

تولید سوخت بیودیزل از روغن پسماند با استفاده از روش ترانس استریفیکاسیون (۴۴۹)

حسین باقرپور^۱، برات قبادیان^۱، تیمور توکلی^۲، عباس محمدی^۳، مهدی فیض اله نژاد^۱، علی زرنوزی^۳

چکیده

در تحقیق حاضر، به اصلاح عملکرد پابلوت فرآیند ناپیوسته فرآوری بیودیزل از روغن های نباتی پسماند پرداخته شد. با توجه به اهمیت راکتور ترانس استریفیکاسیون، به بهینه سازی شرایط عملکرد این واحد عملیاتی مبادرت شد. متغیرها و محدوده مورد بررسی آن ها به ترتیب عبارتند از نسبت مولی الکل به روغن (۱:۹-۳:۱)، دمای واکنش (۴۵-۶۵°C)، میزان کاتالیزور بازی هیدروکسید پتاسیم (۰/۲۵ تا ۱/۵ درصد وزنی)، و شدت همزنی (۲۰۰-۶۰۰ rpm). از در طراحی آزمایش ها، روش فاکتوریل در طرح کاملاً تصادفی استفاده شد. بررسی جداگانه آنالیز واریانس متغیرهای دما، نسبت مولی و دور، بیانگر آن است که در سطح ۱٪ اختلاف معناداری در میزان خلوص بیودیزل در زمان های مختلف وجود دارد. مقادیر بهینه پارامترهای مورد بررسی بترتیب برابر با ۶:۱، ۶۵°C، ۹۰ دقیقه، ۶۰ دور بر دقیقه و ۱٪ وزنی حاصل شد. حداکثر درصد تبدیل در این شرایط در مدت زمان ۹۰ دقیقه و برابر با ۹۴٪ مشاهده دید. میزان اختلاف در درصد تبدیل در زمان های بیش از ۶۰ دقیقه، بسیار اندک می باشد. همچنین در قالب آزمایشی جداگانه به بررسی اثر زمان بر درصد تبدیل اسیدهای چرب آزاد به متیل استر پرداخته شد. حداکثر درصد تبدیل برابر با ۹۵٪ و در مدت ۲ ساعت حاصل دید. در نهایت با تغییر در عملکرد واحدهای عملیاتی، پابلوت ساخته شده دارای تناژ تولیدی در حدود دو برابر پابلوت مشابه BDI-80 می باشد.

کلیدواژه: بیودیزل، پابلوت فرآیند ناپیوسته، راکتور ترانس استریفیکاسیون، بهینه سازی، روغن های پسماند

۱- دانشجویان کارشناسی ارشد مهندسی مکانیک ماشینهای کشاورزی، دانشگاه تربیت مدرس

۲- به ترتیب دانشیار و استاد گروه مهندسی مکانیک ماشینهای کشاورزی، دانشگاه تربیت مدرس، پست الکترونیک: ghubadib@modares.ac.ir

۳- به ترتیب دانشجویان مقطع دکتری مهندسی شیمی و مکانیک ماشینهای کشاورزی، دانشگاه تربیت مدرس

مقدمه

به دلیل اهمیت روز افزون نقش انرژی در جهان از یک طرف و تجدیدنپذیری سوخت های فسیلی و مسائل زیست محیطی ناشی از این دسته از سوخت ها از طرف دیگر، در سال های اخیر سرمایه گذاری و مطالعات چشم گیری به منظور تامین منابع مناسبی از سوخت های جایگزین در کشورهای مختلف جهان صورت گرفته است. در این میان سوخت های زیستی (بیودیزل و بیواتانول)، یکی از مطلوب ترین مواد جایگزین معرفی شده است. به عنوان نمونه، با توجه به قوانین موجود، اتحادیه اروپا موظف شده است تا سال ۲۰۲۰ در حدود ۲۰٪ از سوخت های مصرفی در موتور خودروهای خود را از طریق سوخت های زیستی تامین نماید [۱]. همچنین ظرفیت تولید و میزان تقاضا بیودیزل جهان در سال های اخیر رو به رشد گذاشته و چشم انداز آینده آن نیز بسیار امیدوار کننده است [۲].

بر اساس استاندارد، بیودیزل عبارت است از ترکیب استرهای مونوالکیلی زنجیره بلند اسیدهای چرب حاصل از واکنش یک الکل با مواد لیپیدی تجدیدپذیر [۳]. در اغلب موارد، مهمترین منابع تامین لیپیدهای تجدیدپذیر را چربی های حیوانی و روغن های نباتی تشکیل می دهد. بخش عمده این روغن ها را تری گلیسیریدها تشکیل می دهند. لذا، در اثر انجام این واکنش علاوه بر استر، محصول ارزشمند دیگری به نام گلیسرین نیز حاصل می شود. مشخصات استاندارد که محصول سوختی حاصل از واکنش الکل با تری گلیسرید (واکنش ترانس استریفیکاسیون یا الکلایز) بایستی دارا باشد تا به عنوان بیودیزل شناخته شود، توسط استاندارد ASTM 6751 سنجیده می شود [۴].

سوخت زیستی بیودیزل مشابه سوخت گازوئیل (پترو دیزل)، قابلیت استفاده در موتورهای دیزل (اشتعال تراکمی) را دارا بوده و برای این منظور موتورهای مذکور نیازمند اصلاحات بسیار اندکی است. از سوی دیگر، راندمان سوخت بیودیزل مشابه سوخت دیزل می باشد، گرچه محتوای انرژی بیودیزل به ازای هر گالن حدود ۸٪ کمتر از سوخت دیزل است. با استفاده از مخلوط B20 (۲۰٪ حجمی بیودیزل و ۸۰٪ حجمی پترو دیزل) اختلافی در حدود ۱ تا ۲٪ در توان، گشتاور و میزان سوخت مصرفی از طریق نتایج تحقیقات مشاهده شده است. همچنین بواسطه خاصیت روانکاری خوب بیودیزل، افزودن حدوداً ۲٪ از آن خاصیت روانکاری سوخت دیزل را بهبود خواهد بخشید [۵].

استفاده از بیودیزل منجر به کاهش محسوسی در میزان هیدروکربن نسوخته، مونو اکسید کربن و ذرات معلق خروجی از اگزوز می گردد. اکسیدهای نیتروژن حاصل نیز با توجه به فرآیند تولید بیودیزل، کمی کاهش و یا افزایش را نشان داده ست. به واسطه وجود اکسیژن (در حدود ۱۱ درصد وزنی) در ساختمان سوخت بیودیزل، احتراق آن کامل بوده و لذا از سهم کربن موجود در ذرات معلق کاسته می شود. همچنین عدم وجود ترکیبات سولفوری در آن از دیگر دلایل سازگاری این سوخت با محیط زیست می باشد [۶ و ۷].

در جهان تاکنون روش های مختلفی به منظور تولید بیودیزل ارائه شده است. مهمترین عوامل تاثیرگذار بر نوع فرآیند انتخابی عبارت است از نوع خوراک مورد استفاده و تناژ تولید فرآیند [۴]. با توجه به هزینه بالای استفاده از روغن های نباتی خام، در سال های اخیر استفاده از مواد پسماند مورد توجه قرار گرفته است. با وجود کاهش هزینه مواد اولیه، استفاده از مواد پسماند منجر به پیچیدگی های بیشتر فرآیند مورد نیاز می شود که مهمترین دلیل آن وجود ناخالصی هایی نظیر اسیدهای چرب آزاد و آب در این دسته از خوراک ها می باشد [۱]. مناسب ترین روش تولید بیودیزل از مواد پسماند، استفاده از روش دو مرحله ای استریفیکاسیون اسیدی و ترانس استریفیکاسیون بازی است [۸]. در این فرآیندها، در ابتدا اسیدهای چرب آزاد موجود در حضور کاتالیزوری اسیدی به بیودیزل تبدیل (مرحله استریفیکاسیون) و در مرحله بعد پس از کاهش درصد اسیدهای چرب آزاد خوراک تا حداکثر حد مجاز (۵٪ وزنی)، تری گلیسریدهای موجود در حضور کاتالیزوری قلیایی به بیودیزل تبدیل می شود (مرحله ترانس استریفیکاسیون). از بزرگترین مزایای این روش می توان به سرعت بالای واکنش ترانس استریفیکاسیون و عدم حساسیت فرآیند نسبت به کیفیت خوراک مورد استفاده اشاره کرد.

کاتالیزورهای مورد استفاده در این روش را می توان از میان دسته وسیعی از مواد اسیدی و بازی انتخاب کرد [۹]. در این تحقیق به منظور کاهش هزینه های تولید، اسید سولفوریک و هیدروکسید سدیم بعنوان کاتالیزورهای فرآیند مورد استفاده قرار گرفته است. مقدار کاتالیزور مورد نیاز تابعی از میزان اسیدهای چرب آزاد است [۱۰].

خوشبختانه در سال های اخیر، فعالیت های چشمگیری به منظور بررسی امکان سنجی اقتصادی و عملیاتی تولید و کاربرد این دسته از سوخت ها، توسط محققان ایرانی صورت پذیرفته است. به عنوان نمونه، برای اولین بار گروه مکانیک ماشین های کشاورزی دانشگاه تربیت مدرس تهران، موفق به طراحی و ساخت پایلوت فرآوری بیودیزل با عنوان BDI-80 شد که قابل رقابت با نمونه های خارجی است [۱۴]. در این پایلوت، سامانه همزنی مواد به صورت هیدرولیکی بوده و مرحله شستشوی سوخت نیز از نوع حبابی می باشد. همچنین به منظور بررسی اثر پارامترهای مختلف بر کیفیت و میزان بیودیزل تولیدی، دستگاه آزمایشگاهی چند منظوره تولید سوخت بیودیزل طراحی و ساخته شد. این سیستم دارای انعطاف بالایی به منظور مطالعه این عوامل است [۱۱]. در زمینه تولید صنعتی بیودیزل، محمدی و همکاران به طراحی مفهومی فرآیندهای پیوسته و ناپیوسته تولید بیودیزل از خوراک های با درصد بالای اسیدهای چرب آزاد پرداخته اند. در تحقیق اخیر همچنین تاثیر پارامتر اقتصاد بر عملکرد بهینه این فرآیندها مورد مطالعه قرار گرفته است [۱۲ و ۱۳]. با توجه به آنچه گفته شد، خلاء علمی بهینه سازی پارامترهای تاثیر گذار در تولید سوخت بیودیزل در ادبیات موضوع احساس می شد که در این مقاله به آن پرداخته شد.

مواد و روش ها

دستگاه فرآوری بیودیزل

به منظور رفع مشکلات عملیاتی موجود در پایلوت BDI-80، نظیر عدم توانایی در بازیافت متانول اضافی، پایین بودن تناژ تولید و همچنین سیستم نامناسب اختلاط، در کار تحقیقاتی حاضر که منجر به این مقاله شده است ابتدا به طراحی و ساخت پایلوت فرآوری بیودیزل از خوراک های پسماند پرداخته شد و سپس پایلوت طراحی شده علاوه بر رفع مشکلات پایلوت های موجود با به حداقل رساندن میزان تماس فرد با مواد اولیه سمی نظیر، متانول دارای ایمنی بالایی می باشد. شکل ۱ تصویر کلی پایلوت مذکور را نمایش می دهد. در ادامه به بهینه سازی شرایط عملیاتی راکتور ترانس استریفیکاسیون پرداخته می شود.



شکل ۱: پایلوت فرآیند تولید بیودیزل از روغن های نباتی پسماند.

بهینه سازی عملکرد راکتور ترانس استریفیکاسیون

روغن پسماند مورد استفاده در این تحقیق از رستوران دانشگاه تربیت مدرس تهران تهیه شده است. خوراک مورد استفاده دارای حدود ۱/۱ درصد وزنی اسیدهای چرب آزاد می باشد. الکل مورد استفاده، متانول ایرانی با خلوص ۹۹/۸ درصد و کاتالیزور بازی هیدروکسید پتاسیم با خلوص ۹۹ درصد بوده است. در بخش آنالیز محصولات، متیل هپتا دکانوات به عنوان استاندارد داخلی، الکل n-هپتان به عنوان حلال و ستون GC قطبی مورد استفاده قرار گرفت. همانگونه که اشاره شد، در مورد روغن هایی با محتوای اسیدهای چرب آزاد بالای ۰/۵٪، فرآیند نیازمند یک مرحله پیش تصفیه (مرحله استریفیکاسیون) می باشد. لذا مراحل کلی عملکرد به صورت زیر در نظر گرفته شد.

آماده سازی روغن های تازه و پسماند: خوراک های مورد استفاده قبل از انجام واکنش های شیمیایی به منظور حذف ناخالصی هایی نظیر آب و تکه های مواد، مورد فرآوری قرار گرفت. وجود آب تاثیر به سزایی در درصد تبدیل واکنش ها و کیفیت محصولات تولیدی داشت. در برخی از حالات، آب موجود منجر به عدم پیشرفت واکنش می شد [۱۴]. در این قسمت به منظور حذف ذرات ریز از یک صافی در قسمت خروجی مخزن نگهداری استفاده شده است.

تعیین درصد اسیدهای چرب آزاد: جهت تعیین نوع روغن پسماند مورد استفاده (گریس زرد یا قهوه ای)، لزوم یا عدم لزوم اعمال مرحله استریفیکاسیون و تعیین مقدار کاتالیست و واکنشگرهای مورد نیاز لازم بود تا به تعیین درصد اسیدهای چرب آزاد خوراک پرداخته شود. برای این منظور با استفاده از محلول ۰/۱ نرمال هیدروکسید پتاسیم و معرف فنل فتالین به تیتراسیون خوراک فرآیند پرداخته شد.

آماده سازی متوکسید: بواسطه سمی بودن متانول مورد استفاده، آماده سازی محلول متوکسید (مخلوطی از واکنشگر متانول و کاتالیست قلبایی) بصورت مکانیکی انجام گرفت. لذا برای این منظور از یک همزن مکانیکی با محفظه کاملاً آبزوله استفاده شد. با هر دوره آماده سازی متوکسید، مواد مورد نیاز در سه دوره تولید بیودیزل تهیه شد. به واسطه پایین بودن نقطه اشتعال متانول، جهت جلوگیری از ایجاد جرقه و احتمال اشتعال متانول، تجهیزات الکتریکی مورد استفاده به سیم ارت مجهز شدند.

مرحله استریفیکاسیون: در این مرحله اسیدهای چرب آزاد در حضور کاتالیست اسید سولفوریک با متانول واکنش داده و به متیل استر تبدیل شد. در این تحقیق، از یک نسبت مولی الکل به روغن برابر ۱۰:۱ و در حدود ۲ درصد وزنی کاتالیست اسیدی استفاده شد. گاهی اوقات این مرحله چندین مرتبه و به صورت سری صورت پذیرفت. لذا فرآیند نیازمند خروج الکل مازاد و آب تولیدی (عامل مانع کننده از اتمام واکنش) است. در برخی از موارد نسبت مولی مورد نیاز در حدود ۴۰:۱ گزارش شده است [۱۰]. بواسطه بالا بودن میزان الکل، خارج کردن آن به روش تقطیر در حلال نیازمند انرژی مصرفی زیادی است. گرچه تکنیک اخیر در مقیاس های صنعتی مقرون به صرفه است. روش دیگر عبارت است از روش تهنشینی که انرژی کمتری مصرف می کند، گرچه این روش نیازمند مدت زمان بیشتری است. در تحقیق منجر به این مقاله، جداسازی کامل پس از یک ساعت حاصل شد.

مرحله ترانس استریفیکاسیون: در این مرحله از واکنش، روغن و متانول در حضور کاتالیزور بازی هیدروکسید پتاسیم محصولات بیودیزل و گلیسرین تولید گردید. از آنجایی که نظیر اغلب فرآیندهای موجود شیمیایی، در این فرآیند هم راکتور به عنوان قلب فرآیند محسوب می شود، لذا در ادامه تحقیق به بهینه سازی عملکرد این واحد عملیاتی پرداخته شده است. از این رو تاثیر پارامترهای دما، مدت زمان واکنش، نسبت مولی الکل به روغن و همچنین شدت اختلاط مورد ارزیابی قرار گرفت.

بازیافت الکل: وجود متانول در مخلوط واکنشی، باعث تاخیر در جداسازی دو فاز بیودیزل و گلیسرین در مرحله بعد شد. لذا در ادامه کار متانول مازاد قبل از جداسازی گلیسرین از ترکیب خارج گردید.

جداسازی گلیسرین: در اینجا برای جداسازی گلیسرین از روش تهنشینی استفاده شده است. علت انتخاب این روش، سادگی و هزینه پایین آن می باشد. گلیسرین در مدت زمان ۸۰ دقیقه به طور کامل تهنشین دید.

آبشویی سوخت: اولین هدف از آبشویی حذف صابون تولیدی در طی فرآیند ترانس استریفیکاسیون بوده است. همچنین آبشویی منجر به حذف متانول، گلیسرین و کاتالیست باقیمانده در سوخت گردید. استفاده از آب گرم (۴۵ تا ۶۰ درجه سلسیوس) از رسوب اسیدهای چرب اشباع جلوگیری کرده و تشکیل امولسیون با آبشویی ملایم را کاهش می داد. همچنین با اضافه کردن مقدار کم اسید به داخل آب مورد استفاده واکنشگر باقیمانده را خنثی می کرد [۱۴]. در بین روش های موجود، روش آبشویی با دمیدن هوا راندمان بسیار بالایی داشته و تعداد دفعات آبشویی را کاهش می داد [۱۴ و ۱۵]. از این رو، در پایلوت طراحی شده در این تحقیق، از روش آبشویی با تزریق هوا استفاده شد. استفاده از سه مرحله آبشویی، منجر به تولید سوختی کاملاً شفاف گردید. زمان مورد نیاز هر مرحله در حدود ۱۵ دقیقه بوده است.

نحوه انجام آزمایش ها: در این مقاله، بهینه سازی عملکرد راکتور ترانس استریفیکاسیون در مورد خوراک های پسماند مورد بررسی قرار گرفته است. راکتور مذکور قلب فرآیند مورد مطالعه را تشکیل داده و تاثیر به سزایی را در نحوه عملکرد بخش خالص سازی و جداسازی محصولات ایفا می نماید. این راکتور از نوع راکتورهای با اختلاط کامل (CSTR) بوده و مهمترین پارامترهای تاثیرگذار بر عملکرد آن عبارت است از نسبت مولی مواد واکنشگر، دما، میزان اختلاط و زمان ماند. لذا در تحقیق حاضر، اثرات نسبت مولی الکل به روغن از نسبت ۱:۳ تا ۱:۹، اثر شدت همزنی از ۲۰۰ تا ۶۰۰ دور در دقیقه، دمای واکنش از ۴۵ تا ۶۵ °C

مقدار کاتالیزور بازی هیدروکسید پتاسیم از ۰/۲۵ تا ۱/۵ درصد وزنی روغن پسماند و همچنین مدت زمان واکنش از ۲۰ تا ۹۰ دقیقه بر درصد تبدیل واکنش مورد ارزیابی قرار گرفته است. آزمایش‌های مورد نیاز به روش فاکتوریل و در قالب طرح کاملاً تصادفی با سه تکرار طراحی شد. همچنین به منظور تحلیل نتایج از روش دانکن در مقایسه میانگین‌ها و نرم افزار SPSS استفاده شد. در این آزمایش‌ها اثر هر یک از پارامترهای نسبت مولی، دما و دور و نیز میزان کاتالیست مصرفی بر میزان تبدیل واکنش در ۴ سطح زمانی مختلف مورد بررسی قرار گرفت.

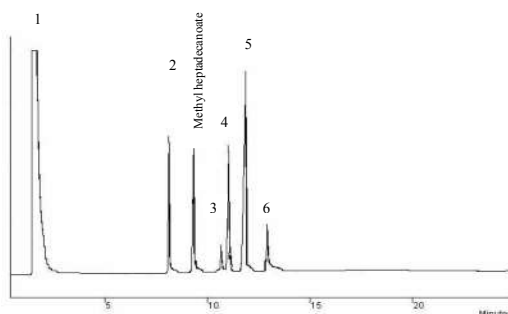
نتایج و بحث:

ارزیابی سوخت بیودیزل: به منظور تعیین کیفیت بیودیزل تولیدی و تطابق آن با استاندارد ASTM D6751 به بررسی خواص آن پرداخته شد. جدول ۱ نمونه‌ای از خصوصیات بیودیزل تولید شده در مقایسه با حالت استاندارد را نمایش می‌دهد.

جدول ۱- مقایسه خصوصیات بیودیزل تولید شده مطابق استاندارد ASTM D6751

خصوصیت	روش استاندارد آزمون	حدود مجاز	مقدار اندازه‌گیری شده	واحد
نقطه اشتعال	ASTM D92	حداقل ۱۳۰	۱۸۴	°C
گرانروی سینماتیک	ASTM D445	۱/۹-۶/۰	۴/۲	mm ² /s
نقطه ابری شدن	ASTM D2500	-	-۳	°C
نقطه ریزش	ASTM D97	-	۰	°C
رنگ	ASTM D1500	-	۱/۵	-
خوردگی مس	ASTM D130	حداکثر شماره ۳	a1	-
خاکستر سولفات	ASTM D 874	حداکثر ۰/۰۲	۰/۰	درصد wt.
گوگرد کلی	ASTM D 5453	حداکثر ۰/۰۵	۰/۰۰۱۵	درصد wt.

به منظور تعیین درصد وزنی متیل استرهای موجود در نمونه‌ها (درصد تبدیل واکنش ترانس استریفیکاسیون) از روش کروماتوگرافی گازی استفاده شد. ستون GC مورد استفاده از نوع قطبی (۳۰m * ۰/۳۲mm) با مدل CP9080 و با ضخامت فیلمی ۰/۲۵ μm، مختص سوخت بیودیزل است. کروماتوگراف گازی از نوع CP3800 و ساخت شرکت Varian است. آنالیز سوخت با استفاده از استاندارد EN 14103 و با استاندارد داخلی متیل هپتا دکانوات انجام شد. نمونه‌ای از نتایج حاصل در شکل ۲ آمده است. در این شکل قله‌های ۱، ۲، ۳، ۴، ۵ و ۶ به ترتیب نشانگر n-هپتان، متیل پالمیت، متیل استئاریت، متیل اولئیک، متیل لینولت و متیل لینولت می‌باشد.



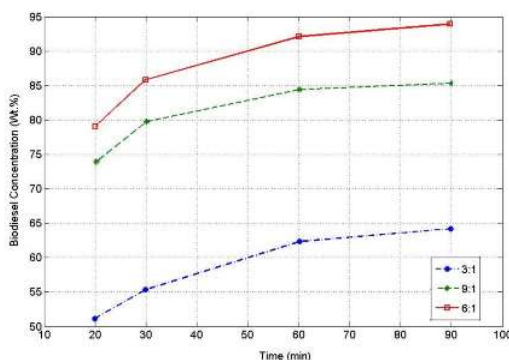
شکل ۲: نمونه‌ای از نتایج کروماتوگرافی گازی بیودیزل تولید شده از روغن پسماند.

اثر نسبت مولی متانول بر درصد تبدیل واکنش: این آزمایش‌ها در نسبت‌های مولی ۳:۱ تا ۹:۱ و زمان‌های ماند ۲۰ الی ۹۰ دقیقه انجام شد. با تجزیه واریانس نتایج حاصل، اختلاف معناداری میان اثر نسبت مولی و زمان در میزان خلوص بیودیزل در سطح ۱٪ مشاهده می‌شود. در حالیکه اثر متقابل نسبت مولی در زمان بر میزان خلوص بیودیزل معنادار نیست. همچنین با مقایسه

نتایج میانگین ها به روش دانکن، بیشترین خلوص متیل استر در نسبت مولی ۶:۱ و زمان ماند ۹۰ دقیقه حاصل شد. شکل ۳ درصد وزنی بیودیزل مخلوط واکنش را به ازای نسبت های مولی مختلف نمایش می دهد.

همانگونه که از طریق نمودارها ملاحظه می شود، با افزایش نسبت مولی از تاثیر آن بر افزایش درصد تبدیل کاسته می شود. همچنین به واسطه تعادلی بودن واکنش های موجود، حساسیت درصد خلوص (درصد تبدیل) نسبت به زمان در زمان های بالاتر کمتر از زمان های اولیه انجام واکنش است. با افزایش نسبت مولی از ۳:۱ به ۶:۱ بواسطه تعادلی بودن واکنش ها درصد تبدیل واکنش افزایش می یابد (اصل لوشاتیه). افزایش نسبت مولی از ۳:۱ به ۶:۱ میزان میانگین تبدیل واکنش در ۹۰ دقیقه را از ۶۵ به ۹۴٪ افزایش می دهد. البته در کلیه نسبت های مورد مطالعه، میزان تبدیل پس از ۶۰ دقیقه تغییر چندانی را نشان نمی دهد.

در مورد نسبت های مولی بالاتر از ۶:۱ میزان خلوص بیودیزل تولیدی کاهش می یابد که علت اصلی آن را می توان دین صورت بیان کرد. نمونه های مورد مطالعه از فاز آلی (بیودیزل) باقیمانده از مرحله جداسازی فازهای آلی و آبی (گلیسرین و متانول مازاد) تهیه شده است. افزایش مقدار متانول در مخلوط واکنش منجر به انحلال بیشتر گلیسرین و الکل در بیودیزل شده و تا حد محسوسی خلوص آنرا تحت تاثیر قرار می دهد.



شکل ۳: تاثیر میزان نسبت مولی الکل به روغن بر درصد وزنی بیودیزل تولیدی.

اثر دما بر درصد تبدیل واکنش: در این حالت میزان خلوص بیودیزل در سه دمای ۴۵، ۵۵ و ۶۵ °C و چهار سطح زمانی مختلف مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. در مطالعه اثر دما بر درصد تبدیل یا خلوص بیودیزل، به منظور جلوگیری از پدیده صابونی شدن تری گلیسیریدها و تغییر فاز الکل در دماهای بالا، دمای واکنش همواره کمتر از نقطه جوش الکل مورد استفاده انتخاب شده است. واکنش ترانس استریفیکاسیون به نوبه خود متشکل از سه مرحله سری می باشد که برخی گرماگیر و برخی گرمازا است. در حالت کلی مجموع واکنش های موجود دارای انرژی اکتیواسیون مثبتی بوده و گرماگیر هستند. لذا انتظار می رود که افزایش دما منجر به افزایش درصد تبدیل گردد [۱۶].

نتایج حاصل از آنالیز واریانس طبق جدول (۲) نشانگر آن است که دما و زمان بر میزان تبدیل واکنش اثر معناداری را در سطح ۱٪ نمایش می دهد. البته اثر تقابلی دما در زمان بر میزان تبدیل واکنش، تنها در سطح ۵٪ اثر معناداری را نشان می دهد. نتایج حاصل از مقایسه میانگین ها به روش دانکن، طبق جداول (۳ و ۴) بیانگر این امر است که بیشترین مقدار تبدیل در دمای ۶۵ °C و زمان ۹۰ دقیقه حاصل می شود. در این حالت نیز حساسیت درصد خلوص (درصد تبدیل) نسبت به زمان در زمان های بالاتر کمتر از زمان های اولیه انجام واکنش است که مهمترین دلیل آن نزدیک شدن به نقطه تعادل تبدیل است. با توجه به مطالب قبل، همانگونه که انتظار می رفت با افزایش دمای واکنش درصد تبدیل واکنش افزایش می یابد. نتایج حاصل از این مرحله در شکل (۴) آمده است.

جدول ۲: نتایج آنالیز واریانس میزان خلوص متیل استر در بررسی اثرات دما .

منابع تغییرات	درجه آزادی	SS	MS	F
دما	۲	۲۴۸/۱۶۷	۱۲۴/۰۸۳	۷۰/۹۰۵**
زمان واکنش	۳	۱۳۸۰/۵۵۶	۴۶۰/۱۸۵	۲۶۲/۹۶۳**
دما * زمان	۶	۳۰/۲۷۸	۵/۰۴۶	۲/۸۸۴ *
خطا	۲۴	۴۲		

×× معنی دار

در سطح ۱٪

× معنی دار در سطح ۵٪ ست

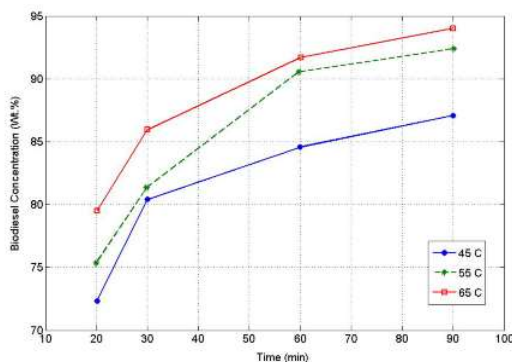
جدول ۳: مقایسه میانگین درصد خلوص بیودیزل نسبت به دما.

میانگین	سطوح دمایی (° C)
۸۱ ^C	۴۵
۸۳/۹ ^B	۵۵
۸۷/۵ ^A	۶۵

جدول ۴: مقایسه میانگین درصد خلوص بیودیزل نسبت به زمان در بررسی اثرات دما.

میانگین	سطوح زمانی در بررسی اثر دما (دقیقه)
۷۴/۸ ^C	۲۰
۸۲/۳ ^B	۳۰
۸۸/۶ ^B	۶۰
۹۰/۷ ^A	۹۰

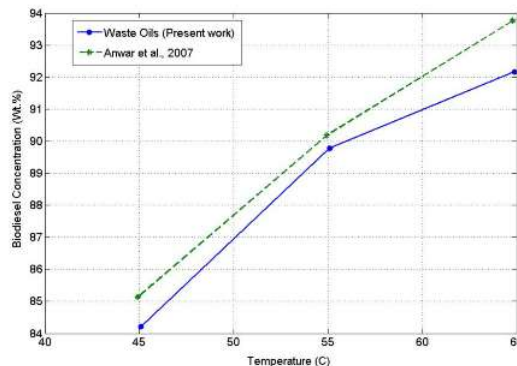
در بررسی اثرات دما بر درصد تبدیل واکنش ترانس استریفیکاسیون روغن کلزا، نتایج مشابهی توسط کارا عثمان اوقلو و همکاران (۱۹۹۶) و انور و همکاران (۲۰۰۷) گزارش شده است [۱۷ و ۱۸]. شکل ۵ به مقایسه نتایج انور و همکاران (۲۰۰۷) و تحقیق حاضر پرداخته است. همانگونه که ملاحظه می شود حداکثر اختلاف موجود کمتر از ۱/۹٪ می باشد.



شکل ۴: تاثیر دما بر درصد وزنی بیودیزل تولیدی.

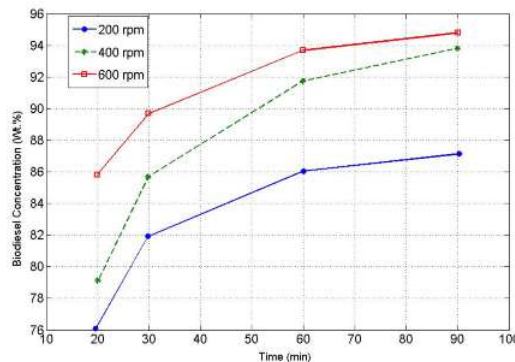
اثر شدت اختلاط بر درصد تبدیل واکنش: بواسطه پایین بودن ضریب دی الکتریک میان فازهای آلی (روغن) و آبی (الکل) راکتور، این دو فاز عملاً در یکدیگر نامحلول می باشد. لذا بدون اختلاط کافی واکنش تنها در فصل مشترک بین دو فاز رخ خواهد داد. برای رفع این مشکل استفاده از راکتورهای CSTR توصیه شده است [۴]. در این دسته از راکتورها شدت اختلاط از مهمترین

عوامل طراحی محسوب می شود. لذا به بررسی حالت بهینه آن پرداخته می شود. این آزمایش ها در سه دور ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ و در ۴ سطح زمانی با سه بار تکرار انجام شده است.



شکل ۵: مقایسه نتایج حاصل و نتایج گزارش شده توسط دیگران.

تجزیه واریانس نتایج آزمایش اختلاف معناداری را میان اثر دور و زمان در میزان خلوص بیودیزل در سطح ۱٪ نمایش می دهد. در حالیکه اثر متقابل دور در زمان معنادار نمی باشد. با مقایسه نتایج میانگین ها، بیشترین خلوص متیل استر در دور ۶۰۰ rpm و در زمان ماند ۹۰ دقیقه مشاهده شد. البته از نظر آماری اختلاف معناداری میان زمان های ۶۰ و ۹۰ دقیقه مشاهده نمی شود. بیشترین مقدار تبدیل قابل دسترس برابر با ۹۵ درصد می باشد که در بین کلیه حالت های مورد مطالعه، بیشترین مقدار را ارا می باشد. همانگونه که انتظار می رود با افزایش اختلاط به واسطه افزایش سطح موثر انجام واکنش، درصد تبدیل افزایش می یابد. شکل ۶ نتایج حاصل از این مرحله را نمایش می دهد. با مقایسه نتایج گزارش شده توسط ما و همکاران (1999)، انور و همکاران (۲۰۰۷) و مهر و همکاران (۲۰۰۵) رفتار مشابهی بترتیب در ترانس استریفیکاسیون چربی حیوانی، روغن کلزا و روغن بادام زمینی مشاهده شد [۱۸ و ۱۹۲۰].

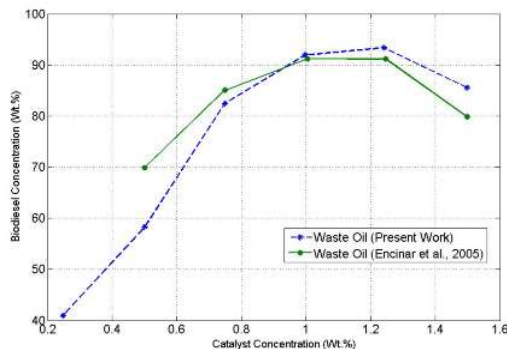


شکل ۶: تاثیر میزان اختلاط بر درصد وزنی بیودیزل تولیدی.

اثر مقدار کاتالیست بر درصد تبدیل واکنش: به منظور مطالعه اثر مقدار کاتالیست بر درصد تبدیل واکنش، در تحقیق حاضر از هیدروکسید پتاسیم به عنوان رایج ترین کاتالست های مورد استفاده در صنعت بیودیزل استفاده شده است. برای این منظور اثر هیدروکسید پتاسیم با مقادیر ۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵، ۱، ۱/۲۵ و ۱/۵ درصد وزنی روغن مورد ارزیابی قرار گرفت. آنالیز واریانس بیانگر آن است که اثرات کاتالیست بر میزان تبدیل واکنش در سطح ۱٪ کاملاً معنادار است. البته از نظر آماری اختلاف معناداری بین میزان تولید بیودیزل در نسبت های وزنی ۱ و ۱/۲۵ مشاهده نشد. لذا میزان ۱ درصد توصیه می شود.

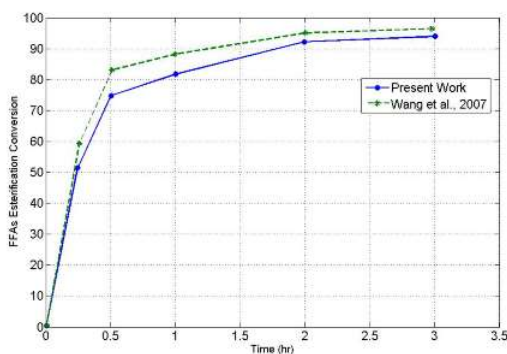
با افزایش درصد وزنی کاتالیست، میزان متیل استر تولیدی بیشتر شده و در مقادیر بالاتر از ۱٪، تغییرات اندکی ملاحظه می شود. حداکثر خلوص بیودیزل در ۱/۲۵ درصد وزنی و به میزان ۹۳ درصد مشاهده گردید. در درصدهای بالاتر، به واسطه وجود اسیدهای چرب آزاد و تشکیل صابون در حضور کاتالیست قلیایی، ویسکوزیته مخلوط واکنشی افزایش می یابد. این امر منجر به

کاهش اختلاط موثر در راکتور شده و با توجه به قسمت قبل درصد تبدیل واکنش کاهش خواهد یافت. با بررسی نتایج گزارش شده توسط انور و همکاران (۲۰۰۷) و انسینار و همکاران (۲۰۰۵) رفتار مشابهی ملاحظه می شود [۲۱ و ۱۸]. به عنوان نمونه، شکل ۷ به مقایسه نتایج تحقیق حاضر با نتایج انسینار و همکاران (۲۰۰۵) پرداخته است.



شکل ۷: تاثیر میزان کاتالیست مورد استفاده بر درصد وزنی بیودیزل تولیدی.

بررسی زمان ماند بر درصد تبدیل واکنش استریفیکاسیون: در این مرحله از تحقیق به بررسی اثر زمان ماند بر میزان تبدیل واکنش استریفیکاسیون پرداخته شده است. همانگونه که اشاره شد هدف از این واکنش تبدیل اسیدهای چرب آزاد به بیودیزل می باشد. این واکنش در حضور ۲٪ وزنی اسید سولفوریک، نسبت مولی ۱۰:۱ الکل به روغن و با همزنی ملایم انجام گرفته است. شکل ۸ نتایج حاصل از این مطالعه را نمایش می دهد. همانگونه که ملاحظه می شود، پس از گذشت مدت زمان ۲ ساعت تقریباً ۹۵٪ از اسیدهای چرب آزاد به متیل استر تبدیل می شود. همانگونه که ملاحظه می شود نتایج حاصل تطابق خوبی را با نتایج گزارش شده توسط ونگ و همکاران (۲۰۰۷) نشان می دهد [۲۲]. بواسطه تعادلی بودن این واکنش با افزایش زمان ماند و نزدیکی به نقطه تعادل، از سرعت افزایش درصد تبدیل کاسته می شود.



شکل ۸: اثر زمان ماند بر درصد تبدیل واکنش استریفیکاسیون (۲٪ وزنی اسید سولفوریک و نسبت مولی ۱۰:۱).

نتیجه گیری

با مقایسه پایلوت طراحی شده با سیستم های قبل، به واسطه عدم تداخل مراحل تولید در دوره های تولید متوالی، تناژ تولید پایلوت دو برابر افزایش یافته است. همچنین با توجه به قابلیت پایلوت طراحی شده در بازافت متانول مازاد، پایلوت مذکور ابلیت صرفه جویی اقتصادی زیادی را دارا می باشد. بنابر محاسبات انجام شده هزینه صرفه جویی شده در یک سال برابر با میزان هزینه های سرمایه گذاری مورد نیاز در ساخت پایلوت مذکور است. همچنین استفاده از سامانه های همزنی با کنترل دور به جای سامانه های هیدرولیکی موجود در سیستم های قبل، منجر به کنترل بهتر عملیات اختلاط شده و مدت زمان مورد نیاز مرحله ته نشینی را در حدود ۳۰ دقیقه کاهش داد.

در بررسی اثر شرایط عملیاتی بر عملکرد راکتور ترانس استریفیکاسیون، آنالیز واریانس داده‌های حاصل بیانگر آن است که اثرات نسبت مولی، دما، زمان ماند، میزان اختلاط و میزان کاتالیست مورد استفاده بر درصد تبدیل واکنش در سطح ۱٪ معنادار بوده و مقادیر بهینه این پارامترها به ترتیب برابر ۱:۶، C ۶۵-۹۰ دقیقه، ۶۰۰ دور بر دقیقه و ۱٪ وزنی حاصل شد. حداکثر درصد تبدیل در این شرایط در مدت زمان ۹۰ دقیقه و برابر با ۹۴٪ بدست آمد. البته میزان اختلاف در درصد تبدیل در زمان‌های بیش از ۶۰ دقیقه بسیار اندک می‌باشد.

در مطالعه مقدار کاتالیست قلبایی مورد استفاده، افزایش آن تا ۱٪ وزنی، منجر به افزایش درصد تبدیل شد. ولی با افزایش بیشتر آن، به واسطه تشکیل صابون و کاهش میزان اختلاط، درصد تبدیل کاهش می‌یابد. همچنین با مقایسه میانگین‌های آماری اثر زمان بر خلوص بیودیزل در بررسی شدت همزنی، اختلافی در میزان خلوص بیودیزل در زمان‌های بالاتر یعنی ۶۰ و ۹۰ دقیقه مشاهده نشد. در مطالعه اثر زمان بر درصد تبدیل واکنش استریفیکاسیون، حداکثر درصد تبدیل پس از گذشت ۲ ساعت و برابر ۹۵٪ بدست آمد.

سپاسگزاری

بدین وسیله از شرکت بهینه سازی مصرف سوخت که هزینه و امکانات این تحقیق را فراهم آورده اند، صمیمانه تشکر و قدردانی می‌شود.

منابع

1. Yong Wang, Shiyi Ou, Pengzhan Liu, Feng Xue, Shuze Tang. (2006). Comparison of two Different Processes to synthesize biodiesel by wast cooking oil. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 252:107-1
2. Anonymous (2003b), Biodiesel production. Available on the <http://www.nerl.gov>
3. Zhang, Y. (2002). "Design and Economic assessment of Biodiesel Production from waste Cooking oil", M.A.Sc. Thesis, Department of chemical engineering, University of Ottawa.
4. Gerpen, J. V., Shanks, B., and Pruszko, R. (2004). "Biodiesel Production Technology", National Renewable Energy Laboratory, N.R.E.L.
5. Anonymous(2004), biodiesel handling and use guidelines, available on the <http://www.osti.gov/bridge>
6. Sheehan, J.(a), Camobreco, V., Duffield, J., And Graboski, M. (1998)."Life Cycle entory of Biodiesel and Petroleum Diesel for Use in an Urban Bus ", National Renewable Energy Laboratory, N.R.E.L.
7. Morris, R.E., Pollack, A. K., Mansell, G. E., Lindhjem, Y. Jia, and Wilson, G. (2003). "Impact of Biodiesel Fuels on Air Quality and Human Health", National Renewable Energy Laboratory, N.R.E.L.
8. Knothe, G. (2001). Analytical Methods used in the Production and Fuel Quality assessment of Biodiesel, American Society of Agricultural Engineers, Vol. 44, No. 2, 193-200
9. Fangrui, M., Hanna, M. A. (1999). "Biodiesel Production: A Review", Bioresource Technology 70, Elsevier.
10. Canakci, M., Van Gerpen, J. (2003). "A Pilot Plant to produce Biodiesel from High Free fatty acid Feedstocks", American Society of Agricultural Engineers Journal, Vol. 46. No. 4, PP 945-954.
11. Zenouzi, A and Ghobadian, B. (2007). Design and Fabrication of a Multifunction Biodiesel processor. International Congress on Biodiesel. The Science and Technologies 5-7 November 2007.Vienna, Austria
12. Mohammadi, A., Omidkhah, M.R. and Ghobadian, B. (2007a). Optimization of Biodiesel Production from High Free Fatty Acid Feedstock (Part I. Continuous Process). International Congress on Biodiesel. The Science and Technologies 5-7 November 2007.Vienna, Austria
13. Mohammadi, A., Omidkhah, M.R. and Ghobadian, B. (2007b). Optimization of Biodiesel Production from High Free Fatty Acid Feedstock (Part II. Batch Process). International Congress on Biodiesel. The Science and Technologies 5-7 November 2007.Vienna, Austria
14. Ghobadian, B., Khatamifar, M. and Rahimi, H. (2005). Biodiesel Fuel Production Using Transesterification of Waste Vegetable Oils. The 4th International Conference on Intern Combustion Engines, Nov.16-18, Tehran, Iran.



15. Anonymous (2006a), Biodiesel (B100). Available on the <http://journytoforever.org>
16. Nouredini, H., And Zhu, D. (1997). "Kinetics of Transesterification of Soybean Oil", Journal of the American Oil Chemists' Society, V.74, No.11.
17. Karaosmanoglu, F., Akdag, A. and Cigizoglu, K.B. (1996). Biodiesel from rapeseed oil of Turkish origin as an alternative fuel. Appl Biochem Biotech, 61(3):251-65
18. Anwar, F., Rashid, U. (2007). Production of biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil. Fuel xxx (2007) xxx-xxx
19. Ma, F., Clements, L.D., Hanna, M.A. (1999). The effect of mixing on transesterification of beef tallow. Bioresource Technol, 69:289-93
20. Meher, L.C., Vidya Sagar, D. and Naik, S.N. (2005). Optimization of alkali-catalyzed transesterification of Pongamia pinnata oil for production of biodiesel. Bioresource Technology, 97: (1392-1397)
21. Encinar, J.M., Gonzalez, J.F., Rodryguez-Reinares, A. (2005). Biodiesel from used frying oil. Variables affecting the yields and characteristics of the biodiesel. Ind Eng Chem Res, 44:5491-9
22. Wang, Y., Ou, S., Lio, P. and Zang, Z. (2007). Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process, Energy Conversion and Management, 48:184-188.

Abstract

Present work reports an optimized protocol for plant and the production of biodiesel through alkaline-catalyzed transesterification of waste cooking oil. The reaction variables used were methanol/oil molar ratio (3:1–9:1), Potassium Hydroxide catalyst concentration (0.25–1.50%), temperature (45–65 °C), and mixing intensity (200–600 rpm). The evaluation of the transesterification process was followed by gas chromatographic analysis of the cooking oil fatty acid methyl esters (biodiesel) at different reaction times. A factorial design of experiments has been used as an analysis method. The study of the factors affecting the biodiesel purity shows that, within the experimental range considered, all of them have a positive effect on the biodiesel purity and therefore the biodiesel purity increases when the values of these variables increase. The biodiesel with best purity and quality was produced at methanol/oil molar ratio, of 6:1; potassium hydroxide catalyst concentration, of 1.0%; mixing intensity, of 600 rpm and reaction temperature of 65 °C. The yield of the biodiesel produced under optimal condition was 94-95%. As a result of this research study, maximum conversion of free fatty acids esterification (95%) was obtained in 2 hours. Use of four separated tank for each production stage instead of two tanks that have been used in previous plant type (BDI-80), caused the output to be twice compared with other plants that have used two tanks.

Key words: Biodiesel, Batch Pilot Plant, Transesterification Reactor, Optimization, Waste Cooking Oils.