

تبدیل روغن پسماند سلف به سوخت زیستی

آزاده حبیبی

مربی، دانشکده فنی و حرفه‌ای دخترانه الزهراء، دانشگاه فنی و حرفه‌ای، فارس، ایران

سارا فرهمند*

مدرس، دانشکده فنی و حرفه‌ای دخترانه الزهراء، دانشگاه فنی و حرفه‌ای، فارس، ایران

معصومه محمدی

مدرس، دانشکده فنی و حرفه‌ای دخترانه الزهراء، دانشگاه فنی و حرفه‌ای، فارس، ایران

تاریخ پذیرش نهایی: 1397/04/04

تاریخ دریافت مقاله: 1396/12/10

چکیده

بیودیزل، مونو الکیل استرهای چرب است که از چهار نسل (روغن‌های گیاهی و چربی‌های حیوانی، محصولات سلولزی، روغن‌های دورریز و میکروجلبک) به دست می‌آید. قیمت بالای تأمین مواد اولیه برای تولید بیودیزل، مهم‌ترین عامل محدودکننده در تولید تجاری بیودیزل به شمار می‌رود. از سوی دیگر، روغن دورریز منبعی ارزان و در دسترس برای تولید بیودیزل شناخته می‌شود. در این پژوهش، از فرایند نوین دومرحله‌ای ترانس استریفیکاسیون (TDSP) برای تولید بیودیزل از روغن دورریز سلف دانشکده فنی دختران شیراز استفاده شده است. ترکیبات بیودیزل از طریق کروماتوگرافی گازی و ویژگی‌های فیزیکی آن مانند نقطه اشتعال 168°C ، نقطه احتراق 175°C ، نقطه ابری شدن 8°C ، نقطه ریزش 1°C ، نقطه انجماد 2°C ، ویسکوزیته سینماتیک در دمای 40°C و چگالی محصول 789 kg/m^3 ، اندازه‌گیری و با استاندارد ASTM مقایسه شد. با توجه به مناسب بودن زمان واکنش و کیفیت محصول نهایی، به کارگیری روش TDSP به عنوان روشی قابل قبول در تولید بیودیزل از روغن دورریز تأیید می‌شود. نتایج این تحقیق، راهکاری برای درآمدزایی مجتمع‌های فنی و نیز همگام شدن با محیط زیست ارائه می‌دهد.

واژگان کلیدی:

بیودیزل، ترانس استریفیکاسیون دومرحله‌ای، روغن دورریز دانشکده.

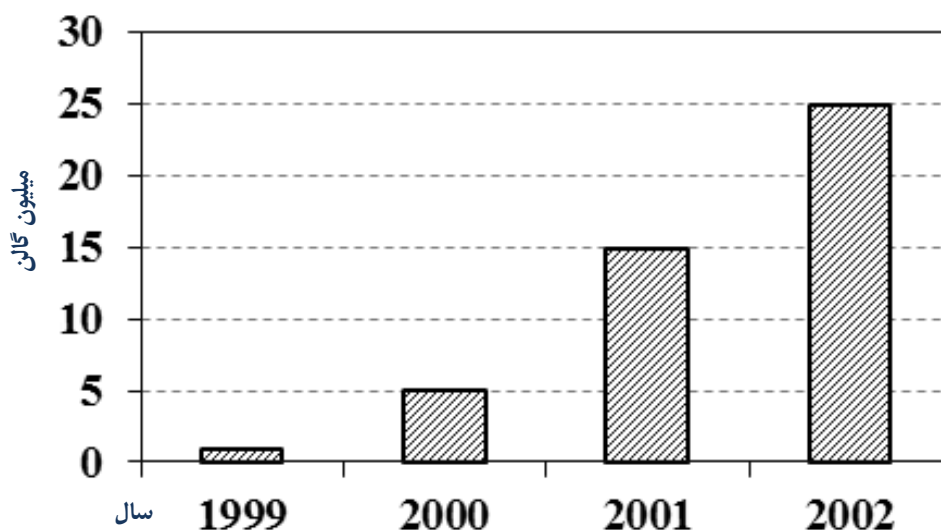
* نویسنده مسئول مکاتبات: sfarahmand2005@gmail.com

1. مقدمه

بشر در قرن بیست و یکم با دو بحران انرژی و آلودگی محیط زیست روبه‌روست. بحران انرژی از مسائلی همچون پایان‌پذیری منابع سوخت‌های فسیلی، افزایش قیمت نفت و بالارفتن تقاضا با صنعتی‌شدن کشورها سرچشمه می‌گیرد و پیش‌بینی می‌شود با توجه به مصرف روبه‌افزایش سوخت‌های فسیلی، در آینده نزدیک این منابع به اتمام خواهند رسید؛ درحالی‌که احتراق سوخت‌های فسیلی و گرم‌شدن کره زمین سبب ایجاد بحران آلودگی محیط زیست شده است.⁽¹⁻⁴⁾

بحران انرژی و آلودگی محیط زیست به منطقه جغرافیایی خاصی محدود نشده و حتی کشورهای غنی از نفت و گاز مانند ایران نیز با این معضله‌ها روبه‌رو هستند؛⁽⁵⁾ بنابراین برای برون‌رفت باید چاره‌اندیشی کرد. در این میان، نظام انرژی جایگزین مبتنی بر منابع تجدیدپذیر راه‌حل مناسبی خواهد بود. یکی از منابع تجدیدپذیر و پاک، زیست‌سوخت‌ها هستند که بیودیزل یکی از انواع آن به شمار می‌رود.⁽⁶⁾

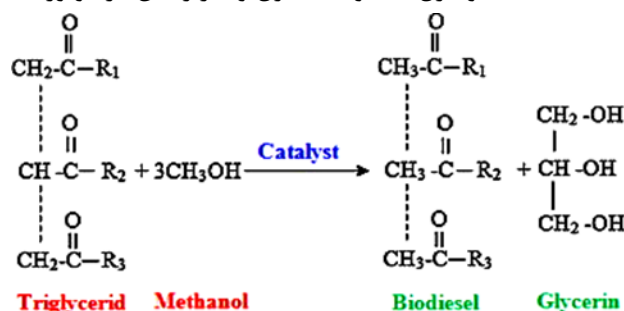
سوخت دیزل زیستی (بیودیزل) در سال 1900 توسط رادولف دیزل مخترع موتور دیزل مطرح شد، اما به دلیل وجود فراوانی و ارزانی قیمت تمام‌شده منابع فسیلی، تا سال‌های اخیر استفاده از آن مسکوت مانده است.



شکل 1. روند تغییرات میزان تولید بیودیزل⁽⁷⁾

میزان تولید بیودیزل در فاصله 1999-2002 در شکل 1 نشان داده شده است.⁽⁷⁾ همان‌طور که ملاحظه می‌شود، میزان تولید بیودیزل سیری صعودی داشته و میزان تولید آن در سال‌های اخیر

افزایش یافته است، چراکه با درک بحران انرژی و بحران آلودگی محیط زیست، اهمیت استفاده از دیزل زیستی بیشتر شده و به کارگیری سوخت‌های زیستی نه تنها انتخاب، بلکه یک الزام است (7). بیودیزل از دو واژه «بیو» و «دیزل» تشکیل شده است که در آن، بیو نماد تجدیدپذیری و منشأ زیستی آن، و دیزل نماد شباهت بیودیزل به سوخت دیزل و کاربرد آن در موتورهای دیزل است. (12)



شکل 2. واکنش ترانس استریفیکاسیون (4)

بیودیزل مخلوط آلکیل استرهای مشتق شده از واکنش تبادل استری (ترانس استریفیکاسیون) تری گلیسیریدها و استری شدن اسیدهای چرب آزاد با یک الکل کوتاه زنجیر در حضور کاتالیست مناسب (اسیدی، قلیایی و آنزیمی) است. (13) در شکل 2 واکنش ترانس استریفیکاسیون نشان داده شده است. (5 و 11)

بر اساس استاندارد آزمون و مواد آمریکا، بیودیزل به مونوآلکیل استرهای اسید چرب با زنجیر بلند اطلاق می شود که از مواد خام چرب تجدیدپذیر مانند روغن های گیاهی و چربی های حیوانی به دست می آید. (12)

بیودیزل دارای مزیت های فراوانی است که از مهم ترین آن ها می توان به موارد زیر اشاره داشت:

- ☛ راه حلی برای کاهش واردات نفت خام است؛
- ☛ سوختی تجدیدپذیر است؛
- ☛ موازنه انرژی آن مطلوب است؛
- ☛ سبب کاهش انتشار گازهای گلخانه ای می شود؛
- ☛ سوختی تجزیه پذیر و غیرسمی است؛
- ☛ از باقی مانده آن در کشاورزی استفاده می شود؛ (14)
- ☛ در مقیاس پایین همراه با سوخت دیزل با موتورهای دیزل سازگار بوده و از نظر اقتصادی باصرفه است؛ (15)

☛ بیودیزل سیکل بسته CO₂ ایجاد می کند؛ در نتیجه آلودگی خالص آن صفر است. (7)

از مهم‌ترین معایب بیودیزل، قیمت بالای آن نسبت به دیزل فسیلی است.^(8 و 9) فاکتورهای متفاوتی از جمله ماهیت مواد خام، روش خالص‌سازی و ذخیره‌سازی، بر قیمت تمام‌شده بیودیزل تأثیرگذار هستند.⁽¹⁷⁾ باوجوداین، بخش عمده این قیمت، به دلیل هزینه بالای تهیه مواد خام است، به‌طوری‌که هشتاد درصد از هزینه تولید بیودیزل را مواد خام تشکیل می‌دهد؛^(17، 18) بنابراین مهم‌ترین مانع بر سر راه تجاری‌شدن تهیه بیودیزل، هزینه بالای تمام‌شده آن است؛ در نتیجه جست‌وجو برای یافتن منابع ارزان با هدف تولید بیودیزل، از مهم‌ترین مسائلی است که محققان با آن روبه‌رو هستند.⁽⁹⁾

روغن‌های دورریز حاصل از آشپزخانه‌های مراکز بزرگ، منبعی ارزان و غنی برای تهیه بیودیزل هستند.⁽⁶⁾ در این پژوهش، برای تولید بیودیزل در مقیاس آزمایشگاهی، از روغن دورریز سلف دانشکده فنی دختران شیراز به‌عنوان ماده اولیه بومی و ارزان استفاده شده است. بیودیزل طی فرایند ترانس استریفیکاسیون دومرحله‌ای تولید شده است.

2. فرایندهای رایج تولید بیودیزل

برای تولید بیودیزل روش‌های مختلفی به کار می‌رود. میزان تقاضای محصول و نوع خوراک از مهم‌ترین عوامل تأثیرگذار بر انتخاب نوع فرایند است. برای تولید بیودیزل از روغن دورریز، وجود ناخالصی‌هایی مانند اسیدهای چرب آزاد و آب در آن‌ها سبب پیچیدگی‌هایی در فرایند تولید می‌شود.⁽¹⁹⁾ روش دومرحله‌ای استریفیکاسیون اسیدی و ترانس استریفیکاسیون بازی، از رایج‌ترین روش‌های تولید بیودیزل از روغن دورریز است.⁽¹⁸⁾ اسیدهای چرب آزاد موجود در روغن دورریز در این فرایند، ابتدا در مرحله استریفیکاسیون در حضور کاتالیزوری اسیدی به بیودیزل تبدیل می‌شود. سپس در مرحله ترانس استریفیکاسیون، تری‌گلیسیریدهای موجود پس از کاهش درصد اسیدهای چرب آزاد خوراک تا 0/5 درصد وزنی، با کاتالیزوری بازی به بیودیزل تبدیل می‌شود. از بزرگ‌ترین مزایای این روش می‌توان به سرعت بالای واکنش استریفیکاسیون - ترانس استریفیکاسیون و عدم حساسیت فرایند نسبت به کیفیت خوراک مورد استفاده اشاره کرد.

روش دومرحله‌ای ترانس استریفیکاسیون که در 2011 معرفی شد، دارای قابلیت تولید بیودیزل از روغن‌های پسماند با کیفیت بالا و مدت زمان کوتاه فرایندی است.⁽²⁾

در این پژوهش، روش متداول استریفیکاسیون - ترانس استریفیکاسیون روغن دورریز برای تولید بیودیزل ارزیابی شد و با روش نوین دومرحله‌ای از نظر زمان انجام واکنش و کیفیت محصول مقایسه

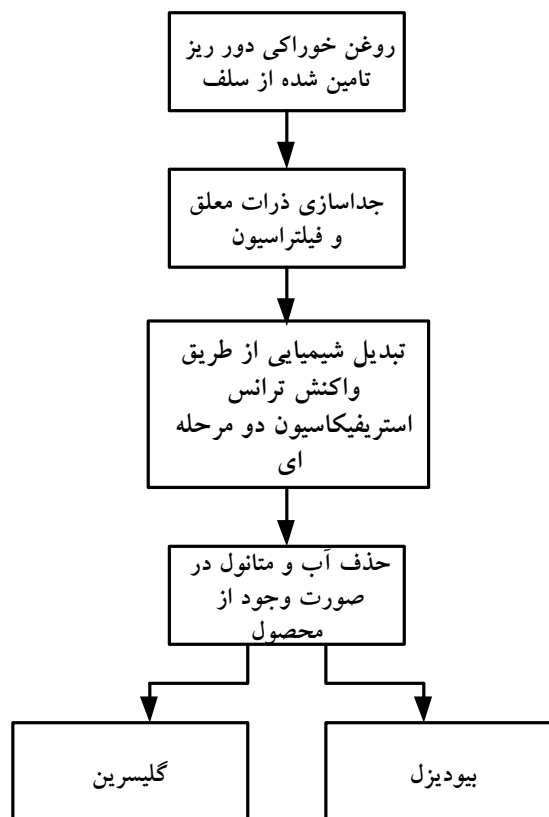
شد. فرایند ترانس استریفیکاسیون که واکنش روغن با الکل در حضور کاتالیزور است، روغن‌های گیاهی را به استرهای آلکیل‌شان تبدیل می‌کند و سبب کاهش ویسکوزیته روغن‌های گیاهی می‌شود. همچنین محصول فرعی واکنش (گلیسرین) ارزش تجاری دارد.

3. مواد و روش‌ها

مواد اولیه مورد استفاده در آزمایش مربوط به شرکت مرک¹ آلمان بود. هیدروکسید پتاسیم با خلوص 85 درصد وزنی، متانول با خلوص 90 درصد وزنی و اسید سولفوریک با خلوص 95 درصد وزنی به کار گرفته شده است. مراحل تولید سوخت بیودیزل از روغن دورریز در شکل 3 ارائه شده است.

3-1. آماده‌سازی خوراک

ته‌نشست مواد معلق و نیز تغییر حالت مقداری از روغن به صورت جامد با قراردادن پسماند روغن دور از نور و هوای آزاد، طی سه ماه انجام شد. به‌منظور شفاف‌سازی روغن و پالایش اولیه آن، مرحله فیلتراسیون روغن صورت می‌گیرد. با توجه به امکانات موجود و اندازه ناخالصی‌ها از فیلتر فلزی استفاده نشد. فیلتر کاغذی نیز به دلیل ویسکوزیته بالای روغن و چسبندگی زیاد قابل استفاده نبود؛ از این‌رو فیلتر پارچه‌ای با مش بسیار ریز و خاصیت ترشوندگی بسیار اندک نسبت به روغن، تهیه شد. دو نوع فیلتر با سایز مش‌های متفاوت به کار گرفته شدند.

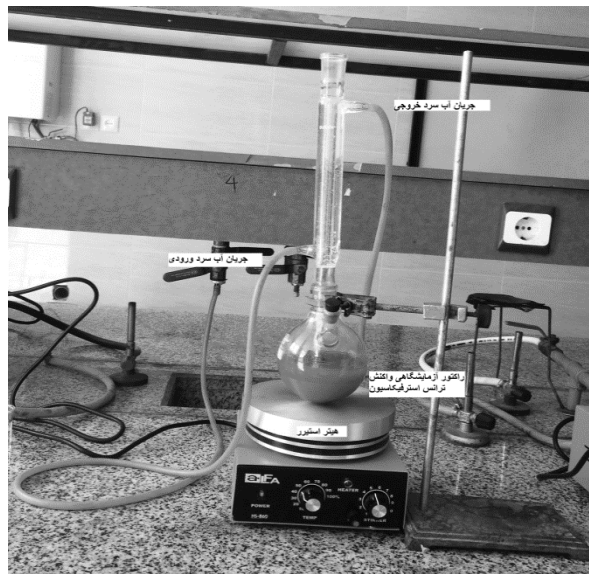


شکل 3. مراحل تولید بیودیزل از روغن دورریز سلف

فرایند تصفیه اولیه روغن دورریز، طی سه مرحله فیلتراسیون صورت گرفت.

3-2. راکتور تولید بیودیزل در مقیاس آزمایشگاهی

200 میلی لیتر از روغن دورریز به همراه محلول پتاس و متانول که تا 40 درجه سانتی گراد گرم شده‌اند، به درون راکتور ریخته شد. سپس به مدت 30 دقیقه روی گرم کن الکتریکی دارای همزن، در 60 درجه سانتی گراد تحت رفلکس قرار گرفت. مرحله ترانس استریفیکاسیون اولیه پس از 30 دقیقه انجام می‌شود. شمای راکتور و رفلکس آزمایشگاهی در شکل 4 آمده است. در ادامه، محلول متانول با اسید سولفوریک به راکتور افزوده شد و پس از یک ساعت، مرحله دوم ترانس استریفیکاسیون نیز به اتمام رسید. محصول به دست آمده در قیف دکانتور جداسازی شد. دو فاز تولیدی، حاوی بیودیزل (فاز بالایی) و گلیسرین (فاز پایینی) است. شکل 5، فازهای تولیدی را نشان می‌دهد.



شکل 4. راکتور آزمایشگاهی تولید بیودیزل



شکل 5. محصولات تولیدی پس از جداسازی

3-3. خالص‌سازی محصول

پس از انجام دو مرحله ترانس استریفیکاسیون، کل محلول تا 25 درجه سانتی‌گراد خنک شد و در قیف جداکننده قرار گرفت تا تفکیک فازی صورت گیرد. پس از 48 ساعت، سه فاز دیده شد: فاز

بالایی حاوی بیودیزل، فاز میانی گلیسرین و فاز پایینی فاز جامد بود. پس از جداسازی، ناخالصی‌هایی چون آب و متانول که ممکن است در بیودیزل باشند، از طریق حرارت‌دهی و هم‌زدن مطابق شکل 6 حذف شدند. حرارت‌دهی تا دمای 60-70 درجه سانتی‌گراد (نقطه جوش متانول 64/7 درجه سانتی‌گراد) بر روی گرمکن الکتریکی همزن‌دار به مدت 10 دقیقه انجام گرفت. با استفاده از سولفات سدیم نتیجه گرفته شد که ناخالصی آب در نمونه ناچیز است.



شکل 6. حذف ناخالصی‌ها در بیودیزل از طریق حرارت و هم‌زدن

3-4. روش‌های آنالیز

3-4-1. آنالیز ویژگی‌های فیزیکی

برای تأیید کیفیت بیودیزل، ویژگی‌های فیزیکی مورد توجه مانند ویسکوزیته ASTM D445، چگالی، نقطه اشتعال ASTM D 93، نقطه احتراق ASTM D3828، نقطه ابری شدن ASTM D 2500، نقطه ریزش ASTM 5949 و نقطه انجماد برای محصول تولیدی اندازه‌گیری شد.

3-4-2. آنالیز GC-Mass

از روش کروماتوگرافی گازی - جرمی برای تعیین درصد وزنی متیل استرها موجود در نمونه بیودیزل تولیدی (روش ترانس استریفیکاسیون دومرحله‌ای) استفاده شد. مدل ستون GC استفاده شده (30m × 0/25mm)، Agilent 3832-122 و با ضخامت فیلمی 0/25μm است.

3-5. ویژگی‌های فیزیکی محصول

بیودیزل خالص شده و گلیسرین تولیدی به‌عنوان دو محصول از فرایند دومرحله‌ای ترانس استریفیکاسیون به دست آمدند. ویژگی‌های بیودیزل تولیدی که از طریق آزمایش‌های استاندارد به دست آمد، و همچنین مقادیر استاندارد ASTM در جدول 1 آورده شده است. از مقایسه مقادیر ویژگی‌های محصول تولیدی با مقادیر استاندارد ASTM می‌توان به کیفیت بالای بیودیزل تولیدی پی برد.

جدول 1. ویژگی‌های بیودیزل تولیدی خالص شده و استانداردهای ارائه شده برای بیودیزل تولیدی از روغن دورریز

ویژگی	روش استاندارد آزمایش	مقدار استاندارد	مقدار به دست آمده
شکل ظاهر	روش بصری	شفاف و بدون ناخالصی	شفاف و بدون ناخالصی
چگالی در 20 درجه سانتی گراد	EN ISO 3675	860-900 کیلوگرم بر متر مکعب	789 کیلوگرم بر متر مکعب
ویسکوزیته سینماتیک (در 40 درجه سانتی گراد)	ASTM D 445	1/9-6 (mm ² /s)	5 (mm ² /s)
نقطه ابری شدن	ASTM D 2500	تفسیری	8 درجه سانتی گراد
نقطه ریزش	ASTM 5949	تفسیری	-----
نقطه اشتعال	ASTM D 93	حداقل 130 درجه سانتی گراد	168 درجه سانتی گراد
نقطه احتراق	ASTM D 93	-----	195 درجه سانتی گراد

جدول 2. عمده ترکیبات متیل استر بیودیزل تولیدی

peak	RT (min)	Area%	Hit Name
4	37.035	34.835	8,11-Octadecadienoic acid, methyl ester
5	37.173	34.306	Oleic acid methyl ester
6	37.258	4.173	Oleic acid methyl ester

3-6. ترکیب شیمیایی محصول

جدول 2 عمده ترکیبات موجود در بیودیزل تولیدی را به ترتیب شناسایی شدن در کروماتوگرافی گازی - طیف‌سنجی جرمی نشان می‌دهد.

4. نتیجه گیری

در این پژوهش، تولید بیودیزل از روغن دورریز سلف دانشکده فنی با استفاده از روش دومرحله‌ای ترانس استریفیکاسیون در مقیاس آزمایشگاهی، مورد بررسی قرار گرفت. دو نتیجه پس از انجام آزمایش‌ها به دست آمد: (1) روش دومرحله‌ای ترانس استریفیکاسیون برای تبدیل روغن دورریز سلف، روش قابل قبولی است که در مقایسه با روش استریفیکاسیون - ترانس استریفیکاسیون در بازه زمانی کوتاه‌تری می‌توان به محصول دست یافت؛ (2) کیفیت بیودیزل تولیدی از روغن دورریز با توجه به مقایسه خواص آن با استاندارد ASTM قابل قبول است.

با توجه به روش مورد استفاده TDSP برای تولید بیودیزل و کیفیت بیودیزل حاصل از آن، روغن دورریز به عنوان منبعی ارزان و بومی معرفی خواهد شد. این شیوه می‌تواند در تولید بیودیزل از پسماند، با هدف ایجاد درآمد در مراکز دانشگاهی مناسب باشد.

پی‌نوشت‌ها

1. Merk

منابع

1. Kita, K., Okada, S., Sekino, H., Imou, K., Yokoyama, S., Amano, T., (2010), "Thermal pre-treatment of wet microalgae harvest for efficient hydrocarbon recovery", *Applied Energy*, (87) 7, pp. 2420-2423.
2. Guzzatto, R., Luis de Martini, T., Samios, D. (2011), "The use of a modified TDSP for biodiesel production from soybean, linseed and waste cooking oil", *Fuel Processing Technology*, (92), pp. 2083-2088.
3. Ahmad, A.L., Yasin, N.H. Mat, Derek, C.J.C. and Lim, J.K. (2011), "Microalgae as a sustainable energy source for biodiesel production: A review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, (15) 1, pp. 584-593.
4. Lee, J.Y., Yoo, Ch., Jun, S.Y., Ahn, Ch.Y.o., Oh, H.M. (2010), "Comparison of several methods for effective lipid extraction from microalgae", *Bioresource Technology*, (101) 1, S 75-S 77.
5. Najafi Gh., Ghobadiana, B., Talal, F.Y. (2011), "Algae as a sustainable energy source for biofuel production in Iran: A case study", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, (15), pp. 3870-3876.
6. Abou-Shanab, R.A.I., Hwang, J.H., Cho, Y., Min, B., Jeon, B. H. (2011), "Characterization of microalgal species isolated from fresh water bodies as a potential source for biodiesel production", *Applied Energy*, (88) 10, pp. 3300-3306.
7. Schumacher, L.G. Van, J.H.G. Adams, B. (2004), "Biodiesel fuels". *Encyclopedia Energy*, (1) pp. 151- 162.
8. Sakthivel, R. Ramesh, K. Purnachandran, R. Mohamed Shameer, P. (2018), "A review on the properties, performance and emission aspects of the third generation biodiesels", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, (82) 3, pp. 2970-2992.
9. Guan, G., Kusakabe, K., Sakurai, N. Kimiko, M. (2009), "Transesterification of vegetable oil to biodiesel fuel using acid catalysts in the presence of dimethyl ether", *Fuel*, (88) 1, pp. 81-86.
10. Jacobson, K., Gopinath, R., Meher, Ch. L., Kumar Dalai, A. (2008), "Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil", *Applied Catalysis B: Environmental*, (85) 1-2, pp. 86-91.
11. Sharma, Y. and Singh, B. (2009), "Development of biodiesel: current scenario", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, (13), pp. 1646-1651.

12. Agustian, E. (2012), "Production of biodiesel from waste cooking oil using ultrasonic tubular reactor", A thesis of the Degree of Master of Mechanical Engineering, *Tun Hussein Onn Malaysia*, pp. 20-50.
13. Avinash, A. Murugesan, A. (2018), "Prediction capabilities of mathematical models in producing a renewable fuel from waste cooking oil for sustainable energy and clean environment", *Fuel*, (216) 15, pp. 322-329.
14. Vicent, G., Martínez, M., Aracil, J. (2007), "Optimisation of integrated biodiesel production. Part II: A study of the material balance", *Bioresource Technology*, (98) 9, pp. 1754-1761.
15. Kirubakaran, Arul Mozhi Selvan, V. M. (2018), "A comprehensive review of low cost biodiesel production from waste chicken fat", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, (82) 1, pp. 390-401.
16. Basha, S. A., Raja Gopal, K., Jebaraj, S. (2009), "A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, (13) 6-7, pp. 1628-1634.
17. Guan, G., Sakurai, N., Kusakabe, K. (2009), "Synthesis of biodiesel from sunflower oil at room temperature in the presence of various cosolvents", *Chemical Engineering Journal*, (146) 2, pp. 302-306.
18. Zareh, P. Zare, A. A. Ghobadian, B., (2017), "Comparative assessment of performance and emission characteristics of castor, coconut and waste cooking based biodiesel as fuel in a diesel engine", *Energy*, (139) 15, pp. 883-894.
19. Raqeeb Abdul M.; Bhargavi R. (2015), "Biodiesel production from waste cooking oil", *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, (12) 7, pp. 670-681
20. Chhetri, A. Watts, B., Chris. K., Rafiqul, M. (2008), "Waste Cooking Oil as an Alternate Feedstock for Biodiesel Production", *Energies*, (1) 1, pp. 3-18.
21. Hazwani Abdullah, N., Sulaiman Haji, H., Nurrul Rahmah Mohd, Y. (2013), "Biodiesel Production Based on Waste Cooking Oil (WCO)", *International Journal of Materials Science and Engineering*, (1) 2, pp. 94-99.
22. Vyas, A. P., Verma, J.L., Subrahmanyam, N. (2010), "A review on FAME production processes", *Fuel*, (89), pp. 1-9.