

تولید بیودیزل در راکتور مخزنی بچ با همزن هلیسی شبه ریبون با استفاده از روغن

سو یا

سیدمهدی حسینی¹، علی محمدنیکبخت²، میثم طباطبایی³

1- کارشناس ارشد مکانیک ماشینهای کشاورزی، دانشگاه ارومیه

2- استادیار گروه مکانیک ماشینهای کشاورزی دانشگاه ارومیه

3- استادیار پژوهشکده بیوتکنولوژی کشاورزی ایران (ABRII)

Mehdihosseiny84@yahoo.com

چکیده

بیودیزل از لحاظ شیمیایی مونو آلکیل استرهای با زنجیره ی طولانی اسیدهای چرب می باشد که از مواد خام تجزیه پذیر مانند روغن های گیاهی و چربی های حیوانی گرفته می شود. برخی چالش های فنی که تولید بیودیزل با استفاده از ترانس - استریفیکاسیون با آن مواجه است شامل زمان طولانی انجام واکنش، هزینه های بالای عملیاتی، و بازده پایین تولید می باشد. در سال های اخیر مطالعات بر روی توسعه ی تکنولوژی های تولید بیودیزل برای حل این مشکلات متمرکز شده اند. راکتورهای مخزنی همزن دار بچ مرسوم ترین تکنولوژی های تولید در صنعت تولید بیودیزل می باشند. هدف از این مطالعه، یافتن شرایط بهینه برای تولید بیودیزل از روغن سو یا در نوعی راکتور مخزنی همزن دار بچ می باشد. برای یافتن شرایط بهینه ی تولید، آزمایشات با نسبت مولاریته ی 6:1 متانول به روغن سو یای خالص و استفاده از کاتالیزور بازی هیدروکسید پتاسیم به میزان 1٪ وزنی روغن، در سه سطح دمایی 45، 55، 63°C، سه سطح سرعت همزنی 600، 750، و 900 دور بر دقیقه، و شش سطح زمانی به فواصل 10 دقیقه انجام شد. برای تعیین ترکیبات و درصد خلوص بیودیزل، نمونه های تولیدشده تحت آنالیز کروماتوگرافی گازی قرار گرفتند و شرایط تولیدی نمونه ی با درصد خلوص مدنظر، بعنوان شرایط بهینه ی تولید انتخاب گردید. در این کار، اختلاط مؤثری که همزن هلیسی شبه ریبون انجام داد، سبب شد که فازهای نامحلول الکل و روغن بخوبی در یکدیگر حل شوند تا در مدت زمان واکنشی 20 دقیقه، دمای عملیاتی 55°C، و سرعت همزنی 750 دور بر دقیقه محصول بیودیزل با درصد خلوص بالای 95٪ حاصل شود.

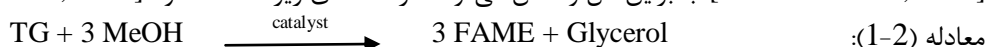
کلمات کلیدی: بیودیزل، درصد خلوص، راکتور، شبه ریبون، شرایط بهینه

مقدمه

با توجه به افزایش قیمت نفت خام و نگرانی های زیست محیطی در مورد آلودگی های ناشی از گازهای خروجی از آگروز وسایل نقلیه و تغییرات اقلیمی ناشی از آن در جو زمین و نیز افزایش استفاده از موتورهای دیزل، بدلیل عملکرد بهتر آنها نسبت به موتورهای بنزینی، باعث شده است سوخت جایگزین بیودیزل به فضای با اهمیت توسعه تبدیلی گردد [Marchetti et al., 2007]. همچنین کمبود ذخایر نفت خام و قوانین سختگیرانه برای خروجی های آگروز وسایل نقلیه، لزوم ایجاد سوخت های فسیلی با آلودگی کمتر و دسترس ی آسان به سوخت های تجدید پذیر جهت استفاده در موتورهای احتراق داخلی را بیش از پیش نمایان م ی سازد. بیودیزل از لحاظ شیمیایی مونو آلکیل استرهای با زنجیره ی طولانی اسیدهای چرب است که از مواد خام تجزیه پذیر مانند روغن های گیاهی و چربی های حیوانی گرفته می شود و ویسکوزیته ای برابر 0/88 دارد که نزدیک به ویسکوزیته ی سوخت دیزل می باشد [Sahoo and Das, 2009].

عمده ترین روش تولید بیودیزل، روش ترانس استریفیکاسیون می باشد که در آن از لحاظ نسبت استکیومتری سه مول متانول با یک مول تری گلیسیرید در حضور کاتالیزور وارد واکنش می شوند و سه مونومتیل استر (بیودیزل) به همراه یک مول گلیسرین (بعنوان محصول جانبی) تولید می شود [Van Gerpen et al., 2003]. ولی برای انجام بهتر واکنش از نسبت های مولاریته ی بالاتری استفاده می شود که مرسوم ترین آن 6:1 می باشد. در صنعت حتی نسبت های 10:1 و 12:1 نیز گزارش شده اند [Freedman et al., 1986]. از میان روش های مختلف ترانس - استریفیکاسیون، روش کاتالیزوری بازی مرسوم ترین و اقتصادی ترین روش مورد توجه است. در صورتیکه روش کاتالیزوری اسیدی اغلب بعنوان یک فرایند پیش تیمار (استریفیکاسیون) برای مواد خام با درصد بالای اسید چرب مورد استفاده قرار می گیرد [Crabbe et al., 2001].

جزئیات واکنش تری گلیسیرید با متانول به این صورت است که این فرآیند یک واکنش سه مرحله ای برگشت پذیر است که ابتدا در مرحله ی اول، متانول با تری گلیسیرید واکنش داده و دی گلیسیرید را تولید می کند و بدنبال آن واکنش دی گلیسیرید با متانول منجر به تولید مونوگلیسیرید می شود و در نهایت با واکنش مونوگلیسیرید با متانول گلیسرین تولید می شود. در هر یک از مراحل اشاره شده یک مول متیل استر اسید چرب (بیودیزل) تولید می شود [Freedman et al., 1986]. بنابراین کل واکنش می تواند در معادله ی زیر خلاصه شود [Busto et al., 2006]:



هریک از این واکنش ها با ثابت سرعت واکنش (k_{ri}) متفاوتی در هر دو مسیر رفت و برگشت پیشروی می کنند. همه ی واکنش ها بعنوان واکنش های مرتبه ی دوم یا مرتبه ی دوم کاذب شناخته می شوند [Freedman et al., 1986]. اولین واکنش در مقایسه با واکنش دوم یا سوم با سرعت آرامتری پیش می رود. دلیل این امر شکل گیری دی گلیسیرید و محدودیت های انتقال جرمی است که با انحلال ناپذیر بودن ترکیب روغن والکل تحمیل می شود [Darnoco and Cheryan, 2000, Vicente et al., 2006]. واکنش دوم سریعترین رژیم واکنشی را دارد زیرا متیل استرهای تولید شده در مرحله ی اول نقش کمک حلالی را ایفا کرده و باعث ایجاد فاز همگن می شوند که با همگن سازی فازی میزان برخورد بین مولکولهای متانول و روغن افزایش یافته و سرعت واکنش بالا می رود [Vicente et al., 2006]. بر خلاف دو مرحله ی اول، واکنش سوم بدلیل مقادیر کم مواد واکنش دهنده تمایل به پیشروی در جهت برگشت را دارد [Chiu, 2005].

فاکتورهای مهمی که بر سینتیک واکنش اثر می گذارند شامل: مقدار و نوع کاتالیزور، نسبت مولاریته الکل به تری - گلیسیرید، نوع الکل، دمای واکنش، محتوای اسیدهای چرب آزاد در ماده ی خام، محتوای آب ماده ی خام اولیه، شدت همزنی، نوع روغن استفاده شده، و زمان واکنش می باشد [Canakci and Van Gerpen, 1999, Shimada et al., 1999, Sivasamy et al., 2009, Ma and Hanna 1999, Fukuda et al., 2001]. این مطالعه با تمرکز بر شدت همزنی، دمای واکنش، و مدت زمان انجام واکنش، سعی بر آن شد تا شرایط بهینه ی تولید بیودیزل در راکتور مخزنی همزن دار بچ بدست آمده و با راکتورهای مشابه مقایسه گردد.

مواد و روشها

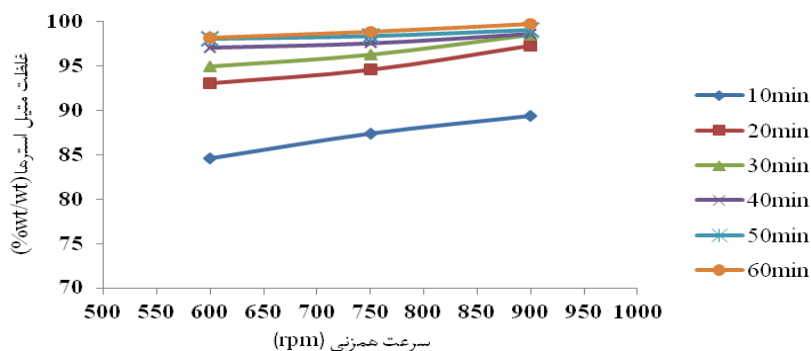
آزمایشات برای تعیین حالت بهینه ی تولید برنامه ریزی شدند. کل آزمایشات با نسبت مولاریته ی بهینه ی 6:1 الکل به روغن و کاتالیزور KOH به میزان 1٪ وزنی روغن صورت پذیرفت. هدف، یافتن دما، سرعت همزنی، و زمان بهینه ی تولید بود. بنابراین آزمایشات بر مبنای دو فاکتور متغیر دما و سرعت همزنی هر کدام در سه سطح، و زمان واکنش در 6 سطح، پی ریزی شدند. روغن مورد استفاده، روغن سویای خالص به چگالی 0.92 g/cm^3 و به میزان 6 کیلوگرم (6/5 لیتر) در هر آزمایش بود. در روغن خالص تازه بدلیل وجود مقادیر ناچیز اسیدهای چرب آزاد

(FFAs) و آب نیاز به عملیات پیش تیمار نیست. وجود آب باعث تولید صابون و کاهش راندمان واکنش می شود و مراحل بعدی تولید بیودیزل مانند جداسازی فازی را با مشکل مواجه می کند. در روغن خالص تازه بدلیل وجود مقادیر ناچیز اسیدهای چرب آزاد و آب نیاز به عملیات پیش تیمار نیست. الکل بکار رفته نیز متانول بوده و طبق محاسبات برای هر آزمایش به میزان 1/65 لیتر بکار برده شد. فرض بر این بود که روغن سویای خالص، تریولین محض است. بنابراین وزن مولکولی آن 889/46 g/mol در نظر گرفته شد. کاتالیزور هیدروکسید پتاسیم نیز به مقدار 60 گرم استفاده گردید. ابتدا هیدروکسید پتاسیم داخل متانول هم زده شد و محلول متانول / هیدروکسید پتاسیم داغ بدست آمد. همزمان با آماده سازی محلول متانول /KOH، روغن ریخته شده در داخل راکتور حرارت داده شد تا به دمای از پیش تعیین شده برسد. سپس محلول الکل/کاتالیزور به داخل راکتور اضافه گردید و همزنی با سرعت از پیش تعیین شده آغاز گردید. واکنش ترانس استریفیکاسیون با مقادیر یکسان مواد اولیه با تغییر دما در سه سطح 45، 55، و 63 درجه سانتیگراد و نیز تغییر سرعت همزنی در سه سطح 600، 750، و 900 دور بر دقیقه انجام پذیرفت. در مجموع 9 آزمایش برای یافتن شرایط بهینه انجام پذیرفت و با لحاظ 6 نمونه برای هر آزمایش، که با فواصل زمانی 10 دقیقه از راکتور استخراج و در لوله های فالكون 50cc جمع آوری شدند، در مجموع 54 نمونهی آزمایشی برای یافتن شرایط بهینه ی تولید از راکتور استخراج گردید. پس از یک ساعت، همزنی متوقف گردید. نمونه ها در مکان ثابتی قرار داده شدند تا اینکه جداسازی فازی بین محصولات بیودیزل و گلیسیرین صورت پذیرد. نمونه های بیودیزل تولیدی برای پس از تخلیص و آبشویی برای تعیین ترکیبات درونشان و بدست آوردن درصد تبدیل تری گلیسیریدها به متیل استرها، تحت آنالیز کروماتوگرافی گازی (GC) قرار گرفتند تا مطلوبترین شرایط تولید تعیین گردد. آنالیز کروماتوگرافی گازی در آزمایشگاه شیمی تجزیه دانشگاه ارومیه انجام شد. درصد متیل استرها با استفاده از فرمول زیر محاسبه شد.

$$\text{معادله 2: } \frac{\text{وزن محصول (گرم)} \times \%FAME_{\text{محصول}}}{\text{وزن ماده خام (گرم)} \times \%FAME_{\text{ماده خام}}} = \text{درصد بیودیزل تولیدی}$$

نتایج و بحث

مقایسه ی آنالیز GC ی 54 نمونه ی مستخرج از راکتور نشان داد که نمونه ی مستخرج از راکتور تحت دمای 55°C، سرعت همزنی 750rpm، و مدت زمان واکنش 20 دقیقه، تبدیل مدنظر و تولید بیودیزل با درصد خلوص 95% که مطابق با استانداردهاست را حاصل نموده و نیاز به مدت زمان بیشتر واکنشی و نیز دما و سرعت همزنی بالاتر را از بین برد. در مدت زمان بیش از 20 دقیقه تغییر محسوسی در میزان محصول حاصل نشد (نمودار 1). تحت دما و سرعت همزنی بالاتر نیز علاوه بر این که تغییر محسوسی در میزان محصول نداشتیم، حتی در برخی موارد نیز شاهد کاهش محصول بودیم.



شکل 4-5- نمودار تأثیر سرعت همزنی بر روی واکنش ترانس استریفیکاسیون، در دمای 55°C ، نسبت مولاریته 6:1، و غلظت کاتالیزور 1٪ وزنی روغن.

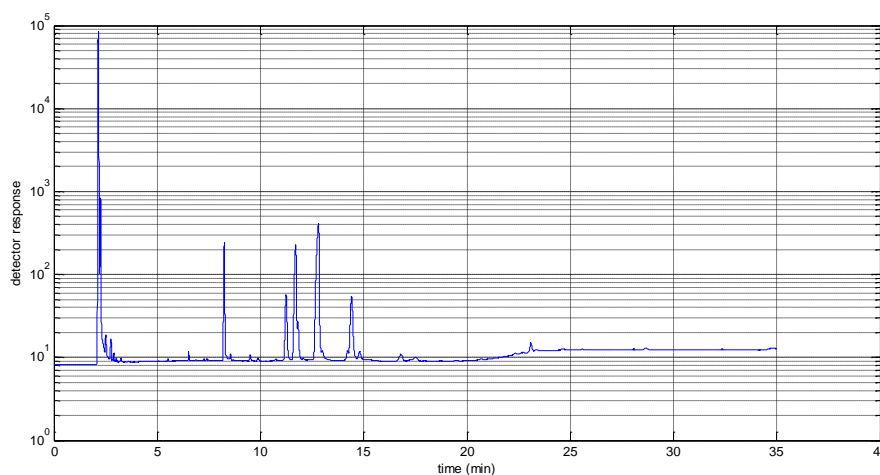
دمای بهینه برای این راکتور، در حدود 8°C پایین تر از دمایی بدست آمد که بیشتر محققان در راکتورهای مخزنی همزن دار بچ بدست آورده اند. مقداری که ایشان بدست آورده اند، دمای نزدیک به نقطه ی جوش متانول یعنی در حدود 63°C بوده و دمایی که ما بدست آوردیم در حدود 55°C بود. بنابراین یکی از مزایای این راکتور دمای عملیاتی پایین آن می باشد. در دمای بالاتر و پایین تر از 55°C ، در بیشتر موارد حتی بدلیل شرایط نامساعد واکنشی بیودیزل تولید نشد. لذا آنالیز GC و حصول نمودار تغییرات بیودیزل تولیدی با تغییرات دما نتوانست حاصل شود. در دمای 45°C ، دمای عملیاتی برای انجام واکنش پایین بود. لذا در این دما بیودیزل یا تولید نشد و یا در صورت تولید درصد خلوص پایینی داشت. در دمای 63°C نیز به احتمال زیاد بدلیل نزدیکی به دمای تبخیر متانول و اثراتی که همزنی این نوع همزن بر روند پیشروی واکنش داشت، واکنش ترانس استریفیکاسیون با شکست مواجه شد. هر چند در این دما نیز در برخی موارد شاهد تولید بیودیزل با درصد خلوص پایین بودیم.

با توجه به نمودار 1، بیش از 85٪ محصول در 10 دقیقه اول واکنش تولید می شود. همچنین بین بیودیزل تولیدی پس از 10 و 20 دقیقه واکنش اختلاف معنی داری مشاهده می شود. پس از گذشت 20 دقیقه از انجام واکنش، روند افزایشی میزان تولید کاهش یافته و کم کم به میزان تعادلی رسید. به تفصیل، با شروع همزنی واکنش ترانس استریفیکاسیون بین متانول و روغن سویا در حضور هیدروکسیدپتاسیم آغاز شد. سرعت این واکنش در مرحله اول بدلیل انحلال کم الکل و روغن کند بوده و سپس در مرحله دوم با حل شدن آنها افزایش یافته و در نهایت با مصرف شدن واکنش دهنده ها کاهش یافته و به حالت تعادل رسید. در واقع پس از 20 دقیقه مرحله ی سوم واکنش ترانس استریفیکاسیون، یعنی مرحله ی تعادلی آغاز می شود که با مصرف شدن واکنش دهنده ها و کاهش سرعت واکنش، افزایش محسوسی در میزان محصول حاصل نمی شود. روند افزایش محصول در هر یک از نمودارها با افزایش سرعت همزنی تا 900 دور بر دقیقه کاملاً محرز است و به نظر نمی رسد که در سرعت های بیش از این، افزایش معنی داری در تولید متیل استرها داشته باشیم. با افزایش سرعت همزنی، برخورد بین مولکول های الکل و روغن که در یکدیگر نامحلول بوده و یک فاز غیرهمگن را تشکیل می دهند، افزایش یافته و انتقال جرم شدیدتری صورت پذیرفت. در سرعت همزنی 750 دور بر دقیقه و دمای 55°C ، پس از 20 دقیقه واکنش تبدیل 95٪-تری- گلیسیریدها به بیودیزل حاصل شد که جهت بدست آوردن بیودیزل استاندارد کافی بود. بطوریکه بر اساس استاندارد آمریکا، حداقل میزان تبدیل 94/5٪ لازم است. سرعت همزنی 600rpm سرعت پایینی برای این راکتور بود. زیرا

در این سرعت، شدت همزنی برای مخلوط نمودن مؤثر دو فاز کم بوده و مدت زمان لازم برای رسیدن به میان محصول مدنظر بالا رفت. سرعت 900rpm نیز کاملاً غیرضروری بود. زیرا با وجود افزایش مصرف توان، کاهش چندانی را در زمان واکنش حاصل نمود. با افزایش زمان واکنش، میزان تبدیل افزایش یافت بطوریکه پس از 60

دقیقه همزنی با سرعت 900 دور بر دقیقه، غلظت متیل استرهای تولیدی به 99/8٪ وزنی روغن رسید. بنابراین برای تولید بیودیزل با درصد تبدیل استاندارد، 20 دقیقه زمان لازم است. مدت زمان 20 دقیقه یک زمان ایده آل برای این نوع راکتورها محسوب می شود. زمان تولیدی که تاکنون برای این راکتورها گزارش شده است بین 20 دقیقه تا 1 ساعت بوده است [Van Gerpen *et al.*, 2003]. ولی این حداقل زمان، در شرایط ملایم تری بدست آمد. زمان پایین تولید مهمترین دستاوردی بوده است که در این تحقیق با صرف هزینه و امکانات کمتر بدست آمد. همزن مکانیکی جایگذاری شده در راکتور ساخته شده، بازده بالایی در اختلاط الکل و تری گلیسیرید داشت. شکل خاص این نوع همزن و حرکت مارپیچ وار آن، فازهای الکل و روغن را که در حالت عادی در دو فاز جداگانه قرار می گیرند را در یکدیگر داخل نموده و مرز فازی بین آن ها را از بین برد. با از بین رفتن این مرز ذرات الکل و روغن در فازهای یکدیگر نفوذ کرده و واکنش ترانس استریفیکاسیون صورت پذیرفت. همچنین حرکت خاص این نوع همزن موجب شد تا در سرعت های بالا، جریان مایع تا حدودی برش خورده و موجب مقداری اختلاط میکرو بین مواد واکنش- دهنده گردد که تأثیر مثبتی در همزنی داشت.

نمودار کروماتوگرام آنالیز GC نمونه‌ی حاصل از شرایط بهینه‌ی عملیاتی در مدت زمان بهینه‌ی 20 دقیقه واکنش در نمودار 2 آورده شده است. این کروماتوگرام با استخراج داده ها از نرم افزار Chem Station، در نرم افزار MATLAB رسم شد. برای برجسته تر نمودن نقاط اوج این کروماتوگرام، داده های محور y لگاریتمی شدند. در این کروماتوگرام نقاط اوج ایجاد شده انواع متیل استرهای موجود در نمونه‌ی بیودیزل را نشان می دهد.



شکل 4-6- نمودار کروماتوگرام آنالیز GC نمونه‌ی بیودیزل استخراج شده در شرایط بهینه‌ی: دمای 55°C، سرعت همزنی 750 rpm، زمان واکنش 20 دقیقه

با توجه به این کروماتوگرام، زنجیره های اسیدچرب متیل استرهای تولیدی (ترکیبات بیودیزل تولیدی) و نیز مساحتی که هر اسید چرب از کل پروفیل را اشغال می کند، می تواند بدست آید. در نمونه‌ی بیودیزل بهینه، 6 نوع متیل استر اسیدچرب وجود داشت که بیش ترین آن متیل لینولات با بیش ترین مساحت اشغالی بود. متیل اولئات و متیل استئارات نیز در رده های بعدی قرار داشتند. مجموع این 6 متیل استر اسیدچرب، ترکیبات بیودیزل تولیدی را تشکیل دادند.

منابع

Busto, M., Silvana, A., D'Ippolito, J.C., Yori, M.E., Iturria, C.L., Pieck, J.M.G. and Vera, C. R. (2006). Influence of the Axial Dispersion on the Performance of Tubular

Reactors during the Noncatalytic Supercritical Transesterification of Triglycerides. *Energy & Fuels*. 20:2642-2647.

Canakci, M., Van Gerpen, J. (1999). Biodiesel production via acid catalysis. *Trans ASAE* 42(5):1203-10.

Chiu, CW. Goff, MJ. Suppes, GJ. (2005). Distribution of methanol and catalysts between biodiesel and glycerin phases. *AIChE J.* 51:1274-1278.

Crabbe, E. Nolasco-Hipolito, C. Kobayashi, G. Sonomoto, K. Ishizaki, A. (2001). Biodiesel production from crude palm oil and evaluation of butanol extraction and fuel properties. *Process Biochemistry*. 37:65-71.

Darnoko, D., and Cheryan, M. (2000). Kinetics of Palm Oil Transesterification in a Batch Reactor. Paper no. J9574 in *JAACS*. 77:1263-1267

Freedman, B., Butterfield, R.O., Pryde, E.H. (1986). Transesterification kinetics of soybean oil. *J Am Oil Chem Soc*. 63:1375-1380.

Fukuda, H. Kondo, A. Noda, H. (2001). Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *J Biosciety Bioenergy*. 92:405-416.

Ma, F., Hanna, M.A. (1999). Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*. 70:1-15.

Marchetti, J.M., Miguel, V.U., Errazu, A.F. (2007). Possible methods for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 11:1300-1311.

Sahoo, P.K., Das, L.M. (2009). Process optimization for biodiesel production from *Jatropha*, *Karanja* and *Polanga* oils. *Fuel*. 88:1588-1594.

Shimada, Y., Watanabe, Y., Samukawa, T., Sugihara, A., Noda, H., Fukuda, H. (1999). Conversion of vegetable oil to biodiesel using immobilized *Candida Antarctica* lipase. *J Am Oil Chem Soc*. 76(7):789-793.

Sivasamy, A., Cheah, K.Y., Fornasiero, P., Kemausuor, F., Zinoviev, S., and Miertus, S. (2009). Catalytic Applications in the Production of Biodiesel from Vegetable Oils. *ChemSusChem*. 2:278 - 300.

Van Gerpen, J., Clemens, D., Knothe, G., Shanks, B., and Pruszko, R. (2003). Biodiesel production technology. Ames, Iowa: Iowa State University, Biodiesel Workshop.

Vicente, G., Martínez, M., Aracil, J. (2006). Kinetics of *Brassica carinata* oil methanolysis. *Energy Fuels*. 20:1722-1726.