

طراحی و ساخت نوعی راکتور مخزنی همزن دار بچ نوین برای تولید بیودیزل

سیدمهدی حسینی¹، علی محمدنیکبخت²، میثم طباطبایی³، حسن قربانی¹، پویا محمدی¹

1- کارشناس ارشد مکانیک ماشینهای کشاورزی، دانشگاه ارومیه

2- استادیار گروه مهندسی مکانیک ماشینهای کشاورزی دانشگاه ارومیه

3- استادیار پژوهشکده بیوتکنولوژی کشاورزی ایران (ABRII)

E-mail: mehdihosseiny84@yahoo.com

چکیده

بیودیزل بعنوان یک منبع سوختی جایگزین و تجدیدپذیر، می تواند با بکارگیری در موتورهای دیزل به کاهش آلودگی هوا و نیز کاهش وابستگی به سوخت های فسیلی کمک نماید. تاکنون فرآیندهای متعددی برای تولید بیودیزل ارائه شده اند ولی روش ترانس استریفیکاسیون با کاتالیزور بازی در راکتور بچ مرسوم ترین آن هاست که با هزینه ای نسبتاً کم می تواند میزان محصول معقولی را تولید نماید. در سال های اخیر مطالعات روی سنتز بیودیزل بر روی توسعه ی تکنولوژی های فرآیند تشدید متمرکز شده اند. هدف از این کار، طراحی و ساخت نوعی راکتور مخزنی همزن دار بچ نوین برای تولید بیودیزل استاندارد بود. جهت یکنواخت سازی همزنی و همچنین فراهم سازی امکان جداسازی فازی بین بیودیزل و گلیسرین تولید شده، انتهای قسمت استوانه ای مخزن راکتور بصورت مخروطی ساخته شد. همچنین یک همزن منحصر به فرد هلیسی شبه ریبون جهت نصب در ساختمان این راکتور طراحی و ساخته شد. برای تولید بیودیزل از روش ترانس استریفیکاسیون استفاده گردید. مواد اولیه ی بکار گرفته شده شامل: روغن سویا و متانول با نسبت مولی 6:1 الکل به روغن و کاتالیزور KOH به میزان 1 درصد وزنی روغن بود. بیودیزل تولیدی با استانداردهای بسیار معتبر مورد مقایسه و ارزیابی قرار گرفت. شکل خاص همزن هلیسی شبه ریبون، حرکت مارپیچ وار آن، و برشی که به مایع وارد می کند، سبب شد تا فازهای نامحلول ال کل و روغن بخوبی در یکدیگر حل شده و نیاز به پمپ سیرکولاسیون را که عمدتاً در این نوع راکتورها جهت یکنواخت سازی همزنی بکار می رود را از بین ببرد. همچنین استفاده از این نوع همزن، تعداد دفعات آبشویی را به دو مرتبه کاهش داد. بیودیزل تولیدی توانست استانداردهای ASTM-D6751 و EN-14214 را احراز نماید.

واژه های کلیدی: بیودیزل، ترانس استریفیکاسیون، راکتور، شبه ریبون، همزن

مقدمه

مفهوم استفاده از بیوفیول ها در موتورهای دیزل از نمایش اولین موتور دیزل بوسیله ی مخترع آن، رادولف دیزل در نمایشگاه جهانی پاریس در سال 1900 میلادی، نشأت گرفته است. در سوخت این موتور از روغن بادام زمینی استفاده شده بود. ولی بدلیل فراهم بودن وافر پترو دیزل، فعالیت ها روی روغن های گیاهی بصورت جدی پیگیری نشد و زمانی توجه ها را به خود جلب کرد که مشخص شد سوخت های نفتی به سرعت در حال کم شدن هستند و مشکلات زیست محیطی پدید آورده اند. در سال های اخیر تعداد زیادی از محققان تلاشهای جدی جهت استفاده از منابع مختلف انرژی بعنوان سوخت در موتورهای دیزل را به انجام رسانده اند. بیودیزل بعنوان یک سوخت تجدیدپذیر، تجزیه پذیر، و غیرسمی در سالهای اخیر توج هات زیادی را بخود جلب کرده است [Sahoo and Das, 2009]. از طرف دیگر سیاست های تشویقی برخی دولت ها از قبیل معافیت های مالیاتی، گام های مثبتی بوده که در جهت ارزان سازی این سوخت و حمایت از تولید کنندگان برداشته شده است. به هر حال کاهش قیمت تمام شده ی بیودیزل اصلی ترین چالش در اقتصادی سازی و تجاری سازی آن بوده است [Sdrula, 2010].

مرسوم ترین روش تولید بیودیزل فرآیند بچ در دمای نزدیک به دمای نقطه ی جوش الکل می باشد. نسبت مولاریته- ی الکل به روغن 6 به 1 بوده و کاتالیزور مورد استفاده NaOH یا KOH در غلظتی مابین 0/1 تا 1 درصد وزنی روغن می باشد [Ma and Hanna, 1999, Srivastava and Prasad, 2000, Nouredini *et al.*, 1998] بدلیل هزینه ی نسبتاً بالای تولید بیودیزل، اقتصادی سازی فرآیند یک هدف مهم در تولید بیودیزل می باشد. بنابراین مطالعات زیادی با تمرکز بر سینتیک متانولیز به منظور دستیابی به بهترین طرح راکتور انجام شده است [Reyes *et al.*, 2010]. به منظور دستیابی به این هدف فاکتورهای مهمی که در طراحی راکتور موثرند شامل اندازه ی راکتور (ابعاد راکتور)، مواد سازنده ی راکتور، سیستم همزنی، مطالعات هیدرودینامیکی، ویژگی های فیزیکی واکنش دهنده- ها، و روش فراهم سازی یا حذف حرارت، بایستی مورد توجه قرار گیرند [Azhari *et al.*, 2008, Harriott, 2003].

مهمترین فاکتور در طراحی یک راکتور شیمیایی برای تولید بیودیزل، فاکتور شدت همزنی یا انتقال جرم می باشد. آگاهی از موثر بودن شدت اختلاط روی سرعت واکنش به دهه ی هشتاد میلادی بر می گردد. همزنی بدلیل اهمیت ویژه ی درجه ی اختلاط بین الکل و تری گلیسیرید فاکتور بسیار موثری در فرآیند تولید بیودیزل محسوب می شود [Nouredini *et al.*, 1998]. همزنی برای افزایش برخورد بین مولکولهای الکل و روغن که در یکدیگر نامحلول بوده و یک فاز غیر همگن تشکیل می دهند، بکار می رود. انتقال جرم از فاز روغن به فاز الکل - روغن می تواند یک مرحله ی بحرانی و حساس در محدود نمودن سرعت واکنش الکل باشد. انتقال جرم کم بین دو فاز در مراحل اولیه ی واکنش موجب سرعت پایین واکنش می شود. به اضافه ی اینکه انحلال پذیری کم الکل و روغن سرعت واکنش را در کلیه ی مراحل ترانس استریفیکاسیون محدود می سازد [Boocock *et al.*, 1996]. مطالعات روی ترانس استریفیکاسیون روغن سویا، بحرانی بودن فاکتور سرعت همزنی را در سینتیک واکنش ثابت کرد. بطوریکه سرعت بالاتر همزنی موجب درصد تبدیل بالا تر و زمان واکنش پایینتر می شود [Alcantara *et al.*, 2000, Nouredini *et al.*, 2004].

همزن های مختلفی که تا به حال جهت بهبود محصول بیودیزل و کاهش زمان واکنش استفاده شده اند شامل: همزن های مکانیکی، همزن های مغناطیسی، توربین ها، همزن های با برش بالا، همزن لنگری، توربین روشتون، همزن هلیسی، پدالی با تیغه های مسطح، می باشند. میکسرهای استاتیکی که اغلب در تولید بیودیزل استفاده می - شوند می توانند بعنوان یک سیستم راکتور مستقل استفاده شوند. بخاطر تاثیر موثر همزنی در متانولیز، انواع جدید همزن ها نظیر میکسرهای با برش بالا، راکتورهای جریان تناوبی، راکتورهای آلتراسونیک، و همزن های هیدرولیکی ساخته شده اند [Olivera *et al.*, 2007]. نرخ تولید بیودیزل در راکتور، به مقدار زیادی بستگی به درجه ی توربولانس دارد. اکثر محققان در زمینه ی اختلاط بر روی نوع همزن های مکانیکی تمرکز داشته اند. به هر حال اطلاعات کاملی درباره ی تاثیر اختلاط روی واکنش ترانس استریفیکاسیون وجود ندارد. فهم صحیح تاثیر اختلاط روی فرایند واکنش یک فاکتور کلیدی در بالا بردن مقیاس تولید و طراحی می باشد [Nouredini *et al.*, 1998]. هدف از این کار طراحی و ساخت نوعی راکتور بچ با همزن منحصر به فرد شبه ریبون می باشد که به منظور کاهش هزینه های تولید، بتواند در کمترین زمان محصول بیودیزل با کیفیت بالا را تولید نماید و از لحاظ کارایی قابل مقایسه با راکتورهای بسیار پیشرفته و گرانقیمت باشد.

مواد و روشها

جهت ساخت راکتور و انجام واکنش ترانس استریفیکاسیون برای تولید بیودیزل، یک لوله استوانه‌ای شکل از جنس استیل ضدزنگ به ضخامت 3 میلیمتر، قطر داخلی 22 سانتیمتر، ارتفاع 45 سانتیمتر، و حجم 20 لیتر در نظر گرفته شد. راکتور حاوی یک انتهای مخروطی شکل به ارتفاع 15 سانتیمتر بود که به منظور همگن سازی اختلاط مواد درون مخزن، جداسازی فازی در مرحله جداسازی گلیسرین و بیودیزل و نیز جداسازی بیودیزل و آب صابون در مرحله آبشویی، به قسمت استوانه ای مخزن راکتور متصل گردید. قسمت جلوی راکتور نیز برای مشاهده مراحل انجام واکنش در درون راکتور و نیز انجام جداسازی فازی بصورت شیشه‌ای ساخته شد. جنس این قسمت از نوعی شیشه‌ی پلاستیکی به نام متیل متا کریلات به ضخامت 6 میلیمتر، بدلیل انعطاف پذیری و نیز مقاومت به خوردگی در برابر مواد خورنده‌ی داخل راکتور، انتخاب گردید.

همزن در واقع قلب یک راکتور را تشکیل می دهد و عملکرد راکتور تا حدو د زیادی بستگی به عملکرد همزنی آن دارد. نوعی همزن هلیسی بنام همزن هلیسی شبه ریون از جنس استیل ضدزنگ برای این راکتور طراحی و ساخته شد (شکل 1). قطر داخلی این هلیس 14 و قطر خارجی آن 20 سانتیمتر بوده و طول آن به 40 سانتی‌متر می‌رسد. پهنای تسمه‌ی هلیس 3 سانتیمتر و ضخامت آن 2 میلیمتر می‌باشد.



شکل 1- همزن هلیسی شبه ریون. الف) طراحی شده با نرم‌افزار SolidWorks. ب) ساخته شده.

برای حرارت دهی به مایع و ثابت نگه داشتن دمای آن در یک مقدار ثابت از یک سیستم حرارتی استفاده شد. این سیستم حرارتی مجهز به دو هیتر استیل 1000 وات، یک سنسور دمای PT100، و یک تابلوی برق بوده که با سیگنالی که از سنسور دریافت می کند کار قطع و وصل برق به هیترها و کنترل دما در مقدار از پیش تعیین شده را انجام می دهد. در سیستم انتقال نیرو نیز از یک موتور الکتریکی به قدرت 1kW استفاده شد که بوسیله‌ی یک تسمه نیرو را به پولی سر شفت همزن منتقل می کند. همچنین برای تغییر سرعت دورانی موتور از یک اینورتر استفاده گردید. نسبت قطر پولی سر محور شفت همزن به پولی روی شفت الکتروموتور 1:2 می‌باشد. (قطر پولی سر شفت همزن 14 سانتیمتر و قطر پولی روی شفت الکتروموتور 7 سانتیمتر می‌باشد). بنابراین سرعت دورانی همزن نصف سرعت دورانی الکتروموتور می‌باشد. سرعت دورانی همزن می‌توانست حداکثر به 900 دور بر دقیقه برسد. در نهایت راکتور نشان داده شده در شکل 2 در کارگاه گروه مکانیک ماشینهای کشاورزی دانشگاه ارومیه ساخته شد.



شکل 2- راکتور مخزنی همزن دار بچ ساخته شده در دانشگاه ارومیه

2-2- دستورالعمل آزمایش

تولید آزمایشی بیودیزل بر مبنای شرایط بهینه گزارش شده در تحقیقات پیشین انجام پذیرفت. لذا آزمایشات با نسبت مولاریته ی بهینه ی 6:1 الکل به روغن و کاتالیزور هیدروکسیدپتاسیم به میزان 1٪ وزنی روغن صورت پذیرفت. بر اساس مطالعات پیشین، دمای بهینه دمای نزدیک به نقطه ی جوش متانول یعنی حدود 60°C انتخاب گردید. هدف تولید سوختی بود که بتواند با استاندارد ای بین المللی مطابقت نماید. روغن مورد استفاده، روغن سویای خالص به چگالی 0.92 g/cm^3 به میزان 6 کیلوگرم (6/5 لیتر) بود. 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 به میزان 1/65 لیتر بکار برده شد. فرض بر این بود که روغن سویای خالص، تریولین محض است. بنابراین وزن مولکولی آن $889/46$ در نظر گرفته شد. کاتالیزور هیدروکسیدپتاسیم نیز به مقدار 60 گرم استفاده گردید. ابتدا هیدروکسیدپتاسیم داخل متانول هم زده شد و محلول متانول / هیدروکسیدپتاسیم بدست آمده، که بدلیل گرمای بودن واکنش کاملاً داغ است، داخل روغن در داخل راکتور اضافه شد. لازم به ذکر است که کاتالیزور و الکل بایستی دارای درجه - ی خلوص بالایی باشند. وجود آب باعث شکست واکنش می شود. سپس مخلوط حاصل حرارت داده شد تا به دمای 60°C برسد و همزنی با سرعت 900rpm، که نزدیک به سرعت همزنی پیشنهاد شده برای همزن های مکانیکی در راکتورهای بچ بود، آغاز گردید. همزنی به مدت 1 ساعت (زمان ادعاشده در مطالعات پیشین) ادامه پیدا کرد. رنگ مخلوط واکنشی ابتدا شیری رنگ بوده و پس از مدت کوتاهی به رنگ طلایی مایل به قهوه ای درآمده و تا انتهای واکنش در همین رنگ باقی ماند.

پس از یک ساعت، همزنی متوقف گردید. و محلول داخل راکتور بصورت ساکن و بی حرکت قرار داده شد تا اینکه جداسازی فاز ی بین محصولات بیودیزل و گلیسرین صورت پذیرد. برای جداسازی بیش از 90٪ گلیسرین 3 الی 4 ساعت زمان مورد نیاز است. پس از گذشت این مدت گلیسرین که به رنگ ارغوانی بسیار تیره است بدلیل چگالی بیشتر در فاز پایین قرار گرفته و بیودیزل که به رنگ زرد مات است در فاز بالا قرار می گیرد. جداسازی با باز کردن شیر خروجی و مشاهده ی فازها از شیشه ی مقابل راکتور صورت پذیرفت. پس از جداسازی فاز ی، آبشویی و تخلیص بیودیزل انجام گرفت. برای آبشویی آب گرم $50-60^{\circ}\text{C}$ استفاده شد. زیرا آب گرم از ته نشینی استرهای اسید چرب اشباع شده (بیودیزل اشباع شده) جلوگیری کرده و به همراه عملیات آبشویی آرام شکل گیری امولوسیون را به تأخیر می اندازد و نیز جداسازی فاز ی را تسریع و تکمیل می کند. آبشویی به دفعات روی بیودیزل انجام شد تا اینکه ناخالصی ها تا حد ممکن در آب حل شده و از بیودیزل جدا گردد. مقدار آب مورد نیاز توصیه شده در هر بار آبشویی دو برابر حجم بیودیزل تولیدی می باشد و تعداد دفعات آبشویی بسته به کیفیت روغن و دقت انجام واکنش متغیر است. با دوبار آبشویی ناخالصی های بیودیزل از آن خارج گردید. شفاف شدن آب پسماند معیار خوبی برای اتمام آبشویی می باشد. بیودیزل تولیدی تقریباً هم حجم روغن یعنی 6/5 لیتر بوده لذا میزان آب مصرفی در هر بار آبشویی حدود 13 لیتر بود. برای خنثی سازی محصول بیودیزل و حذف هیدروکسید پتاسیم درون آن در مرتبه ی اول آبشویی به آب، اسید سولفوریک اضافه گردید. میزان اسید سولفوریک مورد نیاز با کم کم اضافه نمودن آن و

اندازه‌گیری متوالی pH تا رسیدن pH به حوالی عدد 7 صورت پذیرفت. اندازه‌گیری pH با استفاده از یکدستگاه pH متر AZ86502 موجود در کارگاه مکانیک ماشین‌های کشاورزی دانشگاه ارومیه صورت پذیرفت. خنثی‌سازی کاتالیزور بازی بوسیله‌ی اسید ایجاد نمک می‌کند که بخش عمده‌ای از آن در آب حل شده و از بیودیزل خارج می‌شود. واکنش هیدروکسیدپتاسیم با آب نیز تولید صابون می‌کند که فاز سفید رنگی تشکیل می‌دهد که به راحتی از بیودیزل قابل تفکیک است. برای اختلاط آب با بیودیزل ناخالص و حل نمودن ناخالصی‌ها در آب نیاز به همزنی وجود دارد. بنابراین همزنی داخل راکتور بوسیله‌ی همزن هلیسی شبه ریبون صورت گرفت. بیودیزل تخلیص شده حاوی مقداری آب است که باعث مات شدن رنگ آن شده است. با قرار دادن نمونه‌ها در جایی ثابت پس از 48 ساعت آب موجود ته‌نشین شده و بیودیزل شفاف بدست آمد.

نمونه‌ی بهینه‌ی حاصل، در آزمایشگاه تحقیقات بیودیزل دانشگاه تربیت مدرس تهران، تحت تست‌های مختلف سوخت بیودیزل قرار گرفته و با استانداردهای آمریکا (ASTM D6751) و اروپا (EN14214) مقایسه شد.

نتایج و بحث

شکل خاص این نوع همزن و حرکت مارپیچ وار آن، فازهای الکل و روغن را که در حالت عادی در دو فاز جداگانه قرار می‌گیرند را در یکدیگر داخل نموده و مرز فازی را از بین می‌برد. با از بین رفتن این مرز ذرات الکل و روغن در فازهای یکدیگر نفوذ کرده و واکنش ترانس استریفیکاسیون صورت می‌پذیرد. همچنین استفاده از این نوع همزن، نیاز به پمپ سیرکولاسیون که عمدتاً در این نوع راکتورها جهت یکنواخت سازی همزنی بکار می‌رود را از بین می‌برد. زیرا همزن شبه ریبون، همچون همزن‌های مکانیکی مرسوم در راکتورهای مخزنی بیج، همزنی موضعی انجام نمی‌دهد و همزنی آن بصورت پیوسته و در سرتاسر مواد واکنش دهنده می‌باشد. همچنین حرکت خاص این نوع همزن موجب می‌شود تا در سرعت‌های بالا، جریان مایع تا حدودی برش خورده و موجب مقداری اختلاط میکروبی بین مواد واکنش دهنده گردد که تأثیر مثبتی در همزنی دارد. آزمون‌های مختلف سوخت روی آن انجام شد.

جدول شماره 1- مقادیر اندازه‌گیری شده‌ی خصوصیات سوخت تولیدی و مقایسه‌ی آن‌ها با استانداردها

مشخصه سوخت	واحد	مقدار اندازه‌گیری شده	روش استاندارد ASTM D6751	محدودیت استاندارد ASTM D6751	روش استاندارد EN14214	محدودیت استاندارد EN14214
نقطه اشتعال	°C	175	D93	>130	ISO CD 3679e	>101
ویسکوزیته دینامیکی	mPa.s (در 40°C)	4/0955	D445	5/1912 - 1/6438	EN ISO 3104	4/3260 - 3/0282
چگالی	g/cm ³ (در 40°C)	0/8652	-	-	EN ISO 3675/EN ISO 12185	0/860 -0/900 (در 15°C)
محتوای آب و رسوبات	% حجمی	0/0195	D2709	<0/050	EN ISO 12937 (فقط برای محتوای آب)	<0/050
عدد اسید	mg KOH/g	0/412	D664	<0/8	EN14104	<0/5
باقیمانده کربن	% وزنی	0/0	D4530	<0/05	EN590	<0/3
گلیسرین آزاد	% وزنی	0/007	D6584	<0/02	EN14105m/EN14109	<0/02

نتایج حاصل از آزمون به همراه مقایسه ی آن ها با استانداردهای آمریکا و اروپا در جدول شماره 1 آورده شده - است. سوخت تولیدی با کلیه ی استانداردهای بیودیزل در اروپا و آمریکا مطابقت دارد. بنابراین فناوری حاضر بدلیل هزینه ی پایین تولید سوخت و ساخت راکتور، سهولت افزایش مقیاس تولید، و همچنین تولید سوخت با کیفیت عالی، می تواند کاربرد صنعتی داشته باشد. از طرفی استفاده از این نوع همزن دفعات آبخوبی را به 2 بار کاهش داد.

منابع

- Alcantara, R., Amores, J., Canoira, L., Fidalgo, E., Franco, M.J., Navarro, A. (2000). Catalytic production of biodiesel from soybean oil, used frying oil and tallow. *Biomass Bioenergy*. 18:515–527.
- Azhari, T.I. Mohd Ghazi, M.F.M. Gunam Resul, R.Y. Shean Yaw, T. C. (2008). Preliminary design of oscillatory flow biodiesel reactor for continuous biodiesel production from jatropha triglycerides. *Journal of Engineering Science and Technology*. 3(2): 138 – 145.
- Boocock, D.G.B., Konar, S.K., Mao, V., Sidi, H. (1996). Fast one-phase oil-rich processes for the preparation of vegetable oil methyl esters. *Biomass Bioenergy*. 11:43–50.
- Harriott, P. (2003). *chemical reactor design*. Cornell University Ithaca, New York, U.S.A.
- Ma, F., Hanna, M.A. (1999). Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*. 70:1-15.
- Noureddini, H. Harkey, D. and Medikonduru, V. (1998). A Continuous Process for the Conversion of Vegetable Oils into Methyl Esters of Fatty Acids. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 75(12):1775-1783.
- Noureddini, H., Harkey, DW., Gutsman, MR. (2004). A continuous process for the glycerolysis of soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 81:1–5.
- Olivera, S., Stamenkovic, M.L., Lazic, Z.B., Todorovic, V.B., Veljkovic, D.U., Skala, (2007). The effect of agitation intensity on alkali-catalyzed methanolysis of sunflower oil. *Bioresource Technology*. 98:2688–2699.
- Reyes, J.F., Malverde, P.E., Melin, P.S., De Bruijn, J.P. (2010). Biodiesel production in a jet flow stirred reactor. *Fuel*.
- Sahoo, P.K., Das, L.M. (2009). Process optimization for biodiesel production from Jatropha, Karanja and Polanga oils. *Fuel*. 88:1588–1594.
- Sdrula, N. (2010). A study using classical or membrane separation in the biodiesel process. *Desalination*. 250:1070–1072.
- Srivastava, A., and Prasad, R. (2000). Triglycerides-based diesel fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 4:111-133.