



مؤسسه آموزش عالی غیر دولتی غیر انتفاعی انرژی

**طراحی و شبیه سازی فرایند تولید روغن خشک شونده بوسیله
Aspen HYSYS و بررسی محصول به روش کروماتوگرافی گازی
همراه با طیف سنجی جرمی (GC-MS)**

پایان نامه یا رساله برای دریافت درجه کارشناسی ارشد
در رشته مهندسی مکانیک گرایش تبدیل انرژی

نام دانشجو

محمد گلی

استاد راهنمای اول:

دکتر حیدر مداح

استاد راهنمای دوم:

دکتر سید ایمان واصفی

تابستان ۱۴۰۰



مؤسسه آموزش عالی غیر دولتی غیر انتفاعی انرژی

**طراحی و شبیه سازی فرایند تولید روغن خشک شونده بوسیله
Aspen HYSYS و بررسی محصول به روش کروماتوگرافی گازی
همراه با طیف سنجی جرمی (GC-MS)**

پایان نامه یا رساله برای دریافت درجه کارشناسی ارشد
در رشته مهندسی مکانیک گرایش تبدیل انرژی

نام دانشجو

محمد گلی

استاد راهنمای اول:

دکتر حیدر مداح

استاد راهنمای دوم:

دکتر سید ایمان واصفی

تابستان ۱۴۰۰

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

تأییدیه‌ی صحت و اصالت نتایج

باسمه تعالی

اینجانب محمد گلی به شماره دانشجویی ۹۸۱۳۵۲۸۰۰۴ دانشجوی رشته مهندسی مکانیک گرایش تبدیل انرژی مقطع تحصیلی کارشناسی ارشد تأیید می‌نمایم که کلیه‌ی نتایج این پایان‌نامه حاصل کار اینجانب و بدون هرگونه دخل و تصرف است و موارد نسخه‌برداری‌شده از آثار دیگران را با ذکر کامل مشخصات منبع ذکر کرده‌ام. در صورت اثبات خلاف مندرجات فوق، به تشخیص دانشگاه مطابق با ضوابط و مقررات حاکم (قانون حمایت از حقوق مؤلفان و مصنفان و قانون ترجمه و تکثیر کتب و نشریات و آثار صوتی، ضوابط و مقررات آموزشی، پژوهشی و انضباطی...) با اینجانب رفتار خواهد شد و حق هرگونه اعتراض درخصوص احقاق حقوق مکتسب و تشخیص و تعیین تخلف و مجازات را از خویش سلب می‌نمایم. در ضمن، مسئولیت هرگونه پاسخگویی به اشخاص اعم از حقیقی و حقوقی و مراجع ذی‌صلاح (اعم از اداری و قضایی) به عهده‌ی اینجانب خواهد بود و دانشگاه هیچ‌گونه مسئولیتی در این خصوص نخواهد داشت.

نام و نام خانوادگی: محمد گلی

امضا و تاریخ:

مجوز بهره‌برداری از پایان‌نامه

بهره‌برداری از این پایان‌نامه در چهارچوب مقررات کتابخانه و با توجه به محدودیتی که توسط استاد راهنما به شرح زیر تعیین می‌شود، بلامانع است:

- ☐ بهره‌برداری از این پایان‌نامه برای همگان بلامانع است.
- ☐ بهره‌برداری از این پایان‌نامه با اخذ مجوز از استاد راهنما، بلامانع است.
- ☐ بهره‌برداری از این پایان‌نامه تا تاریخ..... ممنوع است.

نام استاد یا اساتید راهنما:

تاریخ:

امضا:

چکیده

روغن های خشک کننده، مواد افزودنی به محصولات مانده رنگ و لاک هستند که به هنگام خشک شدن این محصولات روی سطح، به روند خشک شدن کمک می کنند. ماده اولیه روغن کرچک، استیله است که ما آن را به عنوان اسید پالمیتیک ($C_{15}H_{31}COOH$) مدل می کنیم. واکنش اولیه واکنشی است که در آن روغن کرچک استیله به روغن خشک کننده (که ما آن را به عنوان تترادسن، $C_{14}H_{28}$ مدل می کنیم) و اسید استیک (CH_3COOH) به طور حرارتی شکسته می شود. یک واکنش نامطلوب وجود دارد که در آن روغن خشک کننده کم رنگ شده و صمغ ایجاد می کند، که ما آن را به عنوان $C_{28}H_{56}$ مدل می کنیم. خصوصیات روغن های خشک کننده مورد استفاده در نقاشی ها همیشه به عنوان یکی از مهم ترین اهداف در علوم حفاظتی به شمار آمده است. روغن های خشک کننده، همچون دانه خشخاش، بذر کتان و گردو در طول تاریخ به صورت منفرد و یا ترکیبی به عنوان ماده اتصال دهنده استفاده شده است. تعداد و انواع روغن های خشک کننده مورد استفاده در یک نقاشی به مکتب نقاشی، دوره زمانی و روش نقاشی مورد استفاده توسط هنرمند بستگی دارد. بنابراین، شناسایی آنها اطلاعات مهمی را نه تنها برای مورخان هنر، بلکه برای اهداف موجود در رابطه با ترمیم و حفاظت مؤثر و ایمن فراهم می کند. روغن های خشک کننده از تری گلیسیریدهای خشک شده توسط فتواکسیداسیون و تخریب اسید چرب اشباع نشده از طریق فرآیندهای پیچیده در گلیسیریدها به منظور ایجاد پیوندهای بین زنجیره ای سازنده یک ساختار دارای اتصالات عرضی تشکیل شده اند. همچنین در این تحقیق، روغن خشک شونده را به روش کروماتوگرافی گازی به همراه طیف سنجی جرمی مورد بررسی قرار داده شده است. علاوه بر این، فقدان اسیدهای مونوکربوکسیلیک اشباع نشده و تشکیل همزمان اسیدهای دی کربوکسیلیک بخصوص اسید آزلائیک است. در این تحقیق دست به شبیه سازی مدار تولید روغن خشک شونده زده شده است و این مدار در نرم افزار هایسیس ورژن ۱۰ شبیه سازی شده است.

واژه های کلیدی: شبیه سازی، روغن خشک شونده، روش کروماتوگرافی گازی، طیف سنجی جرمی،

Aspen HYSYS

فهرست مطالب

فصل ۱: مقدمه.....	۱
۱-۱- مقدمه.....	۲
۱-۲- شیمی فرآیند خشک شدن.....	۳
۱-۳- نقش کاتالیزور فلزی.....	۴
۱-۴- ساختمان روغن‌های خشک شونده.....	۵
۱-۵- ایمنی.....	۵
۱-۶- معرفی اسید چرب.....	۷
۱-۷- مصارف.....	۸
۱-۸- دسته‌بندی روغن‌ها.....	۸
۱-۸-۱- ترکیب درصد روغن‌ها.....	۹
۱-۸-۲- روغن بزرک.....	۱۰
۱-۸-۳- روغن تانگ.....	۱۰
۱-۸-۴- روغن /ویتیسیکا.....	۱۰
۱-۸-۵- روغن کرچک آبیگری شده.....	۱۰
۱-۸-۶- روغن ماهی.....	۱۱
۱-۹- روغن‌های نیمه خشک شونده.....	۱۱
۱-۹-۱- روغن سویا.....	۱۱
۱-۹-۲- روغن تال.....	۱۱
۱-۹-۳- روغن گلرنگ.....	۱۱
۱-۹-۴- روغن‌های خشک نشونده.....	۱۲
۱-۹-۵- روغن کرچک.....	۱۲
۱-۹-۶- روغن پنبه.....	۱۲
۱-۹-۷- روغن نارگیل.....	۱۲
فصل ۲: مروری بر منابع.....	۱۳
۲-۱- مروری بر منابع.....	۱۴
فصل ۳: روش تحقیق.....	۱۷
۳-۱- مقدمه.....	۱۸
۳-۲- شرح فرایند.....	۱۸
۳-۳- شبیه سازی واحد فرایند روغن خشک شونده.....	۱۹

۱۹.....	۳-۳-۱- انتخاب مواد تشکیل دهنده فرایند
۲۰.....	۳-۳-۲- انتخاب بسته ترمودینامیکی و تعریف واکنش های رخ داده
۲۲.....	۳-۳-۳- شبیه سازی فرایند
۴۲.....	۳-۴-۱- روند تجربی آنالیز رنگ
۴۲.....	۳-۴-۱- معرف ها و محلول ها
۴۲.....	۳-۴-۲- نمونه هایی از رنگ های خانگی
۴۳.....	۳-۴-۳- نمونه های تاریخی رنگ
۴۳.....	۳-۵-۱- رویکرد های تحلیلی
۴۳.....	۳-۵-۱- روش ترانس استریفیکاسیون
۴۳.....	۳-۵-۲- روش کروماتوگرافی و تشخیص جرم
۴۵.....	فصل ۴: نتایج و تفسیر آنها
۴۶.....	۴-۱- نتایج شبیه سازی
۵۶.....	۴-۲- فرآیند مشتق سازی
۵۷.....	۴-۳- توسعه روش GC-MS
۵۸.....	۴-۴- اعتبار سنجی روش تحلیلی
۶۱.....	فصل ۵: جمع بندی و پیشنهادها
۶۲.....	۵-۱- نتیجه گیری
۶۳.....	۵-۲- پیشنهادات

فهرست اشکال

- شکل (۱-۱) واکنش‌های شیمیایی ساده شده مربوط به خشک شدن با کاتالیزور کبالت ۶
- شکل (۲-۱) تری گلیسیرید ۶
- شکل (۳-۱) اسید چرب ۷
- شکل (۴-۱) واکنش شماتیک تبدیل روغن و اسید چرب ۷
- شکل (۵-۱) ترکیب درصد اسیدچرب در روغنهای گیاهی ۹
- شکل (۱-۳) شماتیک کلی از فرایند تولید روغن خشک شونده ۱۹
- شکل (۲-۳) صفحه انتخاب مواد تشکیل دهنده در فرایند شبیه سازی ۲۰
- شکل (۳-۳) انتخاب بسته ترمودینامیکی ۲۱
- شکل (۴-۳) صفحه کلی واکنش های تعریف شده ۲۱
- شکل (۵-۳) جزییات واکنش تعریف شده ۲۲
- شکل (۶-۳) تعریف خصوصیات جریان ۲۳
- شکل (۷-۳) خصوصیات کلی جریان اسید چرب ۲۳
- شکل (۸-۳) تعریف ترکیب درصد مواد تشکیل دهنده جریان ۲۴
- شکل (۹-۳) خصوصیات پمپ شبیه ساز شده ۲۴
- شکل (۱۰-۳) شرایط عملیاتی حاکم بر پمپ ۲۵
- شکل (۱۱-۳) مشخصات جریانات حاکم بر پمپ ۲۵
- شکل (۱۲-۳) خصوصیات هیتر شبیه سازی شده ۲۶
- شکل (۱۳-۳) شرایط عملیاتی حاکم بر هیتر ۲۷
- شکل (۱۴-۳) مشخصات جریانات حاکم بر هیتر ۲۷
- شکل (۱۵-۳) نمایی جزییات درون راکتور ۲۸
- شکل (۱۶-۳) مشخصات جریان های حاکم بر راکتور ۲۸
- شکل (۱۷-۳) خصوصیات فیزیکی جریانات حاکم بر راکتور ۲۹
- شکل (۱۸-۳) خصوصیات خنک کننده شبیه سازی شده ۳۰
- شکل (۱۹-۳) شرایط عملیاتی حاکم بر خنک کننده ۳۰
- شکل (۲۰-۳) خصوصیات فیزیکی جریانات حاکم بر خنک کننده ۳۱
- شکل (۲۱-۳) خصوصیات جریانات جداکننده مواد ۳۲
- شکل (۲۲-۳) ترکیب درصد مواد در جریانات جداکننده مواد ۳۲
- شکل (۲۳-۳) نمایی از صفحه اصلی برج تقطیر همگرا شده ۳۳
- شکل (۲۴-۳) خصوصیات برج تقطیر ۳۴
- شکل (۲۵-۳) شرایط عملیاتی جریانات حاکم بر برج تقطیر ۳۴

- شکل (۳-۲۶) خصوصیات فیزیکی جریانات حاکم بر برج تقطير ۳۵
- شکل (۳-۲۷) خصوصیات خنک کننده شبیه سازی شده ۳۶
- شکل (۳-۲۸) شرایط عملیاتی حاکم بر خنک کننده جریان ۳۶
- شکل (۳-۲۹) خصوصیات جریانات حاکم بر خنک کننده ۳۷
- شکل (۳-۳۰) خصوصیات پمپ شبیه سازی شده ۳۷
- شکل (۳-۳۱) شرایط عملیاتی جریانات درون پمپ ۳۸
- شکل (۳-۳۲) خصوصیات جریانات حاکم بر پمپ ۳۸
- شکل (۳-۳۳) نمایی از صفحه اصلی برج تقطير همگرا شده ۳۹
- شکل (۳-۳۴) خصوصیات برج تقطير ۳۹
- شکل (۳-۳۵) شرایط عملیاتی حاکم بر برج ۴۰
- شکل (۳-۳۶) خصوصیات فیزیکی جرائات حاکم بر برج ۴۰
- شکل (۳-۳۷) نمای کلی از واحد شبیه سازی شده ۴۱
- شکل (۴-۱) خصوصیات استیک اسید ۴۸
- شکل (۴-۲) دما در هر مرحله از برج تقطير ۴۸
- شکل (۴-۳) فشار در هر مرحله از برج تقطير ۴۹
- شکل (۴-۴) دبی مولى در هر مرحله از برج تقطير ۴۹
- شکل (۴-۵) نمای کلی از واحد شبیه سازی شده ۵۰
- شکل (۴-۶) ترکیب درصد مواد در هر مرحله ۵۰
- شکل (۴-۷) دما در هر مرحله از برج تقطير ثانویه ۵۲
- شکل (۴-۸) فشار در هر مرحله از برج تقطير ثانویه ۵۳
- شکل (۴-۹) دبی مولى در هر مرحله از برج تقطير ثانویه ۵۳
- شکل (۴-۱۰) دانسیته در هر مرحله از برج تقطير ثانویه ۵۴
- شکل (۴-۱۱) ترکیب درصد مواد در هر مرحله از برج تقطير ثانویه ۵۴
- شکل (۴-۱۲) ترکیب درصد ۵۵
- شکل (۴-۱۳) ترکیب درصد جریان محصول خروجی ۵۵
- شکل (۴-۱۴) راندمان واکنش ترانس استریفیکاسیون اسیدهای چرب ۵۷

فهرست جداول

جدول (۱-۳) جدول (۱-۳) زمان نگهداری (T_R)، FAMES (MW) و یون های اصلی (M/Z)	۴۴
جدول (۱-۴) کسر مولی ترکیبات در جریانات حاکم در راکتور	۴۶
جدول (۲-۴) کسر مولی ترکیبات	۴۷
جدول (۳-۴) کسر مولی ترکیبات	۵۱
جدول (۴-۴) پارامترهای تحلیلی روش پیشنهادی GC-MS برای مشتقات اسید چرب	۶۰

فصل ۱:

مقدمه

۱-۱- مقدمه

روغن های خشک کننده مواد افزودنی به محصولاتی مانند رنگ و لاک هستند که به هنگام خشک شدن این محصولات روی سطح، به روند خشک شدن کمک می کنند.

ماده اولیه روغن کرچک استیله است که ما آن را به عنوان اسید پالمیتیک ($C_{15}H_{31}COOH$) مدل می کنیم. واکنش اولیه واکنشی است که در آن روغن کرچک استیله به روغن خشک کننده (که ما آن را به عنوان تترادسن، $C_{14}H_{28}$ مدل می کنیم) و اسید استیک (CH_3COOH) به طور حرارتی شکسته می شود. یک واکنش نامطلوب وجود دارد که در آن روغن خشک کننده کم رنگ شده و صمغ ایجاد می کند، که ما آن را به عنوان $C_{28}H_{56}$ مدل می کنیم.

شناسایی صحیح روغن های خشک کننده، نقش اساسی در شناخت روند حفاظت و تخریب مواد هنری در آثار هنری ایفا می کند. به منظور دستیابی به این هدف، پس از حصول اطمینان از آزمایش پاسخ های خطی آشکارساز، این مطالعه استفاده از نسبت های اوج اسیدهای چرب را پیشنهاد می کند.

یک روش GC-MS که سابقاً در مقالات و پژوهش ها به آن اشاره شده است، به منظور تعیین و شناسایی هشت اسید چرب که به عنوان مارک‌های برای روغن های خشک کننده در نقاشی ها استفاده می شوند، همچون اسید میریستیک ($C_{14}: 0$)، اسید پالمیتیک ($C_{16}: 0$)، اسید استئاریک ($C_{18}: 0$)، اسید اولئیک ($C_{18}: 1$)، اسید لینولئیک ($C_{18}: 2$)، اسید سوپریک ($C_{18}: 2$)، اسید آزلائیک، ($C_{9}2$) و اسید سباکیک ($C_{10}2$)، مجدداً مورد ارزیابی قرار گرفت.

معرف آمونیومی چهار ظرفیته تحت عنوان m- (تری فلوئورومتیل) فنیل تری متیل آمونیوم هیدروکسید (TMTFAH) به منظور مشتق سازی در شرایط قبل از تحلیل GC-MS روغن ها استفاده شد. طیف MS برای هر یک از مشتقات متیل استر بر اساس اسیدهای چرب به دست آمد و بخش های برجسته آن مشخص شد. این روش از نظر توابع کالبراسیون، تشخیص و محدودیت های کمی و قابلیت تکرارپذیری با استفاده از سیگنال ثبت شده در حالت SIR تأیید شد، زیرا دو مورد از مشتقات متیل در روند راه اندازی کروماتوگرافی بطور کامل از یکدیگر تفکیک نشدند. روش پیشنهادی به منظور تعیین خصوصیات و توصیف پرکاربردترین روغن های خشک کن (روغن دانه کتان، روغن هسته خشخاش و روغن گردو) در نقاشی La Encarnación استفاده شد. این نقاشی دارای سه پایه متعلق به قرن هفدهم، در کلیسای اصلی گرانادا (اسپانیا) واقع گردیده و توسط هنرمند مشهور عصر طلایی اسپانیا یعنی آلونسو کانو (۱۶۰۱-۱۶۶۷) نقاشی شده است.

روغن خشک شونده، روغنی است که با قرار گرفتن در معرض هوا پس از مدتی به فیلمی جامد و سخت تبدیل می‌شود. سخت شدن فیلم از طریق واکنشی شیمیایی صورت می‌گیرد که در آن ترکیبات داخل فیلم از طریق برهمکنش با اکسیژن ایجاد اتصالات عرضی (پلیمریزه شدن) می‌نمایند (نه از طریق تبخیر آب یا سایر حلال‌ها). روغن‌های خشک شونده ترکیب کلیدی در رنگ‌های روغنی و برخی ورنی‌ها هستند. برخی از روغن‌های خشک شونده معمول شامل روغن بزرک، روغن تانگ، روغن دانه شقایق، روغن پریلا (نعنای ارغوانی) و روغن گردو می‌باشند. استفاده از این روغن‌ها به صورت خالص به عنوان فیلم خشک شونده در دهه‌های اخیر کاهش یافته و جای خود را به رزین‌های آلکیدی و سایر رزین‌ها داده‌اند. هرچند بخشی از این روغن‌ها خود از مواد اولیه اصلی برای ساخت رزین‌های آلکیدی هستند.

از آن جایی که اکسایش فرآیندی کلیدی در پلیمریزه شدن این روغن‌ها می‌باشد مواردی که مستعد خشک شدن شیمیایی هستند مناسب آشپزی نبوده و همچنین بسیار مستعد فاسد شدن از طریق خود اکسایش هستند. پارچه‌ها، لباس‌ها و کاغذهای آغشته به روغن‌های خشک شونده ممکن است بعد از چند ساعت به دلیل گرمای آزاد شده در طول فرآیند اکسایش دچار خود احتراقی (آتش سوزی) شوند.

۱-۲- شیمی فرآیند خشک شدن

خشک شدن، سخت شدن یا اصطلاحاً کیور شدن روغن‌ها نتیجه خود اکسایش یعنی افزوده شدن اکسیژن به یک ترکیب آلی و در پی آن ایجاد اتصالات عرضی می‌باشد. این فرآیند با ورود یک مولکول اکسیژن موجود در هوا به پیوند هیدروژن-کربن (C-H) مجاور یک پیوند دوگانه در یک اسید چرب غیراشباع آغاز می‌گردد. هیدروپراکسیدهای ایجاد شده مستعد واکنش‌های اتصال عرضی هستند. تشکیل پیوند بین زنجیره‌های اسید چرب مجاور هم منجر به تشکیل شبکه پلیمری می‌شود که اغلب به صورت فیلمی پوسته‌ای شکل بر روی نمونه‌ها قابل مشاهده است. نتیجه این پلیمریزاسیون اغلب فیلم‌هایی پایدار می‌باشد که تا حدودی کشسان بوده و به راحتی شکل خود را از دست نداده و جاری نمی‌شود. مشتقات اسید چرب حاوی دی‌ان مثل اسیدهای مشتق شده از لینولئیک اسید به ویژه تمایل به این واکنش دارند زیرا تولید رادیکال‌های پنتادینیل می‌نمایند. اسیدهای چرب مونوی اشباع شده مثل اولئیک اسید کمتر دچار خشک شدن می‌شوند زیرا حدواسط‌های رادیکالی آلیلی پایداری کمتری دارند (یعنی به کندی شکل می‌گیرند).

مراحل اولیه این فرایند خشک کردن می‌تواند از طریق تغییرات در وزن یک فیلم روغن مشاهده گردد. فیلم به دلیل جذب اکسیژن سنگین تر می‌شود. مثلاً وزن فیلم روغن بزرک ۱۷ درصد افزایش می‌یابد. به محض

توقف جذب اکسیژن به دلیل تبخیر مواد فرار وزن فیلم کاهش می‌یابد. با گذشت زمان تحولات دیگری رخ می‌دهد. تعداد زیادی از پیوندهای استری موجود در مولکول روغن هیدرولیز شده و اسیدهای چرب منفرد تولید می‌کنند. در مورد رنگ‌ها قسمتی از این اسیدهای چرب آزاد با فلزات موجود در رنگدانه واکنش داده و تولید کربوکسیلات‌های فلزی می‌نمایند. هم‌زمان مواد مختلف مربوط به شبکه پلیمری که خارج از اتصالات عرضی قرار دارند ایجاد فاز متحرک می‌نمایند. فاز متحرک نقش نرم‌کننده (پلاستیسایزر) فیلم رنگ را ایفا نموده و از شکننده شدن آن جلوگیری می‌کند.

اغلب روغن‌های خشک شونده پس از گرم کردن در غیاب هوا با افزایش گرانشی مواجه می‌شوند. اگر روغن خشک شونده برای مدت طولانی در معرض دماهای بالا قرار گیرد به ماده‌ای لاستیکی غیر محلول در نفت تبدیل می‌شود.

۱-۳- نقش کاتالیزور فلزی

سرعت فرایند خشک شدن با نمک‌های فلزاتی خاص به ویژه مشتقات کبالت، منگنز یا آهن افزایش می‌یابد. در اصطلاح فنی این عوامل خشک‌کننده روغن کمپلکس‌های کوئوردیناسیونی هستند که به عنوان کاتالیست همگن عمل می‌کنند. این نمک‌ها از کربوکسیلات‌های اسیدهای کربوکسیلیک چربی دوست مثل نفتیک اسیدها مشتق می‌شوند که نمک‌های محلول در نفت و مواد آلی تولید می‌نمایند. این کاتالیست‌ها احیای حدواسط‌های هیدروپروکسیدی را سرعت می‌بخشند. یک سلسله از واکنش‌های افزایشی رخ می‌دهد و هر مرحله رادیکال‌های آزاد بیشتری تولید می‌نماید که منجر به اتصالات عرضی بیشتری می‌شود. فرآیند زمانی به پایان می‌رسد که جفت‌های رادیکال‌های آزاد با هم ترکیب می‌شوند. پلیمریزاسیون در طول روزها یا سال‌ها می‌تواند ادامه داشته باشد تا فیلمی خشک به هنگام لمس نمودن ارائه نماید. تأثیر زود هنگام عوامل خشک‌کننده موجب پوسته شدن رنگ می‌شود. این فرآیند نامطلوب با افزودن عوامل ضد پوسته مثل متیل‌اتیل کتون اکسیم سرکوب می‌گردد. متیل‌اتیل کتون اکسیم در داخل روغن با عوامل خشک‌کننده پیوند برقرار کرده و مانع فعالیت آن‌ها می‌شود. زمانی که فیلم رنگ یا روغن روی سطح استفاده شد متیل‌اتیل کتون اکسیم تبخیر شده و از فیلم خارج می‌شود و سپس فرآیند خشک شدن فیلم با همراهی عوامل خشک‌کننده آغاز می‌گردد.

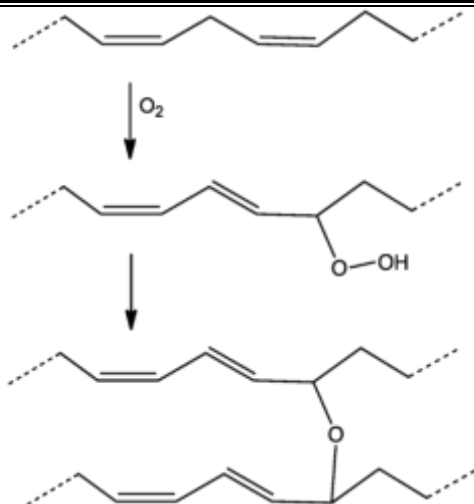
۱-۴- ساختمان روغن‌های خشک شونده

روغن‌های خشک شونده از گلیسرول تری استرهای اسیدهای چرب تشکیل شده‌اند. این استرها با سطوح بالای پلی اسیدهای غیراشباع به ویژه آلفا-لینولنیک اسید مشخص می‌گردند. یک معیار معمول برای ویژگی خشک شوندگی روغن‌ها عدد یدی می‌باشد که نمایانگر تعداد پیوندهای دوگانه در روغن می‌باشد. روغنی با عدد یدی بالاتر از ۱۳۰ خشک شونده در نظر گرفته می‌شود. روغن‌هایی با عدد یدی ۱۱۵ تا ۱۳۰ نیمه خشک شونده هستند و آن‌هایی که دارای عدد یدی کمتر از ۱۱۵ هستند غیر خشک شونده می‌باشند.

۱-۵- ایمنی

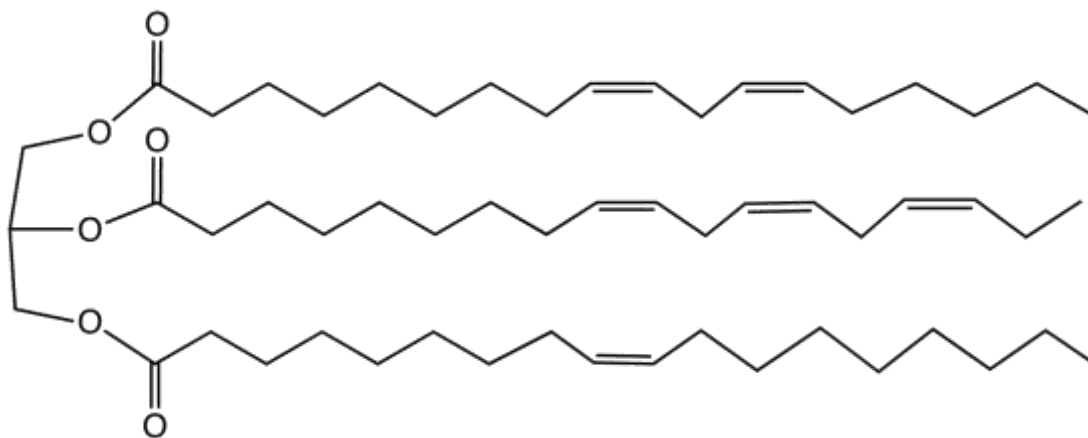
همانطور که اشاره شد پارچه‌ها، لباس‌ها و کاغذهای آغشته به روغن‌های خشک شونده ممکن است بعد از چند ساعت به دلیل گرمای آزاد شده در طول فرآیند اکسایش دچار خود احتراقی (آتش سوزی) شوند. این خطر زمانی بیشتر است که موادی که روغن جذب کرده‌اند به صورت تاشده یا انباشته روی هم قرار گیرند که باعث تجمع گرما شده و سرعت واکنش را افزایش می‌دهند. احتیاط لازم در این موارد خیس کردن پارچه‌ها با آب و دور کردن از نور مستقیم آفتاب و همچنین قرار دادن روغن در ظرف‌های مخصوص که برای این منظور ساخته شده‌اند می‌باشد. پارچه آغشته به روغن بزرگ دلیل آتش سوزی منجر به تخریب ساختمان ۳۸ طبقه وان مِریدین پلازا در فیلادلفیا به سال ۱۹۹۱ بود.

با اینکه گفته شده که پارچه‌های آغشته به تینر رنگ نیز دچار خود اشتعالی می‌شوند ولی این مطلب درست نیست مگر اینکه از روغن خشک شونده به عنوان تینر استفاده شده باشد. با این حال تینرهای رنگ کلاسیک حاوی روغن خشک شونده نیستند. در واقع خطر مربوط به پارچه‌های آغشته به رنگ‌های روغنی (یا ورنی‌ها) می‌باشد که حاوی روغن خشک شونده هستند نه خود تینر. مگر اینکه خود تینر با روغنی خشک شونده مثل روغن بزرگ مخلوط شده باشد.



شکل (۱-۱) واکنش‌های شیمیایی ساده شده مربوط به خشک شدن با کاتالیزور کبالت

با توجه به شکل، در مرحله اول دی‌ان‌دچار خود اکسایش شده و هیدرو پروکسید تولید می‌نماید. در مرحله دوم هیدرو پروکسید با یک زنجیره غیر اشباع دیگر در مجاورت خود ترکیب شده و رادیکال کربن پایه‌ای تولید می‌کند که توانایی ایجاد پلیمریزاسیون بیشتر را داراست.

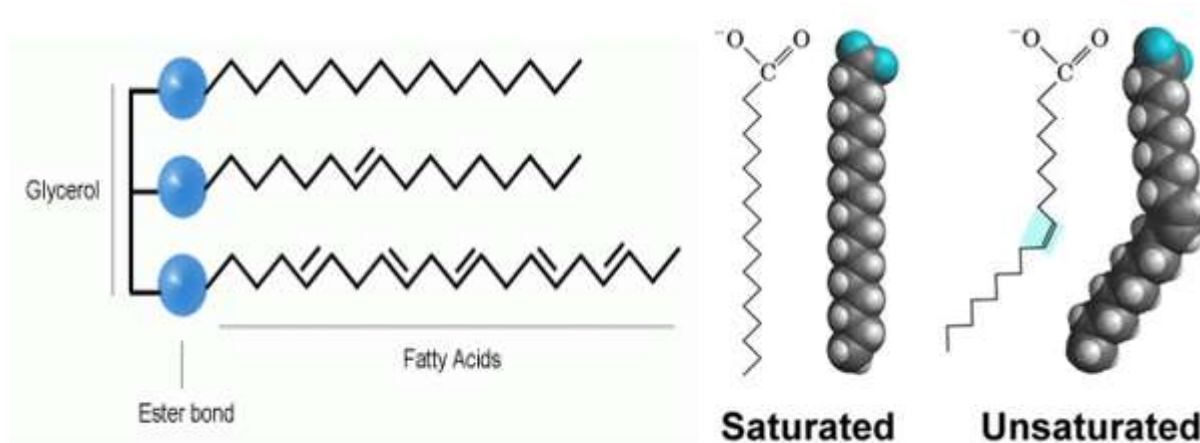


شکل (۲-۱) تری گلیسیرید

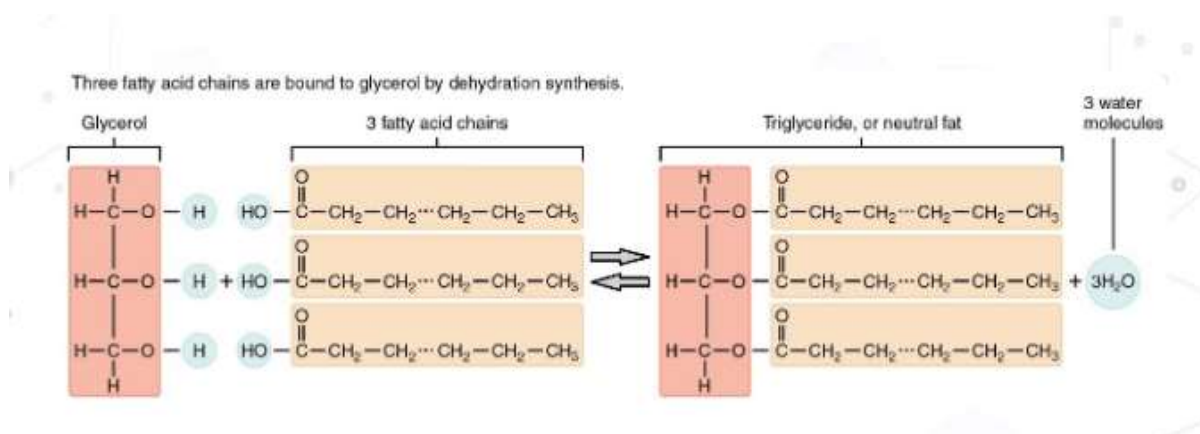
با توجه به شکل (۱-۲) نمونه‌ای از یک تری گلیسیرید که در روغن‌های خشک شونده یافت می‌شود. این تری استر از سه اسید چرب غیر اشباع مشتق شده است. اسیدهای لینولئیک (بالا)، آلفا لینولئیک (وسط) و اولئیک (پایین). ترتیب سرعت خشک شدن به صورت: آلفا لینولئیک < لینولئیک < اولئیک می‌باشد که نشان دهنده میزان غیراشباعی آن هاست.

۱-۶- معرفی اسید چرب

روغن‌ها و چربی‌ها ترکیباتی شیمیایی و نامحلول در آب هستند که منشأ گیاهی و یا حیوانی دارند. این مواد از نظر ساختار شیمیایی تری گلیسیریدهای حاصل از یک مولکول گلیسرین و سه مولکول اسید چرب و با نوع منبعی که از آن بدست می‌آیند، شناخته می‌شوند. نوع و مقدار اسیدهای چرب موجود در روغن‌های مختلف متفاوت است و همین امر موجب پدید آمدن انواع روغن‌ها در طبیعت شده است.



شکل (۱-۳) اسید چرب



شکل (۱-۴) واکنش شماتیک تبدیل روغن و اسید چرب

۱-۷- مصارف

اسیدهای چرب در صنایع مختلف بصورت اسیدی و یا بصورت مشتقات حاصل از آنها (مشتقات صابونی، استری، الکلی و یا آمیدی) مورد استفاده قرار می‌گیرند. بسته به نوع در کاربردهای مختلف قابل استفاده هستند:

- صنایع شوینده و آرایشی بهداشتی
- پلاستیک ها
- صنایع لاستیک و تایر
- روان- کننده ها و گریس ها
- صنایع کاغذ
- رزین ها و پوشش ها
- سایر صنایع همچون غذایی، نساجی، چرم، چسب، کشاورزی، تولید شمع و ...

۱-۸- دسته‌بندی روغن‌ها

روغن‌ها معمولاً به سه دسته خشک شونده، نیمه خشک شونده و غیرخشک شونده تقسیم بندی می‌شوند. عامل خشک‌شوندگی میزان باند دوگانه مجزا یا مزدوج در ساختار شیمیایی آنهاست. وجود این پیوندهای دوگانه و نحوه آرایش آنها رفتار خشک‌شوندگی روغن را مشخص می‌نماید. بطور کلی هرچه پیوند دوگانه بیشتر وجود داشته باشد خشک‌شدگی سریعتر بوده و تمایل به زرد شدن نیز افزایش می‌یابد. دلایل عمده افزایش خشک‌شوندگی روغن‌ها عبارت است از:

- افزایش تعداد کربن در زنجیره خطی اسید چرب آن ها
- افزایش تعداد باندهای دوگانه
- افزایش تعداد باندهای دوگانه مزدوج

در طول فرایند تولید رزین آلکید، نقاط غیراشباع موجود روی زنجیره ها معمولاً دست‌نخورده باقی می‌ماند از این رو مکانیزم خشک شدن در آلکیدها اساساً همان مکانیزم خشک شده در روغن‌هاست.

۱-۸-۱- ترکیب درصد روغن ها

اسیدهای چرب حاصل از روغن های گیاهی معمولاً زنجیره های کربنی ۱۴ تا ۲۰ کربنه داشته و می‌توانند حاوی پیوندهای دوگانه بصورت مجزا یا مزدوج باشند. جدول ۱ ترکیب درصد اسیدهای چرب در روغن های گیاهی را به تفکیک نشان می‌دهد. تفکیک بصورت تعداد کربن زنجیره (عدد ۱۴ تا ۲۰) و تعداد باند دوگانه در هر زنجیره (عدد بعد از:) ذکر شده است.

Entry	Oil	η (cP)	C=C number ^a	% Fatty acids ^b							
				C14:0	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C20:1
1	Olive	60.6	2.86 (2.85)	—	9.0	2.7	80.3	6.3	0.7	0.4	—
2	Peanut	59.1	3.27 (3.37)	0.1	11.1	2.4	46.7	32.0	—	1.3	1.6
3	Sesame	53.7	3.81 (3.87)	0.1	8.2	3.6	42.1	43.4	—	1.1	—
4	Canola	55.4	3.97 (3.91)	0.1	4.1	1.8	60.9	21.0	8.8	0.7	1.0
5	Corn	49.9	4.07 (4.45)	0.1	10.9	2.0	25.4	59.6	1.2	0.4	—
6	Soybean	49.3	4.31 (4.61)	0.1	10.6	4.0	23.3	53.7	7.6	0.3	—
7	Grapeseed	48.5	4.49 (4.57)	—	7.0	3.0	27.4	62.5	—	—	—
8	Sunflower	48.8	4.61 (4.69)	0.1	7.0	4.5	18.7	67.5	0.8	0.4	0.1
9	LoSatSoy	47.8	5.03 (5.16)	—	3.0	1.0	31.0	57.0	9.0	—	—
10	Safflower	45.9	5.04 (5.06)	0.1	6.8	2.3	12.0	77.7	0.4	0.3	0.1
11	Walnut	42.5	5.46 (5.24)	—	4.6	0.9	17.8	73.4	3.3	—	—
12	Linseed	38.8	6.07 (6.24)	0.2	5.4	3.5	19.0	24.0	47.0	0.6	—

شکل (۱-۵) ترکیب درصد اسیدچرب در روغنهای گیاهی

متداول-ترین روغن در صنعت رنگ و رزین، روغن سویا (و یا اسید چرب حاصل از آن) است که برای تهیه رزین های آلکید مورد استفاده قرار می‌گیرد. با وجود آنکه این روغن در دسته انواع نیمه خشکشونده قرار می‌گیرد اما رزین آلکید حاصل از آن زمان خشک شدن بسیار خوبی در مقایسه با انواع دیگر روغن دارد. همانگونه که جدول نیز نشان می‌دهد، این روغن دارای درصد بالای C18 با دو پیوند دوگانه است که آن را به گزینه ای مناسب از نظر خشک شدن در رزین آلکید تبدیل می‌کند. از این نظر، روغن های ذرت، آفتابگردان، گلرنگ و گردو در وضعیت مشابهی قرار می‌گیرند. روغن کانولا با وجود میزان غیراشباعیت مناسب، دارای مقدار زیادی C18 با یک باند دوگانه است که آن را تبدیل به روغن نیمه‌خشک شونده ساخته و برای تهیه رزین آلکید چندان مناسب نخواهد بود. روغن بزرک دارای بیشترین میزان باند دوگانه بوده (عمدتاً بصورت لینولنیک اسید با سه باند دوگانه) و بدلیل تمایل شدید به زردگرایی کاربرد محدودتری دارد. روغن های خشک شونده

۱-۸-۲- روغن بزرک

از دانه های گیاهی بیش از ۳۵٪ از این روغن به دست می آید. در ساختن رنگهای ساختمانی و ضد زنگ به کار می رود. رنگ روغن بزرک به علت واکنش اسید لینولئیک با اکسیژن هوا بعد از مدتی زرد می شود (بیشترین نوع اسید چرب موجود در این روغن اسید لینولئیک است که ۵۲٪ کل روغن را تشکیل می دهد).

۱-۸-۳- روغن تانگ

بسیار سریع خشک می شود و برای سختی، مقاومت و انعطاف پذیری بیشتر فیلم به کار می رود. ایجاد چروک در فیلم از خواص بد این رزین است. از این خاصیت می توان در رنگهایی که باید چروک داشته باشند استفاده کرد.

۱-۸-۴- روغن اویتیسیکا

در مقایسه با روغن تانگ سرعت خشک شدن آن کندتر است. همچنین نسبت به روغن تانگ، قابلیت انعطاف پذیری، استحکام و قدرت ایجاد فیلم خوب، کمتری دارد (خواصش به مرغوبی روغن تانگ نیست).

۱-۸-۵- روغن کرچک آگیری شده

اگر از هر مولکول روغن کرچک معمولی یک مولکول آب گرفته شود، روغن کرچک حاصل را هیدراته گویند که خشک شونده است، چون در اثر حرارت پلیمریزه می گردد (پس گران روی آن بالا می رود) از این رو در مقایسه با روغن سویا، بسیار سریع خشک میشود، قابلیت حفظ رنگ خوبی دارد و استحکام خاصی به رنگها می دهد.

۱-۸-۶- روغن ماهی

شامل اسیدهای چرب سریع خشک شونده است و مقدار زیادی از اسیدهای خشک نشونده نیز دارد، بنابراین کندتر از روغن بزرک خشک می‌شود و سختی و مقاومت آن نیز کمتر از روغن بزرک است. نسبت به روغن بزرک، تمایل بیشتری به زرد شدن نشان می‌دهد. نوع اسید چرب کوره‌ای تقریباً شامل ۲۶ درصد اسید آریچیدونیک با پیوند دوگانه و ۱۹٪ اسید کلاپانودونیک دارای ۵ پیوند دوگانه می‌باشد. با خاصیت انعطاف پذیری زیاد در ساخت جلاها، رزینهای اپوکسی آستری و آستری‌های کوره‌ای به کار می‌رود و به علت گرانی مصرف زیادی ندارد.

۱-۹-۱- روغن‌های نیمه خشک شونده

۱-۹-۱-۱- روغن سویا

با اینکه جزء روغنهای نیمه خشک شونده است ولی در ساخت اکثر رنگها شرکت دارد. الکید رزینهایی که با آن ساخته می‌شوند دارای خواص خشک شوندگی بسیار خوبی هستند. در رنگهای ساختمانی و دریایی به کار می‌رود. در رنگهای کوره‌ای بهتر است همراه با رزینهای آمینو به کار رود.

۱-۹-۲- روغن تال

از درخت کاج یا صنوبر بدست می‌آید. از لحاظ مصرف بعد از روغن سویا و در درجه دوم اهمیت قرار دارد. خواصش تقریباً مشابه خواص سویاست ولی از نظر قیمت ارزانتر از آن است.

۱-۹-۳- روغن گلرنگ

از نظر درجه اشباع و زمان خشک شدن بعد از روغن بزرک قرار دارد. ۱۵٪ آن اسید لینولئیک است ولی تمایل کمتری به زرد شدن از خود نشان می‌دهد.

۱-۹-۴- روغن های خشک نشونده

روغنهای خشک نشونده روغنهایی هستند که از نظر پیوند دوگانه فقیرند و فاقد توانایی پلیمریزاسیون می باشند. این روغنها دارای خاصیت خشک شدن و تشکیل فیلم نیستند، مگر اینکه مدت زمان طولانی در معرض هوا قرار گیرند. علت مصرف آنها این است که سبب انعطاف پذیری لایه فیلم رنگ می شوند، البته امکان تبدیل روغنهای غیر خشک شونده به روغنهای خشک شونده وجود دارد. مثلاً روغن کرچک را می توان به روغن کرچک بی آب (دهیدراته) تبدیل کرد که در نتیجه از نوع روغنهای خشک شونده می شوند.

۱-۹-۵- روغن کرچک

حدود ۸۱٪ این روغن را ریسینولئیک اسید تشکیل می دهد که در مولکول خود تنها یک پیوند دو گانه دارد و به همین خاطر روغن کرچک جزء روغنهای خشک نشونده می باشد. این روغن با نیترو سلولز قابلیت امتزاج دارد و به عنوان ماده نرم کننده در لاکهای نیترو سلولز به کار میرود.

۱-۹-۶- روغن پنبه

در ردیف روغنهای خشک نشونده نظیر روغن نارگیل کرچک معمولی است. در آلكید رزینهای کوره‌ای به علت ارزانی زیاد و قابلیت حفظ رنگ خوب، به جای روغن نارگیل استفاده می گردد. از نظر استحکام و شفافیت در مرتبه پایینتری از روغن نارگیل قرار دارد.

۱-۹-۷- روغن نارگیل

از میوه نارگیل که بیش از ۶۵٪ آن روغن است تهیه می گردد و در دمای بالا، قابلیت حفظ رنگ خوبی دارد. بیشتر در لاکهای نیترو سلولزی و آمینو آلكید، که برای وسایل خانگی به کار می روند، مصرف می شود.

فصل ۲:

مروری بر منابع

۲-۱- مروری بر منابع

خصوصیات روغن های خشک کننده مورد استفاده در نقاشی ها همیشه به عنوان یکی از مهم ترین اهداف در علوم حفاظتی به شمار آمده است. روغن های خشک کننده همچون دانه خشخاش، بذر کتان و گردو در طول تاریخ به صورت منفرد و یا ترکیبی به عنوان ماده اتصال دهنده استفاده شده است. تعداد و انواع روغن های خشک کننده مورد استفاده در یک نقاشی به مکتب نقاشی، دوره زمانی و روش نقاشی مورد استفاده توسط هنرمند بستگی دارد. بنابراین، شناسایی آنها اطلاعات مهمی را نه تنها برای مورخان هنر، بلکه برای اهداف موجود در رابطه با ترمیم و حفاظت مؤثر و ایمن فراهم می کند.

روغن های خشک کننده از تری گلیسیریدهای خشک شده توسط فتواکسیداسیون و تخریب اسید چرب اشباع نشده از طریق فرآیندهای پیچیده در گلیسیریدها به منظور ایجاد پیوندهای بین زنجیره ای سازنده یک ساختار دارای اتصالات عرضی تشکیل شده اند. علاوه بر این، پیری شامل فقدان اسیدهای مونوکربوکسیلیک اشباع نشده و تشکیل همزمان اسیدهای دی کربوکسیلیک بخصوص اسید آزلائیک است [۱].

از ترکیب اسیدهای چرب حاصل برای ایجاد تمایز بین انواع مختلف روغن های خشک کننده (بذر کتان، گردو و خشخاش) از فیلم های مرتبط با رنگ خشک استفاده شده است. در حال حاضر، یکی از پرکاربردترین رویکردها به منظور شناسایی روغن های خشک کننده، بر اساس نسبت پالمیتیک به استئاریک اسید (C16 / C18) در نمونه هنری تخمین زده شده با استفاده از آنالیز کروماتوگرافی گازی است [۲].

این نسبت به منظور شناسایی انواع روغن های خشک کننده استفاده شده و تحت تأثیر روند پیری قرار نمی گیرد. نسبت آزلائیک به پالمیتیک اسید (C9 / C16) و میزان کل دی کربوکسیلیک اسید (آزلائیک، سابریک و سباسیک) نیز نشانگر وجود روغن های خشک کننده در نقاشی هاست [۱]، با این وجود می توان از آن ها برای آزمایش وجود ماده چسبنده پروتئینی همچون تخم مرغ یا “tempera grassa” بر اساس نتایج مطالعه Colombini و همکاران استفاده کرد. [۳]

آنالیز روغن های خشک کننده در زمینه هنر با استفاده از روش های تحلیلی متعددی انجام شده است [۴،۵]، با این وجود اکثر روش های پیشنهادی بر اساس کروماتوگرافی گازی (GC) یا کروماتوگرافی گازی همراه با طیف سنجی جرمی (GC-MS) است [۶-۱۰].

در تمامی موارد، تصفیه روغن های خشک کننده - چه موارد پیرشده یا غیر از آن - پیش از آنالیز آنها

توسط GC یا GC-MS، نیازمند هیدرولیز نمونه و به دنبال آن استخراج اسیدهای چرب به منظور افزایش نوسانات آنها به منظور تبدیل به مشتقات متیل استر (FAMES) است. روش های مختلفی برای تهیه نمونه با این هدف در میان مقالات شرح داده شده که می توان به سیلیلاسیون [۱۱]، واکنش با کلروفرمات های آلکیل [۶،۷،۱۲] و ترانس استریفیکاسیون تری گلیسیریدها [۱۳-۱۷] اشاره نمود.

واکنش های ترانس استریفیکاسیون عمدتاً به عنوان تکنیک های تک مرحله ای استفاده می شوند. معرف های مختلفی از نوع هیدروکسید N-تترا متیل آمونیوم برای ترانس استریفیکاسیون مستقیم استفاده شده که شامل هیدروکسید N-تترا متیل آمونیوم (15) [TMAH]، هیدروکسید تری متیل سولفونیوم (TMSH) [16] و m- (تری فلئورومتیل) فنیل تری متیل آمونیوم هیدروکسید (TFTMAH) است [۱۳،۱۴،۱۷،۱۸]. مورد آخر این معرف ها نشان می دهد که نتایج بهتری نسبت به TMAH که دارای کاربرد بیشتری است ارائه می کند، زیرا در صورت استفاده در یک فرآیند مستقیم ترموشیمیولیز به دمای واکنش کمتری نیاز داشته و واکنش های ناخواسته ای ایجاد نمی کند [۱۵].

این مطالعه دارای دو هدف است: توسعه یک روش معتبر GC / MS به منظور آنالیز روغن های خشک کن در نقاشی ها و کاربرد آن در نقاشی های هنرمند باروک اسپانیایی به نام آلونسو کانو. این مطالعه به بازنگری در روش مستقیم انتقال متیلاسیون با استفاده از m- (تری فلئورومتیل) فنیل تری متیل آمونیوم هیدروکسید متانولی (TFTMAH) است که قبلاً در مقالات گزارش شده است [۱۸]، زیرا بر اساس سطح دانش ما آن از لحاظ خطی، تشخیص و محدودیت های کمی و تکرارپذیری همانطور که در حال حاضر مورد نیاز است، بطور کامل تأیید نشد.

هنگام اعتبارسنجی این روش، از آن به منظور محاسبه غلظت اسید چرب و از این رو، نسبت های ذکر شده در بالا برای شناسایی روغن های خشک کننده استفاده شد. اخیراً نشان داده شده است [۱۹] که در مورد پاسخ های دستگاه GC غیر خطی، نسبت C16 / C18 به رقت نمونه بستگی دارد. این واقعیت می تواند مانع شناسایی صحیح روغن خشک کن شود و به تفسیر اشتباه منجر شود. از این رو، در این مقاله ابتدا پاسخ خطی آشکارساز در سطوح مختلف غلظتی تأیید شد و نسبت C16 / C18 و نسبت C9 / C16 بیان شده به عنوان مقادیر سطح و غلظت، حاصل گردیده و ارزیابی شد.

سپس این روش معتبر به منظور شناسایی روغن های خشک کردن و آنالیز نمونه های نقاشی آلونسو کانو (گرانادا، اسپانیا، ۱۶۰۱-۱۶۶۷) به شکل موفقیت آمیزی استفاده شد. این نقاش یکی از اصیل ترین و درخشان ترین هنرمندان به اصطلاح عصر طلایی اسپانیا (قرن هفدهم) و بنیانگذار مکتب نقاشی باروک در گرانادا به شمار می رود. در آن شهر او مجموعه زندگی مریم مقدس را آغاز کرد که نقاشی مورد مطالعه در

این اثر است. بوم‌های عظیم (۴.۵۲ متر × ۲.۵۲ متر) که La Encarnación را در خود جای می‌دهد، بخشی از برنامه شمایل‌نگاری درباره زندگی ویرجین بوده که کانو برای کلیسای اصلی کلیسای جامع گرانادا نقاشی کرده است و برای نصب در ارتفاع زیاد در نظر گرفته می‌شود. خصوصیات روغن خشک کن در این مطالعه به عنوان بخشی از یک طرح بزرگتر محسوب شده که هدف آن شناسایی و توصیف مواد مورد استفاده در نقاشی‌ها و مجسمه‌ها توسط کانوست [۲۰-۲۲]. این مطالعه همچنین قصد دارد با در نظر گرفتن روند تکاملی سبک نقاشی و بازسازی پالت مشهور کانو، در ایجاد درک و شناخت نسبت به روش هنری او سهیم باشد.

فصل ۳:

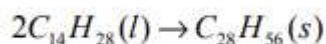
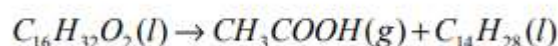
روش تحقیق

۳-۱- مقدمه

روغن های خشک کننده مواد افزودنی به محصولاتی مانند رنگ و لاک هستند که به هنگام خشک شدن این محصولات روی سطح، به روند خشک شدن کمک می کنند.

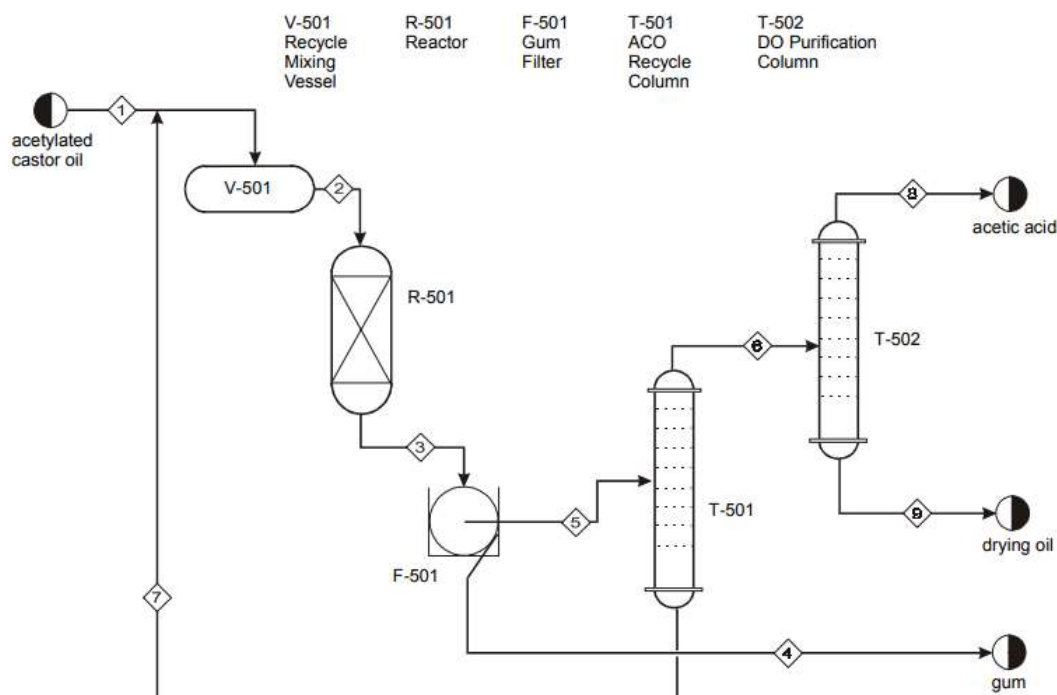
ماده اولیه روغن کرچک استیله است که ما آن را به عنوان اسید پالمیتیک ($C_{15}H_{31}COOH$) مدل می کنیم. واکنش اولیه واکنشی است که در آن روغن کرچک استیله به روغن خشک کننده (که ما آن را به عنوان تترادسن، $C_{14}H_{28}$ مدل می کنیم) و اسید استیک (CH_3COOH) به طور حرارتی شکسته می شود. یک واکنش نامطلوب وجود دارد که در آن روغن خشک کننده کم رنگ شده و صمغ ایجاد می کند، که ما آن را به عنوان $C_{28}H_{56}$ مدل می کنیم.

واکنش های شیمیایی در ادامه آورده شده است:



۳-۲- شرح فرایند

بطور کلی روند کار در شکل (۳-۱) آورده شده است. خوراک روغن کرچک استیل شده (ACO) با ACO بازیافتی مخلوط شده و به راکتور خورانده می شود. در راکتور، واکنشها در معادلات (۱) و (۲) رخ می دهد. بلافاصله به دنبال راکتور، یک فیلتر وجود دارد که هرگونه صمغ جامد تشکیل شده در راکتور را از بین می برد. به دنبال فیلتر، دو ستون تقطیر وجود دارد که ACO را برای بازیافت تصفیه می کند، روغن خشک کننده (DO) برای فروش و اسید استیک (AA) برای فروش به عنوان یک محصول جانبی است.



شکل (۱-۳) شماتیک کلی از فرایند تولید روغن خشک شونده

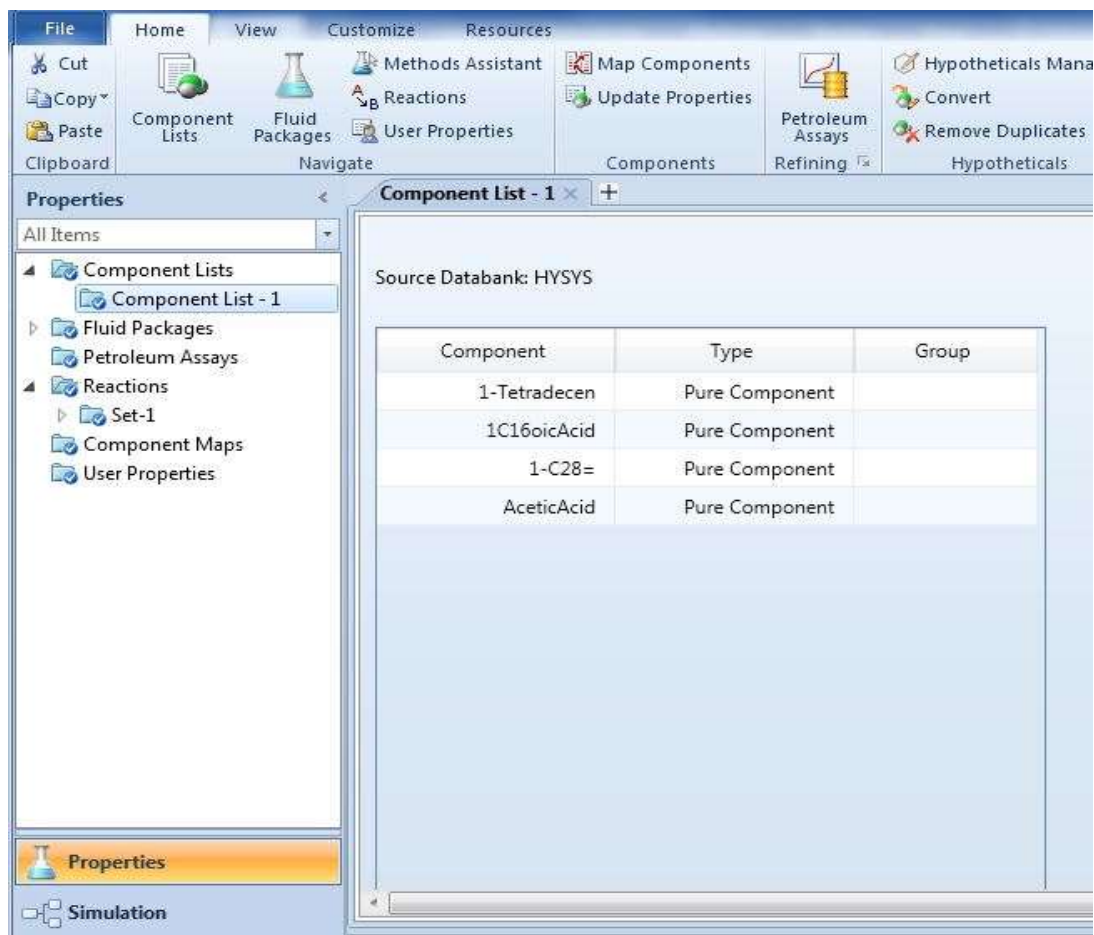
۳-۳- شبیه سازی واحد فرایند روغن خشک شونده

برای شبیه سازی واحد تولید روغن خشک شونده از نرم افزار هایسیس ورژن ۱۰ استفاده شده است. در فرایند تولید روغن خشک شونده از تجهیزات مختلفی در صنعت استفاده شده است. تجهیزات مختلفی که مورد استفاده قرار گرفته شده است شامل پمپ، راکتور، هیتر، خنک کننده، برج تقطیر، شیرهای کنترل و... است. تمامی این تجهیزات در کنار یکدیگر قرار گرفته و یکپارچه شده است. با ورود جریانات به فرایند و انجام واکنش های مربوطه در راکتور، محصولات لازم تولید گردیده و فرایند لازم روی آن انجام شده است. در ادامه تمامی مراحل شبیه سازی شده توضیح داده شده است.

۳-۳-۱- انتخاب مواد تشکیل دهنده فرایند

در ابتدا تمامی مواد موجود در فرایند انتخاب گردیده است. بنابراین در صفحه خصوصیات نرم افزار هایسیس به انتخاب مواد پرداخته شده است. این مواد شامل اسیداستیک، پالمیتیک اسید (اسید چرب)، روغن خشک

شونده و صمغ جامد است. شکل (۲-۳) مواد انتخاب شده در فرایند را نمایش داده شده است.



شکل (۲-۳) صفحه انتخاب مواد تشکیل دهنده در فرایند شبیه سازی

۳-۳-۲- انتخاب بسته ترمودینامیکی و تعریف واکنش های رخ داده

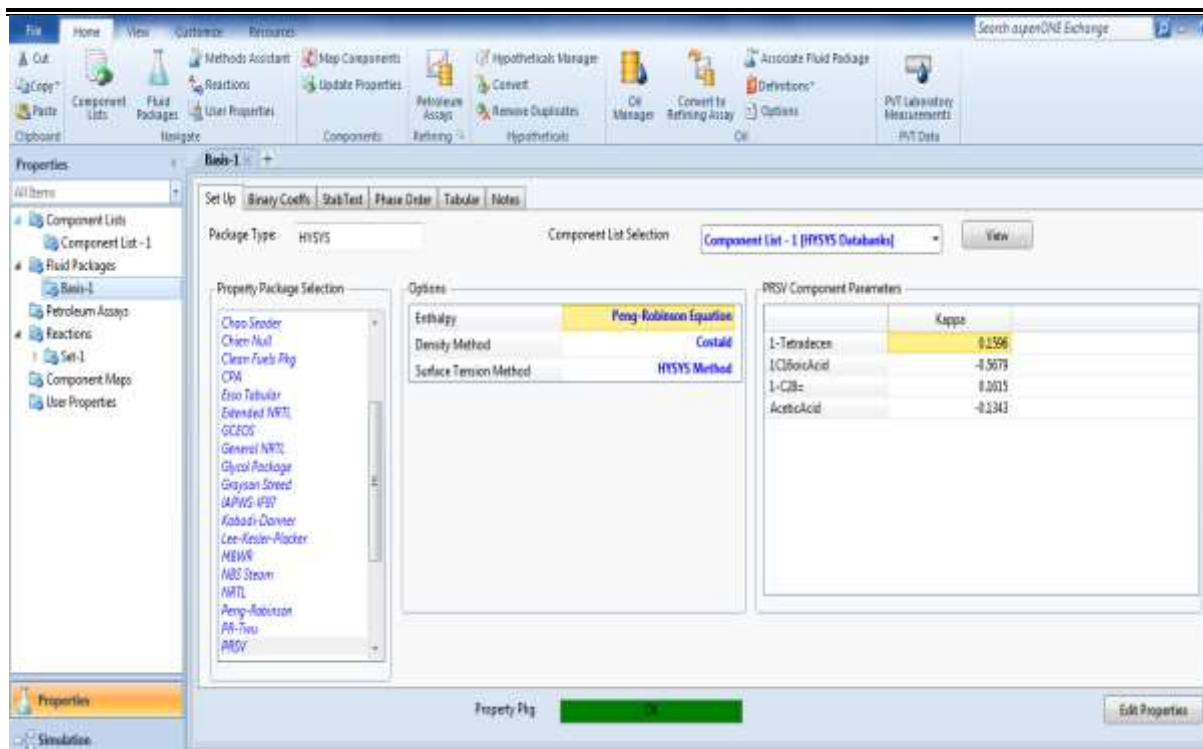
در ادامه فرایند شبیه سازی نیاز است که پکیج ترمودینامیکی که قرار است محاسبات ترمودینامیکی لازم را انجام دهد، انتخاب گردد. بنابراین به صفحه مربوط به fluid package رفته و بسته PRSV را انتخاب کرده‌ایم. شکل مربوط به انتخاب بسته ترمودینامیکی در شکل (۳-۳) ارائه شده است.

پس از انتخاب بسته ترمودینامیکی مورد نظر تخصیص واکنش های مربوط، به فرایند پرداخته شده است. در این قسمت واکنش هایی که قرار است در راکتور و در ادامه فرایند صورت پذیرد به نرم افزار تعریف می شود. در این قسمت معادلات و ضرایب واکنش دهنده‌ها و فراورده‌ها تعریف شده است.

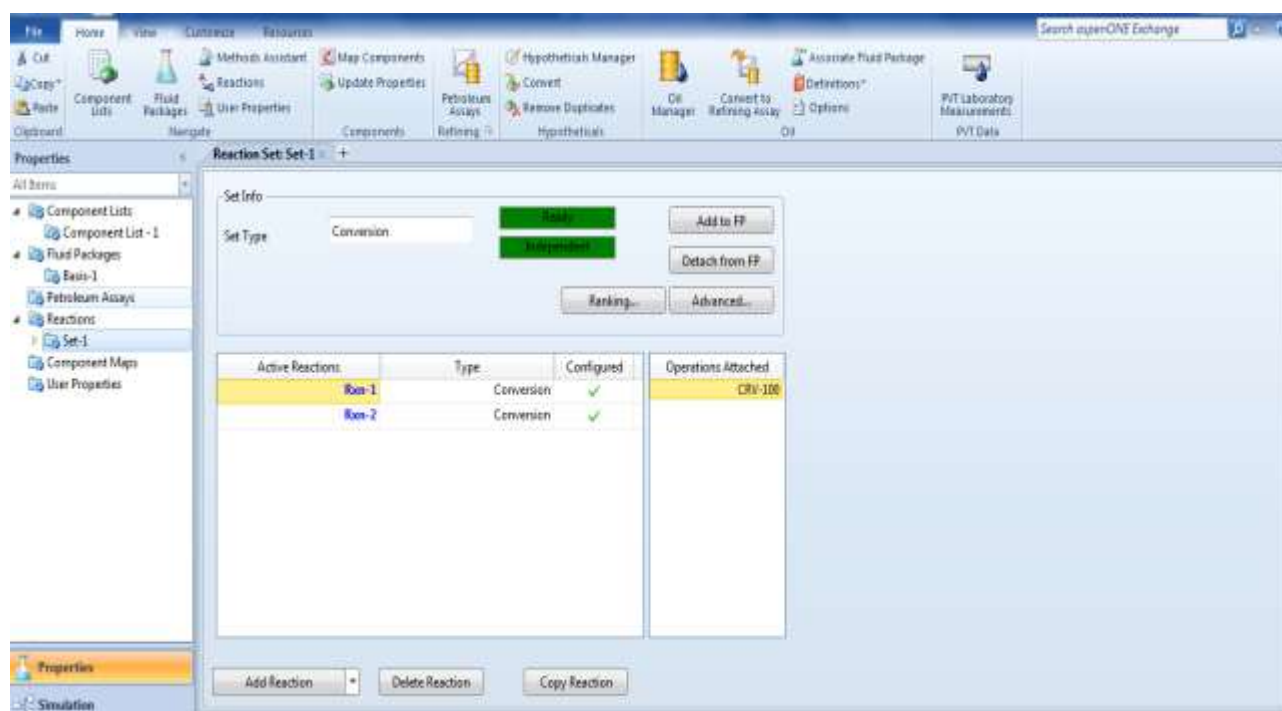
در مرحله بعد این واکنش ها را تعریف میکنیم و به بخش شبیه سازی نرم افزار وارد می شویم. شکل مربوط به تعریف واکنش ها در شکل (۳-۴) ارائه شده است.

روش تحقیق

طراحی و شبیه‌سازی فرایند تولید روغن خشکشونده بوسیله Aspen HYSYS و بررسی محصول به روش کروماتوگرافی گازی همراه با طیف سنجی جرمی (GC-MS)



شکل (۳-۳) انتخاب بسته ترمودینامیکی



شکل (۴-۳) صفحه کلی واکنش های تعریف شده

طراحی و شبیه سازی فرایند تولید روغن خشکشونده بوسیله Aspen HYSYS و بررسی محصول به روش کروماتوگرافی گازی همراه با طیف سنجی جرمی (GC-MS)



شکل (۳-۵) جزئیات واکنش تعریف شده

۳-۳-۳- شبیه سازی فرایند

در بخش شبیه ساز ابتدا جریان اسید چرب اشباع وارد گردیده است و شبیه سازی شده است. این جریان دارای دمای ۲۵ درجه سانتیگراد در ابتدای فرایند است و فشار برابر با ۱۱۰ کیلوپاسکال دارد. مقدار دبی مولی این جریان برابر با ۶.۳ Kgmol/hr است. به این ترتیب تمام خصوصیات های آن تعریف می گردد. شکل های (۳-۶) تا (۳-۸) خصوصیات جریان را ارائه داده اند. ترکیب در صد جریان در شکل (۳-۸) آورده شده است. در این شکل مشخص است که بطور کامل از اسید چرب تشکیل شده است و بعنوان خوراک در نظر گرفته شده است. در ادامه وارد یک مخلوط شونده شده است و با جریان برگشتی از برج تقطیر که حاوی اسید چرب است مخلوط شده است و ادامه مسیر را طی کرده است.

طراحی و شبیه‌سازی فرایند تولید روغن خشکشونده بوسیله Aspen HYSYS و بررسی محصول به روش کروماتوگرافی گازی همراه با طیف سنجی جرمی (GC-MS)

Worksheet	Attachments	Dynamics
Worksheet	Stream Name	1-2 Liquid Phase
Conditions	Vapour / Phase Fraction	0.0000 1.0000
Properties	Temperature [C]	25.00 25.00
Composition	Pressure [bar]	1.100 1.100
Oil & Gas Feed	Molar Flow [kgmole/h]	6.320 6.320
Petroleum Assay	Mass Flow [lb/hr]	3573 3573
K Value	Std Ideal Liq Vol Flow [barrel/day]	277.5 277.5
User Variables	Molar Enthalpy [Btu/lbmole]	-3.531e+005 -3.531e+005
Notes	Molar Entropy [Btu/lbmole-F]	56.90 56.90
Cost Parameters	Heat Flow [MW]	-1.442 -1.442
Normalized Yields	Liq Vol Flow @Std Cond [barrel/day]	277.4 277.4
	Fluid Package	Basis-1
	Utility Type	

OK

Delete Define from Stream... View Assay

شکل (۳-۶) تعریف خصوصیات جریان

Worksheet	Attachments	Dynamics
Worksheet	Stream Name	1-2 Liquid Phase
Conditions	Molecular Weight	256.4 256.4
Properties	Molar Density [lbmole/ft ³]	0.2127 0.2127
Composition	Mass Density [lb/ft ³]	54.55 54.55
Oil & Gas Feed	Act. Volume Flow [barrel/day]	280.0 280.0
Petroleum Assay	Mass Enthalpy [Btu/lb]	-1377 -1377
K Value	Mass Entropy [Btu/lb-F]	0.2219 0.2219
User Variables	Heat Capacity [Btu/lbmole-F]	104.1 104.1
Notes	Mass Heat Capacity [Btu/lb-F]	0.4061 0.4061
Cost Parameters	LHV Molar Basis (Std) [Btu/lbmole]	3.987e+006 3.987e+006
Normalized Yields	HHV Molar Basis (Std) [Btu/lbmole]	4.269e+006 4.269e+006
	HHV Mass Basis (Std) [Btu/lb]	1.665e+004 1.665e+004
	CO ₂ Loading	<empty> <empty>
	CO ₂ Apparent Mole Conc. [lbmole/ft ³]	<empty> <empty>
	CO ₂ Apparent Wt. Conc. [lbmol/lb]	<empty> <empty>
	LHV Mass Basis (Std) [Btu/lb]	1.555e+004 1.555e+004
	Phase Fraction [Vol. Basis]	0.0000 1.000
	Phase Fraction [Mass Basis]	0.0000 1.000
	Phase Fraction [Act. Vol. Basis]	0.0000 1.000
	Mass Energy [Btu/lb]	5.146e+003 <empty>
	Partial Pressure of CO ₂ [bar]	0.0000 <empty>
	Cost Based on Flow [Cost/l]	0.0000 0.0000
	Act. Gas Flow [ACFM]	<empty> <empty>
	Avg. Liq. Density [lbmole/ft ³]	0.2146 0.2146
	Specific Heat [Btu/lbmole-F]	104.1 104.1
	Std. Gas Flow [MMSCFD]	0.1267 0.1267

Property Correlation Controls

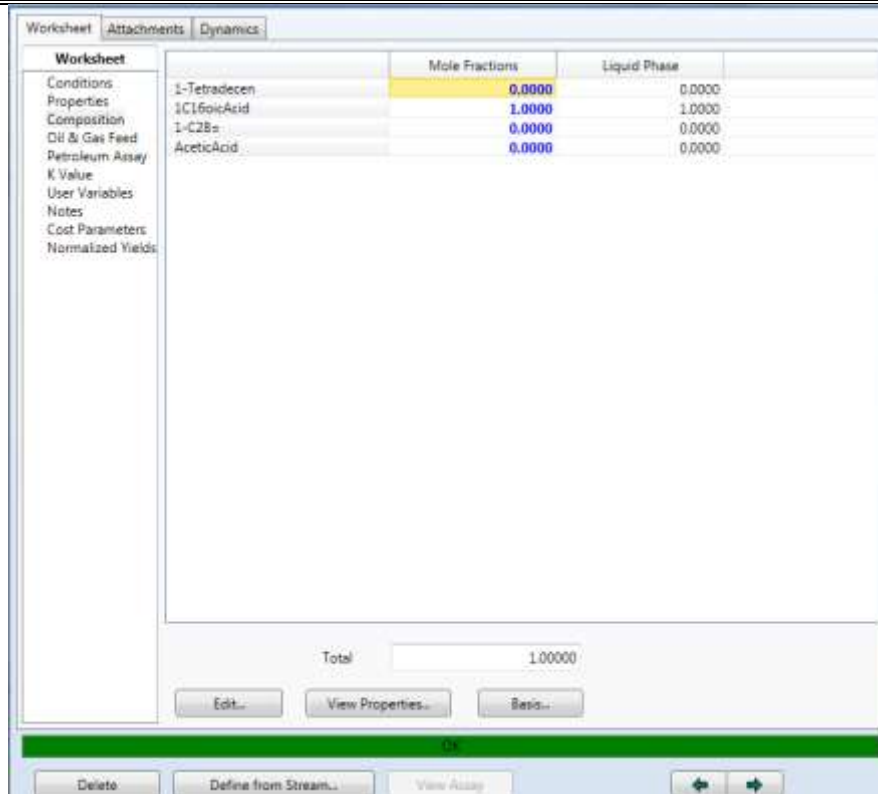
Preference Options

OK

Delete Define from Stream... View Assay

شکل (۳-۷) خصوصیات کلی جریان اسید چرب

طراحی و شبیه‌سازی فرایند تولید روغن خشک‌شونده بوسیله Aspen HYSYS و بررسی محصول به روش کروماتوگرافی گازی همراه با طیف سنجی جرمی (GC-MS)

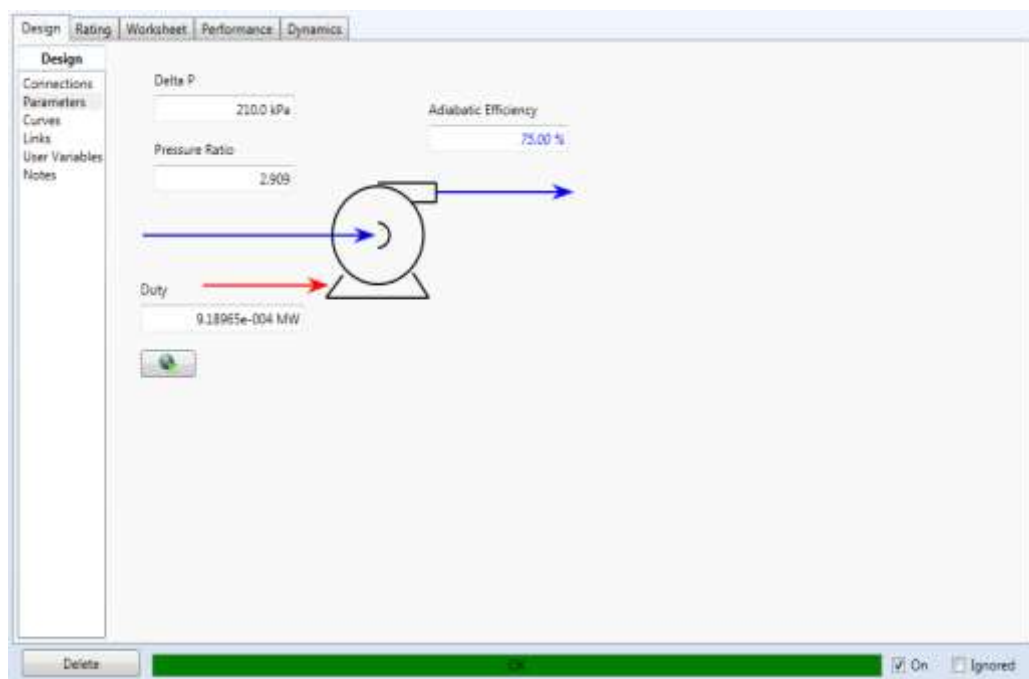


Worksheet		Mole Fractions	Liquid Phase
Conditions	1-Tetradecen	0.0000	0.0000
Properties	1C16oicAcid	1.0000	1.0000
Composition	1-C2B+	0.0000	0.0000
Oil & Gas Feed	AceticAcid	0.0000	0.0000
Petroleum Assay			
K Value			
User Variables			
Notes			
Cost Parameters			
Normalized Yields			

Total: 1.00000

شکل (۸-۳) تعریف ترکیب درصد مواد تشکیل دهنده جریان

جریان در ادامه مسیر وارد یک پمپ گردیده است. در این پمپ جریان اسید چرب به فشار ۳۲۰ کیلوپاسکال رسیده است. تمامی خصوصیات جریان و اطلاعات مربوط به پمپ در ادامه آورده شده است.



شکل (۹-۳) خصوصیات پمپ شبیه ساز شده

طراحی و شبیه‌سازی فرایند تولید روغن خشکشونده بوسیله Aspen HYSYS و بررسی محصول به روش کروماتوگرافی گازی همراه با طیف سنجی جرمی (GC-MS)

همانطور که در شکل (۹-۳) قابل مشاهده است برای رسیدن به فشار ۳۲۰ کیلوپاسکال مقدار ۹۱۸ w توان صرف شده است و میزان اختلاف فشار برابر با ۲۱۰ کیلوپاسکال است. در اثر این فرایند، دما به میزان ۱۴۷ درجه سانتیگراد رسیده است.

Design	Rating	Worksheet	Performance	Dynamics
Worksheet				
Conditions	Name	input	2	mp1
Properties	Vapour	0.0000	0.0000	<empty>
Composition	Temperature [C]	146.9	147.0	<empty>
PF Specs	Pressure [bar]	1.100	3.200	<empty>
	Molar Flow [kgmole/h]	35.74	35.74	<empty>
	Mass Flow [lb/hr]	2.017e+004	2.017e+004	<empty>
	Std Ideal Liq Vol Flow [barrel/day]	1568	1568	<empty>
	Molar Enthalpy [Btu/lbmole-F]	-3.254e+005	-3.254e+005	<empty>
	Molar Entropy [Btu/lbmole-F]	97.47	97.48	<empty>
	Heat Flow [MW]	-7.514	-7.513	9.190e-004

شکل (۳-۱۰) شرایط عملیاتی حاکم بر پمپ

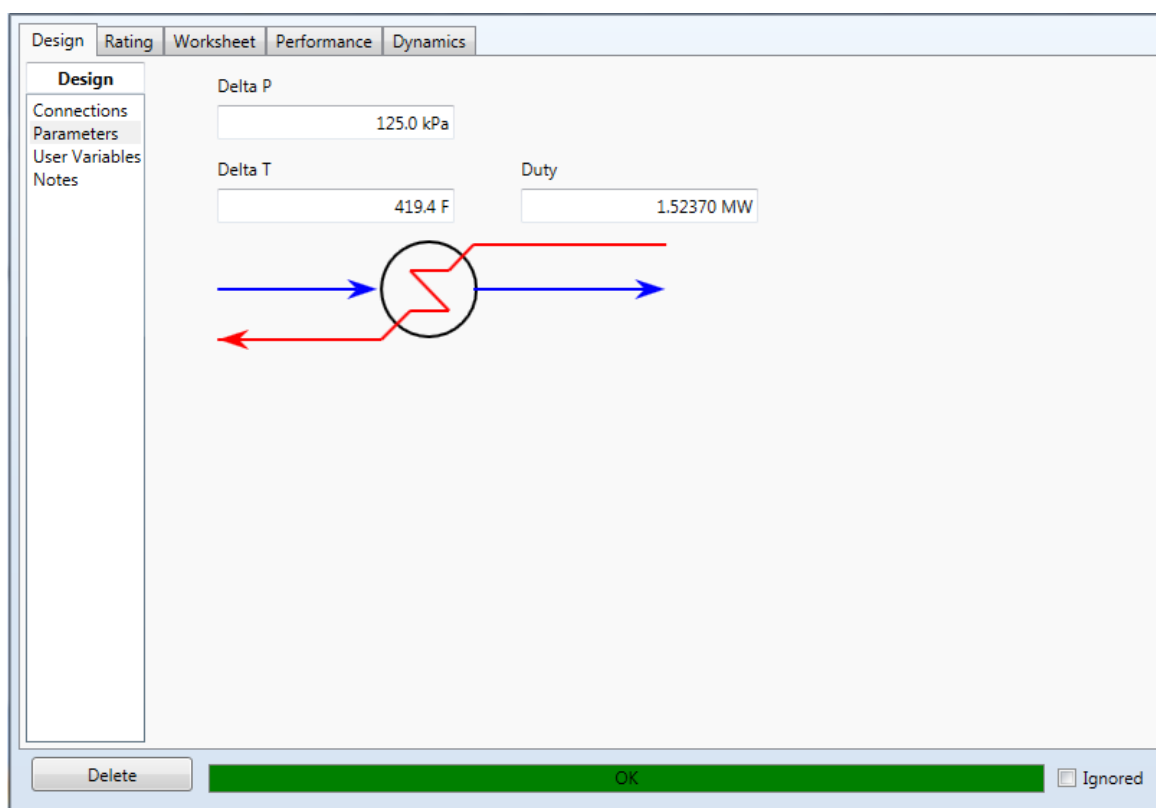
Design	Rating	Worksheet	Performance	Dynamics
Worksheet				
Conditions	Name	input	2	
Properties	Molecular Weight	255.9	255.9	
Composition	Molar Density [lbmole/ft3]	0.1888	0.1888	
PF Specs	Mass Density [lb/ft3]	48.33	48.33	
	Act. Volume Flow [barrel/day]	1784	1784	
	Mass Enthalpy [Btu/lb]	-1271	-1271	
	Mass Entropy [Btu/lb-F]	0.3808	0.3809	
	Heat Capacity [Btu/lbmole-F]	130.9	130.9	
	Mass Heat Capacity [Btu/lb-F]	0.5113	0.5113	
	LHV Molar Basis (Std) [Btu/lbmole]	<empty>	<empty>	
	HHV Molar Basis (Std) [Btu/lbmole]	<empty>	<empty>	
	HHV Mass Basis (Std) [Btu/lb]	<empty>	<empty>	
	CO2 Loading	<empty>	<empty>	
	CO2 Apparent Mole Conc. [lbmole/ft3]	<empty>	<empty>	
	CO2 Apparent Wt. Conc. [lbmol/lb]	<empty>	<empty>	
	LHV Mass Basis (Std) [Btu/lb]	<empty>	<empty>	
	Phase Fraction [Vol. Basis]	0.0000	0.0000	
	Phase Fraction [Mass Basis]	0.0000	0.0000	
	Phase Fraction [Act. Vol. Basis]	0.0000	0.0000	
	Mass Energy [Btu/lb]	16.85	16.99	
	Partial Pressure of CO2 [bar]	0.0000	0.0000	
	Cost Based on Flow [Cost/s]	0.0000	0.0000	
	Act. Gas Flow [ACFM]	<empty>	<empty>	
	Avg. Liq. Density [lbmole/ft3]	0.2148	0.2148	
	Specific Heat [Btu/lbmole-F]	130.9	130.9	
	Sed. Gas Flow [MMSCFD]	0.7162	0.7162	
	Sed. Ideal Liq. Mass Density [lb/ft3]	54.99	54.99	

شکل (۳-۱۱) مشخصات جریانات حاکم بر پمپ

دمای جریان اسید چرب در خروج از پمپ برابر با ۱۴۷ درجه سانتیگراد است. این جریان وارد یک هیتر شده است تا دمای آن بالا رود. دمای جریان در هیتر به ۳۸۰ درجه سانتیگراد می‌رسد. همچنین فشار جریان برابر با ۱۹۵ کیلوپاسکال است. بنابراین مقداری افت فشار در عبور از هیتر داریم.

دلیل بالا بردن دمای جریان اسید چرب این است که نیاز است دمای جریان باید به حد مورد نظر برسد تا واکنش‌های لازم که در ادامه قرار است در راکتور انجام شود رخ دهد. در ادامه مسیر این جریان وارد راکتور شده و واکنش‌های لازم انجام خواهد شد.

هیتر به اندازه ۱۵۲۳ kW توان را برای بالا بردن دما مصرف می‌کند که تمامی مشخصات مربوط به هیتر در شکل‌های (۳-۱۲) تا (۳-۱۴) آورده شده است. همچنین شرایط حاکم بر جریان‌ات نیز آورده شده است.



شکل (۳-۱۲) خصوصیات هیتر شبیه‌سازی شده

طراحی و شبیه‌سازی فرایند تولید روغن خشکشونده بوسیله Aspen HYSYS و بررسی محصول به روش کروماتوگرافی گازی همراه با طیف سنجی جرمی (GC-MS)

Design	Rating	Worksheet	Performance	Dynamics
Worksheet				
Conditions	Name	2	3	eh1
Properties	Vapour	0.0000	0.0000	<empty>
Composition	Temperature [C]	147.0	380.0	<empty>
PF Specs	Pressure [bar]	3.200	1.950	<empty>
	Molar Flow [kgmole/h]	35.74	35.74	<empty>
	Mass Flow [lb/hr]	2.017e+004	2.017e+004	<empty>
	Std Ideal Liq Vol Flow [barrel/day]	1568	1568	<empty>
	Molar Enthalpy [Btu/lbmole]	-3.254e+005	-2.594e+005	<empty>
	Molar Entropy [Btu/lbmole-F]	97.48	166.0	<empty>
	Heat Flow [MW]	-7.513	-5.990	1.524
Delete OK Ignored				

شکل (۳-۱۳) شرایط عملیاتی حاکم بر هیتر

Design	Rating	Worksheet	Performance	Dynamics
Worksheet				
Conditions	Name	2	3	
Properties	Molecular Weight	255.9	255.9	
Composition	Molar Density [lbmole/ft3]	0.1888	0.1359	
PF Specs	Mass Density [lb/ft3]	48.33	34.79	
	Act. Volume Flow [barrel/day]	1784	2478	
	Mass Enthalpy [Btu/lb]	-1271	-1013	
	Mass Entropy [Btu/lb-F]	0.3809	0.6487	
	Heat Capacity [Btu/lbmole-F]	130.9	188.2	
	Mass Heat Capacity [Btu/lb-F]	0.5113	0.7354	
	LHV Molar Basis (Std) [Btu/lbmole]	<empty>	<empty>	
	HHV Molar Basis (Std) [Btu/lbmole]	<empty>	<empty>	
	HHV Mass Basis (Std) [Btu/lb]	<empty>	<empty>	
	CO2 Loading	<empty>	<empty>	
	CO2 Apparent Mole Conc. [lbmole/ft3]	<empty>	<empty>	
	CO2 Apparent Wt. Conc. [lbmol/lb]	<empty>	<empty>	
	LHV Mass Basis (Std) [Btu/lb]	<empty>	<empty>	
	Phase Fraction [Vol. Basis]	0.0000	0.0000	
	Phase Fraction [Mass Basis]	0.0000	0.0000	
	Phase Fraction [Act. Vol. Basis]	0.0000	0.0000	
	Mass Exergy [Btu/lb]	16.99	131.1	
	Partial Pressure of CO2 [bar]	0.0000	0.0000	
	Cost Based on Flow [Cost/s]	0.0000	0.0000	
	Act. Gas Flow [ACFM]	<empty>	<empty>	
	Avg. Liq. Density [lbmole/ft3]	0.2148	0.2148	
	Specific Heat [Btu/lbmole-F]	130.9	188.2	
Delete OK Ignored				

شکل (۳-۱۴) مشخصات جریانات حاکم بر هیتر

طراحی و شبیه‌سازی فرایند تولید روغن خشکشونده بوسیله Aspen HYSYS و بررسی محصول به روش کروماتوگرافی گازی همراه با طیف سنجی جرمی (GC-MS)

در ادامه مسیر فرایند، جریان وارد راکتور تبدیلی شده است. در این راکتور واکنش‌های مربوطه انجام شده است. مشخصات درون راکتور و واکنش‌های انجام شده و مشخصات جریان در ادامه آورده است.

Reactions

Conversion Reaction Details

Reaction Set: Set-1 Reaction: Rxn-1

☒ Stoichiometry ☐ Basis ☐ Conversion % View Reaction...

Stoichiometry Info

Component	Mole Wgt.	Stoich Coeff
1-Tetradecen	196.378	1.000
AceticAcid	60.052	1.000
1C16oicAcid	256.428	-1.000
Add Comp		

Balance Error: 0.00000

Reaction Heat (25 C): 4.1e+04 Btu/lbmole

Delete OK Ignored

شکل (۳-۱۵) نمایی جزئیات درون راکتور

Design Reactions Rating Worksheet Dynamics

Worksheet

Name	3	4'	4
Vapour	0.0000	0.0000	1.0000
Temperature [C]	380.0	334.4	334.4
Pressure [bar]	1.950	1.950	1.950
Molar Flow [kgmole/h]	35.74	27.90	14.16
Mass Flow [lb/hr]	2.017e+004	1.512e+004	5046
Std Ideal Liq Vol Flow [barrel/day]	1568	1187	399.5
Molar Enthalpy [Btu/lbmole]	-2.594e+005	-2.500e+005	-1.621e+005
Molar Entropy [Btu/lbmole-F]	166.0	155.7	134.9
Heat Flow [MW]	-5.990	-4.506	-1.483

Delete OK Ignored

شکل (۳-۱۶) مشخصات جریان‌های حاکم بر راکتور

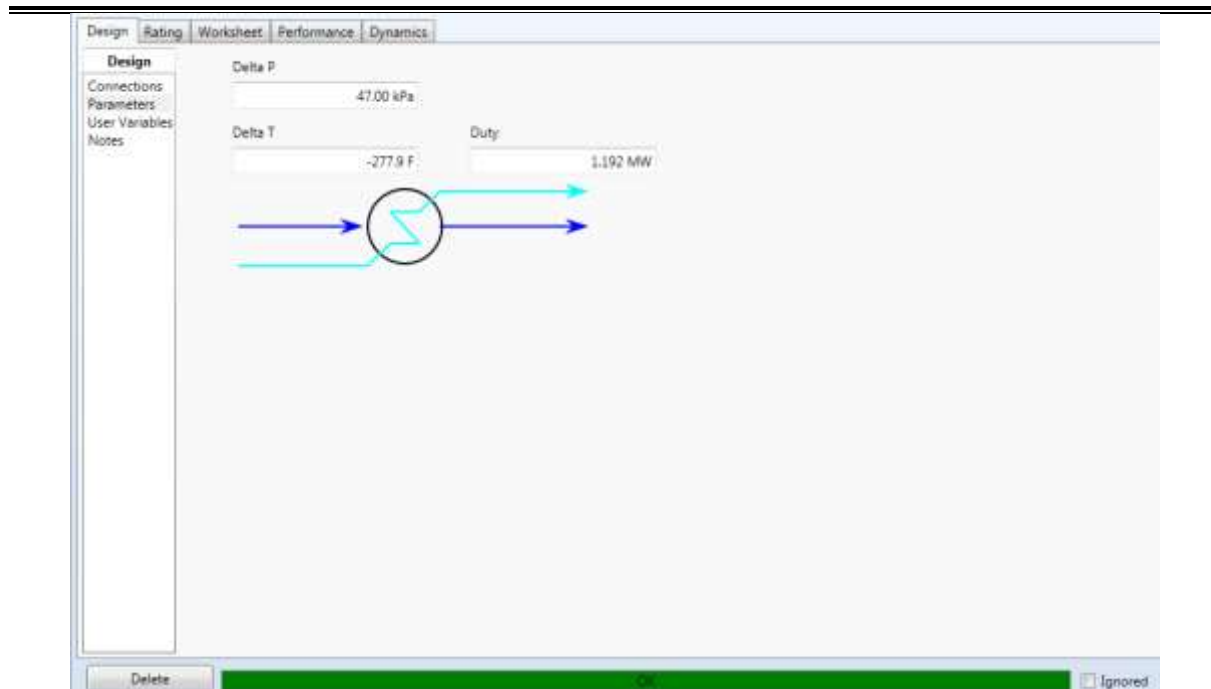
طراحی و شبیه‌سازی فرایند تولید روغن خشکشونده بوسیله Aspen HYSYS و بررسی محصول به روش کروماتوگرافی گازی همراه با طیف سنجی جرمی (GC-MS)

Design	Reactions	Rating	Worksheet	Dynamics
Worksheet				
Conditions	Name	3	4*	4
Properties	Molecular Weight	255.9	245.9	161.6
Composition	Molar Density [lbmole/ft3]	0.1359	0.1512	2.557e-003
PF Specs	Mass Density [lb/ft3]	34.79	37.17	0.4133
	Act. Volume Flow [barrel/day]	2478	1739	5.219e+004
	Mass Enthalpy [Btu/lb]	-1013	-1017	-1003
	Mass Entropy [Btu/lb-F]	0.6487	0.6333	0.8348
	Heat Capacity [Btu/lbmole-F]	188.2	170.3	97.99
	Mass Heat Capacity [Btu/lb-F]	0.7354	0.6928	0.6062
	LHV Molar Basis (Std) [Btu/lbmole]	<empty>	<empty>	<empty>
	HHV Molar Basis (Std) [Btu/lbmole]	<empty>	<empty>	<empty>
	HHV Mass Basis (Std) [Btu/lb]	<empty>	<empty>	<empty>
	CO2 Loading	<empty>	<empty>	<empty>
	CO2 Apparent Mole Conc. [lbmole/ft3]	<empty>	<empty>	<empty>
	CO2 Apparent Wt. Conc. [lbmol/lb]	<empty>	<empty>	<empty>
	LHV Mass Basis (Std) [Btu/lb]	<empty>	<empty>	<empty>
	Phase Fraction [Vol. Basis]	0.0000	<empty>	1.000
	Phase Fraction [Mass Basis]	0.0000	0.0000	1.000
	Phase Fraction [Act. Vol. Basis]	0.0000	0.0000	1.000
	Mass Exergy [Btu/lb]	131.1	102.4	157.0
	Partial Pressure of CO2 [bar]	0.0000	0.0000	0.0000
	Cost Based on Flow [Cost/s]	0.0000	0.0000	0.0000
	Act. Gas Flow [ACFM]	<empty>	<empty>	203.5
Delete OK Ignored				

شکل (۳-۱۷) خصوصیات فیزیکی جریانات حاکم بر راکتور

جریان های خروجی از راکتور با یکدیگر مخلوط شده اند و برای خنک شدن دمای آن وارد یک خنک کننده شده اند. در این خنک کننده دمای جریان از مقدار ۳۳۴ درجه سانتیگراد به مقدار ۱۸۰ درجه سانتیگراد رسیده است. فشار نیز در اثر عبور دچار افت شده است و به مقدار ۱۴۸ کیلوپاسکال رسیده است. مقدار حرارت خارج شده از جریان و باقی مشخصات مربوط به خنک کننده شبیه سازی شده در شکل های (۳-۱۸) تا (۳-۲۰) آورده شده است. جریان پس از خروج از راکتور و انجام واکنش ها حاوی مواد مختلف است.

طراحی و شبیه سازی فرایند تولید روغن خشکشونده بوسیله Aspen HYSYS و بررسی محصول به روش کروماتوگرافی گازی همراه با طیف سنجی جرمی (GC-MS)



شکل (۳-۱۸) خصوصیات خنک کننده شبیه سازی شده

Design	Rating	Worksheet	Performance	Dynamics
Worksheet				
Conditions	Name	5	6	ec1
Properties	Vapour	0.3367	0.0000	<empty>
Composition	Temperature [C]	334.4	180.0	<empty>
PF Specs	Pressure [bar]	1.950	1.480	<empty>
	Molar Flow [kgmole/h]	42.06	42.06	<empty>
	Mass Flow [lb/hr]	2.017e+004	2.017e+004	<empty>
	Std Ideal Liq Vol Flow [barrel/day]	1587	1587	<empty>
	Molar Enthalpy [Btu/lbmole]	-2.204e+005	-2.643e+005	<empty>
	Molar Entropy [Btu/lbmole-F]	148.7	103.1	<empty>
	Heat Flow [MW]	-5.990	-7.182	1.192

شکل (۳-۱۹) شرایط عملیاتی حاکم بر خنک کننده

طراحی و شبیه‌سازی فرایند تولید روغن خشکشونده بوسیله Aspen HYSYS و بررسی محصول به روش کروماتوگرافی گازی همراه با طیف سنجی جرمی (GC-MS)

Design	Rating	Worksheet	Performance	Dynamics
Worksheet				
Conditions	Name	5	6	
Properties	Molecular Weight	217.5	217.5	
Composition	Molar Density [lbmole/ft ³]	7.348e-003	0.2112	
PF Specs	Mass Density [lb/ft ³]	1.598	45.93	
	Act. Volume Flow [barrel/day]	5.393e+004	1877	
	Mass Enthalpy [Btu/lb]	-1013	-1215	
	Mass Entropy [Btu/lb-F]	0.6837	0.4740	
	Heat Capacity [Btu/lbmole-F]	146.0	121.1	
	Mass Heat Capacity [Btu/lb-F]	0.6711	0.5569	
	LHV Molar Basis (Std) [Btu/lbmole]	<empty>	<empty>	
	HHV Molar Basis (Std) [Btu/lbmole]	<empty>	<empty>	
	HHV Mass Basis (Std) [Btu/lb]	<empty>	<empty>	
	CO ₂ Loading	<empty>	<empty>	
	CO ₂ Apparent Mole Conc. [lbmole/ft ³]	<empty>	<empty>	
	CO ₂ Apparent Wt. Conc. [lbmol/lb]	<empty>	<empty>	
	LHV Mass Basis (Std) [Btu/lb]	<empty>	<empty>	
	Phase Fraction [Vol. Basis]	0.2518	0.0000	
	Phase Fraction [Mass Basis]	0.2502	0.0000	
	Phase Fraction [Act. Vol. Basis]	0.9678	0.0000	
	Mass Energy [Btu/lb]	116.9	27.68	
	Partial Pressure of CO ₂ [bar]	0.0000	0.0000	
	Cost Based on Flow [Cost/s]	0.0000	0.0000	
	Act. Gas Flow [ACFM]	203.5	<empty>	
	Avg. Liq. Density [lbmole/ft ³]	0.2498	0.2498	
	Specific Heat [Btu/lbmole-F]	146.0	121.1	
	Std. Gas Flow [MMSCFD]	0.8428	0.8428	
	Std. Ideal Liq. Mass Density [lb/ft ³]	54.33	54.33	
	Act. Liq. Flow [USGPM]	50.72	54.74	
Delete				
Ignored				

شکل (۳-۲۰) خصوصیات فیزیکی جریانات حاکم بر خنک کننده

مواد تولید شده در اثر واکنش های رخ داده نیاز است از یکدیگر مرحله به مرحله جدا شوند، بنابراین ابتدا وارد یک جداکننده (فیلتر) مواد شده تا این کار صورت پذیرد. در این فیلتر ابتدا صمغ جامدی که در اثر واکنش درون راکتور تولید شده است جدا می گردد.

مشخصات کلی مربوط به جداکننده مواد نیز در شکل های (۳-۲۱) تا (۳-۲۲) آورده شده است و تمامی خصوصیات جریانات حاکم بر آن قابل مشاهده است. همانطور که مشاهده شده است جریان ۸ شامل ترکیب درصد ۱ از صمغ جامد است. به این صورت از اسید استیک، روغن خشک و اسید چرب که در اثر واکنش بوجود آمده اند جدا می شود. باقی مواد ادامه مسیر فرایند برای اصلاحات لازم بر روی آنها طی می کنند و وارد برج تقطیر می شوند.

طراحی و شبیه‌سازی فرایند تولید روغن خشکشونده بوسیله Aspen HYSYS و بررسی محصول به روش کروماتوگرافی گازی همراه با طیف سنجی جرمی (GC-MS)

Design		Rating		Worksheet		Dynamics			
Worksheet		Name		6		7		8	
Conditions Properties Composition PF Specs	Vapour			0.0000		0.0000		0.0000	
	Temperature [C]			180.0		175.0		175.0	
	Pressure [bar]			1.480		1.360		1.360	
	Molar Flow [kgmole/h]			42.06		42.05		4.630e-003	
	Mass Flow [lb/hr]			2.017e+004		2.016e+004		4.009	
	Std Ideal Liq Vol Flow [barrel/day]			1587		1586		0.3411	
	Molar Enthalpy [Btu/lbmole]			-2.643e+005		-2.654e+005		-2.058e+005	
	Molar Entropy [Btu/lbmole-F]			103.1		101.7		300.6	
	Heat Flow [MW]			-7.182		-7.211		-6.157e-004	
	Name				espl1				
Vapour				<empty>					
Temperature [C]				<empty>					
Pressure [bar]				<empty>					
Molar Flow [kgmole/h]				<empty>					
Mass Flow [lb/hr]				<empty>					
Std Ideal Liq Vol Flow [barrel/day]				<empty>					
Molar Enthalpy [Btu/lbmole]				<empty>					
Molar Entropy [Btu/lbmole-F]				<empty>					

Delete

OK

☐ Ignore

شکل (۳-۲۱) خصوصیات جریانات جداکننده مواد

Design	Rating	Worksheet	Dynamics	
Worksheet				
Conditions	1-Tetradecen	60.1571	70.1571	80.0000
Properties	1C16oicAcid	0.6926	0.6926	0.0000
Composition	1-C28=	0.0001	0.0000	1.0000
PF Specs	AceticAcid	0.1503	0.1503	0.0000

Delete

OK

☐ Ignored

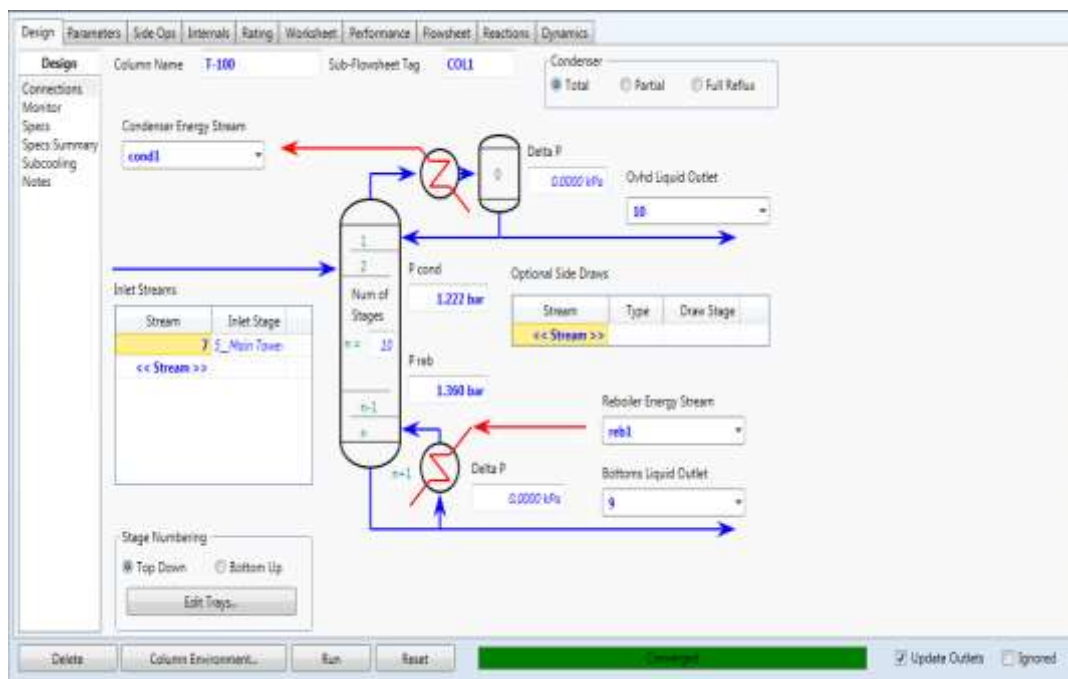
شکل (۳-۲۲) ترکیب درصد مواد در جریانات جداکننده مواد

سپس جریان بالادستی از جداکننده مواد وارد یک برج تقطیر شده است تا در این برج میران اسید چرب آن گرفته شود. در این برج اسید چرب از پایین برج تقطیر خارج شده است و به مرحله ابتدایی باز می‌گردد و با اسید چرب ورودی ترکیب می‌شود تا بار دیگر پس از انجام فرایندی وارد راکتور شود و واکنش‌های لازم انجام شود.

برج تقطیر از قسمت‌های مختلفی تشکیل شده است. این برج شامل بویلر و کندانسور است. شبیه‌سازی این برج تقطیر نیز درون هایسیس انجام شده است. تمامی اتصالات این برج تعریف شده است. ورودی به برج همان جریان بالا دستی از جداکننده است که روی سینی شماره ۵ میریزد.

برج تقطیر از تعداد ۱۰ سینی تشکیل شده است، که همانطور که گفته شد جریان ورودی روی سینی ۵ ام وارد می‌شود و فرایند روی آن انجام می‌شود. تمامی خصوصیات جریان و همینطور شرایط حاکم بر برج در ادامه ارائه شده است.

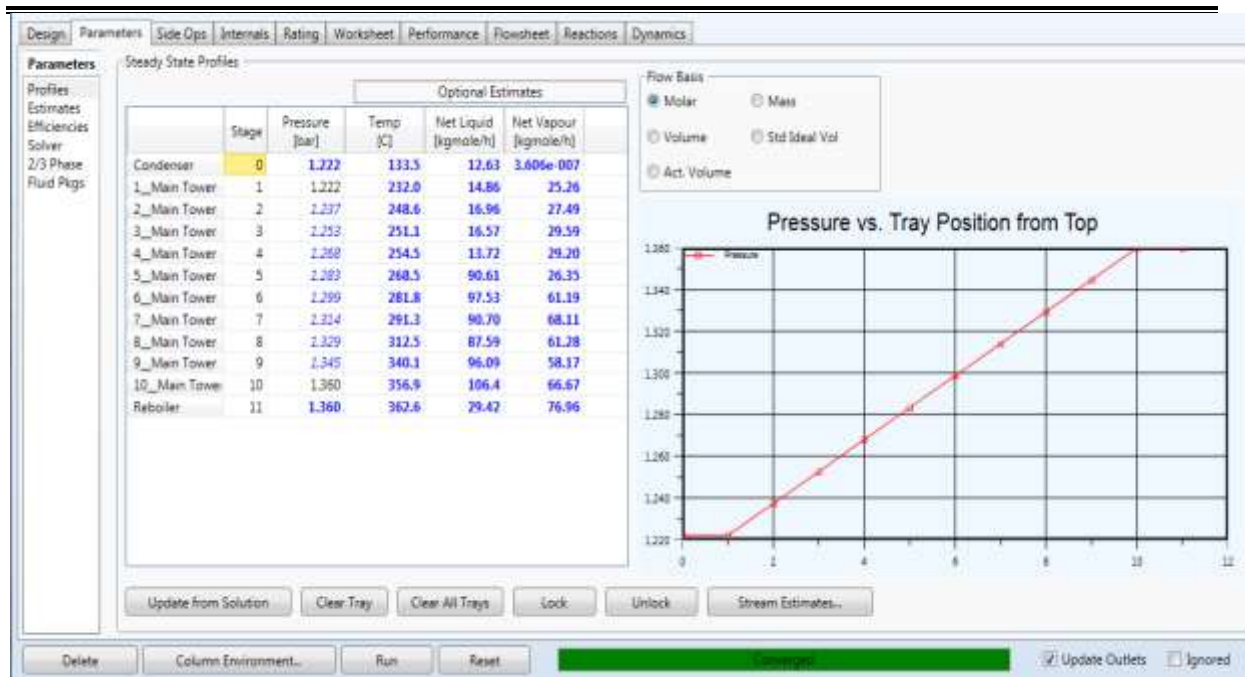
مقدار فشار بویلر ۱۳۶ کیلوپاسکال تعریف می‌شود و مقدار فشار کندانسور برابر با ۱۲۲.۲ کیلوپاسکال داده شده است. ترتیب شماره گذاری سینی‌ها از بالا به پایین می‌باشد. به این ترتیب برج دارای ۱۲ مرحله است. یک مرحله بویلر، یک مرحله کندانسور و ۱۰ مرحله شامل سینی‌ها است. نمایی از صفحه اصلی برج تقطیر و خصوصیات فیزیکی حاکم بر برج تقطیر اولیه در شکل‌های (۳-۲۳) تا (۳-۲۶) آورده شده است. همانطور که مشخص است برج تقطیر با توجه به محاسبات ترمودینامیکی انجام شده همگرا شده است.



شکل (۳-۲۳) نمایی از صفحه اصلی برج تقطیر همگرا شده

روش تحقیق

طراحی و شبیه‌سازی فرایند تولید روغن خشکشونده بوسیله Aspen HYSYS و بررسی محصول به روش کروماتوگرافی گازی همراه با طیف سنجی جرمی (GC-MS)



شکل (۳-۲۴) خصوصیات برج تقطیر

Design	Parameters	Side Ops	Internals	Rating	Worksheet	Performance	Flowsheet	Reactions	Dynamics
Worksheet						7 @COL1	10 @COL1	9 @COL1	
Conditions	Name								
Properties	Vapour				0.0000	0.0000	0.0000		
Compositions	Temperature [°C]				175.0	133.5	362.6		
PF Specs	Pressure [bar]				1.360	1.222	1.360		
	Molar Flow [kgmole/h]				42.05	12.63	29.42		
	Mass Flow [lb/hr]				2.016e+004	3569	1.659e+004		
	Std Ideal Liq Vol Flow [barrel/day]				1586	296.2	1290		
	Molar Enthalpy [Btu/lbmole]				-2.654e+005	-1.481e+005	-2.648e+005		
	Molar Entropy [Btu/lbmole-°F]				101.7	79.98	161.1		
	Heat Flow [MW]				-7.211	-1.209	-5.033		

شکل (۳-۲۵) شرایط عملیاتی جریان‌ها حاکم بر برج تقطیر

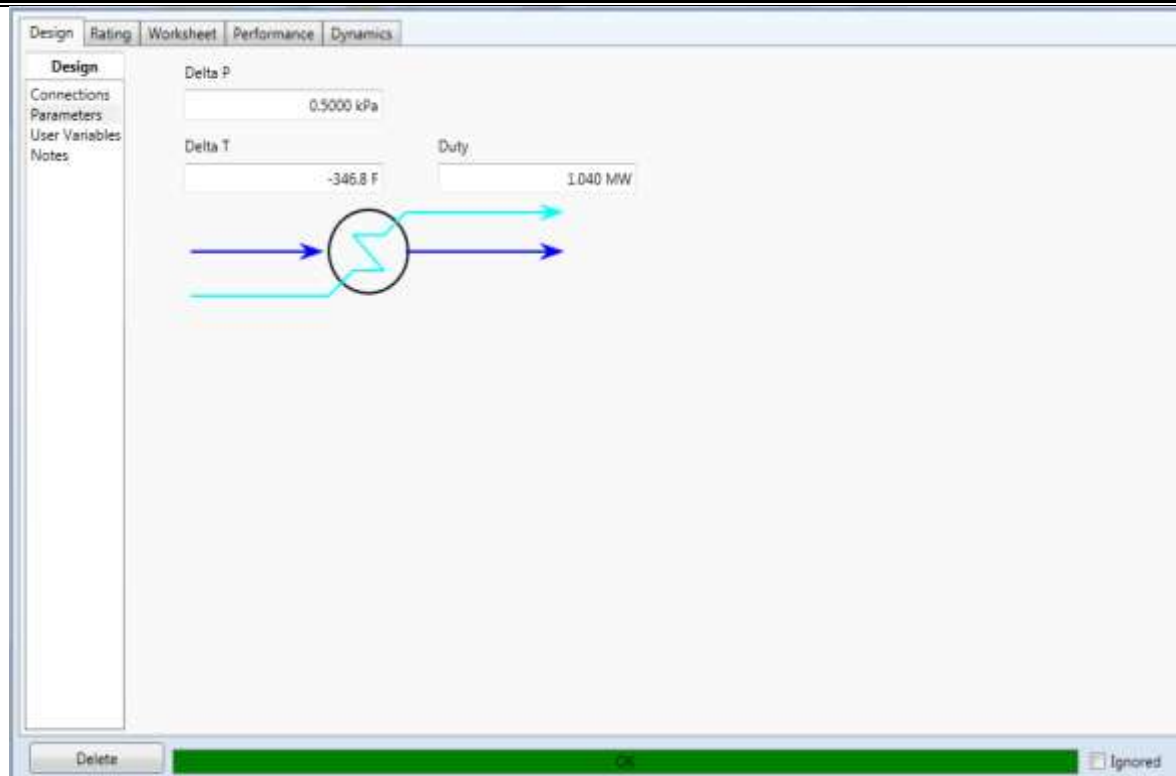
طراحی و شبیه سازی فرایند تولید روغن خشکشونده بوسیله Aspen HYSYS و بررسی محصول به روش کروماتوگرافی گازی همراه با طیف سنجی جرمی (GC-MS)

Design	Parameters	Side Ops	Internals	Rating	Worksheet	Performance	Flowsheet	Reactions	Dynamics
Worksheet	Name	7	9	10					
Conditions	Molecular Weight	217.5	255.8	128.2					
Properties	Molar Density (lbmole/ft ³)	0.2125	0.1456	0.3689					
Compositions	Mass Density (lb/ft ³)	46.21	35.98	47.28					
RF Specs	Act. Volume Flow (barrel/day)	1865	1971	322.7					
	Mass Enthalpy (Btu/lb)	-1220	-1035	-1156					
	Mass Entropy (Btu/lb-F)	0.4678	0.6299	0.6240					
	Heat Capacity (Btu/lbmole-F)	120.2	182.4	77.20					
	Mass Heat Capacity (Btu/lb-F)	0.5525	0.7128	0.6023					
	LHV Molar Basis (Std) (Btu/lbmole)	<empty>	<empty>	<empty>					
	HHV Molar Basis (Std) (Btu/lbmole)	<empty>	<empty>	<empty>					
	HHV Mass Basis (Std) (Btu/lb)	<empty>	<empty>	<empty>					
	CO2 Loading	<empty>	<empty>	<empty>					
	CO2 Apparent Mole Conc. (lbmole/ft ³)	<empty>	<empty>	<empty>					
	CO2 Apparent Wt. Conc. (lbmole/lb)	<empty>	<empty>	<empty>					
	LHV Mass Basis (Std) (Btu/lb)	<empty>	<empty>	<empty>					
	Phase Fraction (Vol. Basis)	0.0000	0.0000	0.0000					
	Phase Fraction (Mass Basis)	0.0000	0.0000	0.0000					
	Phase Fraction (Act. Vol. Basis)	0.0000	0.0000	0.0000					
	Mass Energy (Btu/lb)	25.98	118.9	18.44					
	Partial Pressure of CO2 (bar)	0.0000	0.0000	0.0000					
	Cost Based on Flow (Cost/lb)	0.0000	0.0000	0.0000					
	Act. Gas Flow (ACFM)	<empty>	<empty>	<empty>					
	Avg. Liq. Density (lbmole/ft ³)	0.2498	0.2149	0.4019					
	Specific Heat (Btu/lbmole-F)	120.2	182.4	77.20					
	Std. Gas Flow (MMSCFD)	0.8427	0.5896	0.2531					
<input type="button" value="Delete"/> <input type="button" value="Column Environment..."/> <input type="button" value="Run"/> <input type="button" value="Reset"/> <input type="button" value="Solve"/> <input checked="" type="checkbox"/> Update Outlets <input type="checkbox"/> Ignored									

شکل (۳-۲۶) خصوصیات فیزیکی جریانات حاکم بر برج تقطیر

جریان پایین دستی از برج تقطیر که شامل اسید چرب است، وارد یک خنک کننده شده است تا دمای آن از مقدار ۳۶۰ درجه سانتیگراد به ۱۷۰ درجه سانتیگراد برسد. سپس برای بالا بردن فشار وارد یک پمپ می شود و فشار آن به ۱۴۵ کیلوپاسکال رسیده است. پس از رسیدن به شرایط عملیاتی مورد نظر به اسید چرب ورودی ملحق می شود تا دوباره عملیات لازم بر روی آن انجام شود. مشخصات عملیاتی خنک کننده و پمپ شبیه سازی شده در نرم افزار هایسیس در شکل های (۳-۲۷) تا (۳-۳۲) آورده شده است.

طراحی و شبیه‌سازی فرایند تولید روغن خشک‌شونده بوسیله Aspen HYSYS و بررسی محصول به روش کروماتوگرافی گازی همراه با طیف سنجی جرمی (GC-MS)



شکل (۳-۲۷) خصوصیات خنک‌کننده شبیه‌سازی شده

Design	Rating	Worksheet	Performance	Dynamics	
Worksheet					
Conditions		Name	9	13	ec2
Properties		Vapour	0.0000	0.0000	<empty>
Composition		Temperature [C]	362.6	170.0	<empty>
PF Specs		Pressure [bar]	1.360	1.355	<empty>
		Molar Flow [kgmole/h]	29.42	29.42	<empty>
		Mass Flow [lb/hr]	1.659e+004	1.659e+004	<empty>
		Std Ideal Liq Vol Flow [barrel/day]	1290	1290	<empty>
		Molar Enthalpy [Btu/lbmole-F]	-2.648e+005	-3.195e+005	<empty>
		Molar Entropy [Btu/lbmole-F]	161.1	104.7	<empty>
		Heat Flow [MW]	-5.033	-6.072	1.040

Delete

OK

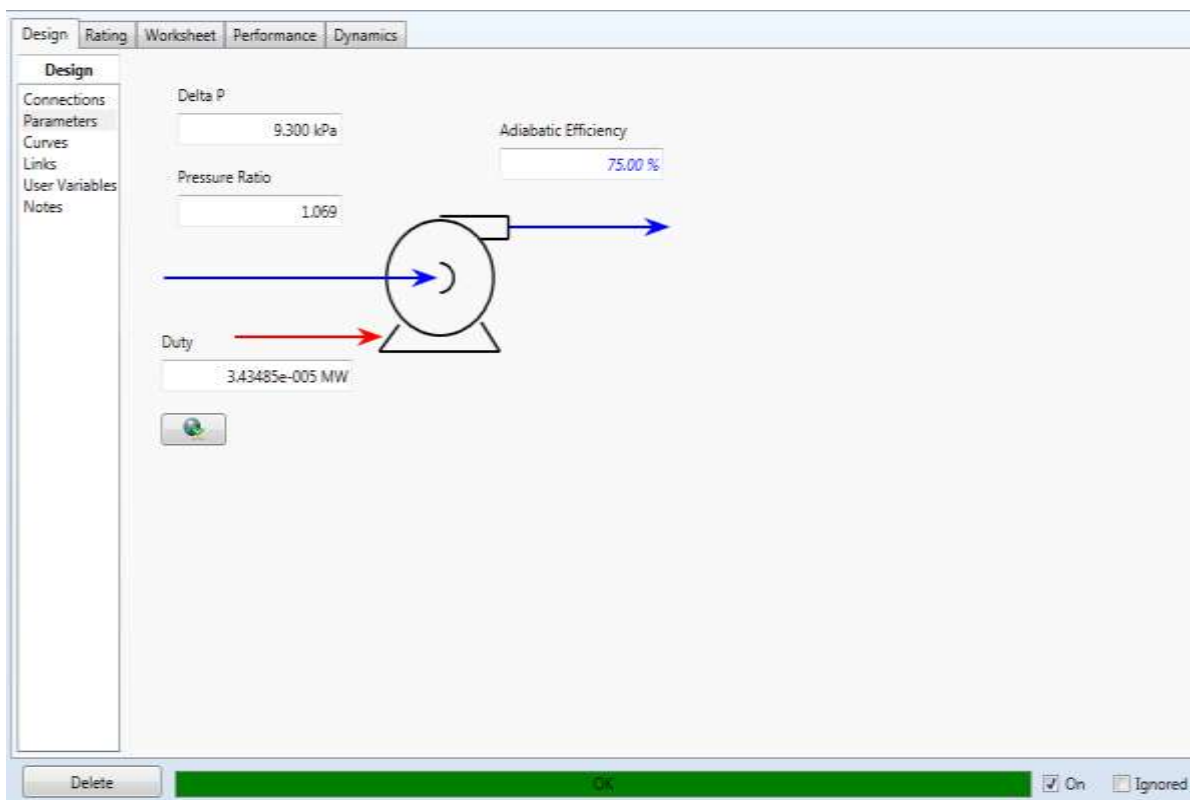
☐ Ignored

شکل (۳-۲۸) شرایط عملیاتی حاکم بر خنک‌کننده جریان

طراحی و شبیه‌سازی فرایند تولید روغن خشکشونده بوسیله Aspen HYSYS و بررسی محصول به روش کروماتوگرافی گازی همراه با طیف سنجی جرمی (GC-MS)

Design	Rating	Worksheet	Performance	Dynamics
Worksheet				
Conditions	Name	9	13	
Properties	Molecular Weight	255.8	255.8	
Composition	Molar Density [lbmole/ft ³]	0.1405	0.1842	
PF Specs	Mass Density [lb/ft ³]	35.98	47.12	
	Act. Volume Flow [barrel/day]	1971	1505	
	Mass Enthalpy [Btu/lb]	-1035	-1249	
	Mass Entropy [Btu/lb-F]	0.6299	0.4093	
	Heat Capacity [Btu/lbmole-F]	182.4	135.8	
	Mass Heat Capacity [Btu/lb-F]	0.7128	0.5310	
	LHV Molar Basis (Std) [Btu/lbmole]	<empty>	<empty>	
	HHV Molar Basis (Std) [Btu/lbmole]	<empty>	<empty>	
	HHV Mass Basis (Std) [Btu/lb]	<empty>	<empty>	
	CO ₂ Loading	<empty>	<empty>	
	CO ₂ Apparent Mole Conc. [lbmole/ft ³]	<empty>	<empty>	
	CO ₂ Apparent Wt. Conc. [lbmol/lb]	<empty>	<empty>	
	LHV Mass Basis (Std) [Btu/lb]	<empty>	<empty>	
	Phase Fraction [Vol. Basis]	0.0000	0.0000	
	Phase Fraction [Mass Basis]	0.0000	0.0000	
	Phase Fraction [Act. Vol. Basis]	0.0000	0.0000	
	Mass Energy [Btu/lb]	118.9	23.56	
	Partial Pressure of CO ₂ [bar]	0.0000	0.0000	
	Cost Based on Flow [Cost/s]	0.0000	0.0000	
	Act. Gas Flow [ACFM]	<empty>	<empty>	
	Avg. Liq. Density [lbmole/ft ³]	0.2149	0.2149	
	Specific Heat [Btu/lbmole-F]	182.4	135.8	
	Std. Gas Flow [MMSCFD]	0.5896	0.5896	
	Std. Ideal Liq. Mass Density [lb/ft ³]	54.98	54.98	
	Act. Liq. Flow [USGPM]	57.50	43.91	

شکل (۳-۲۹) خصوصیات جریان‌ات حاکم بر خنک کننده



شکل (۳-۳۰) خصوصیات پمپ شبیه سازی شده

طراحی و شبیه‌سازی فرایند تولید روغن خشکشونده بوسیله Aspen HYSYS و بررسی محصول به روش کروماتوگرافی گازی همراه با طیف سنجی جرمی (GC-MS)

Design	Rating	Worksheet	Performance	Dynamics
Worksheet				
Conditions	Name	13	14	ep4
Properties	Vapour	0.0000	0.0000	<empty>
Composition	Temperature [C]	170.0	170.0	<empty>
PF Specs	Pressure [bar]	1.355	1.448	<empty>
	Molar Flow [kgmole/h]	29.42	29.42	<empty>
	Mass Flow [lb/hr]	1.659e+004	1.659e+004	<empty>
	Std Ideal Liq Vol Flow [barrel/day]	1290	1290	<empty>
	Molar Enthalpy [Btu/lbmole]	-3.195e+005	-3.195e+005	<empty>
	Molar Entropy [Btu/lbmole-F]	104.7	104.7	<empty>
	Heat Flow [MW]	-6.072	-6.072	3.435e-005

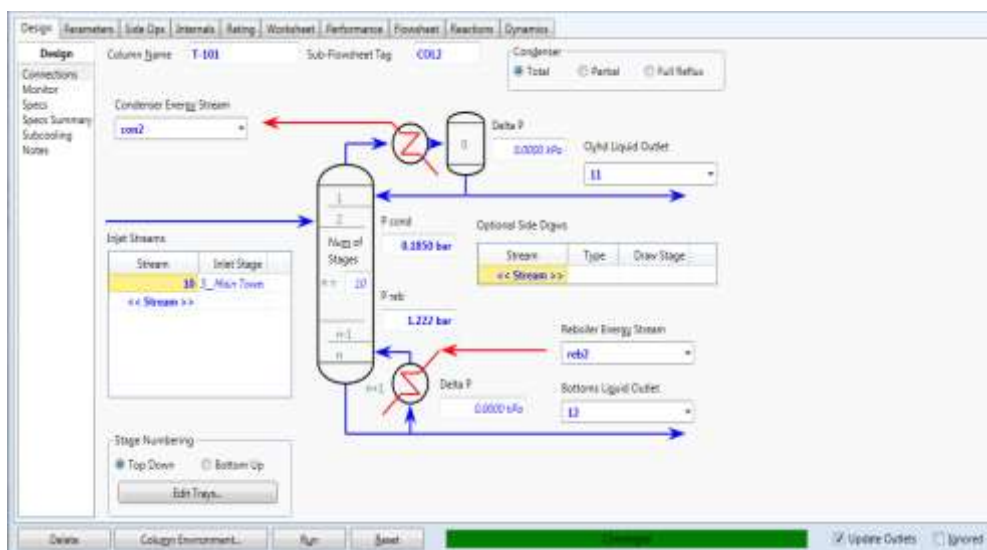
شکل (۳-۳۱) شرایط عملیاتی جریان‌ات درون پمپ

Design	Rating	Worksheet	Performance	Dynamics
Worksheet				
Conditions	Name	13	14	
Properties	Molecular Weight	255.8	255.8	
Composition	Molar Density [lbmole/ft3]	0.1842	0.1842	
PF Specs	Mass Density [lb/ft3]	47.12	47.12	
	Act. Volume Flow [barrel/day]	1505	1505	
	Mass Enthalpy [Btu/lb]	-1249	-1249	
	Mass Entropy [Btu/lb-F]	0.4093	0.4093	
	Heat Capacity [Btu/lbmole-F]	135.8	135.8	
	Mass Heat Capacity [Btu/lb-F]	0.5310	0.5310	
	LHV Molar Basis (Std) [Btu/lbmole]	<empty>	<empty>	
	HHV Molar Basis (Std) [Btu/lbmole]	<empty>	<empty>	
	HHV Mass Basis (Std) [Btu/lb]	<empty>	<empty>	
	CO2 Loading	<empty>	<empty>	
	CO2 Apparent Mole Conc. [lbmole/ft3]	<empty>	<empty>	
	CO2 Apparent Wt. Conc. [lbmol/lb]	<empty>	<empty>	
	LHV Mass Basis (Std) [Btu/lb]	<empty>	<empty>	
	Phase Fraction [Vol. Basis]	0.0000	0.0000	
	Phase Fraction [Mass Basis]	0.0000	0.0000	
	Phase Fraction [Act. Vol. Basis]	0.0000	0.0000	
	Mass Exergy [Btu/lb]	23.56	23.57	
	Partial Pressure of CO2 [bar]	0.0000	0.0000	
	Cost Based on Flow [Cost/s]	0.0000	0.0000	
	Act. Gas Flow [ACFM]	<empty>	<empty>	
	Avg. Liq. Density [lbmole/ft3]	0.2149	0.2149	
	Specific Heat [Btu/lbmole-F]	135.8	135.8	
	Std. Gas Flow [MMSCFD]	0.5896	0.5896	
	Std. Ideal Liq. Mass Density [lb/ft3]	54.98	54.98	

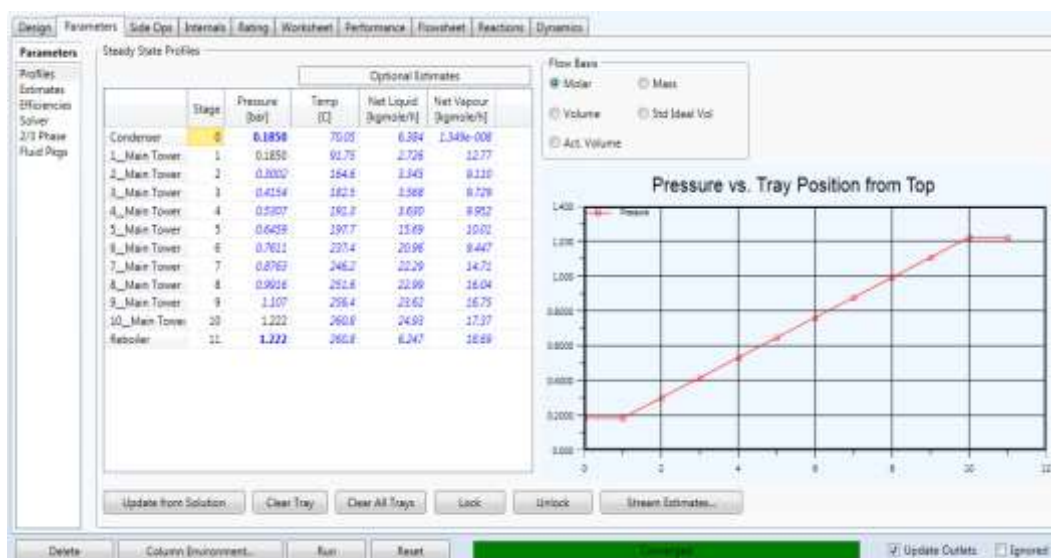
شکل (۳-۳۲) خصوصیات جریان‌ات حاکم بر پمپ

طراحی و شبیه‌سازی فرایند تولید روغن خشک‌شونده بوسیله Aspen HYSYS و بررسی محصول به روش کروماتوگرافی گازی همراه با طیف سنجی جرمی (GC-MS)

جریان بالا دستی از برج تقطیر وارد یک برج تقطیر (برج تقطیر نهایی) می‌شود. در این برج اسید استیک و روغن خشک شونده از یکدیگر جدا می‌شوند. با انجام عملیات تقطیر، روغن خشک شونده به عنوان محصول مورد نظر ما حاصل شده است. این محصول عاری از مواد دیگر است. تمامی مشخصات جریان‌ات حاکم بر برج تقطیر و همچنین شرایط عملیاتی حاکم بر آن در ادامه آورده شده است. در فصل ۴ نتایج مربوط به واحد شبیه سازی شده آورده شده است و تمای نمودارهای آن رسم شده است. برج تقطیر از ۱۰ عدد سینی تشکیل شده است. جریان در مدل روی سینی شماره ۵ وارد می‌شود. فشار در بویلر برابر ۱۲۲ کیلوپاسکال و در کندانسور برابر با ۱۸.۵ کیلوپاسکال است.



شکل (۳-۳۳) نمایی از صفحه اصلی برج تقطیر همگرا شده



شکل (۳-۳۴) خصوصیات برج تقطیر

روش تحقیق

طراحی و شبیه سازی فرایند تولید روغن خشکشونده بوسیله Aspen HYSYS و بررسی محصول به روش کروماتوگرافی گازی همراه با طیف سنجی جرمی (GC-MS)

Design	Parameters	Side Ops	Internals	Rating	Worksheet	Performance	Flowsheet	Reactions	Dynamics
Worksheet	Name	10 @COL2	11 @COL2	12 @COL2					
Conditions	Vapour	0.0000	0.0000	0.0000					
Properties	Temperature (°C)	-133.5	70.05	200.8					
Compositions	Pressure (bar)	1.222	0.1870	1.222					
PF Specs	Molar Flow (kgmole/h)	12.43	8.384	6.247					
	Mass Flow (lb/hr)	3568	864.3	2765					
	Std Ideal Liq Vol Flow (barel/day)	295.2	56.93	239.2					
	Molar Enthalpy (Btu/lbmole)	-1.481e+005	-2.021e+005	-6.793e+004					
	Molar Entropy (Btu/lbmole-F)	79.96	7.114	180.8					
	Heat Flow (MW)	-1.209	-0.8305	-0.2742					

شکل (۳-۳۵) شرایط عملیاتی حاکم بر برج

Design	Parameters	Side Ops	Internals	Rating	Worksheet	Performance	Flowsheet	Reactions	Dynamics
Worksheet	Name	10	12	11					
Conditions	Molecular Weight	128.2	136.4	61.41					
Properties	Molar Density (lbmole/ft ³)	0.3689	0.1832	0.1493					
Compositions	Mass Density (lb/ft ³)	47.28	35.97	15.31					
PF Specs	Act. Volume Flow (barel/day)	322.7	321.4	241.4					
	Mass Enthalpy (Btu/lb)	-1156	-145.9	-3290					
	Mass Entropy (Btu/lb-F)	0.6240	0.9208	0.1158					
	Heat Capacity (Btu/lbmole-F)	77.20	147.1	28.55					
	Mass Heat Capacity (Btu/lb-F)	0.8023	0.7492	0.4648					
	LHV Molar Basis (Std) (Btu/lbmole)	<empty>	<empty>	<empty>					
	HHV Molar Basis (Std) (Btu/lbmole)	<empty>	<empty>	<empty>					
	HHV Mass Basis (Std) (Btu/lb)	<empty>	<empty>	<empty>					
	CO ₂ Loading	<empty>	<empty>	<empty>					
	CO ₂ Apparent Mole Conc. (lbmole/ft ³)	<empty>	<empty>	<empty>					
	CO ₂ Apparent Wt. Conc. (lbmole/lb)	<empty>	<empty>	<empty>					
	LHV Mass Basis (Std) (Btu/lb)	<empty>	<empty>	<empty>					
	Phase Fraction (Vol. Basis)	0.0000	0.0000	1.199e-003					
	Phase Fraction (Mass Basis)	0.0000	0.0000	1.211e-003					
	Phase Fraction (Act. Vol. Basis)	0.0000	0.0000	0.7547					
	Mass Energy (Btu/lb)	15.44	74.10	2.593					
	Partial Pressure of CO ₂ (bar)	0.0000	0.0000	0.0000					
	Cost Based on Flow (Cost/s)	0.0000	0.0000	0.0000					
	Act. Gas Flow (ACFM)	<empty>	<empty>	0.7102					
	Avg. Liq. Density (lbmole/ft ³)	0.4019	0.2461	1.057					
	Specific Heat (Btu/lbmole-F)	77.20	147.1	28.55					
	Std. Gas Flow (MMSCFD)	0.2531	0.1252	0.1279					

شکل (۳-۳۶) خصوصیات فیزیکی جراتات حاکم بر برج

بنابراین پس از شبیه سازی تمامی جریانات و تجهیزات مورد نیاز در نرم افزار هایسیس، تمامی آن ها در ارتباط با یکدیگر فرایند مذکور را انجام می دهند و روغن خشک شونده را تولید می نمایند. نمای کلی از واحد شبیه سازی شده در شکل (۳-۳۷) آورده شده است.

۳-۴- روند تجربی آنالیز رنگ

۳-۴-۱- معرف ها و محلول ها

محلولهای آلی تولوئن و متانول و همچنین معرف ترانس استریفیکاسیون اسیدهای چرب، هیدروکسید m- (تری فلوئورومتیل) فنیل تری متیل آمونیوم (TFTMAH) (معروف به Metp Prep II) مورد نیاز است. مخلوطی از اسیدهای غیر اشباع (میریستیک (C14: 0)، پالمیتیک (C16: 0)، استئاریک (C18: 0)، اسیدهای چرب اشباع نشده (اولئیک (C18: 1)، لینولئیک (C18: 2)) و اسیدهای دی کربوکسیلیک (سابریک (C8: 2)، آزلائیک (C9: 2)، سباسیک (C12: 0)) استفاده گردید. استانداردهای مجزایی برای اسیدهای چرب به منظور تعیین داده های مرتبط با نگهداری کروماتوگرافیک آنها و تهیه یک پایگاه داده طیف جرمی برای اسیدهای چرب به عنوان استرهای متیل (FAMES) مورد بررسی قرار گرفت.

۳-۴-۲- نمونه هایی از رنگ های خانگی

روغن خشک کن مورد استفاده برای تهیه نمونه های رنگ خانگی، روغن بذر کتان (روغن کتان جوشانده) بود. چسب پوست خرگوش (کلاژن) تهیه گردید. تخم مرغ در این کار مورد استفاده گردید. لعاب و زرده تخم مرغ تفکیک گردید. سپس زرده بر روی یک دستمال کاغذی غلتانده شده تا لایه سفید تخم مرغ حذف گردد و سپس آن بر روی یک شیشه منتقل شد. سپس، پوست توسط یک سوزن در پایین سوراخ شد و محتوای مایع درون شیشه ریخته شد.

بر اساس مقالات موجود [۲۴]، چهار نوع نمونه مدل با استفاده از دستورالعمل های سنتی برای لایه تصویری مورد استفاده Cano تهیه شد: روغن بذر تنها (L)، مخلوط ۱: ۱ روغن کتان و سنگ گچ (L + G)، ۳: ۱.۵ روغن کتان با زرده تخم مرغ (L+E) و در نهایت، روغن کتان با نسبت ۱: ۱ با چسب خرگوش (L+RG) مخلوط شد. این مواد به طور یکنواخت بر روی اسلایدهای شیشه ای با ابعاد ۲۰ mm × ۴۵mm به منظور تشکیل فیلم های نازکی که برای مدت زمان پانزده هفته در آزمایشگاه در دمای اتاق خشک شدند، توزیع شدند. سه بار تکرار از هر یک از نمونه های مدل به عنوان استانداردهای مرجع به منظور پیشبرد روند آنالیز استفاده شد.

۳-۴-۳- نمونه های تاریخی رنگ

در رابطه با نمایشگاه یادبود بزرگداشت چهارمین سالگرد تولد کانو که در سال ۲۰۰۱ در گراناذا برگزار شد، هفت نقاشی متعلق به چرخه زندگی ویرجین، از نمازخانه اصلی کلیسای جامع پایین آورده شد و در معرض یک روند ترمیم قرار گرفت. E. Manzano و همکارانشون با همکاری با فردی که وظیفه ترمیم را بر عهده داشت، نمونه های کوچکی را از مکان های مختلف با رنگ های مختلف که برای توصیف چسب چربی با استفاده از روش پیشنهادی آنالیز شده است، برداشتند.

۳-۵-۵- رویکرد های تحلیلی

۳-۵-۱- روش ترانس استریفیکاسیون

مقدار کمی از نمونه رنگ (۰.۰۵ - ۰.۱۰ میلی گرم) وارد میکروویال با درج مخروطی شد. هر یک از نمونه ها با ۱۵ میکرولیتر محلول متانولی ۰.۲ M از TFTAHA و ۲۰۰ میکرولیتر تولوئن تحت تیمار قرار گرفت تا از این طریق با استفاده از ترانس استریفیکاسیون تری گلیسیریدهای موجود، FAME ها تهیه شود. این مخلوط به مدت ۳۰-۴۰ دقیقه و پس از سانتریفیوژ در ۲۰۰۰ دور در دقیقه و به مدت ۳ دقیقه تحت تابش فراصوت قرار گرفت. محلول مایع رویی برای تزریق بدرون کروماتوگراف گازی و به منظور انجام آنالیز کروماتوگرافی گازی به ویال دارای درج های مخروطی انتقال یافت.

۳-۵-۲- روش کروماتوگرافی و تشخیص جرم

از دستگاه واریان CP 3800 GC مجهز به نمونه گیر خودکار CTC Analytics CombiPAL و آنزکتور خودکار و پورتال تزریق دارای شکافته / بدون شکاف استفاده شد. جداسازی های کروماتوگرافی بر روی یک ستون مویرگی Varian-VF-5 MS بسیار بی اثر انجام شد و در معرض یک ردیاب جرمی Varian Saturn ۲۲۰۰ قرار گرفت. دمای ورودی GC ۲۴۰ °C و سطح تماس MS ۲۸۰ °C بود. فر با دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد و با مدت ۲ دقیقه نگهداری، برنامه ریزی شد و سپس در دمای ۵ درجه سانتیگراد بر دقیقه به

۲۳۰ درجه سانتیگراد افزایش یافت. کل زمان اجرا، ۲۴ دقیقه بود. ورودی در حالت فاقد تقسیم، با نسبت تقسیم ۵۰ با زمان تخلیه ۲ کار می کرد. هلیوم به عنوان گاز حامل (بیشتر از ۹۹.۹۹۹۵٪) با جریان ثابت ۱.۰ میلی لیتر بر دقیقه بود. MS در حالت یونی انتخاب شده (SIM)، همراه با یون های انتخابی مذکور در جدول ۱، اجرا می شود. هنگام راه اندازی MS در حالت اسکن، محدوده مدنظر m/z برابر $400-45$ بود. دمای بدام اندازی در ۲۰۰ درجه سانتی گراد تنظیم شد. انرژی یونیزاسیون الکترون، ۷۰ ولت و با حداکثر زمان یونیزاسیون ۲۵۰۰۰ ثانیه بود. داده ها با استفاده از ایستگاه کاری Saturn GC / MS نسخه ۶.۴۱ پردازش شد. پس از انجام مرحله مشتق سازی، روند آنالیز GC / MS انجام شد. بدین منظور، ۲ میکرولیتر محلول (مایع رویی) با دمای ورودی 240°C به GC تزریق شد.

جدول (۱-۳) جدول (۱-۳) زمان نگهداری (t_R)، FAMES (MW) و یون های اصلی (m/z)

t_R (دقیقه)	FAMES (MW)	m/z
8.8	2C8 (202)	55,69,83,138,171
10.9	2C9 (216)	55,83,152,168,185
13.1	2C10 (230)	55,83,97,125,166,
14.8	C14:0 (242)	55,74,115,129,143
18.8	C16:0 (270)	55,74,143,227
22.0	C18:2 (294)	67,81,95,135,149,164
22.2	C18:1 (296)	55,37,166,264
22.6	C18:0 (298)	55,74,143,255

فصل ۴:

نتایج و تفسیر آنها

۴-۱- نتایج شبیه‌سازی

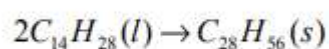
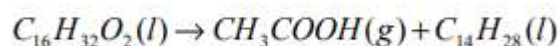
همانطور که در قسمت قبل گفته شد، اسید چرب اشباع ابتدا پس انجام فرایند بر روی آن به دما و فشار مورد نیاز جهت انجام واکنش درون راکتور رسید. سپس وارد راکتور گردید و واکنش‌های لازم انجام شد. سپس محصولات واکنش به درون برج‌های تقطیری وارد گردیدند و بطور کامل از یکدیگر جدا شدند. به این ترتیب اسید استیک و روغن خشک شونده تولید گشتند که اسید استیک از بالای برج تقطیر دوم و روغن خشک شونده از پایین برج تقطیر خارج شدند.

درون راکتور اسید چرب وارد شده است و واکنش‌های لازم بر روی آن انجام شده است و فراورده‌های لازم تولید گشته‌اند.

جدول (۴-۱) کسر مولی ترکیبات در جریانات حاکم در راکتور

material	4	4'	3
1-tetradecen	0.259	0.105	8.230e-003
1c16oicAcid	0.3379	0.872	0.991
1-C28	2.524e-005	1.531e-004	0.00
AceticAcid	0.403	2.176e-002	6.207e-010

همانگونه که در جدول (۴-۱) قابل مشاهده است، جریان ۳ که به درون راکتور وارد شده است، مقدار ۰.۹۹۱ کسر مولی از اسیدپالمیتیک که اسید چرب است، تشکیل شده است. این جریان وارد راکتور گشته و واکنش‌های زیر بر روی آن انجام شده است.



در نتیجه این واکنش‌ها در راکتور جریان‌های ۴ و ۴" که حاوی استیک اسید و روغن خشک‌شونده است، بوجود آمده است.

برج تقطیر اولیه دیگر قسمت مهم فرایند می‌باشد. در این برج تقطیر اسید چرب به طور کامل از استیک اسید و روغن خشک‌شونده جدا شده است. اسید چرب از پایین برج خارج شده است و به ابتدای فرایند فرستاده می‌شود. روغن خشک‌شونده و اسید استیک از بالای برج خارج شده و ادامه فرایند را طی می‌کنند.

جدول (۲-۴) کسر مولی ترکیبات

material	9	10	7
1-tetradecen	9.997e-003	0.500	0.157
1c16oicAcid	0.990	0.00	0.692
1-C28	0.00	0.00	0.00
AceticAcid	0.00	0.500	0.150

مطابق با جدول (۲-۴)، جریان ۷ وارد برج تقطیر اولیه شده است. این جریان مخلوطی از استیک اسید، پالمیتیک اسید (اسد چرب اشباع) و روغن خشک‌شونده است. هدف از قرارگیری این برج تقطیر اولیه جداسازی استیک اسید از جریان است. همانطور که می‌دانیم وظیفه برج تقطیر این است که با اعمال عمل حرارت دادن و کندانس کردن با توجه به تفاوت در نقطه جوش مواد آنها را از یکدیگر جدا نماید.

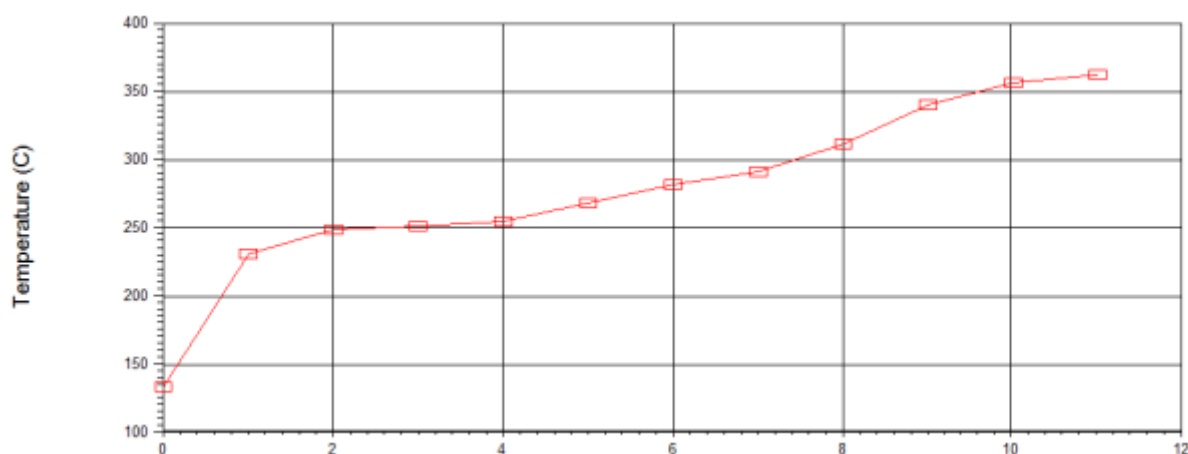
استیک اسید با سایر مواد موجود در جریان ۷ از نظر نقطه جوش و ذوب تفاوت دارد. در شکل (۱-۴) دیده می‌شود که استیک اسید دارای نقطه جوش ۱۱۸.۱ درجه سانتیگراد است در حالیکه پالمیتیک اسید که اسید چرب موجود در جریان است دارای نقطه جوش ۳۵۱.۵ درجه سانتیگراد و نقطه ذوب برابر با ۶۱.۸ درجه سانتیگراد است. این تفاوت در مقدار نقطه جوش استیک اسید و پالمیتیک اسید در اثر حرارت دادن موجب جدا شدن این دو ماده از هم می‌شود. این منبع حرارت دادن توسط بویلر فراهم شده است. بنابراین مطلوب است که استیک اسید زودتر به جوش آمده و از بالای برج باید خارج شود. همانطور که انتظار می‌رود و در جدول هم قابل مشاهده است، مقدار کسر مولی استیک اسید در جریان پایین برج برابر با صفر است و تمام مقدار آن در جریان شماره ۱۰ که از بالای برج خارج شده است، موجود می‌باشد. این تفاوت در

نقطه جوش سبب شده است که تقریباً تمام پالمیتیک اسید از مخلوط خارج شود و از پایین برج خارج شود.

Subject	Description
Formula Molecule	$C_2H_4O_2$
Molecular Weight	60.05 g/mol
Appearance	Colourless liquid or crystals
Odor	Irritating odor of vinegar
Boiling Point	118.1°C
Melting Point	16.7°C
Acidity (pK _a)	4.76
Solubility in water	Fully miscible
Density	1.049 g/cm ³ , liquid

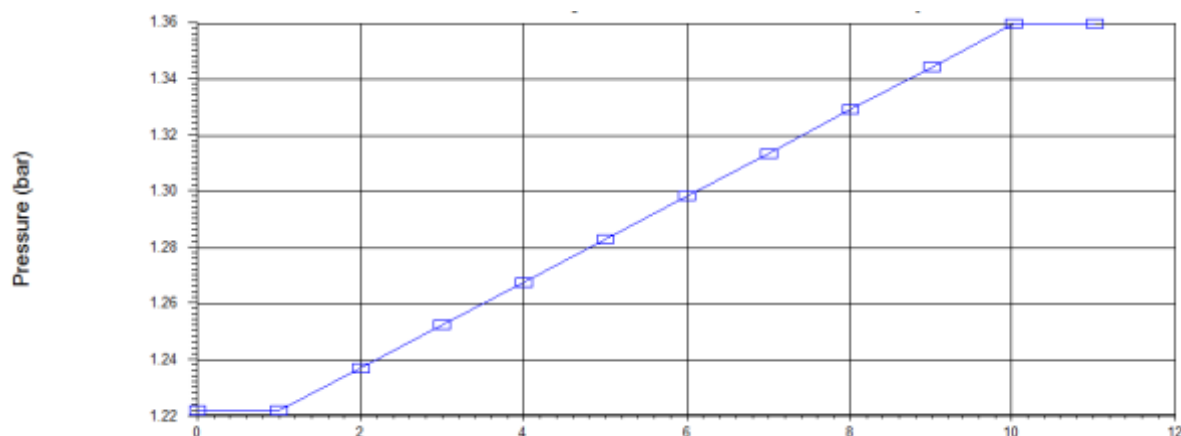
شکل (۴-۱) خصوصیات استیک اسید

حرارت مورد نیاز برای برج تقطیر توسط بویلر فراهم می شود. این برج از تعداد ۱۰ سینی تشکیل شده است. پس به عبارتی ۱۲ مرحله را شامل می شود که ۱۰ عدد سینی و به همراه بویلر و کندانسور است. دما در هر سینی تفاوت دارد. انتظار می رود که دما در بویلر که منبع تولید حرارت است بالاترین مقدار را داشته باشد و رفته به رفته به سمت کندانسور از دمای آن کاسته شود. دمای مخصوص هر مرحله در شکل (۴-۱) نمایش داده شده است. همانطور که قابل مشاهده است در مرحله ۱۱ که همان بویلر است بالاترین دما را دارد. ترتیب شماره گذاری سینی ها از بالا به پایین است. به این معنی که مرحله صفر همان کندانسور و مرحله ۱۱ همان بویلر است. همانطور که انتظار می رود هر چه که به سمت کندانسور پیش رفته ایم دما کاهش یافته است.

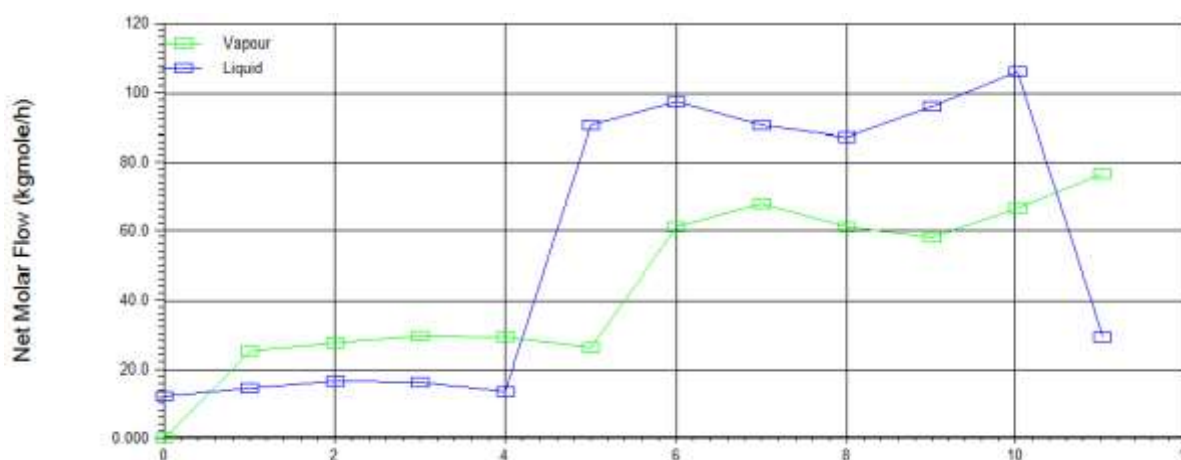


شکل (۴-۲) دما در هر مرحله از برج تقطیر

علاوه بر دما، فشار نیز در هر مرحله دچار تغییر شده است. مطابق با شکل (۳-۴) مشاهده می شود که فشار در بویلر که مرحله ۱۱ است برابر با مقدار ۱۳۶ کیلوپاسکال و در کندانسور که مرحله صفر است، برابر با ۱۲۲.۲ کیلوپاسکال است. فشار در هر مرحله در شکل (۴-۲) ارائه شده است. دبی مولی نیز در هر در شکل (۴-۳) آورده شده است.



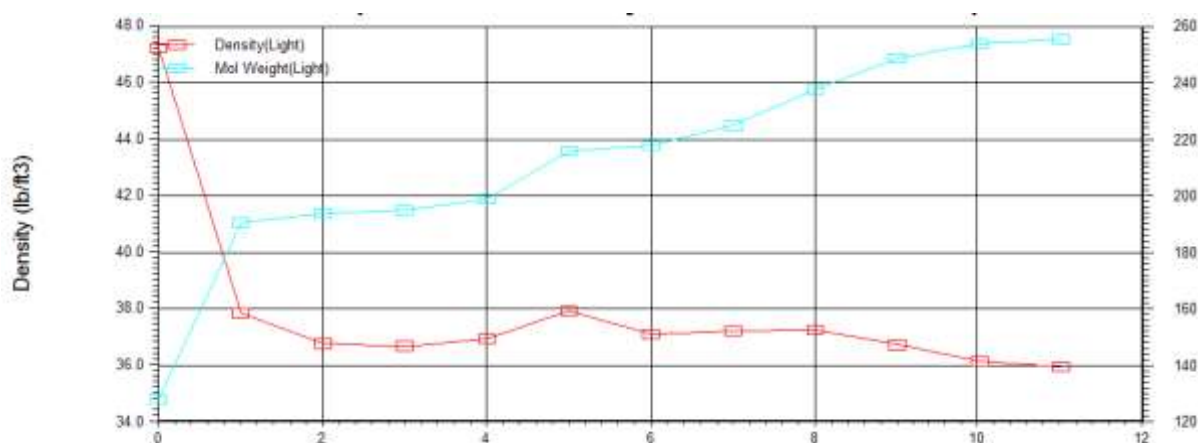
شکل (۳-۴) فشار در هر مرحله از برج تقطیر



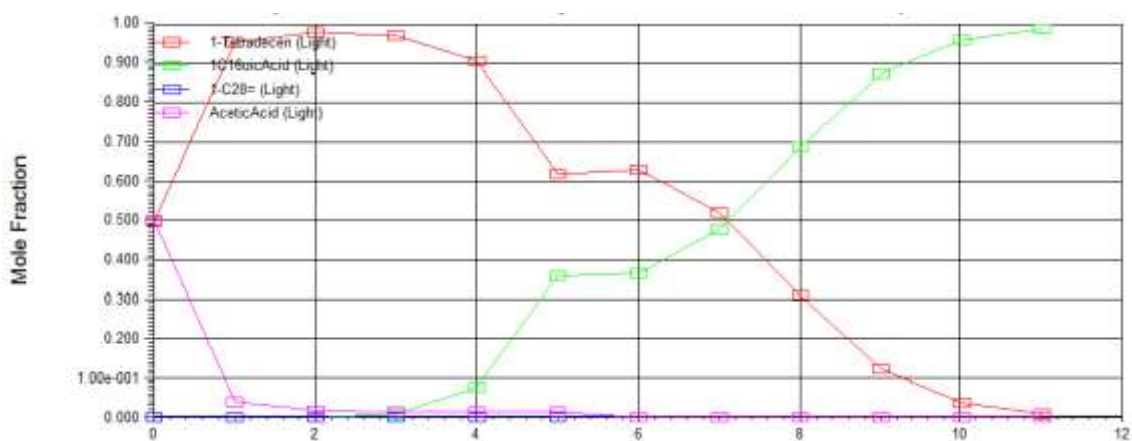
شکل (۴-۴) دبی مولی در هر مرحله از برج تقطیر

دبی مولی در هر سینی نیز در شکل (۴-۳) آورده شده است. همانطور که در شکل مشاهده می شود در مرحله ۶ که سینی شماره ۵ برج تقطیر را شامل می شود، افزایش ناگهانی دبی مولی را شامل شده است. دلیل این امر این است که جریان بر روی این سینی وارد برج تقطیر شده است و انتظار می رود در این سینی دبی مولی افزایش یابد. پس وارد شدن به برج تقطیر شروع به پایین رفتن کردن است و مقدار دبی

مولی آن در سینی های ۷ تا ۱۰ از سینی های ابتدایی بیشتر است. همچنین دیگر خصوصیات جریان در هر مرحله نیز در ادامه آورده شده است. همانطور که در شکل (۴-۴) دیده می شود دانسیته با حرکت به سمت بویلر که مرحله ۱۱ است کاهش پیدا کرده است. دلیل این امر این است که در بویلر به جریان حرارت داده می شود و همانطور که انتظار می رود با افزایش حرارت به جریان دانسیته آن شروع به کاهش می نماید. همانطور که در شکل (۴-۴) دیده می شود در سینی شماره ۵ مقداری دانسیته افزایش یافته است که دلیل آن این است که خوراک وارد برج شده است و حرارت کمتری دریافت نموده است و هر چه به سمت بویلر رفته است و حرارت دریافت کرده است، دانسیته آن کاهش پیدا کرده است.



شکل (۴-۵) نمای کلی از واحد شبیه سازی شده



شکل (۴-۶) ترکیب درصد مواد در هر مرحله

در شکل (۴-۵) ترکیب درصد هر یک از مواد در هر مرحله نشان داده شده است. همانطور که در شکل

مشاهده شده است، خطوط سبز رنگ نشان دهنده پالمیتیک اسید یا اسیدچرب موجود است. این ماده در مرحله آخر که مرحله ۱۱ ام است، بیشترین مقدار را در مقایسه با سایرین دارد و همانطور که در قبل گفته شد و انتظار می رود، از پایین برج خارج شده است. خطوط بنفش رنگ و قرمز رنگ به ترتیب نشان دهنده روغن خشک و استیک اسید هستند که هر چه به سمت بویلر رفته است به دلیل اختلاف نقطه جوش آن با دمای تولید شده در بویلر به جوش آمده و از مقدار آن کاسته شده و به سمت بالای برج رفته است. به این ترتیب این مواد از بالای برج خارج شده اند.

بنابراین اسید چرب جدا شده که در جریان شماره ۹ در مدل شبیه سازی شده، نشان داده شده است، به سمت ابتدای فرایند رفته است. اسید استیک و روغن خشک نیز به سمت برج تقطیر ثانویه رفته اند تا به کمک یک فرایند تقطیر نیز دوباره از یک دیگر جدا شوند. بنابراین جریان شماره ۱۰ بعنوان خوراک به برج تقطیر ثانویه وارد شده است و روی سینی شماره ۵ ریخته شده است و عملیات تقطیر انجام شده است.

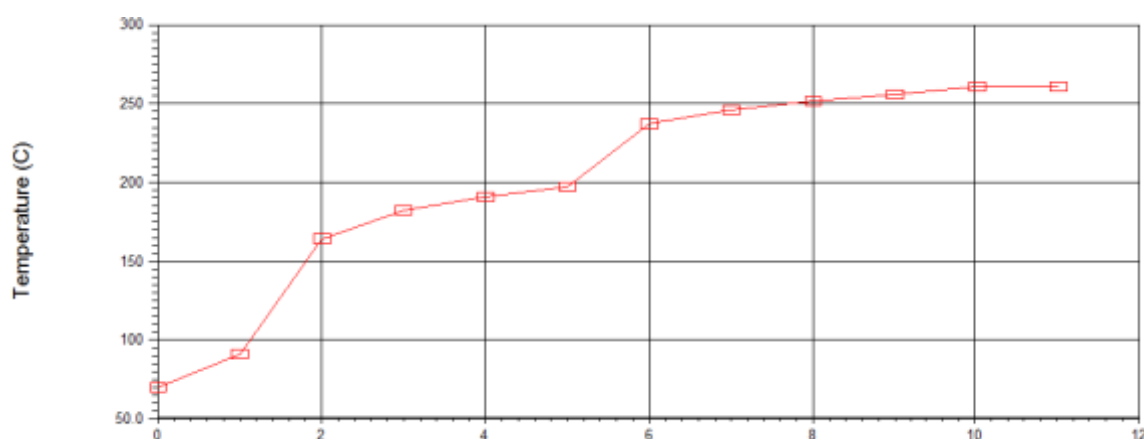
جدول (۳-۴) کسر مولی ترکیبات

material	12	11	10
1-tetradecen	0.999	9.999e-003	0.500
1c16oicAcid	1.550e-005	4.021e-015	0.00
1-C28	0.00	0.00	0.00
AceticAcid	1.431e-008	0.990	0.500

همانطور که در جدول (۳-۴) مشاهده می شود جریان ۱۰ که خوراک ورودی به برج تقطیر ثانویه است ترکیبی از استیک اسید و روغن خشک شونده است. هدف از قرارگیری این برج تقطیر این است که بر اثر اختلاف دما در نقطه جوش دو ماده استیک اسید و روغن خشک شونده، با اعمال حرارت این دو ماده را از هم جدا نمود.

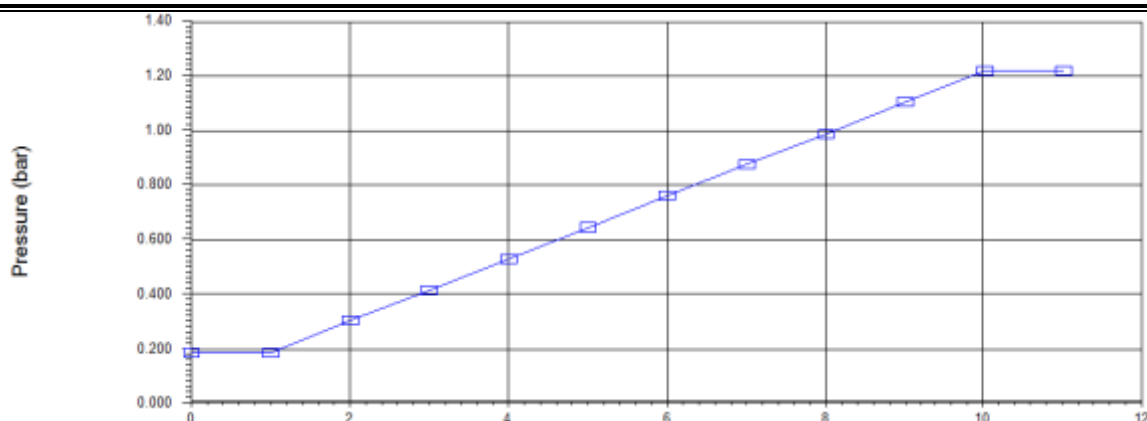
استیک اسید با نقطه جوش ۱۱۸.۱ درجه سانتیگراد نقطه جوش پایین تری نسبت به روغن خشک شونده دارد، یا به عبارت دیگری با اهمال حرارت به ترکیب استیک اسید و روغن خشک شونده، استیک اسید زودتر به جوش می آید. بنابراین همانطور که انتظار می رود در جریان شماره ۱۱ که جریان خارج شده از بالای برج تقطیر ثانویه است، تقزبا تماما از استیک اسید شامل شده است و جریان شماره ۱۲ که جریان خارج

شده از پایین برج تقطیر است، تقریباً به طور کامل از روغن خشک شونده تشکیل شده است. در برج تقطیر ثانویه نیز مانند برج تقطیر اولیه، حرارت مورد نیاز برای برج تقطیر توسط بویلر فراهم می‌شود. این برج نیز از تعداد ۱۰ سینی تشکیل شده است. دما در هر سینی تفاوت دارد. انتظار می‌رود که دما در بویلر که منبع تولید حرارت است بالاترین مقدار را داشته باشد و رفته به رفته به سمت کندانسور از دمای آن کاسته شود. دمای مخصوص هر مرحله در شکل (۴-۶) نمایش داده شده است. همانطور که قابل مشاهده است در مرحله ۱۱ که همان بویلر است بالاترین دما را دارد. ترتیب شماره گذاری سینی‌ها از بالا به پایین است. به این معنی که مرحله صفر همان کندانسور و مرحله ۱۱ همان بویلر است. همانطور که انتظار می‌رود هر چه که به سمت کندانسور پیش رفته ایم دما کاهش یافته است.



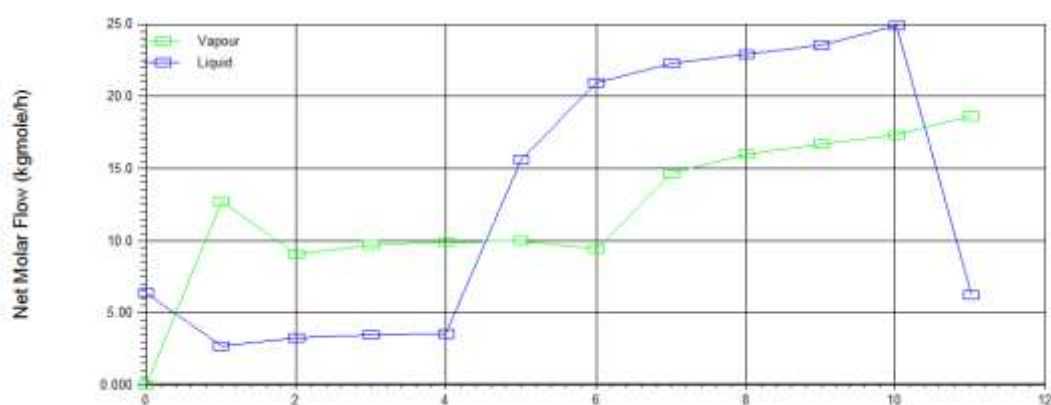
شکل (۴-۷) دما در هر مرحله از برج تقطیر ثانویه

در برج تقطیر، علاوه بر دما، فشار نیز در هر مرحله دچار تغییر شده است. مطابق با شکل (۴-۷) مشاهده می‌شود که فشار در بویلر که مرحله ۱۱ است برابر با مقدار ۱۲۲.۲ کیلوپاسکال و در کندانسور که مرحله صفر است، برابر با ۱۸.۵ کیلوپاسکال است. فشار در هر مرحله در شکل (۴-۷) ارائه شده است. دبی مولی نیز در هر در شکل (۴-۸) آورده شده است.

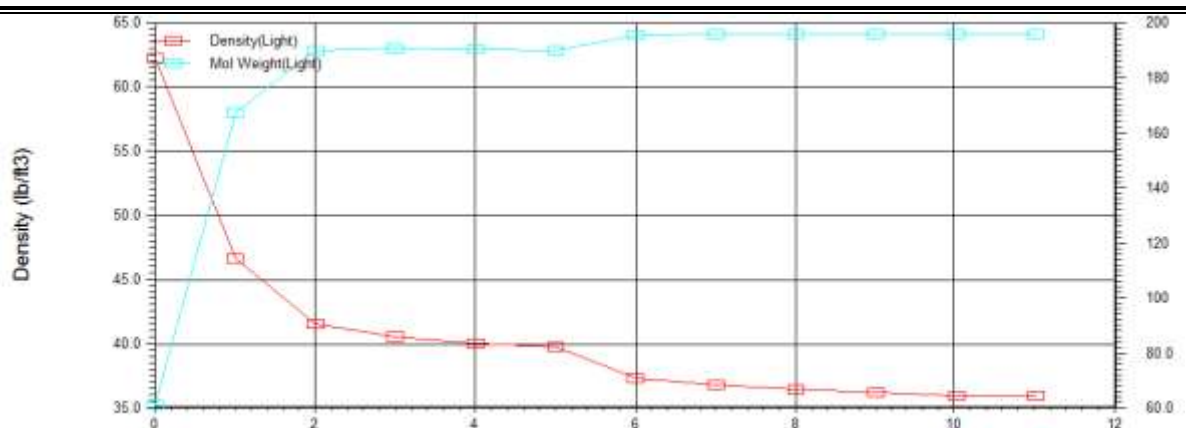


شکل (۴-۸) فشار در هر مرحله از برج تقطیر ثانویه

دبی مولی در هر سینی نیز در شکل (۴-۸) آورده شده است. همانطور که در شکل مشاهده می شود در سینی شماره ۵ برج تقطیر، خوراک به برج وارد شده است و به سمت پایین برج حرکت کرده است. دلیل این افزایش دبی نسبت به مرحله صفر تا ۵ این امر می باشد. جریان ۱۰ پس وارد شدن به برج تقطیر شروع به پایین رفتن کردن است و مقدار دبی مولی آن مرحله ۶ تا ۱۱ از مرحله های ابتدایی بیشتر است. همچنین دیگر خصوصیات جریان در هر مرحله نیز در ادامه آورده شده است. همانطور که در شکل (۴-۹) دیده می شود دانسیته با حرکت به سمت بویلر که مرحله ۱۱ است کاهش پیدا کرده است. دلیل این امر این است که در بویلر به جریان حرارت داده می شود و همانطور که انتظار می رود با افزایش حرارت به جریان دانسیته آن شروع به کاهش می نماید. همانطور که در شکل (۴-۹) دیده می شود در سینی شماره ۶ مقداری دانسیته ناگهان افتاده است که دلیل آن این است که خوراک پس از ورود به سینی شماره ۵ به سمت پایین حرکت کرده است و حرارت دریافت نموده است و دانسیته آن کاهش نموده است.



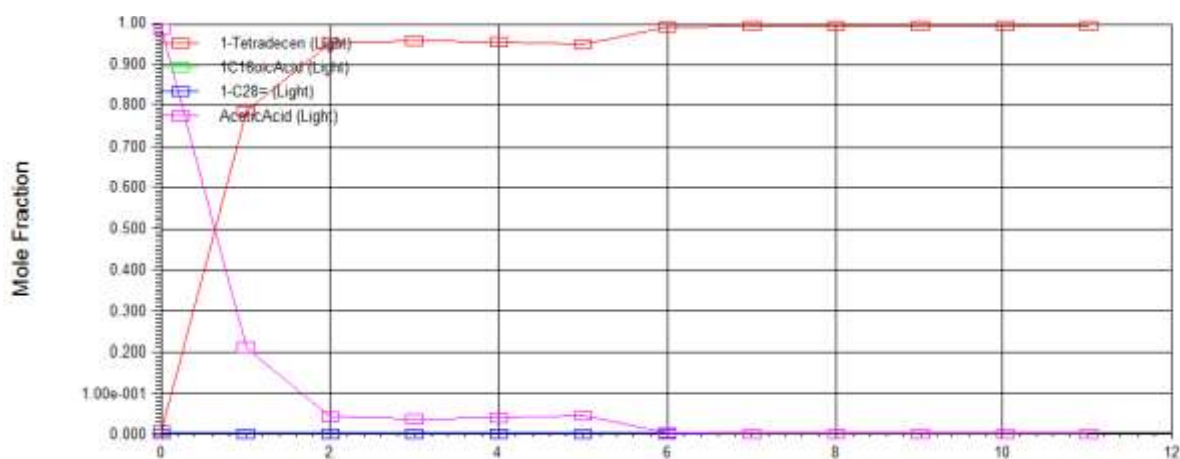
شکل (۴-۹) دبی مولی در هر مرحله از برج تقطیر ثانویه



شکل (۴-۱۰) دانسیته در هر مرحله از برج تقطیر ثانویه

در شکل (۴-۱۰) ترکیب درصد هر یک از مواد در هر مرحله نشان داده شده است. همانطور که در شکل مشاهده شده است، خطوط قرمز رنگ نشان دهنده روغن خشک شونده موجود است. این ماده در مرحله آخر که مرحله ۱۱ ام است، بیشترین مقدار را در مقایسه با استیک اسید دارد و همانطور که در قبل گفته شد و انتظار می رود، از پایین برج خارج شده است و محصول ما را تشکیل داده است.

خط بنفش رنگ نشان دهنده استیک اسید است که هر چه به سمت بویلر رفته است به دلیل اختلاف نقطه جوش آن با دمای تولید شده در بویلر به جوش آمده و از مقدار آن کاسته شده و به سمت بالای برج رفته است. به این ترتیب این ماده از بالای برج خارج شده اند.



شکل (۴-۱۱) ترکیب درصد مواد در هر مرحله از برج تقطیر ثانویه

بنابراین روغن خشک شونده که محصول ما می باشد، جدا شده است و در جریان شماره ۱۲ در مدل شبیه

سازی شده نشان داده شده است. خصوصیات کامل جریان محصول در ادامه آورده شده است.

Worksheet Attachments Dynamics			
Worksheet	Stream Name	12	Liquid Phase
Conditions	Vapour / Phase Fraction	0.0000	1.0000
Properties	Temperature [C]	260.8	260.8
Composition	Pressure [bar]	1.222	1.222
Oil & Gas Feed	Molar Flow [kgmole/h]	6.247	6.247
Petroleum Assay	Mass Flow [lb/hr]	2705	2705
K Value	Std Ideal Liq Vol Flow [barrel/day]	239.2	239.2
User Variables	Molar Enthalpy [Btu/lbmole]	-6.793e+004	-6.793e+004
Notes	Molar Entropy [Btu/lbmole-F]	180.8	180.8
Cost Parameters	Heat Flow [MW]	-0.2742	-0.2742
Normalized Yields	Liq Vol Flow @Std Cond [barrel/day]	239.1	239.1
	Fluid Package	Basis-1	
	Utility Type		

شکل (۴-۱۲) ترکیب درصد

Worksheet Attachments Dynamics			
Worksheet		Mole Fractions	Liquid Phase
Conditions	1-Tetradecen	1.0000	1.0000
Properties	1C16oicAcid	0.0000	0.0000
Composition	1-C28=	0.0000	0.0000
Oil & Gas Feed	AceticAcid	0.0000	0.0000
Petroleum Assay			
K Value			
User Variables			
Notes			
Cost Parameters			
Normalized Yields			
Total		1.00000	
Edit...		View Properties...	Basis...

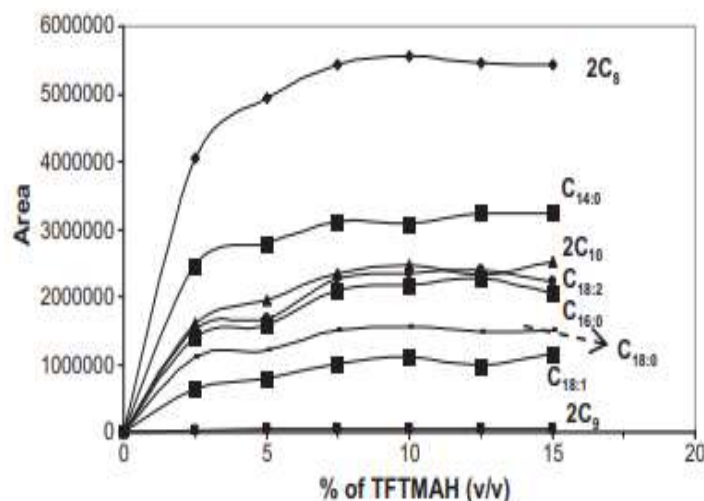
شکل (۴-۱۳) ترکیب درصد جریان محصول خروجی

همانطور که در شکل (۴-۱۲) مشاهده شده است، محصول به طور خالص از روغن خشک شونده تشکیل شده است.

۴-۲- فرآیند مشتق سازی

معرف متیلاسیون m- (تری فلوئورومتیل) فنیل تری متیل آمونیم هیدروکسید (TFTMAH) از این جهت انتخاب شد که متیلاسیون مستقیم گلیسیریدها را با حداقل دستکاری نمونه هدایت می کند. این امر به عنوان مورد مهمی برای نمونه های آثار هنری بود، زیرا آنها بسیار کوچک و معمولاً بسیار پیچیده هستند. اسیدهای چرب متصل به فرم استرهای تری گلیسیرید از روغن های خشک کننده به نمک m- (تری فلوئورومتیل) فنیل تری متیل آمونیوم به منظور تشکیل متیل استرهای اسید چرب (FAME) تبدیل می شوند.

علی رغم بکارگیری موفقیت آمیز معرف TFTMAH متانولی، تحقیقات آزمایشی به منظور ایجاد مقدار بهینه معرف برای استفاده و همچنین دستیابی به دانش موجود در زمینه پایداری مشتقات FAMES انجام شد. توسعه واکنش مشتق سازی عمدتاً به درصد محلول متانولی TFTMAH ترکیب شده با بنزن یا تولوئن بستگی داشته که به منظور تسهیل محلول سازی آنالیت های غیر قطبی به محلول معرف اضافه می شود. بنابراین، درصد محلول متانولی TFTMAH برای ایجاد بهترین شرایط آزمایشی از ۲.۵٪ تا ۱۵٪ آزمایش شد. بر این اساس، یک محلول استاندارد مخلوط در متانول حاوی ۳۰ میکروگرم بر گرم از هر یک از اسیدهای چرب مورد مطالعه تهیه شد. مقادیری (۱۰۰ میکرولیتر) از این محلول در ویال ۲ میلی لیتری با درج مخروطی، حجم TFTMAH را از ۵ به ۳۰ میکرولیتر (یعنی ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ میکرولیتر) افزایش داده و حجم مورد نیاز تولوئن برای دستیابی به حجم نهایی مخلوط مشتق سازی به میزان ۲۰۰ میکرولیتر، افزوده شد. بر اساس نکات مطرح شده در بخش روند تجربی، این مخلوط تحت تابش فراصوت و سانتریفیوژ قرار گرفته و نهایتاً به دستگاه کروماتوگرافی تزریق شد. نتایج این تجربه در شکل ۲ نشان داده می شود.



شکل (۴-۱۴) راندمان واکنش ترانس استریفیکاسیون اسیدهای چرب

می‌توان نشان داد که در صورت استفاده از درصدهای بزرگتر از ۷.۵٪ TFTMAH، هیچگونه پیشرفتی نمی‌شود. بنابراین، ۱۵ میکرولیتر از محلول متانولی TFTMAH و ۱۸۵ میکرولیتر تولوئن، انتخاب و در تمام مطالعات استفاده شد، زیرا آنها بهترین نتایج را برای تمامی FAME های مورد مطالعه ارائه دادند. ثبات مشتقات FAMES با استفاده از آنالیز آنها از زمان تهیه تا پس از گذشت ۲۸۰ دقیقه به صورت دوره ای مورد آزمایش قرار گرفت. بدین منظور، مجموعه ای از محلول های متانولی حاوی ۱۰.۰ میکروگرم بر گرم از اسید چرب، تهیه و مشتق سازی شد. سپس آنها بصورت دوره ای از طریق GC-MS آنالیز شدند که این امر در بخش تجربی نشان داده می‌شود. هیچگونه تغییرات قابل توجهی در غلظت متناظر یا تمایلات قابل توجه برای هیچ یک از FAME های مورد مطالعه مشاهده نشد. تغییر در غلظت مشاهده شده به عنوان ضریب تغییر (%) بین ۱٪ (برای C18) تا ۱۰٪ (برای C9) بیان شد. بنابراین، ثبات مشتقات پس از گذشت حداقل ۲۸۰ دقیقه از زمان آماده سازی آنها تأیید شد. این بدان معناست که هیچ گونه اقدامات احتیاطی در مورد دوره پس از مرحله مشتق سازی و پیش از آنالیز GC-MS ضروری است.

۴-۳- توسعه روش GC-MS

نقطه شروع در رابطه با توسعه روش GC-MS، دستیابی به دانش موجود در رابطه با رفتار کروماتوگرافی و طیف جرمی هر یک از FAME ها بود. در نتیجه، محلول های استاندارد حاوی اسید چرب بصورت مجزا

تهیه شده و پس از بکارگیری مشتق سازی مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند و از این رو، داده های مرتبط با ماندگاری و طیف جرمی هر یک از FAME ها مشخص شد. جداسازی کروماتوگرافیک با استفاده از یک محلول مخلوط استاندارد از اسیدهای چرب و هر یک به میزان ۱۰ میلی گرم بر لیتر، بهینه سازی شد. FAMES مرتبط با هشت اسید چرب در عرض ۲۴ دقیقه با استفاده از یک ستون غیر قطبی فنیل متیل با محتوای خونی پایین در شرایط بهینه سازی GC استفاده شد.

بهترین روش جداسازی در دمای اولیه ۱۲۰ درجه سانتیگراد و در مدت نگهداری به میزان ۲ دقیقه حاصل شد، سپس در دمای ۵ درجه سانتی گراد بر دقیقه ۱ به دمای نهایی ۲۳۰ درجه سانتی گراد رسید. بر اساس انتظارات موجود، مشتقات متیلی اسیدهای چرب دی کربوکسیلیک به دلیل قطبیت بالاتر در ابتدا شسته شدند. همچنین زمان ماندگاری با تعداد کربن موجود در FAME ها افزایش یافت و آخرین ترکیبی که شسته شد، مشتق متیل C18 بود. همانطور که در بخش فهرست آمده است، سخت ترین منطقه جداسازی 1: C18 و 2: C18 بود. با این وجود، دستیابی به وضوح کروماتوگرام کامل در نقطه اوج، ضروری نبود زیرا سیگنال تحلیلی با نظارت بر نقطه اوج پایه FAME ها (حالت SIR) حاصل شد. استفاده از ردیاب جرمی به منظور برای دستیابی به سیگنال تحلیلی، ترکیبی قدرتمند از حساسیت و قابلیت شناسایی را فراهم می کند. مزایای آن به ویژه هنگام آنالیز نمونه های پیچیده مانند نمونه هایی از زمینه میراث فرهنگی، قابل توجه است.

در این مطالعه، طیف جرمی هر یک از FAME ها بدست آمد و چندین یون مشخصه شناسایی شد (جدول ۳-۱).

۴-۴- اعتبار سنجی روش تحلیلی

علی رغم این نکته که سابقاً آنالیز GC-MS اسیدهای چرب در نمونه های رنگی ارائه شده بود، بر اساس سطح دانش ما، صحت روش های مبتنی بر توصیه های فعلی کمیته روش های تحلیلی تا به امروز ارائه نشده بود. از این رو، یک اعتبارسنجی از نظر خطی بودن، حد تشخیص و کمی سازی و تکرارپذیری انجام شد. طیف جرمی در شرایط ارزیابی یون منفرد (SIM یا SIR) در رابطه با تمامی اهداف کمی، اندازه گیری شد. بنابراین، پارامترهای تحلیلی این روش بر اساس کروماتوگرام های ثبت شده و با نظارت بر فراوان ترین قله (قله پایه) متعلق به هر یک از FAME ها (جدول ۱) به دست آمد.

در ابتدا به منظور توصیف توابع کالیبراسیون از ده سطح غلظتی (از ۰.۵ میکروگرم بر گرم ۱ تا ۳۰۰ میکروگرم بر گرم) با چهار تکرار استفاده شد. با توجه به این اهداف، محلول‌های متانولی اسیدهای چرب بر اساس توضیحات موجود در بخش تجربی، تهیه و آنالیز شدند. آن از نظر گرافیکی و بر اساس کاهش واضح خطی برای سطح غلظتی بالاتر آزمایش شده، تأیید شد. بنابراین، مرحله بعدی به مطالعه دقیق تر فاصله غلظت کوچکتر یعنی ۰.۵-۱۰۰.۰ میکروگرم بر گرم پرداخت. خطی بودن این توابع با استفاده از آزمون عدم تناسب تعیین شد.

سرانجام، توابع کالیبراسیون برای هر یک از FAME ها به شکلی رضایت بخش تعیین شد. نتایج حاصل از این مطالعه شامل دامنه دینامیکی خطی، نقاط تقاطع (a)، شیب‌ها (b)، ضرایب همبستگی (R) و سطح احتمال آزمون عدم تناسب (P، %) در جدول (۴-۴) خلاصه می شود.

نتایج حاکی از خطی بودن مناسب (بالاتر از ۹۷٪) در محدوده ۲ - ۵۰ میکروگرم بر گرم برای 2C9، 2C8، 2C10، 1: 18 C و 2: 18 C و در محدوده ۱ - ۵۰ میکروگرم بر گرم برای 0: 14 C، 0: 16 C و 0: 18 C با ضریب همبستگی بالاتر از ۹۹.۴٪ (به استثنای C9۲ که ۹۶.۸٪ بود) و احتمالات بالاتر از ۴۸.۸٪ بود. در صورتی که مقدار P آزمون عدم تناسب مربوطه طبق دستورالعمل‌های کمیته روش‌های تحلیلی بیش از ۵٪ باشد، حالت خطی بودن پذیرفته می شود. بنابراین، نتایج حالت خطی مناسب پاسخ ردیاب جرم در شرایط انتخاب شده را برای هر یک از FAME ها نشان می دهد.

جدول (۴-۴) پارامترهای تحلیلی روش پیشنهادی GC-MS برای مشتقات اسید چرب

مشتق اسید چرب								پارامترهای تحلیلی
2C8	2C9	2C10	C14:0	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	
2-50	2-50	2-50	1-50	1-50	1-50	2-50	2-50	محدوده دینامیکی خطی ($\mu\text{g g}^{-1}$)
-0.357	-0.100	-0.009	-0.021	-0.057	-0.028	-0.025	-0.204	نقطه تقاطع
0.352	0.042	0.034	0.087	0.088	0.075	0.046	0.205	شیب
0.9985	0.9688	0.9989	0.9986	0.9945	0.9967	0.9990	0.9988	R
65.5	48.8	68.9	84.2	65.3	52.6	60.9	78.7	$^a\text{P (\%)}$
6.3	6.2	6.2	5.6	5.3	4.6	4.2	5.1	قابلیت تولید مجدد (%CV)
1.9	2.0	1.8	0.9	0.9	1.0	1.4	1.9	DL ($\mu\text{g g}^{-1}$)
3.8	3.9	3.6	1.7	1.8	2.0	2.7	3.6	QL ($\mu\text{g g}^{-1}$)
97.3	97.4	98.3	99.2	99.1	99.2	98.4	98.3	حالت خطی (%)
1.1	1.1	1.0	0.5	0.5	0.5	0.8	1.0	حساسیت ($\mu\text{g g}^{-1}$)

به منظور مطالعه تکرارپذیری این روش، ده محلول حاوی غلظت متوسط متشکل از ۲۵.۰ میکروگرم بر گرم از هر یک از اسیدهای چرب بر اساس توضیحات بخش تجربی، تهیه و آنالیز شد. تکرارپذیری روش از نظر مقدار انحراف استاندارد نسبی (RSD%) بین ۴.۰ تا ۶.۰٪ بود و بنابراین، می توان اینگونه نتیجه گرفت که تکرارپذیری برای آنالیز اسیدهای چرب با استفاده از مرحله قبلی ترانس استریفیکاسیون، رضایت بخش است. حد تشخیص (DL) و حد کمی (QL) بر اساس عملکرد کالیبراسیون تخمین زده شد.

فصل ۵:

جمع‌بندی و پیشنهادها

۵-۱- نتیجه گیری

روغن های خشک کننده مواد افزودنی به محصولاتی مانند رنگ و لاک هستند که به هنگام خشک شدن این محصولات روی سطح، به روند خشک شدن کمک می کنند.

ماده اولیه روغن کرچک استیله است که ما آن را به عنوان اسید پالمیتیک ($C_{15}H_{31}COOH$) مدل می کنیم. واکنش اولیه واکنشی است که در آن روغن کرچک استیله به روغن خشک کننده (که ما آن را به عنوان تترادسن، $C_{14}H_{28}$ مدل می کنیم) و اسید استیک (CH_3COOH) به طور حرارتی شکسته می شود. یک واکنش نامطلوب وجود دارد که در آن روغن خشک کننده کم رنگ شده و صمغ ایجاد می کند، که ما آن را به عنوان $C_{28}H_{56}$ مدل می کنیم. یکی از ابزاراتی که می توان واحد تولید روغن های خشک شونده را شبیه سازی نمود، نرم افزار Aspen hysys است.

مدار مربوط به واحد تولید روغن خشک شونده در نرم افزار هایسیس شبیه سازی گردید. تمامی تجهیزات مورد استفاده در این واحد تولیدی قرارگیری شد و نتایج آنها و نحوه عملکردشان مشاهده گردید. نمودار عملکردی این تجهیزات در فصل ۴ آورده شده است.

شناسایی صحیح روغن های خشک کننده، نقش اساسی در شناخت روند حفاظت و تخریب مواد هنری در آثار هنری ایفا می کند. به منظور دستیابی به این هدف، پس از حصول اطمینان از آزمایش پاسخ های خطی آشکارساز، این مطالعه استفاده از نسبت های اوج اسیدهای چرب را پیشنهاد نمود. یک روش GC-MS، به منظور تعیین و شناسایی هشت اسید چرب که به عنوان مارک‌های برای روغن های خشک کننده در نقاشی ها استفاده می شوند، مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج حاکی از خطی بودن مناسب (بالاتر از ۹۷٪) در محدوده ۲ - ۵۰ میکروگرم بر گرم برای $C_{18}: 1$ ، $C_{18}: 2$ ، C_{10} ، C_{9} ، C_{8} و $C_{18}: 0$ و در محدوده ۱ - ۵۰ میکروگرم بر گرم برای $C_{14}: 0$ ، $C_{16}: 0$ و $C_{18}: 0$ با ضریب همبستگی بالاتر از ۹۹.۴٪ (به استثنای C_{9} که ۹۶.۸٪ بود) و احتمالات بالاتر از ۴۸.۸٪ بود. در صورتی که مقدار P آزمون عدم تناسب مربوطه طبق دستورالعمل های کمیته روش های تحلیلی بیش از ۵٪ باشد، حالت خطی بودن پذیرفته می شود. بنابراین، نتایج حالت خطی مناسب پاسخ ردیاب جرم در شرایط انتخاب شده را برای هر یک از FAME ها نشان می دهد.

۵-۲- پیشنهادات

واحد تولید روغن خشک شونده که بوسیله نرم افزار هایسیس شبیه سازی شده است، دارای قسمت های مختلفی می باشد و شامل تجهیزات گوناگونی است. این تجهیزات هر یک در جایگاه خود بعنوان مصرف کننده انرژی به حساب می آیند و برای انجام وظیف خود انرژی زیادی را مصرف می نمایند. میزان مصرف انرژی از جمله مهم ترین مسائل در هر واحد صنعتی به شمار می رود، زیرا ارتباط مستقیمی بحث درآمد آن واحد صنعتی دارد. در نتیجه با کاهش در میزان مصرف انرژی میتوان هزینه ها را کاهش داد و درآمد بالاتری کسب نمود.

بعنوان بحث کلی می توان بیان نمود که می توان هر یک از برج ها و تجهیزات مورد استفاده در تولید روغن خشک شونده که در نرم افزار هایسیس شبیه سازی شده است را به طور دقیق مورد بررسی قرار داد و از شبکه های عصبی جهت انتخاب بهینه ترین حالت که می تواند مصرف انرژی را کاهش دهد استفاده نمود. همچنین می توان بحث کنترلی و استفاده از کنترل کننده ها را مورد بررسی قرار داد و در میزان مصارف انرژی و بهینه سازی واحد اقدام نمود.

مراجع

- [1] J.S. Mills, R. White, *The Organic Chemistry of Museum Objects*, Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, 2006.
- [2] J.S. Mills, *Stud. Conserv.* 11 (1966) 92.
- [3] M.P. Colombini, F. Modugno, M. Giacomelli, S. Francesconi, *J. Chromatogr. A* 846 (1999) 113.
- [4] M.P. Colombini, A. Andreotti, I. Bonaduce, F. Modugno, E. Ribechini, *Acc. Chem. Res.* 43 (2010) 715.
- [5] M.T. Domenech-Carbo, *Anal. Chim. Acta* 621 (2008) 109.
- [6] J. Peris-Vicente, J.V. Gimeno Adelantado, M.T.D. Carbo, R.M. Castro, F.B. Reig, *J. Chromatogr. A* 1101 (2006) 254.
- [7] A. Lluveras, I. Bonaduce, A. Andreotti, M.P. Colombini, *Anal. Chem.* 82 (2010) 376.
- [8] E. Kouloumpi, G. Lawson, V. Pavlidis, *Anal. Bioanal. Chem.* 387 (2007) 803.
- [9] I. Bonaduce, M. Cito, M.P. Colombini, *J. Chromatogr. A* 1216 (2009) 5931.
- [10] A. Andreotti, I. Bonaduce, M.P. Colombini, G. Gautier, F. Modugno, E. Ribechini, *Anal. Chem.* 78 (2006) 4490.
- [11] J. Eras, F. Montanes, J. Ferran, R. Canela, *J. Chromatogr. A* 918 (2001) 227.
- [12] M.P. Colombini, F. Modugno, E. Menicagli, R. Fuoco, A. Giacomelli, *Microchem. J.* 67 (2000) 291.
- [13] K. Sutherland, *J. Chromatogr. A* 1149 (2007) 30.
- [14] A. Piccirillo, D. Scalarone, O. Chiantore, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 74 (2005) 33.
- [15] J.M. Challinor, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 61 (2001) 3.
- [16] J. Dron, R. Linke, E. Rosenberg, M. Schreiner, *J. Chromatogr. A* 1047 (2004) 111.
- [17] S. Watts, E.R. de la Rie, *Stud. Conserv.* 47 (2002) 257.
- [18] E.W. Robb, J.J. Westbrook III, *Anal. Chem.* 35 (1963) 1644.
- [19] A.K. Tsakalof, K.A. Bairachtari, I.D. Chrysoulakis, *J. Sep. Sci.* 29 (2006) 1642.
- [20] L.R. Rodriguez-Simon, M.A. Leon-Coloma, IX International Congress CICOP, 2008, p. 333.
- [21] M.A. Leon-Coloma, L.R. Rodriguez-Simon, International Congress CICOP, 2008, p. 327.

-
- [22] L.R. Rodriguez-Simon, XVII International Meeting on Heritage Conservation Conselleria de Cultura i Esport. Generalitat Valenciana, 2008, p. 111.
- [23] R. Mayer, The Artists Handbook of Materials and Techniques, The Viking Press, New York, 1991.
- [24] Pacheco, F. Arte de la pintura, Ed. Cátedra, Colección Arte, Madrid, Spain, 1990.
- [25] Catalogue from the memorial exhibition for the 400th anniversary of Alonso Cano's death: Alonso Cano: arte e iconografía, Arzobispado de Granada, Granada, 2002.
- [26] V. Pitthard, S. Stanek, M. Griesser, T. Muxeneder, Chromatographia 62 (2005) 175.
- [27] R.J. Gordon Sobott, T. Heinze, K. Neumeister, J. Hildenhagen, J. Cult. Herit. 4 (2003) 278.
- [28] R. Rella, A. Sturaro, G. Parvoli, D. Ferrara, U. Casellato, Chromatographia 63 (2006) 629.
- [29] Analytical Methods Committee, Analyst 119 (1994) 2363.
- [30] L. Cuadros-Rodriguez, A.M. Garcia Campaña, C. Jimenez Linares, M. Roman Ceba, Anal. Lett. 26 (1993) 1243.
- [31] B. Singer, R. McGuigan, Ann. Chim. (Rome, Italy) 97 (2007) 405.

Abstract:

Drying oils are additives to products such as paints and varnishes that help the drying process as these products dry on the surface. The raw material of castor oil is acetyl, which we model as palmitic acid ($C_{15}H_{31}COOH$). The initial reaction is a reaction in which acetyl castor oil is thermally broken down into drying oil (which we model as tetradsen, $C_{14}H_{28}$) and acetic acid (CH_3COOH). There is an adverse reaction in which the drying oil fades to form a gum, which we model as $C_{28}H_{56}$. The properties of drying oils used in paintings have always been considered as one of the most important goals in conservation sciences. Drying oils such as poppy seeds, flaxseed and walnuts have historically been used alone or in combination as a binder. The number and types of drying oils used in a painting depend on the school of painting, the time period and the painting method used by the artist. Thus, identifying them provides important information not only for art historians, but also for existing purposes regarding effective and safe restoration and preservation. Drying oils are composed of triglycerides dried by photooxidation and degradation of unsaturated fatty acids through complex processes in glycerides to form cross-links that form a cross-linked structure. In addition, aging involves the absence of unsaturated monocarboxylic acids and the concomitant formation of dicarboxylic acids, especially azelaic acid. In this research, the production circuit of drying oil has been simulated and this circuit has been simulated in Hysys software version 10.

Keywords: Simulation, Drying oil, Gas Chromatography, Mass Spectrometry, Aspen HYSYS



Energy Institute of Higher Education

Thesis Title

Design and simulation of drying oil production process by Aspen HYSYS and product analysis by gas chromatography with mass spectrometry (GC-MS)

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirement for the Degree of Master of Science (Doctor of Philosophy) in Mechanical Engineering - Energy Conversion

By:

Mohammad Goli

Supervisor:

Dr Heydar Maddah

Dr Seyed Iman Vasefi

Summer 2021