اولئیک	C16:1-2	۲۰-۶۰
لینولئیک	C18:2	۲۰-۶۰
لینولنیک	C18:3	۲-۱۴
غیره	C14:0-C24:0	۰/۵-۲

همان طور که در جدول (۱) نشان داده شده است، با توجه به درصد بالای ترکیبات غیر اشباع، روغن سویا تا ۱۰ درجه سانتی گراد به صورت مایع می باشد که این از مزیت های مهم این روغن محسوب می گردد. اما وجود مقدار نسبتاً زیاد اسید لینولنیک با سه پیوند دوگانه پایداری روغن را در برابر اکسیداسیون کاهش داده و باعث

۰/۱٪ کاتالیزور نیکل انجام شده است.



شکل ۲: راکتور مورد استفاده در آزمایشگاه.

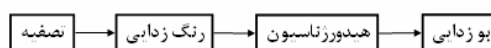
مطابق شکل (۲)، این راکتور از یک مخزن همزن دار و یک المان حرارتی جهت کنترل دما در طول واکنش تشکیل شده است. روغن خروجی از مرحله رنگزدائی به همراه کاتالیزور، تحت خلاء ۲۰ میلی متر جیوه وارد این راکتور شده و توسط بخار فوق اشباع تا ۱۴۰ درجه سانتی گراد گرم می شود. سپس سیستم خلاء قطع و واکنش با ورود گاز هیدروژن آغاز می گردد. نمونه برداری روغن سویا از راکتور در محدوده زمانی ۲۲۰-۴۰ دقیقه پس از شروع فرآیند با فاصله هر ۲۰ دقیقه انجام گرفته است. هر یک از نمونه های فوق مطابق روش AOCs CE 2-66 با استفاده از هگزان و پتاس الکی، متیله شده سپس اسید چرب متیله شده حاصل با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی SHIMADZU-17A با آشکارساز FID آنالیز گردیده است. ستون مورد استفاده در دستگاه کروماتوگرافی گازی از نوع مویینه SP 233 با طول ۶۰ متر با دمای اولیه ستون ۱۹۰ درجه سانتی گراد بوده که در مدت ۱/۵ دقیقه به ۲۲۰ درجه سانتی گراد می رسد. دمای محل تزریق نمونه ۲۲۰ درجه سانتی گراد و زمان آنالیز هر نمونه در دستگاه کروماتوگرافی گازی ۵۰ دقیقه بوده است.

برای رسیدن واکنش به سرعت های بالا باید محدودیت های هیدرودینامیکی برطرف و انتقال جرم بخوبی بین فازهای گاز- مایع و مایع- جامد صورت پذیرد. لذا به منظور ایجاد سطح تماس بیشتر بین گاز و مایع، هیدروژن از قسمت پایین، وارد راکتور می گردد. با توجه به اینکه واکنش هیدروژناسیون روغن یک واکنش گرمازا می باشد، پس از ورود گاز هیدروژن و شروع واکنش، جریان بخار بسته شده و از آب سرد برای کنترل دمای واکنش استفاده می شود. فشار راکتور و نسبت تبدیل با

بهبود خواص روغن در اغلب موارد مستلزم انجام مطالعه های تجربی گسترده می باشد، ولی با توجه به هزینه بالای مطالعه های تجربی و زمان بر بودن آن استفاده از روش های ریاضی غالباً می تواند ضمن کاهش هزینه های آزمایش های تجربی، امکان پیش بینی رفتار راکتور و به تبع آن پیش بینی و بهبود خواص محصول نهایی را ممکن سازد. در این تحقیق با انجام یک مدلسازی ریاضی روی راکتور هیدروژناسیون، ترکیب نهایی اسیدهای چرب روغن سویای هیدروژنه شده پیش بینی می گردد. از آنجائیکه واکنش هیدروژناسیون فرآیندی بسیار پیچیده می باشد لذا برای مدلسازی لازم است هیدرودینامیک راکتور و سینتیک واکنشها بطور کامل مشخص گردد. بنابراین هدف از این مطالعه مدلسازی فرآیند هیدروژناسیون روغن سویا می باشد که بتواند بدون نیاز به انجام آزمایش های پر هزینه و وقت گیر امکان پیش بینی خواص محصول خروجی از راکتور را فراهم آورد.

آزمایش های تجربی

روغن خام بدست آمده از فرآیند استخراج از دانه ابتدا تصفیه شده تا ناخالصی های آن جدا گردد. سپس روغن رنگزدائی شده و برای تولید روغنهای جامد یا نیمه جامد به بخش هیدروژناسیون انتقال می یابد. روغن هیدروژنه شده به قسمت بوزدائی منتقل تا ترکیبات سبک آلدئیدی، کتونی و بودار آن خارج گردد (شکل ۱).



شکل ۱: نمودار جعبه ای فرآیند تصفیه روغن.

عمل هیدروژناسیون مهمترین بخش در فرآوری روغن های هیدروژنه و هیدروژنه جزئی می باشد. در این تحقیق از روغن سویای بیرنگ به شهر و کاتالیزور نیکل Holland-Engelhard G53 با دانسیته ۲۶۰۰ کیلوگرم بر متر مکعب و سطح مخصوص ۲۲۰۰۰۰ متر مربع بر کیلوگرم در فرآیند هیدروژناسیون استفاده شده است. اطلاعات مربوط به عددی یدی روغن و ترکیب اسید های چرب در جدول (۱) ارائه شده است. فرآیند هیدروژناسیون در یک راکتور آزمایشگاهی ناپیوسته با حجم ۳ لیتر در دمای ۱۶۰ درجه سانتی گراد، فشار ۱/۵ اتمسفر گاز هیدروژن با دور همزن ۱۰۰۰ دور در دقیقه و با استفاده از

مدل ارائه شده فوق توسط محققین زیادی مورد استفاده قرار گرفته [۶-۷] و ثابت های مورد نیاز برای واکنش ها به فرم آرنیوسی در جدول (۲) ارائه شده است. فرضهای اصلی برای مدل سازی راکتور به شرح زیر می باشد:

- راکتور به صورت نا پیوسته کار می کند.
 - واکنش ها به صورت هم دما و سری انجام می گیرند.
 - به دلیل حجم نسبتاً کم راکتور و دور بالای همزن ، توزیع مواد در راکتور یکسان است.
 - اتلاف حرارت از جدار راکتور ناچیز است.
 - اختلاط بین فازها (شامل هیدروژن در فاز گازی، روغن در فاز مایع و کاتالیست در فاز جامد) کامل فرض می شود و این امر با توجه به ماهیت متناوبی سیستم قابل توجیه است.
- با توجه به فرضیات فوق معادلات زیر برای راکتور حاصل می گردد :

$$\frac{dC_{Ln}}{dt} = -k_1 C_{Ln} \quad (1)$$

$$\frac{dC_{Le}}{dt} = k_1 C_{Ln} - k_2 C_{Le} \quad (2)$$

$$\frac{dC_{Ol}}{dt} = k_2 C_{Le} - k_3 C_{Ol} \quad (3)$$

اولئیک (C_{Ol}) استناریک (C_{Sl})
لینولئیک (C_{Ln}) لینولئیک (C_{Le})

با حل همزمان معادلات فوق نیمرخ غلظت اسید های چرب بدست می آید.

$$C_{Ln} = C_{Ln0} e^{-k_1 t} \quad (4)$$

$$C_{Le} = C_{Ln0} \Phi_{121} (\theta_1 - \theta_2) + C_{Le0} \theta_2 \quad (5)$$

$$C_{Ol} = C_{Ln0} \Phi_{121} \Phi_{231} (\theta_1 - \theta_3) - C_{Ln0} \Phi_{121} \Phi_{232} (\theta_2 - \theta_3) + C_{Le0} \Phi_{232} (\theta_2 - \theta_3) + C_{Ol0} \theta_3 \quad (6)$$

$$\theta_i = e^{-k_i t} \quad \Phi_{ijk} = \frac{k_i}{k_j - k_k}$$

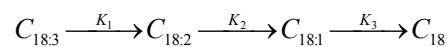
بحث و نتیجه گیری

نتایج آنالیز روغن سویا در طول واکنش هیدروژناسیون آزمایشگاهی در دمای ۱۶۰ درجه سانتی گراد و فشار ۱/۵ اتمسفر که توسط کروماتوگرافی گازی تعیین گردیده در جدول های (۴) - (۳) و شکل های (۱۱) - (۴) ارائه گردیده اند.

دبی گاز هیدروژن ورودی کنترل می گردد. در انتهای واکنش، شیر هیدروژن مسدود و مقادیر اضافی آن از راکتور خارج می گردد و روغن هیدروژنه شده برای جداسازی کاتالیزور موجود در آن به قسمت فیلتر پرس هدایت می شود.

مدل سازی

در هیدروژناسیون، ترکیب و خصوصیات محصول نهایی به عوامل مختلفی همچون نوع کاتالیست، غلظت، میزان اختلاط، فشار هیدروژن و مقدار دما بستگی دارد [۲]. تا کنون شیمی واکنش های هیدروژناسیون در مقالات مختلفی مورد بررسی قرار گرفته اند و مدل های بسیاری برای واکنش های هیدروژناسیون روغن سویا پیشنهاد شده است که شامل تشکیل ایزومرهای مختلف سیس و ترانس اسیدهای چرب می باشند [۳-۵]. در مدل ارائه شده توسط بیلی [۱] واکنش ها از نوع اول و برگشت ناپذیر فرض شده که در آن زمانی که یکی از پیوندهای دوگانه اسید لینولئیک هیدروژنه می گردد، ایزومرهای مختلفی مانند استرهای ایزولینولئیک با دو پیوند دوگانه تولید می شود که با صرف نظر از تفاوت اندک موجود در سرعت واکنشها می توان همه را به صورت گروه لینولئیک در نظر گرفت. این فرض در تبدیل لینولئیک به اولئیک و ایزومرهای مختلف فضایی و هندسی نیز صادق بوده لذا با این فرضیات، واکنش های هیدروژناسیون نشان داده شده در شکل (۳) برای اسیدهای چرب در نظر گرفته می شود [۱]:



شکل ۳: مدل واکنشی ارائه شده برای روغن سویا.

جدول ۲ ثابتهای سرعت واکنش ها.

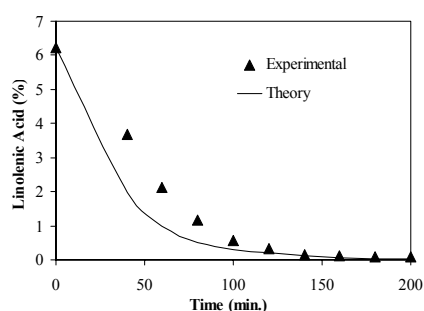
ثابت سرعت [۶]	
K ₁ (min ⁻¹)	۲/۸۸×۱۰-۲
K ₂ (min ⁻¹)	۱/۱۷×۱۰-۲
K ₃ (min ⁻¹)	۱/۹۸×۱۰-۴
انرژی فعال سازی [۷]	
E ₁ (J/mol)	۴۴۱۶۲
E ₂ (J/mol)	۴۸۴۵۲
E ₃ (J/mol)	۳۰۸۳۵

جدول ۳: آنالیز اسید های چرب در طول واکنش هیدروژناسیون در دمای 160°C و فشار $1/5\text{ atm}$.

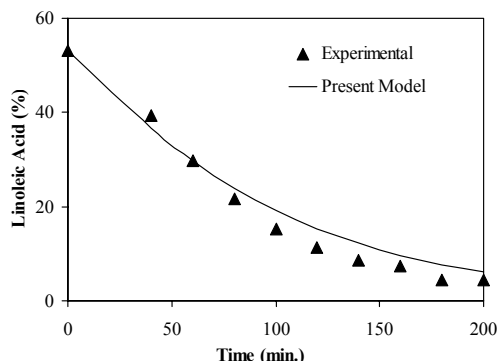
زمان (دقیقه)	اولئیک	استئاریک	پالمیتیک
۰	۲۴/۰۵	۳/۶۰	۱۱/۴۹
۴۰	۳۸/۵۲	۴/۶۲	۱۱/۸۷
۶۰	۴۹/۷۳	۴/۸۵	۱۲/۳۶
۸۰	۵۸/۵۵	۵/۳۴	۱۲/۱۲
۱۰۰	۶۵/۵۲	۵/۹۹	۱۱/۳۴
۱۲۰	۶۹/۰۴	۶/۵۸	۱۱/۵۶
۱۴۰	۷۰/۹۰	۷/۶۲	۱۱/۶۴
۱۶۰	۷۱/۸۴	۸/۳۷	۱۱/۲۷
۱۸۰	۷۳/۱۵	۹/۲۸	۱۱/۹۶
۲۰۰	۷۲/۲۶	۱۰/۴۸	۱۱/۵۲
۲۲۰	۷۱/۶۰	۱۱/۸۳	۱۱/۷۸

بیشتر از آنکه در واکنش تبدیل به استئاریک مصرف شود، تولید می‌گردد.

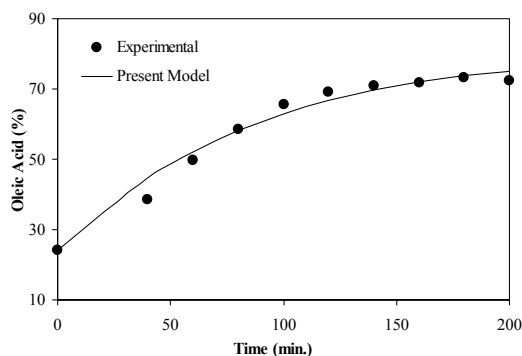
در شکل (۴) تغییرات اسید لیولنیک با داده های تجربی مقایسه شده است. همان طور که در شکل مشاهده می‌گردد میزان تبدیل اسید لیولنیک در طول واکنش در مقایسه بامقادیر تجربی آن در ابتدای واکنش بیشتر بوده که این اختلاف می‌تواند ناشی از در نظر نگرفتن واکنشهای موازی باشد، به عبارت دیگر احتمالاً اسید لیولنیک قبل از تبدیل به لینولئیک مستقیماً به اولئیک و یا استئاریک تبدیل می‌شود.



شکل ۴: مقایسه تغییرات اسید لیولنیک در طول واکنش.



شکل ۵: مقایسه تغییرات اسید لیولنیک در طول واکنش.



شکل ۶: مقایسه تغییرات اسید اولئیک در طول واکنش.

مطابق اطلاعات بدست آمده از این جدول ها، میزان تبدیل اسید لیولنیک در مقایسه با واکنش های دیگر بیشتر می باشد. با توجه به این که در زمان اولیه درصد اسید لیولنیک بیشترین مقدار بوده لذا سرعت واکنش در بیشترین مقدار و این مقدار در انتهای واکنش تقریباً به نصف تقلیل یافته است.

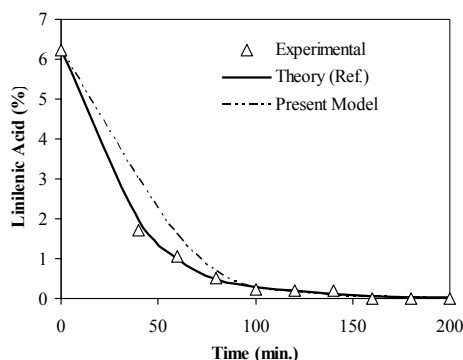
جدول ۴: آنالیز اسید لیولنیک و لینولئیک در طول واکنش هیدروژناسیون در دمای 160°C و فشار $1/5\text{ atm}$.

زمان (دقیقه)	لینولئیک	لینولئیک
۰	۶/۲۳	۵۳/۲۱
۴۰	۳/۶۸	۳۹/۴۴
۶۰	۲/۱۳	۲۹/۷۹
۸۰	۱/۱۷	۲۱/۶۳
۱۰۰	۰/۵۷	۱۵/۱۴
۱۲۰	۰/۳۱	۱۱/۳۳
۱۴۰	۰/۱۶	۸/۵۴
۱۶۰	۰/۱۳	۷/۳۰
۱۸۰	۰/۰۹	۴/۳۵
۲۰۰	۰/۰۸	۴/۳۲
۲۲۰	۰/۰۶	۳/۸۳

همان طور که در جدول های فوق مشاهده می‌گردد تا زمان ۱۰۰ دقیقه، در هر بار نمونه برداری میزان مصرفی لینولئیک بین ۴۰ تا ۵۰ درصد مقدار قبلی و در همان شرایط درصد لینولئیک بین ۲۵ تا ۳۰ درصد مقدار قبل خود تغییر می‌نماید در حالی که اولئیک،

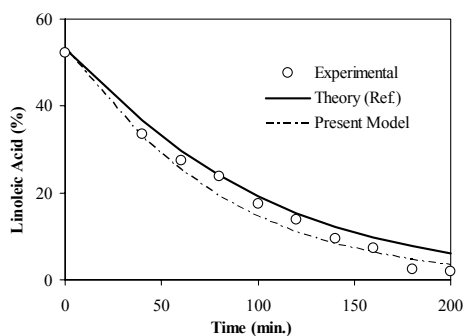
ثابت های سرعت واکنش محاسبه شده توسط داده های تجربی با مقادیر ارائه شده در مراجع قدری متفاوت می باشد. همان طور که در شکل های (۸-۱۱) دیده میشود مقادیر پیش بینی شده توسط سینتیک های سرعت مرجع [۶] و محاسبه شده آزمایشگاهی با مقادیر موجود با شرایط یکسان از نظر دما، فشار، غلظت و نوع کاتالیزور مقایسه شده اند.

در شکل (۸) مقادیر پیش بینی شده اسید لینولنیک با سینتیک محاسبه شده توسط مدل با داده های تجربی و سینتیک گزارش شده در مراجع تطبیق خوبی را نشان می دهد.



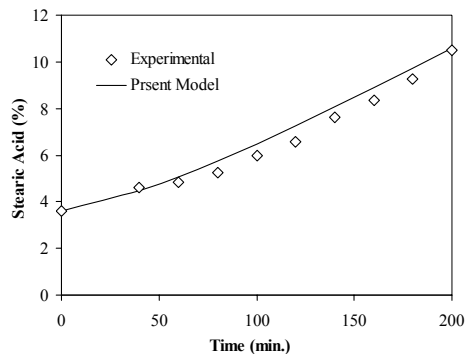
شکل ۸: مقایسه مقادیر اسید لینولنیک بدست آمده از مدل مرجع [۶] و مدل محاسبه شده با مقادیر تجربی.

مقایسه داده های تجربی با مدل برای بقیه اسیدهای چرب در شکل های (۹-۱۱) نیز انجام شده است.



شکل ۹: مقایسه مقادیر اسید لینولنیک بدست آمده از مدل مرجع [۶] و مدل محاسبه شده با مقادیر تجربی.

تفاوت های موجود در منحنی های فوق عمدتاً ناشی از فرضیات مدل بوده و درصد اختلاف در داده های گزارش شده در منابع و نتایج تجربی ۶-۱۰ درصد می باشد که در مجموع حکایت از وجود انطباق خوبی بین



شکل ۷ مقایسه تغییرات اسید استئاریک در طول واکنش.

در شکل (۵)، مقایسه ای مشابه شکل (۴) در خصوص اسید لینولئیک انجام شده است که در آن تا زمان ۶۰ دقیقه تبدیل لینولئیک سریع تر از حالت تجربی و پس از آن کندتر صورت گرفته است. در مورد اسید اولئیک (شکل ۶) در محدوده زمانی بین ۸۰ تا ۱۲۰ دقیقه شیب منحنی تئوری کندتر و در خارج از این محدوده تطابق خوبی مشاهده می شود.

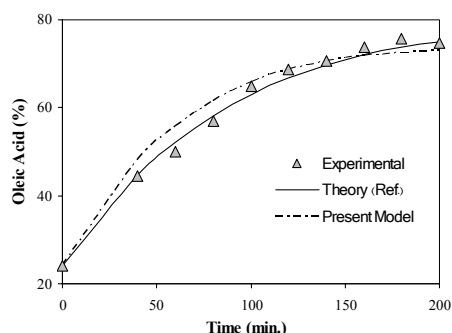
در شکل (۷) نیز اسید استئاریک در کل با سرعت کمتری تولید شده و میزان نهایی آن نیز از مقدار تجربی موجود کمتر می باشد که با توجه به تشکیل اسید اولئیک بیشتر در حالت تئوری (شکل ۶) این نتیجه قابل انتظار بوده است. با توجه به مقایسه های انجام شده در شکل های فوق بین داده های تجربی و مدل، استفاده از ثابتهای سرعت ارائه شده در مرجع [۶] جهت پیش بینی ترکیب اسیدهای چرب در زمان های مختلف چندان مناسب نمی باشد. به علاوه اختلاف موجود بین منحنی های تجربی و تئوری در شکل های مذکور می تواند ناشی از تفاوت در مقیاس راکتورهای مورد استفاده و هیدرودینامیک آنها نیز باشد لذا به دلیل وابستگی واکنش های هیدروژناسیون به دما، فشار، حجم، نوع راکتور، میزان و نوع کاتالیست و دور همزن، با تغییر هر یک از این عوامل ثابت سرعت دستخوش تغییر می گردد [۱]. بنابراین در این تحقیق سعی شده است تا با استفاده از اطلاعات جداول (۴) - (۵) و معادله های (۶) - (۱)، ثابتهای سرعت جدیدی برای این واکنش ها محاسبه شود که نتیجه آن در جدول (۶) آورده شده است.

جدول ۶: ثابتهای سرعت واکنش های هیدروژناسیون.

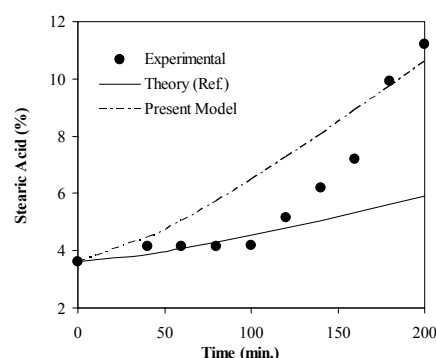
ثابت	$K_1(\text{min}^{-1})$	$K_2(\text{min}^{-1})$	$K_3(\text{min}^{-1})$
سرعت	$3/04 \times 10^{-2}$	$1/46 \times 10^{-2}$	$5/8 \times 10^{-4}$

نتیجه گیری

هدف اصلی از هیدروژناسیون بالا بردن نقطه ذوب روغن و دست یافتن به ترکیباتی با بیشترین درصد اسیدهای چرب تک پیوندی مقاوم در برابر اکسیداسیون می باشد که در بخش تجربی مقاله مورد بررسی قرار گرفته است. در این مقاله همچنین راکتور هیدروژناسیون روغن سویا مدل سازی شده و نتایج مدل مربوط به درصد چرب اسیدهای مهم و کلیدی با داده های تجربی که از راکتور هیدروژناسیون روغن سویا به دست آمده مورد مقایسه قرار گرفته است و تطابق خوبی بین داده های تجربی و پیش بینی مدل حاصل گردیده است. نتایج این مطالعه می تواند در پیش بینی خواص و طراحی و بهینه سازی محصولات و فرمولاسیون های متفاوت بدون نیاز به انجام آزمایش های پرهزینه مورد استفاده قرار گیرد.



شکل ۱۰: مقایسه مقادیر اسیداولئیک بدست آمده از مدل مرجع [۶] و مدل محاسبه شده با مقادیر تجربی.



شکل ۱۱: مقایسه مقادیر اسید استئاریک بدست آمده از مدل مرجع [۶] و مدل محاسبه شده با مقادیر تجربی.

مراجع

- Hui, Y. H. (1996). *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, Vol. 2 & 4., 5th ed.
- Chu Y. H. and Lin, L. H. (1991). "An evaluation of commercial Nickel catalysts during hydrogenation of soybean oil." *JAOCS*, Vol. 68, No. 9.
- Gercar, N. and Šmidovnik, A. (2002). "Kinetics of geometrical isomerization of unsaturated FA in soybean oil." *JAOCS*, Vol. 79, No.5.
- List, G. R., Neff, W. E., Holliday, R. L., King, J. W. and Holser, R. (2000). "Hydrogenation of soybean oil triglycerides." *JAOCS*, Vol. 77, No.3.
- Butterfield, R. O. and Dutton, H. J. (1967). "Digital computer program for calculating selectivities of hydrogenation catalysts." *JAOCS*, Vol. 44.
- Jovanović, D., Žujić, A., Stanković, M., Jovanović, N., Marković, B. and Novanović, T. (1996). *7th Nordic symposium on catalysis*, Turku/Abo, 2-4 June. PP. 46.
- Chen, A. H., McIntire, D. and Allen, R. (1981). "Modeling of reaction rate constants and selectivities in soybean oil hydrogenation." *JAOCS*.