

بررسی متانولیز کاتالیست شده بازی روغن های خوراکی مصرفی برای تولید بیودیزل به عنوان یک سوخت تجدید پذیر

سعید نظری^۱، مهدی صالحی راد^۲، علی حمزه لویی^۳

۱- گروه محیط زیست- پژوهشگاه نیرو

۲- آزمایشگاه سوخت و روغن - پژوهشگاه نیرو

۳- گروه پژوهشی فیتوشیمی جهاددانشگاهی دانشگاه شهید بهشتی

snazarikudahi.nri.ac.ir

چکیده

در این مقاله شرایط واکنش ترانس استریفیکاسیون شامل کیفیت روغن، نسبت مولار متانول به روغن گیاهی، نوع و غلظت کاتالیزور بازی، دما و زمان واکنش که روی بازده و کیفیت محصول استر های تولید شده تاثیر دارد، بررسی شده است. همه روغن های مورد بررسی در حضور پتاسیم هیدروکسید ۱/۴٪، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد، نسبت مولار ۶:۱ (روغن به متانول) و زمان ۲۴۰-۳۰ دقیقه بطور موفقیت آمیزی واکنش ترانس استریفیکاسیون را انجام داده و می توان از آنها بعنوان سوخت در موتورهای دیزلی استفاده کرد.

واژه های کلیدی: بیودیزل - روغن خوراکی مصرف شده - متانولیز - ترانس استریفیکاسیون.

۱- مقدمه

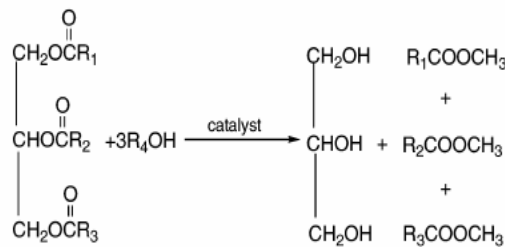
تبدیل ضایعات روغن های نباتی به اسیدهای چرب و گلیسرین یکی از راه های حفظ محیط زیست و بهره وری اقتصادی می باشد [۱]. با توجه به بحران تهیه فراورده های سوختی مورد نیاز که در سالهای اخیر در ایران به وجود آمده است ضرورت استفاده از منابع انرژی متنوع تر، تجدیدپذیر و جایگزین سوخت های فسیلی مانند انرژی های بادی، زمین گرمایی، خورشیدی استفاده از الکل بعنوان سوخت، بیودیزل و... احساس می شود. بیو دیزل یک سوخت جایگزین و تجدید پذیر برای سوخت دیزل فسیلی (D-2) است که شامل مخلوط متیل استرهای روغن های گیاهی می باشد. ترکیب درصد عناصر در آن شامل ۷۷ درصد کربن، ۱۲ درصد هیدروژن و ۱۱ درصد اکسیژن است. بیو دیزل به عنوان یک سوخت دوستدار طبیعت و محیط زیست در سال های اخیر مورد توجه کشورهای اتحادیه اروپا قرار گرفته است [۴]. در ایران نیز تحقیقاتی ارزشمند در مراکز دانشگاهی در مورد تولید بیودیزل و استفاده آن در موتور های دیزلی صورت گرفته است [۳ و ۲]. متداولترین روش برای تولید بیودیزل ترانس استریفیکاسیون آن است که از واکنش شیمیایی میان روغن و یک الکل کوتاه زنجیر (متانول یا اتانول) حاصل می شود. نتیجه واکنش، استر الکیلی اسیدهای چرب بلند زنجیر (بیودیزل) و گلیسرین می باشد [۵]. واکنش میان الکل و روغن در شرایط عادی با سرعت پایین انجام می گیرد. به همین دلیل نیازمند یک کاتالیزور می باشد. کاتالیزورها شامل بازهای قوی (سود یا پتاس)، اسیدهای قوی (اسید سولفوریک) و آنزیم های طبیعی (لیپاز ها) می باشند. معمولی ترین روش از نظر اقتصادی و زمانی در حال حاضر تولید بیودیزل با استفاده از کاتالیزور های بازی است [۵]. شکل ۱ نشان دهنده واکنش روغن (تری گلیسرید) با

۱- کارشناس ارشد شیمی تجزیه - کارشناس پژوهش

۲- کارشناس ارشد شیمی آلی - کارشناس پژوهش

۳- کارشناس ارشد شیمی تجزیه - مربی پژوهشی

الکل در حضور یک کاتالیزور است [۵].



(بیودیزل) مخلوط آلکیل استرهای اسیدهای چرب بلند زنجیر + گلیسرین → الکل + تری گلیسرید

(R₁ R₂ R₃: گروه های آلکیل بلند زنجیر) - (R₄: گروه هیدروکربنی الکل)

شکل ۱- واکنش تری گلیسرید با الکل در حضور کاتالیزور

در این مقاله نتایج تحقیقاتی که در سالهای اخیر در مورد تولید بیودیزل از روغن های نباتی شامل ضایعات روغنی کارخانجات تولید کننده روغن نباتی و ضایعات روغنی رستوران ها در حضور کاتالیزور بازی (سود و پتاس) صورت گرفته است، ارائه می شود. شرایط بهینه تولید بیودیزل در حضور کاتالیزور بازی پس از مطالعه مقاله های مرتبط توسط نویسندگان این مقاله آزمایش شده است.

۲- مواد و دستگاه های مورد استفاده:

۲-۱- تعیین کیفیت روغن های نباتی ضایعاتی و مخلوط متیل استر های تولیدی طبق استاندارد ASTM, AOCS, EN...

برای تعیین کیفیت روغن های نباتی ضایعاتی و مخلوط متیل استر های تولیدی از دستگاه های زیر استفاده می شود:

۲-۱-۱- کروماتوگرافی گازی مجهز به آشکار ساز FID :

برای اندازه گیری دقیق اسید های چرب آزاد موجود در روغن مورد آزمایش و اندازه گیری میزان مخلوط استر ها و گلیسرین تولید شده از کروماتوگرافی گازی استفاده می شود [۵]. باید به این نکته توجه داشت که زیاد بودن اسید چرب آزاد در روغن مورد استفاده اگر بیش از ۱ درصد وزنی باشد در فرایند تولید بیودیزل با استفاده از کاتالیزورهای بازی، صابون تولید می شود و صابون تشکیل شده موجب عدم جداسازی فاز ها پس از انجام واکنش است.

۲-۱-۲- اسپکترومتر ناحیه زیر قرمز نزدیک (NIR):

اسپکترومتر ناحیه زیر قرمز نزدیک برای اندازه گیری و سنجش سریع مقادیر رطوبت، چربی، پروتئین و مخلوط متیل استر های تولید شده مورد استفاده قرار می گیرد [۵].

۲-۱-۳- تیتروکننده های اتوماتیک:

تیتروکننده های اتوماتیک برای اندازه گیری پراکسید، اسیدیته، اندیس صابونی و رطوبت (کارل فیشر) مورد استفاده قرار می گیرد [۷].

۲-۱-۴- دانسیتومتر و رفاکتومتر:

دانسیتومتر و رفاکتومتر برای اندازه گیری میزان دانسیته و ضریب شکست روغن های مورد استفاده و مخلوط متیل استرهای تولید شده [۸].

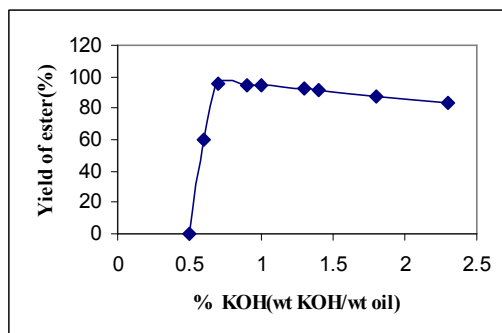
۵-۱-۲- مواد مورد استفاده:

کاتالیزورهای مورد استفاده، الکل و مواد خشک کننده همگی دارای درجه آزمایشگاهی بوده و روغنهای ضایعاتی نیز از بیمارستانها و رستورانها جمع آوری شده اند .
خواص یک نمونه روغن نباتی ضایعاتی و بیو دیزل تولید شده در پیوست ۱، آمده است.

۳- فرآیند ترانس استریفیکاسیون

۳-۱- انتخاب کاتالیزور بازی مناسب و تعیین مقدار بهینه ترکیب درصد وزنی کاتالیزور بازی به روغن نباتی مورد استفاده

در مطالعات انجام شده برای انجام فرآیند ترانس استریفیکاسیون، دو کاتالیزور بازی (سود و پتاس) در نظر گرفته شده است. برای انتخاب کاتالیزور مناسب، در شرایط مساوی مقادیر یکسانی از سود و پتاس با متانولی که مقدارش کمی بیشتر از مقدار استوکیومتری لازم برای واکنش با روغن است، مخلوط می شود. دمای واکنش دمای اتاق است. آنچه مشاهده می شود اینست که در سیستم دارای کاتالیزور پتاس تشکیل استر پس از گذشت ۱ ساعت صورت می گیرد حال آنکه در سیستم شامل کاتالیزور سود این زمان بسیار طولانی تر بوده و بیش از ۱۴ ساعت به طول می انجامد [۵]. بنابراین این پتاس بعنوان کاتالیزور مناسب انتخاب می شود. باید توجه داشت که بدلیل قیمت بالای پتاس نسبت به سود از نظر اقتصادی سود ترجیح داده می شود و برای افزایش سرعت واکنش دمای واکنش را بین ۷۰-۵۰ درجه سانتی گراد در نظر می گیرند [۹].
برای تعیین مقدار ترکیب درصد وزنی بهینه کاتالیزور بازی نسبت به روغن نباتی مورد نظر، ترکیب درصد های (۲/۳-۰) از پتاس متانولی نسبت به روغن انتخاب می شود. پس از حل شدن با متانول به مقدار مشخصی از روغن نباتی مورد نظر اضافه می شود. نتایج در نمودار ۱ نشان داده شده است. مقدار ماکزیمم بازده تولید محصول استری در ۰/۸ درصد وزنی نسبت به روغن نباتی به دست می آید اما در این درصد وزنی فاز استری تیره بوده که نشان دهنده حضور گلیسیرید های واکنش نداده است [۹].



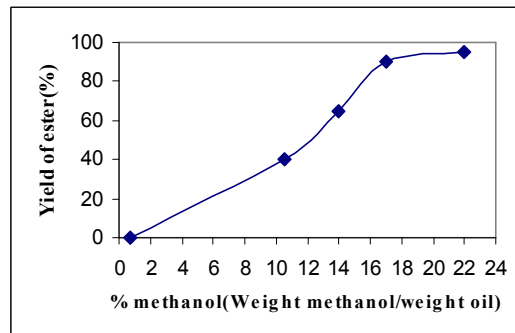
نمودار ۱- تغییرات بازده تولید استر بر حسب تغییرات درصد وزنی پتاس نسبت به روغن نباتی مورد نظر

برای به دست آوردن فاز استری شفاف مقدار بهینه ترکیب درصد وزنی پتاس نسبت به روغن نباتی، ۱/۴ درصد وزنی می باشد که مقدار استر در این ترکیب درصد ۹۱/۹ درصد است. مقادیر بیش از ۱/۴ درصد موجب بوجود آمدن صابون می شود در نتیجه بازده تولید استر پایین آمده و جداسازی فازها دشوارتر می شود [۸].

۳-۲- تعیین مقدار بهینه نسبت مولی روغن نباتی مورد نظر به الکل (متانول):

برای تولید بیودیزل مقدار مشخصی از ضایعات روغن نباتی مورد نظر وزن می شود. در ابتدا مقدار اسید چرب آزاد آن مورد

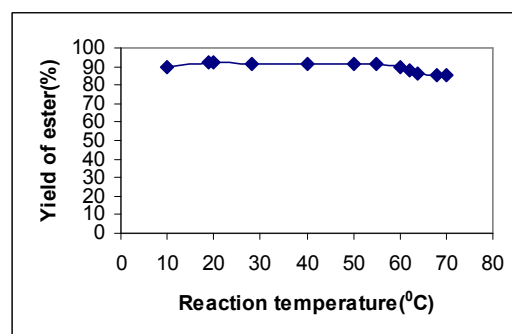
بررسی قرار می گیرد در صورتی که مقدار اسید های چرب آزاد زیر ۱ درصد باشد، مرحله بعدی تولید بیودیزل انجام می شود در غیر اینصورت باید مقدار اسید چرب آزاد کاهش یابد [۵]. پس از کنترل مقدار اسید چرب آزاد، مقدار بهینه از کاتالیزور پتاس (۱/۴ در صد وزنی نسبت به روغن نباتی) با نسبت های مولی متفاوت از روغن نباتی: متانول (۱:۵، ۱:۴، ۱:۳) برای انجام آزمایش در نظر گرفته می شود. نتایج در نمودار ۲ مشخص شده است. مقدار بهینه نسبت مولی روغن نباتی به الکل ۶:۱ است که در آن ماکزیمم بازده برای تولید فاز استر حاصل می شود [۴].



نمودار ۲- تغییرات بازده تولید استر بر حسب تغییرات درصد وزنی متانول به روغن مورد نظر (نسبتهای مولی ۱:۳، ۱:۴، ۱:۵، و ۱:۶)

۳-۳- تعیین دمای بهینه برای انجام واکنش:

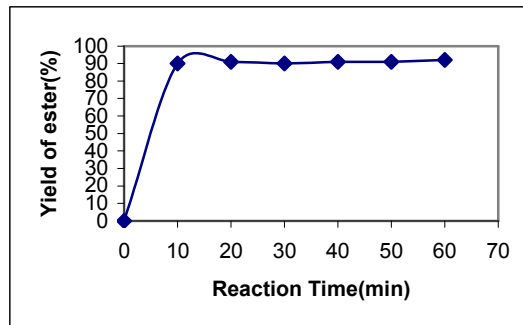
برای تعیین دمای بهینه واکنش مقدار مشخصی از روغن نباتی وزن شده واز شرایط بهینه کاتالیزور و نسبت مولی روغن به متانول استفاده می شود. واکنش در دماهای مختلفی انجام می شود نتایج در نمودار ۳ مشخص شده است. ماکزیمم بازده برای تولید استرها (۹۴٪) در دمای بین ۱۰ تا ۵۰ درجه سانتی گراد حاصل می شود. با بالا رفتن دمای واکنش زمان واکنش کاهش می یابد اما باید توجه داشت که از نظر اقتصادی مصرف انرژی باید بهینه باشد بنابراین دمای مناسب برای انجام واکنش ۲۵ درجه سانتی گراد در نظر گرفته می شود [۶]. در دماهای بالاتر از ۶۰ درجه سانتی گراد به ستون رفلکس احتیاج است تا مقدار متانول در سیستم کاهش نیابد. در این دماها به دلیل تشکیل صابون بازده استری کاهش می یابد [۷]. بنابراین دما و فشار محیط بهترین انتخاب خواهد بود [۷].



نمودار ۳- تغییرات بازده تولید استر نسبت به تغییرات دمای واکنش

۳-۴- زمان بهینه واکنش و به هم خوردن محتویات آن:

برای تعیین این مقادیر مانند شرایط واکنش قسمت ج عمل می شود و در زمانهای یک تا ۶۰ دقیقه با سرعت چرخش ۱۰۰۰ دور بر ثانیه از سیستم نمونه برداری می شود تا بازده تولید فاز استری مشخص شود (نمودار ۴). ماکزیمم بازده تولید استر در زمان ۳۰ دقیقه صورت می گیرد. البته در مقالات دیگر این زمان تا ۲۴۰ دقیقه هم گزارش شده است [۶].



نمودار ۴- تغییرات بازده استر تولید شده بر حسب زمان واکنش

۳-۵- زمان بهینه برای جدا شدن فازها:

پس از انجام واکنش باید محتویات واکنش را وارد قیف جدا کننده کرد تا فازهای استری و فاز محتوی گلیسرین و صابون از همدیگر جدا شوند. شکل ۲ جداسدن فاز استری (بیودیزل) را از فاز محتوی گلیسرین نشان می دهد. زمان جدا شدن فازها بستگی به دما دارد [۵]. اگر دما بالای ۳۸ درجه باشد جداسازی فازها بین ۱ تا ۳ ساعت طول می کشد. در صورتی که در دمای محیط جدا شدن فازها ۲ تا ۳ روز طول می کشد. بنابراین دمای حدود ۴۰ درجه سانتی گراد هم از نظر اقتصادی و هم از نظر زمانی برای جدا شدن فازها مناسب می باشد [۴].



شکل ۲- جداسدن فاز استری (بیودیزل) از فاز محتوی گلیسرین، فاز استری به دلیل دانسیته کمتر بالا قرار می گیرد.

۳-۶- فرایند بهینه خالص سازی فاز استری تولید شده:

پس از کامل شده جدا سازی فازها، فاز استری جدا می شود فاز استری محتوی مقداری ناخالصی شامل کاتالیزور بازی، صابون و گلیسرین آزاد است. در صورتی که محتوی گلیسرین آزاد زیاد باشد ایراداتی در حین انبار داری محصول و یا هنگام مصرف سوخت پدید می آید (گلیسرین به صورت آلدئید از آگروز خارج می شود) [۶]. بهترین فرایند برای خارج کردن ناخالصیها، شستشوی فاز استری بوسیله آب مقطر بصورت پاششی است. برای کنترل فرایند شستشو پس از هر بار پاشش آب

مقطر، pH فاز پایینی که محتوی ناخالصی ها است اندازه گیری می شود. این کار تا آنجا ادامه می یابد که pH فاز پایینی به ۷ نزدیک شود [۵]. برای خارج کردن محتوی آب موجود در فاز استری چندین روش وجود دارد یکی از این روش ها خشک کردن فاز استری با نمک سولفات سدیم بدون آب به مقدار ۰/۵ درصد وزنی نسبت به فاز استری است [۴]. روش دیگر استفاده از سیستم Flash-Drying است که در مقیاس صنعتی استفاده می شود [۸].

۴- نتیجه گیری

کاتالیزور مناسب برای فرایند تولید بیودیزل پتاس می باشد که مقدار مناسب آن برای شروع واکنش ۱/۴ درصد وزنی نسبت به روغن نباتی مورد استفاده است. مقدار بهینه نسبت مولی روغن نباتی مورد استفاده به متانول ۶:۱ است. دمای واکنش هنگام استفاده از پتاس دمای اتاق است اما در صورت استفاده از سود دمای واکنش باید ۷۰-۵۰ درجه سانتیگراد باشد. زمان بهم خوردن مناسب محتویات واکنش ۲۴۰-۳۰ دقیقه و زمان بهینه برای جدا شدن فازها در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد، ۱-۳ ساعت می باشد. فرآیند خالص سازی مناسب برای فاز استری تولید شده، شستشوی پاششی با آب مقطر است تا جای که pH سیستم به ۷ برسد. و در نهایت برای خشک کردن فاز استری و خارج کردن آب، استفاده از نمک سولفات سدیم بدون آب به مقدار ۰/۵ درصد وزنی نسبت به فاز استری مناسب می باشد.

از نظر اقتصادی چون ایران وارد کننده دانه های روغنی است (۹۰ درصد دانه های روغنی مورد نیاز صنایع روغن نباتی کشور وارداتی می باشد) تولید بیودیزل در کشور با استفاده از روغن نباتی خام مقرون به صرفه نیست. اما با جمع آوری صحیح روغن های نباتی ضایعاتی در سراسر کشور و تبدیل آنها به بیودیزل خالص (B-100) بعد از مخلوط شدن با گازوئیل به نسبت ۲۰ درصد بیودیزل به ۸۰ درصد گازوئیل (B-20) می توان از این سوخت در ماشین آلات کشاورزی که دارای موتور دیزل هستند، استفاده کرد. با خودکفا شدن کشور در زمینه تولید دانه های روغنی خصوصاً دانه های روغنی غیر خوراکی تولید بیودیزل از روغن نباتی خام توجیه اقتصادی پیدا می کند.

مراجع

- ۱- فرید عزیزیان، بررسی استفاده از ضایعات کارخانجات روغن نباتی، پایان نامه کارشناسی ارشد ۱۳۵۲
- ۲- محمد خشنودی و نادر شهرکی، کاربرد روغن های گیاهی در موتور های دیزل گزارش طرح پژوهشی دانشگاه سیستان و بلوچستان (۱۳۷۸)
- ۳- محمد خشنودی، کاربرد روغن های گیاهی به عنوان سوخت دیزل پنجمین کنگره سالانه مهندسی مکانیک ایران دانشگاه تبریز (۱۳۷۶)
- 4-M.Pilar Dorad, et all, Kinetic Parameters Affecting the Alkali-Catalyzed Transesterification Process of Used Olive Oil. Energy&Fuels, 18 (2004), 1457-1462
- 5- Merve Cetikaya and Filiz Karaosmanoglu, Optimization of Base-Catalyzed Transesterification Reaction of Used Cooking Oil. Energy&Fuels, 18 (2004), 1888-1895
- 6- M.Canakci, J.Van Gerpen, A Pilot Plant to Produce Biodiesel from High Free Fatty acid Feed stocks. Transactions of the ASAE, 46(4) (2003), 945-954
- 7- A.V.Tomasevic, S.S.Silver-Marinkovic, Methanolysis of used frying oil. Fuel Processing Technology, 81 (2003), 1-6
- 8-Frngriu Ma, Milford A.Hanna, Biodiesel production: a review. Bioresource Technology, 70 (1999), 1-15
- 9-M.Pilar Dorad, et all, Optimization of alkali- catalyzed Transesterification of Brassica Carinata oil for biodiesel production. Energy&Fuels, 18 (2004), 77-83
- 10-Dan Anderson, et all, Industrial biodiesel plant design and engineering: practical experience. International Palm Oil Conference, 24-28 August 2003 Malaysia

پیوست ها

پیوست ۱: خواص فیزیکی و شیمیایی روغن ضایعاتی و بیودیزل تولید شده از آن [۵].

property	value	method
refractive index, n_D^{20}	1.4715	AOCS Cc 7-25
density, 15 °C	942 kg/m ³	AOCS Cc 10a-25
viscosity		
@ 40 °C	55.0 cSt	AOCS Tq 1a-64
@ 100 °C	22.4 cSt	
acid value	1.24 mg KOH/g	AOCS Te 1a-64
saponification value	155.432 mg KOH/g	AOCS Cd 3b-76
iodine value	119 g I-/100 g	AOCS Tg 1-64
peroxide value	2.159 mg peroxide/g	AOCS Cd 8-53
fat composition		AOCS Te 1a-64
triglycerides	99.38 wt %	TLC/FID analysis
free fatty acids, FFA	0.62 wt %	
fatty acid composition		AOCS Ce 1-62
lauric acid (C12:0)	0.05 wt %	
miristic acid (C14:0)	0.23 wt %	
palmitic acid (C16:0)	11.93 wt %	
stearic acid (C18:0)	3.80 wt %	
arasitic acid (C20:0)	0.29 wt %	
beheric acid (C22:0)	0.50 wt %	
lignoseriac acid (C24:0)	0.20 wt %	
palmitoleic acid (C16:1)	0.19 wt %	
oleic acid (C18:1)	31.25 wt %	
linoleic acid (C18:2)	50.76 wt %	
calculated mean molecular weight		calculation
fatty acids	276 kg/kg-mol	
oil	866 kg/kg-mol	

خواص فیزیکی و شیمیایی روغن نباتی ضایعاتی

test property	biodiesel value	method	EN 14214 standard
specific gravity 25/25 °C	884.4	ASTM D 1298	860-900
kinematic viscosity @ 40 °C	4.79 cSt	ASTM D 445	3.5-5.0 cSt
water content	480.07 ppm	ASTM D 2709	500 ppm
refractive index, n_D^{20}	1.4559	AOCS Cc 7-25	
composition		TLC/FID analysis and AOCS Te 1a-64	
methyl esters	99.985 wt %		96.5 wt %
free fatty acids, FFA	0.015 wt %		3.5 wt %
methyl ester composition		AOCS Ce 1-62	
lauric acid (C12:0)	0.06 wt %		
miristic acid (C14:0)	0.25 wt %		
palmitic acid (C16:0)	12.26 wt %		
stearic acid (C18:0)	3.75 wt %		
arasitic acid (C20:0)	0.34 wt %		
beheric acid (C22:0)	0.51 wt %		
lignoseriac acid (C24:0)	0.20 wt %		
palmitoleic acid (C16:1)	0.26 wt %		
oleic acid (C18:1)	26.56 wt %		
linoleic acid (C18:2)	55.81 wt %		
free glycerin content	0.011%	AOCS Ca 14056	0.02%
total glycerin content	0.133%	USP Glycerin	0.25%
acid value	0.289 mg KOH/g	AOCS Te 1a-64	0.5 mg KOH/g
saponification value	113.23 mg KOH/g	AOCS Cd 3b-76	
iodine number	125.34 mg I-/g	AOCS Tg 1-64	120 mg I-/g
peroxide value	0.954 mg O-/kg	AOCS Cd 8-53	
linolenic acid methyl ester content	none	AOCS Ce 1-62	12 wt %
sulfur content	0.034 wt %	ASTM D 5453	0.1 wt %
flash point	176 °C	ASTM D 93	120 °C
pour point	-3 °C	ASTM D 97	
cloud point	9 °C	ASTM D 2500	
cold filter plugging point	-6 °C	ASTM D 6371	report

خواص فیزیکی و شیمیایی بیودیزل تولید شده

پیوست ۲: دی‌گرام آزمایشگاهی و صنعتی تولید بیودیزل [۹۰].

