

SID



سرویس های ویژه



سرویس ترجمه تخصصی



کارگاه های آموزشی



بلاگ مرکز اطلاعات علمی



سامانه ویراستاری STES



فیلم های آموزشی

کارگاه های آموزشی مرکز اطلاعات علمی



مقاله نویسی علوم انسانی



اصول تنظیم قراردادها



آموزش مهارت های کاربردی در تدوین و چاپ مقاله

مروری بر روش‌های تولید بیودیزل با تاکید بر روش استری شدن

محمد ولی‌زاده کیامحله^۱، سید رشید میرمعصومی^۲، حمیدرضا مهدی^۳

بابل، دانشگاه صنعتی بابل، دانشکده مهندسی شیمی

mohammad_eng89@yahoo.com

چکیده

بیودیزل سوختی مناسب و جایگزین برای سوخت دیزل می‌باشد که از روغن‌های گیاهی و چربی‌های حیوانی تولید می‌شود. این سوخت شامل استرهای مونوالکیلی می‌باشد که حاصل واکنش کاتالیزوری تری‌گلیسریدها با الکل یک آبه در روغن یا چربی هستند. از روغن‌های گیاهی مختلف به عنوان سوخت موتورهای متراکم احتراقی استفاده می‌شود. مقدار انرژی بر حسب کالری روغن‌های گیاهی قابل مقایسه با دیزل می‌باشد. البته استفاده از آنها در تزریق مستقیم موتورهای دیزلی به وسیله بعضی خصوصیات فیزیکی غیر مطلوب، مخصوصاً ویسکوزیته، محدود می‌شود. ویسکوزیته روغن‌های گیاهی تقریباً ۱۰ برابر ویسکوزیته دیزل است. در نتیجه روغن گیاهی سبب اتمیزه کردن ضعیف سوخت می‌شود و باعث احتراق ناقص و رسوب کربن در انژکتور و موتور می‌شود. این امر ایجاب می‌کند که ویسکوزیته روغن‌های گیاهی برای استفاده کاهش یابد. در این مقاله مروری بر روش‌های مختلف تولید بیودیزل صورت گرفته که در این میان استری شدن روغن‌های گیاهی مناسب‌تر است. توسعه هر روشی برای تولید بیودیزل از روغن‌های غنی از اسید چرب آزاد قابل توجه است. از این رو تلاش‌هایی برای استری کردن انواع مختلف روغن مانند روغن دانه‌های کائوچو در این مطالعه انجام شده است.

واژه‌های کلیدی: بیودیزل، ویسکوزیته، استری شدن، روغن دانه‌های کائوچو

۱- دانشجو کارشناسی ارشد، مهندسی شیمی، بیوتکنولوژی، دانشگاه صنعتی بابل

۲- دانشجو کارشناسی ارشد، مهندسی شیمی، جداسازی، دانشگاه سمنان

۳- دانشجو کارشناسی، مهندسی شیمی، دانشگاه سمنان

۱- مقدمه

بیودیزل سوختی جایگزین برای موتورهای دیزلی است که از واکنش روغن‌های گیاهی یا چربی‌های حیوانی با الکی نظیر متانول تولید می‌شود. این واکنش نیازمند کاتالیست با پایه قوی مثل سدیم یا پتاسیم هیدروکسید است و حاصل آن تولید ماده جدید شیمیایی به نام متیل استر خواهد بود. این ماده جدید که نوعی استر است به‌عنوان بیودیزل شناخته می‌شود. در وضعیت کنونی، تولید بیودیزل نیازمند یارانه دولتی برای رقابت با سوخت‌های نفتی است. دولت ایالات متحده نیز در این راستا مشوق‌های زیادی را برای تشویق صنایع بیودیزل فراهم کرده تا سرعت رشد آن‌ها بیشتر شود. در سال ۲۰۰۵ تولید این سوخت در ایالات متحده ۲۰ تا ۲۵ میلیون گالن و در قاره اروپا ۵۰۰ میلیون گالن در سال گزارش شده است [۱].

در دهه‌های ۱۹۳۰ و ۱۹۴۰، روغن‌های گیاهی به‌عنوان سوخت دیزل، تنها در مواقع اضطراری مورد استفاده قرار گرفتند. به تازگی، به دلیل افزایش قیمت نفت خام، منابع محدود نفت خام و نگرانی‌های زیست محیطی تمرکز مجددی بر روی روغن‌های گیاهی و چربی‌های حیوانی برای تولید سوخت‌های بیودیزل به وجود آمده است. ادامه و افزایش استفاده از نفت، آلودگی هوا را تشدید کرده و مشکلات گرم شدن کره زمین ناشی از کربن دی‌اکسید را بزرگ و بزرگ‌تر خواهد نمود [۲]. منابع قادر به تولید بیودیزل تقریباً هیچ حجمی از گوگرد ندارند، همچنین هیچ دشواری در ذخیره‌ی آنها وجود نداشته و قابلیت روغن‌سازی زیادی دارند [۳]. اولین کنفرانس بین‌المللی در روغن‌های گیاهی و سبزیجات به‌عنوان سوخت در فارگو، داکوتای شمالی در اوت ۱۹۸۲ برگزار شد [۲].

اگرچه بیودیزل نمی‌تواند بطور کامل جانشینی برای دیزل تولید شده از نفت خام باشد اما حداقل پنج دلیل منطقی برای ادامه دادن به پیشرفت آن وجود دارد که عبارتند از:

۱. ایجاد بازار رقابتی برای تولید روغن‌های گیاهی و چربی‌های حیوانی.
۲. کاهش وابستگی کشور به واردات نفت خام.
۳. تجدیدپذیر بودن بیودیزل و کاهش میزان گرم شدن زمین با توجه به چرخه بسته کربن؛ آنالیز چرخه کربن در سوخت بیودیزل نشان داده است که انتشار کربن دی‌اکسید در مقایسه با دیزل نفتی کاهش ۷۸ درصدی داشته است [۴].
۴. انتشار کربن مونوکسید، هیدروکربن‌های سوخته نشده و ذرات خاص از آگزوز موتورهای بیودیزلی در مقایسه با موتور دیزلی کمتر است. متاسفانه بیشتر تست‌ها بر افزایش اندک انتشار اکسیدهای نیتروژن دلالت دارد.
۵. وقتی بیودیزل به دیزل معمولی به میزان ۱ تا ۲٪ افزوده می‌شود، می‌تواند سوختی با خصوصیات ضعیف روغن‌کاری، نظیر بیودیزل با میزان بسیار کم سولفور را به سوختی قابل قبول تبدیل کند [۱].

در این مقاله به روش‌های مختلف تولید بیودیزل اشاره شده و سپس به تشریح روش تبادل استری به‌عنوان روشی مطلوب برای تولید با استفاده از روغن دانه‌های کائوچو تصفیه نشده پرداخته شده است.

۲- روش مخلوط شده با دیزل (استفاده مستقیم)

ابتدای سال ۱۹۸۰، بحث قابل توجهی در مورد استفاده از روغن‌های گیاهی به‌عنوان سوخت وجود داشت. بارتولومئو (۱۹۸۱) خطاب به مفهوم استفاده از مواد غذایی برای سوخت، نشان می‌دهد که نفت باید به‌عنوان سوخت "قابل جایگزین"، با روغن نباتی و الکل جایگزین شده و سایر اشکال انرژی‌های تجدید شونده نیز باید شروع به تصاحب وضعیت فعلی منابع غیرقابل تجدید در دنیا کنند. پیشرفته‌ترین کار با روغن آفتابگردان در آفریقای جنوبی به دلیل تحریم نفت رخ داده است. موتورهای کاترپیلار برزیل، در سال ۱۹۸۰، قبل از محفظه احتراق با مخلوطی از ۱۰٪ روغن گیاهی برای حفظ قدرت کل بدون هیچ‌گونه تغییرات و یا تنظیمات بر روی موتور استفاده شد. در آن زمان، اینکه ۱۰۰٪ روغن‌های گیاهی برای سوخت دیزل

جایگزین شود، عملی نبود، اما ترکیبی از ۲۰٪ روغن گیاهی و ۸۰٪ سوخت دیزل موفق بود. برخی آزمایش‌های کوتاه مدت از نسبت برابر دیزل و روغن گیاهی استفاده کرده‌اند.

مخلوط‌های روغن سویا صمغ زدایی شده و سوخت دیزل نوع ۲ در نسبت ۱:۲ و ۱:۱ برای عملکرد موتور و ویسکوزیته روان کننده محل اتصال میل لنگ در سیلندر جان دیر-۶، ۶ لیتر جابه جایی، تزریق مستقیم، موتور توربوشاژ، در مجموع ۶۰۰ ساعت مورد آزمایش قرار گرفتند (آدامز و همکاران، ۱۹۸۳). ضخیم شدن روغن موتور و ژل بالقوه با ترکیب ۱:۱ وجود داشته، اما آن با ترکیب ۱:۲ رخ نمی دهد. نتایج نشان داد که ترکیب ۱:۲ به عنوان یک سوخت برای تجهیزات کشاورزی در طول دوره کمبود سوخت دیزل باید مناسب باشد.

روغن کلزا بسیار ویسکوزتر از سایر روغن‌های گیاهی آزمایش شده معمول می باشد و همانند تمام مایعات، ویسکوزیته وابسته به درجه حرارت است. در ۱۰ درجه سانتی‌گراد ویسکوزیته روغن کلزا ۱۰۰ cSt بود؛ یک ترکیب ۷۵ به ۲۵ مخلوطی از روغن کلزا و سوخت دیزل ۴۰ cSt بود؛ یک ترکیب ۵۰ به ۵۰، ۱۹ cSt بود؛ و ویسکوزیته سوخت دیزل ۴ cSt بود (استرایر و همکاران، ۱۹۸۳). دبی جریان کلزا در همان فشار، کمتر از دیزل بوده و آن تقریباً در ۴- درجه سانتی‌گراد به صفر کاهش یافته است. ویسکوزیته می‌تواند با ترکیب با اتانول خالص کاهش داده شود. در ۳۷ درجه سانتی‌گراد، ویسکوزیته روغن کلزا و ۱۰ درصد اتانول ۲۱/۱۵ cSt بود، در حالی که روغن کلزا مستقیم ۳۷/۸۲ cSt بود.

استفاده مستقیم از روغن‌های گیاهی و یا استفاده از ترکیبات روغن به طور کلی برای هر دو موتور دیزلی مستقیم و غیر مستقیم رضایت بخش نشان نداده است و غیرعملی می‌باشد. ویسکوزیته بالا، ترکیب اسید، محتوای اسید چرب آزاد، و همچنین تشکیل چسب به علت اکسیداسیون و پلیمریزاسیون در طول ذخیره سازی و احتراق، رسوب کربن و ضخیم شدن روغن روان کننده از مشکلات آشکار می‌باشند [۲].

۳- میکروامولسیون‌ها^۱

برای حل مشکل ویسکوزیته بالا روغن‌های گیاهی، میکروامولسیون‌ها با حلال‌هایی مانند متانول، اتانول و ۱- بوتانول مورد مطالعه قرار گرفته است. یک میکروامولسیون به عنوان یک توزیع تعادل کلئیدی، از سیال میکروساختار میکروسکوپی نوری با ابعاد به طور کلی در محدوده 1 ± 150 نانومتر تعریف شده است، که از دو مایع به طور معمول غیر قابل امتزاج و یک یا چند آمفیفیل‌های یونی یا غیر یونی تشکیل شده است. آنها می‌توانند ویژگی‌های اسپری تبخیر مواد منفجره از ترکیبات جوش پایین در میسل (پرید، ۱۹۸۴) را بهبود ببخشند. عملکرد کوتاه مدت از هر دو میکروامولسیون یونی و غیر یونی اتانول آبی در روغن سویا تقریباً به خوبی دیزل نوع دوم علی رغم رقم پایین تر کتان و انرژی می‌باشد (گورینگ و همکاران، ۱۹۸۲ ب).

شواب و همکاران، ۱۹۸۷ با استفاده از نمودار سه‌گانه تعادل فازی و نمودار ویسکوزیته با کسر جزئی حلال برای تعیین فرمولاسیون سوخت امولسیون استفاده کردند. همه میکروامولسیون‌ها با حلال‌هایی چون بوتانول، هگزانول و اکتانول به ماکسیمم ویسکوزیته مورد نیاز برای دیزل شماره ۲ رسیدند. ۲-اکتانول به عنوان یک میسل آمفیفیل مؤثر (ماده ای که هم خاصیت آبدوستی و آب گریزی دارد) برای حلالیت متانول در تریئولیون و روغن سویا استفاده شد. متانول هم اغلب جهات از نظر اقتصادی به اتانول ترجیح داده شد [۲].

۴- شکست حرارتی (تجزیه در اثر حرارت)^۲

تجزیه در اثر حرارت، تبدیل یک ماده به دیگری با استفاده از گرما و یا با حرارتی به کمک یک کاتالیزور می‌باشد (سونتگ، ۱۹۷۹ ب). این روش شامل گرم کردن در غیاب هوا یا اکسیژن (سونتگ، ۱۹۷۹ ب) و برش پیوندهای شیمیایی و

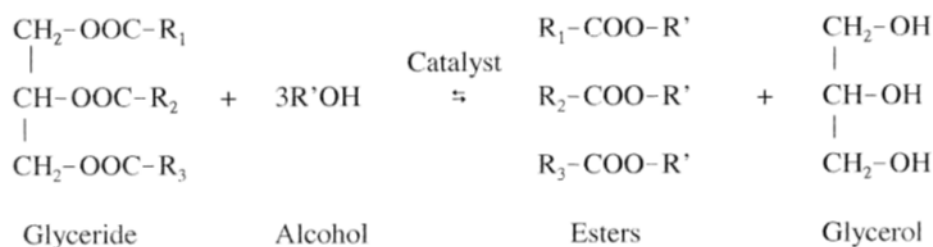
1 - Microemulsions
2 - Thermal cracking

رساندن به مولکول‌های کوچک می‌باشد (ویسز و همکاران، ۱۹۷۹). شیمی پیرولیت به دلیل تنوع در مسیرها و محصولات تولیدی واکنش، دشواری‌های خاص خود را دارد. مواد پیرولیز شده می‌توانند روغن‌های گیاهی، چربی‌های حیوانی، اسیدهای چرب طبیعی و استرهای متیل اسیدهای چرب باشند. تجزیه در اثر حرارت از چربی‌ها بیش از ۱۰۰ سال مورد بررسی قرار گرفته است، به ویژه در آن مناطقی از جهان که کمبود ذخایر نفت دارند (سونتگ، ۱۹۷۹ ب). اولین تجزیه در اثر حرارت روغن گیاهی در تلاش برای سنتز نفت از روغن‌های گیاهی انجام شد. در جنگ جهانی اول، بسیاری از محققان تجزیه در اثر حرارت از روغن‌های گیاهی برای به دست آوردن محصولات مناسب برای سوخت را مورد مطالعه قرار دادند. در سال ۱۹۴۷، یک مقیاس بزرگ از شکست حرارتی نفت تونگ صابون‌های کلسیمی گزارش شده است (چانگ و وان، ۱۹۴۷). روغن تونگ برای اولین بار با آهک صابونی شده و پس از آن برای تولید نفت خام تحت کراکینگ حرارتی قرار گرفت، و سپس برای تولید سوخت دیزل و مقدار کمی بنزین و نفت سفید، تصفیه شد [۲].

۵- روش استری شدن^۱

در سالهای اخیر تلاش‌های سیستماتیکی بوسیله جستجوگران مختلفی برای استفاده از روغنهای گیاهی مختلف بعنوان سوخت موتورهای متراکم احتراقی انجام شده است. مقدار انرژی کالری روغن‌های گیاهی قابل مقایسه با دیزل است. البته استفاده از آنها در تزریق مستقیم موتورهای دیزلی به وسیله بعضی خصوصیات فیزیکی غیر مطلوب آنها مخصوصا ویسکوزیته آنها محدود می‌شود. ویسکوزیته روغن‌های گیاهی تقریبا ۱۰ برابر ویسکوزیته دیزل است. در نتیجه روغن گیاهی سبب اتمیزه کردن ضعیف سوخت می‌شود و احتراق ناقص و رسوب کربن در انژکتور و موتور می‌شوند. این امر ایجاب می‌کند که ویسکوزیته روغن‌های گیاهی برای استفاده در موتورهای CI کاهش پیدا کند. روش‌های رایج برای کاهش دادن ویسکوزیته، روغن مخلوط شده با دیزل، امولسیون کردن، تجزیه و شکستن در اثر حرارت، و تبادل استری هستند [۵]. در این مبان تبادل استری روغن‌های گیاهی به خاطر محصول جانبی آن (گلیسرول) که دارای ارزش تجاری است، مناسب‌تر است. تبادل استری یک واکنش شیمیایی بین تری گلیسیریدها و الکل در حضور کاتالیست برای تولید منوستر می‌باشد. مولوکول‌های بلند و زنجیره دار تری گلیسیرید به منو استر و گلیسرین تغییر شکل پیدا می‌کنند [۶]. فرآیند تبادل استری شامل سلسله مراتبی از ۳ مرحله متوالی واکنش-های برگشت پذیر تبدیل تری گلیسیرید به دی گلیسیرید می‌باشد که در ادامه به وسیله تبدیل دی گلیسیرید به منوگلیسیرید ادامه می‌یابد. گلیسیریدها در هر گام تبدیل به گلیسرول می‌شوند و تولید یک مولکول استر می‌کنند. خواص این استرها قابل مقایسه با خواص دیزل هستند. واکنش کامل تبادل استری به وسیله واکنش زیر نشان داده می‌شود:

گلیسرین + مخلوطی از اسیدهای چرب → متانول + تریگلیسیرید : رابطه (۱)



شکل ۱- استری شدن تری گلیسیریدها با الکل [۲]

شکل (۱) نمای کلی از فرآیند تولید بیواتانول را نشان می‌دهد. الکل، کاتالیست و روغن در راکتور مخلوط شده و در دمای ۶۰ درجه سلسیوس حدود یک ساعت هم زده می‌شوند. واحدهای کوچک معمولاً از راکتورهای ناپیوسته استفاده می‌کنند [۷]، در حالی که واحدهای بزرگتر (تولید بیش از ۴ میلیون لیتر در سال) از راکتورهای پیوسته مانند راکتورهای پیوسته همزن دار و راکتورهای با جریان پلاگ بهره می‌برند [۸]. گاهی واکنش در دو مرحله صورت می‌گیرد. در این سیستم حدود ۸۰٪ از الکل و کاتالیست در مرحله اول در راکتور CSTR به روغن اضافه می‌شوند. جریان خروجی از این راکتور پیش از ورود به راکتور دوم وارد واحد جداسازی گلیسرول می‌شود. ۲۰٪ باقی مانده از الکل و کاتالیست در راکتور دوم اضافه می‌شود. این سیستم منجر به تکمیل واکنش شده و نسبت به سیستم‌های تک مرحله‌ای الکل بسیار کمتری مصرف می‌نماید.

در ادامه گلیسرول از متیل استر جدا می‌شود. با توجه به حلالیت ضعیف گلیسرول در استرها، این جداسازی در تانک‌های ته‌نشین کننده یا سانتریفوژ معمولاً بسیار سریع رخ می‌دهد. متانول اضافی موجود در محلول تمایل به حل کردن گلیسرول و استر دارد که می‌تواند جداسازی این دو را مشکل سازد. اما با این حال پیش از جداسازی گلیسرول و متیل استر از محلول زدوده نمی‌شود زیرا ممکن است باعث معکوس شدن واکنش تبادل استری شدن شود. پس از اینکه واکنش تبادل استری شدن تکمیل شود آب به سیستم اضافه می‌شود تا جداسازی گلیسرول آسان‌تر صورت پذیرد [۷،۹].

از نظر استوکیومتری ۳ مول از الکل برای هر مول از تری گلیسیرید مورد نیاز است، اما در عمل مقدار مول بیشتری برای جابه‌جایی موازنه برای رسیدن به تولید بیشتر استر استفاده می‌شود. علی‌رغم این که استرها محصولات خواسته شده واکنش تبادل استری هستند، بازیافت گلیسیرین هم به خاطر کاربردهای فراوانی که در صنایع مختلف دارد مهم است. الکل‌های رایج کوتاه زنجیر استفاده شده متانول، اتانول، پروپانول و بوتانول هستند. محصول استری شدن مستقل از نوع الکل استفاده شده است. انتخاب مشروط یکی از این سه نوع الکل به ملاحظه‌های هزینه‌ای و عملکردی بر می‌گردد. متانول از نظر تجاری بخاطر قیمت پایین آن استفاده می‌شود. هیدروکسیدهای قلیایی تأثیرگذارترین کاتالیست‌های تبادل استری در مقایسه با کاتالیست‌های اسیدی هستند. پتاسیم هیدروکسی و سدیم هیدروکسید کاتالیست‌های رایج مورد استفاده هستند. تبادل استری کاتالیست شده قلیایی روغن گیاهان فقط اگر ارزش اسیدی آن کمتر از ۴ باشد، امکان‌پذیر است. درصد بالای اسیدهای چرب آزاد در روغن، محصول فرآیند استری شدن را کاهش می‌دهد. انواع مختلفی از روغن‌های همراه با اسید چرب آزاد بالا با کمیت‌های گوناگون در دسترس‌اند. اما این‌ها برای مصرف انسانی غیر مناسبند. آنها عموماً برای ساختن صابون‌های ارزان قیمت به‌کار می‌روند. استفاده از این روغن‌های غنی از اسیدهای چرب برای فرآیند تبادل استری از نظر تجاری ایجاد مشکل می‌کند. استفاده از روغن‌های غنی از اسید چرب آزاد ارزان قیمت اساساً هزینه تولید بیودیزل را کاهش می‌دهد. دلیل مطالعه حاضر توسعه یک روش استری شدن برای روغن‌های گیاهی غنی از اسید چرب آزاد می‌باشد. روغن دانه‌های کائوچو، یکی از انواع روغن‌های غنی از اسید چرب آزاد است که به‌عنوان یک منبع تغذیه برای بیودیزل در این مطالعه در نظر گرفته شده است [۳].

۵-۱- توصیفی از روغن دانه‌های کائوچو

پتانسیل تولید دانه‌های روغنی در هند سالیانه تقریباً ۱۵۰ کیلوگرم در هکتار است. مغز هسته‌های دانه روغنی کائوچو (۵۰-۶۰٪ دانه) حاوی ۴۰-۵۰٪ روغن قهوه‌ای می‌باشد. مقدار در دسترس بودن دانه‌های کائوچو در هند ۳۰۰۰۰ تن در سال تخمین زده شده‌است، که محصول آن می‌تواند تولید ۵۰۰۰ تن روغن را تنظیم کند. درخت‌های کائوچو کپسول‌های بیضی ۳ بخشی تولید می‌کنند که هر بخش یک دانه دارد. دانه‌های کائوچو بیضی هستند و سایز طولی ۲/۵ تا ۳ سانتی متر را دارند. هر کدام قهوه‌ای روشن و خالدارند و وزن ۲ تا ۴ گرم دارند. کپسول‌ها روی زمین پهن میشوند سپس جمع‌آوری میشوند و مغزها به وسیله شکستن کپسول‌ها جدا می‌شوند. این مغزها برای از بین بردن رطوبتشان خشک می‌شوند. مغزها بوسیله کوبنده‌ها، له می‌شوند و روغن آنها فیلتر می‌شود. این روغن‌های حاضر، کاربرد خاصی ندارند و تولید طبیعی این دانه‌ها غیر قابل استفاده است. روغن فیلتر شده به‌عنوان منبع تغذیه برای تولید بیودیزل استفاده می‌شود.



شکل ۲- دانه‌های کائوچو

اسید چرب و خواص مهم روغن دانه کائوچو شامل ۱۸/۹٪ ترکیبات اشباع اسید روغن خرما و اسیدهای استری و ۵/۸۰٪ اجزاء غیر اشباع روغنی، اسیدهای لینولئیک و لینولنیک می‌باشد. متیل استرهای اسید چرب اشباع نقطه ابری و عدد ستان را افزایش می‌دهند و پایداری را درحالی که مواد اشباع نشده بیشتر باعث کاهش در نقطه ابری و عدد ستان و پایداری میشود، ارتقا می‌دهند. نوع و درصد اسیدهای چرب موجود در روغن به گونه گیاه و شرایط رشد گیاه بستگی دارد. علی‌رغم این که روغن‌های گیاهی فراریت کمی در طبیعت دارند به سرعت وقتی در حرارت قرار می‌گیرند تولید اجزا سوختنی می‌کنند. حجم اسیدهای چرب آزاد روغن‌های هسته کائوچو تصفیه نشده تقریباً ۱۷٪ بود به عبارت دیگر ارزش اسیدی آن ۳۴ بود. محصول فرآیند استری شدن به‌طور قابل ملاحظه‌ای اگر مقدار اسیدهای چرب آزاد بیشتر از ۲٪ باشد، کاهش می‌یابد. کاناکی و ون کرپان یافتند که تبادل استری ممکن است اگر حجم روغن تقریباً ۳٪ باشد، رخ ندهد. این مشخص شده است که فرآیند تبادل استری کاتالیزوری قلیایی برای تولید استرهای از روغن‌های تصفیه شده مناسب نیست. به منظور کاهش مقدار اسید (یعنی برای کاهش اسید چرب آزاد)، روغن باید تصفیه شده باشد. تصفیه روغن نباتی هزینه کلی تولید بیودیزل را افزایش می‌دهد. استری شدن اسید، روش معمولی تولید بیودیزل از روغن اسید چرب آزاد بالا است. اما نیاز به متانول بیشتری دارد و وقت‌گیر می‌باشد. توسعه هر روش برای تولید بیودیزل از روغن‌های اسید چرب آزاد بالا قابل توجه است. از این رو، تلاش‌هایی ایجاد شده است تا نوع معمولی از روغن اسید چرب آزاد بالا، به عنوان مثال روغن دانه کائوچو در این مطالعه استری شوند [۱۱، ۱۰، ۳].

۵-۲- روش شناسی

هدف از این مطالعه توسعه یک فرآیند برای تولید بیودیزل از منابع تغذیه کم ارزش مثل روغن دانه‌های کائوچو خام است. فرآیند شامل ۲ گام استری شدن اسیدی و استری شدن قلیایی است.

الف- استری شدن اسیدی: گام اول کاهش دادن مقدار اسید چرب آزاد روغن دانه‌های کائوچو خام به ۲٪ با استفاده از کاتالیست‌های اسیدی است.

ب- استری شدن قلیایی: بعد از حذف ناخالصی‌های محصول گام اول، تبادل استری منو استرهای اسیدهای چرب با استفاده از کاتالیست‌های قلیایی انجام می‌شود. پارامترهای موثر در فرآیند: نسبت مول الکل به روغن، مقدار کاتالیت، دمای واکنش و مدت زمان واکنش هستند.

۵-۳- برپایی استری کردن

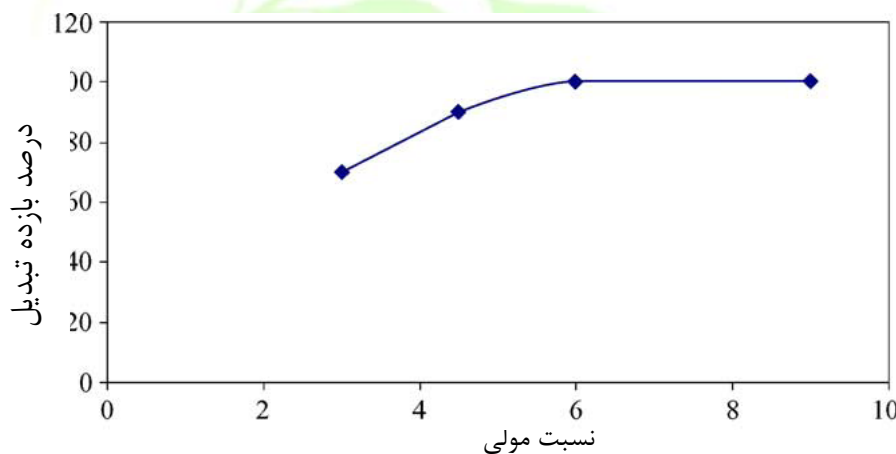
برای این هدف آزمایشگاهی از یک فلاسک ته گرد بعنوان یک راکتور در مقیاس آزمایشگاهی استفاده شده است. یک صفحه گرم به همراه یک همزن برقی برای گرم کردن مخلوط داخل فلاسک استفاده شده است. مخلوط برای تمام تست‌ها با سرعت مشابه هم زده می‌شود. رنج دمای مخلوط در این آزمایش ۴۵-۵۰ درجه سانتی‌گراد نگه داشته می‌شود. ۴ بار آزمایشات در شرایط و ترکیبات مختلف واکنش تکرار می‌شوند. میانگین نتایج در شکل ۳ تا ۶ وجود دارد.

۵-۴- استری شدن اسید

یک لیتر از روغن دانه کائوچو نیازمند ۲۰۰ میلی لیتر از متانول برای فرآیند استری شدن اسید است. روغن دانه کائوچو به داخل فلاسک ریخته می‌شود و حدود ۵۰ درجه سانتیگراد گرم می‌شود. متانول به همراه روغن از قبل گرم شده اضافه می‌شود و برای چند دقیقه همزده می‌شود. ۵/۰٪ از سولفوریک اسید هم به مخلوط اضافه می‌شود. گرم کردن و هم زدن به مدت ۲۰ الی ۳۰ دقیقه در فشار اتمسفر ادامه می‌یابد. در اتمام این واکنش، محصول به داخل قیف جداکننده برای جدا کردن الکل اضافی ریخته می‌شود. الکل اضافی به همراه سولفوریک اسید و ناخالصی‌ها به بالای سطح می‌روند و حذف می‌شوند. لایه پایین‌تر برای فرآیندهای بیشتر جدامی‌شود. (استری شدن قلیایی)

۵-۴-۱- اثر مول الکل و روغن

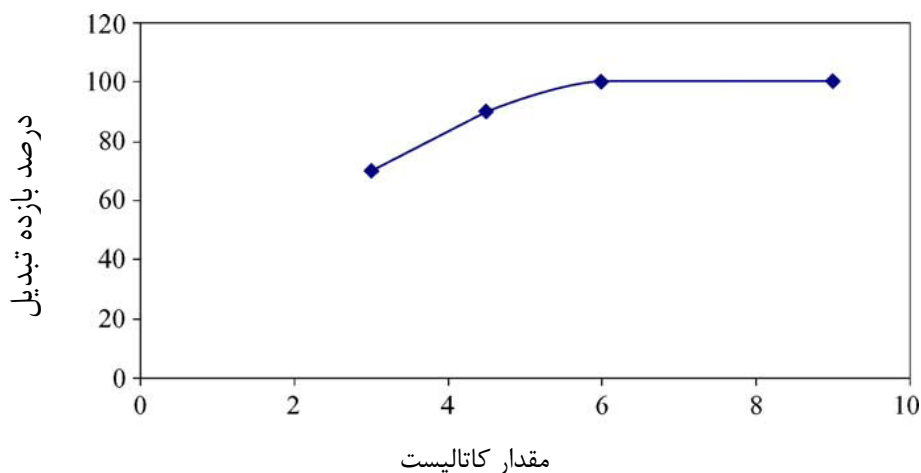
مقدار مول الکل و روغن گیاهی یکی از مهم‌ترین فاکتورهایی است که در بازده تبدیل به خوبی هزینه تولید بیودیزل موثر است. بازده تبدیل به عنوان محصول ارائه شده فرآیند برحسب درصد تعریف می‌شود. مقدار مول منظور مقدار مول‌های الکل به مقدار مول‌های گلیسیرید روغن است. از نظر تئوری واکنش تبادل استری نیازمند ۳ مول الکل به ازای هر مول از روغن است. گرچه در عمل مقدار آن باید از مقدار استوکیومتری برای بهتر انجام شدن و کامل شدن واکنش بیشتر باشد. مقدار ۹۶ گرم متانول برای ۹۱۰ گرم روغن دانه کائوچو نیاز است. کانکی و ون‌گرپان [۱۰، ۱۱] از استفاده مقدار زیاد الکل اضافی (۱:۱۵-۱:۳۵) در حالی که از سولفوریک اسید به عنوان کاتالیست استفاده می‌شد، دفاع کردند. بازده تبدیل مرحله اول در ارتباط با مول مواد بدست آمد، که در این مقاله در شکل (۳) نشان داده شده است. بیشترین بازده تبدیل خیلی نزدیک به مقدار مولی ۱:۶ بدست آمد، اگر مقدار نسبت را بیشتر کنیم تنها مقدار کمی بر بازده تبدیل اضافه خواهد شد. گام اول ویسکوزیته روغن را کاهش می‌دهد. همچنین مشخص شده که کاهش ویسکوزیته با بیشتر شدن مقدار مول‌ها بیشتر می‌شود.



شکل ۳- تاثیر نسبت مولی بر بازده تبدیل (مرحله ۱) [۳]

۵-۴-۲- اثر مقدار کاتالیست اسیدی

مقدار کاتالیست اسیدی استفاده شده در فرآیند هم، بر بازده واکنش اثرگذار است. مقدار کاتالیست در محدوده ۲-۰/۲۵٪ برای ۵ مقدار مختلف (۵،۰/۵،۰/۲۵، ۱/۱ و ۲/۲ سولفوریک اسید) است. این درصدها جزء حجمی‌های روغن خواسته شده برای این واکنش هستند. اثر مقدار کاتالیست در بازده تبدیل در شکل (۴) نشان داده شده است. فرآیند کاتالیست اسیدی بیشترین بازده را در ۵/۰٪ سولفوریک اسید ارائه می‌کند. همچنین این یادداشت شده است که در حین آزمایشات حاضر سولفوریک اسید زیادی اضافه شده باعث کدر شدن محصول می‌شود. مقدار کمتر سولفوریک اسید اضافه شده بر محصول گام دوم اثر می‌گذارد.



شکل ۴- اثر مقدار کاتالیست اسید در راندمان تبدیل [۳]

۵-۴-۳- اثر دمای واکنش

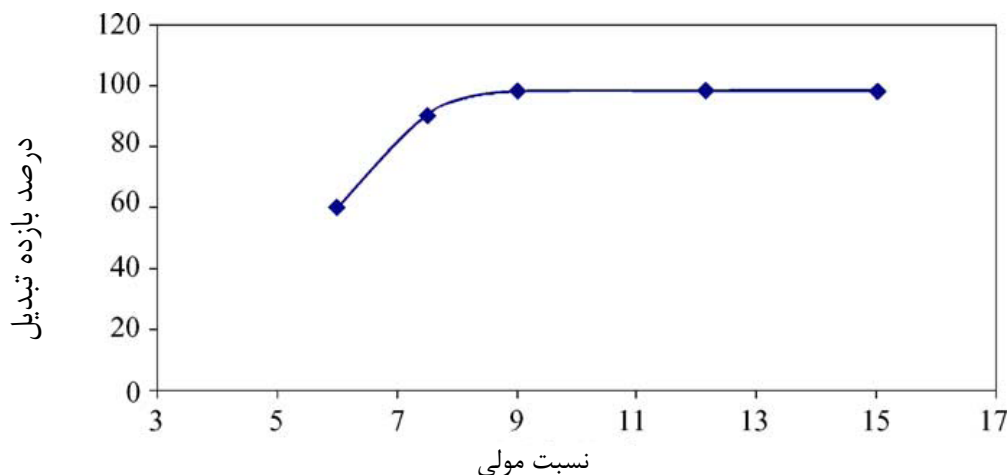
در دمای اتاق بازده تبدیل (تقریباً ۱۰٪) حتی بعد از ۲ ساعت همزدن خیلی کم است. با افزایش یافتن دما تبدیل با سرعت بیشتری رخ می‌دهد. دمای مناسب برای این واکنش مشخص شده که در رنج 45 ± 5 درجه سانتی‌گراد است. در دمای بالاتر، احتمال از دست رفتن متانول و کدر شدن رنگ محصول وجود دارد. همچنین زیاد شدن دمای واکنش بر هزینه محصول می‌افزاید.

۵-۵-۵- استری شدن قلیایی

فرایند استری شدن کاتالیز الکلین با استفاده از راه اندازی آزمایشی فرایند کاتالیز اسید قبلی انجام می‌شود. محصولات گام اول از قبل گرم می‌شوند برای این که در فلاسک به دمای 45 ± 5 درجه سانتی‌گراد نیاز دارند. در حالی که ۵ گرم سود سوز آور در ۳۰۰ میلی‌لیتر متانول حل می‌شود و در داخل فلاسک ریخته می‌شود. مخلوط حرارت داده و برای ۳۰ دقیقه هم زده می‌شود. واکنش متوقف می‌شود و محصولات اجازه پیدا می‌کنند که به ۲ لایه جدا شوند. لایه پایینی دارای ناخالصی‌ها و گلیسرول کشیده شده می‌باشد. استر در لایه بالایی می‌ماند. متیل استرها برای حذف ناخالصی‌ها و گلیسرول شسته می‌شوند. آب مقطر داغ (۱۰٪ حجمی) بر سطح استر اسپری می‌شود و به آرامی هم زده می‌شود. لایه پایینی دور ریخته می‌شود و لایه زرد رنگ (که بیودیزل است) از آن جدا می‌شود.

۵-۵-۱- اثر مقدار مول متانول به روغن

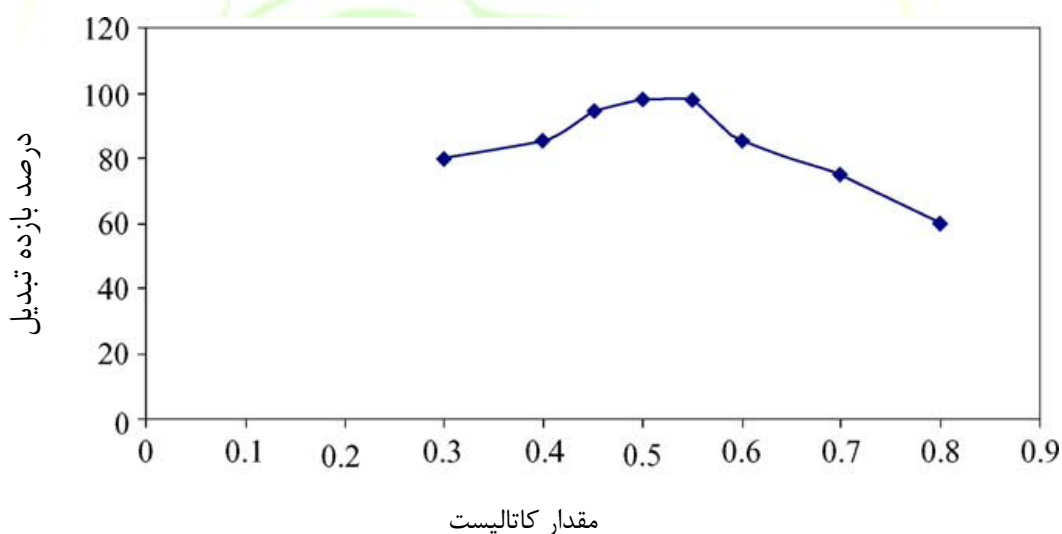
مقدار متانول مورد نیاز برای استری شدن بر اساس مقدار مول آن تجزیه و تحلیل شده است. از نظر استوکیومتری مقدار مول مورد نیاز متانول به تری گلیسیرید ۳:۱ است. اما در عمل این مقدار برای کامل شدن واکنش کافی نیست و مقدار بالاتری مول برای انجام شدن واکنش و سریع‌تر شدن آن مورد نیاز است. دیده شده که مقدار مول کمتر زمان واکنش را زیاد می‌کند. اثر مقدار مول در بازده واکنش در شکل (۵) نشان داده شده است. همچنین دیده شده که تولید فرآیند با افزایش یافتن مقدار مول، افزایش می‌یابد. ماکسیمم استر تولید شده با توجه به نسبت مولی ۹:۱ بدست آمده است. با بیشتر کردن مقدار مول بازده تبدیل تقریباً نزدیک به همین مقدار (کمتر یا بیشتر) می‌ماند. متانول اضافی روی استر حرکت می‌کند. متانول اضافی در استر نقطه اشتعال بیودیزل را کاهش می‌دهد. متانول اضافی می‌تواند با شستن حذف شود.



شکل ۵- تاثیر نسبت مولی بر بازده تبدیل (مرحله ۲) [۳]

۵-۵-۲- اثر مقدار کاتالیست قلیایی

کاتالیست قلیایی، سدیم هیدروکسید با رنج غلظت ۱-۳٪ (وزن سدیم هیدروکسید به وزن روغن) در آنالیز آزمایشی حاضر استفاده می‌شود. اثر مقدار کاتالیست در بازده تبدیل در شکل (۶) نشان داده شده است. بیشترین بازده برای تبدیل در ۵٪ سدیم هیدروکسید به دست آمد. افزودن مقدار اضافی کاتالیست باعث سرعت گرفتن امولسیون شدن می‌شود که باعث بیشتر شدن ویسکوزیته و منجر به تولید ژل می‌شود. استری شدن در زمانی که مقدار کاتالیست کم باشد رخ نمی‌دهد.



شکل ۶- اثر مقدار کاتالیزور قلیایی بر بازده تبدیل [۳]

۵-۵-۳- اثر دمای واکنش

بیشترین محصول استر در رنج دمایی 45 ± 5 درجه حاصل می‌شود. کاهش یافتن محصول زمانی رخ می‌دهد که دما به بالاتر از ۵۰ درجه برسد. گرچه دیگر جستجوگران [۱۲، ۱۳] به نتایج بهتری در دماهای بالاتر از ۵۰ و ۷۰ درجه با استفاده از روغن تصفیه شده و روغن براسیکا کاریناتا^۱ به ترتیب رسیده‌اند.

1- Brassica carinata oil

از دماهای واکنش بیشتر از ۶۰ درجه در مورد روغن دانه کائوچو باید پرهیز شود، چون آنها گرایش دارند که با شتاب به صابون گلیسیرید به وسیله کاتالیست قلیایی قبل از تمام شدن فرایند الکی شدن تبدیل شوند.

۵-۴- اثر مدت زمان واکنش

برای رسیدن به کامل‌ترین تماس بین واکنش‌گر و روغن در حین تبادل استری آنها باید به‌خوبی با سرعت ثابتی همزده شوند. مشخص شده است که تولید استر با زیاد شدن مدت واکنش زیاد می‌شود. نتایج بدست آمده از آزمایشات حاضر برای روغن دانه کائوچو نشان می‌دهد که تقریباً مدت ۳۰ دقیقه برای کامل شدن واکنش استری شدن کافی است [۳].

۶- نتیجه گیری

در این مقاله مروری بر روش‌های تولید سوخت بیودیزل با کیفیت از منابع خوراک کم ارزش غنی از اسیدهای چرب آزاد بررسی شده است. از بین روش‌های تولید به روش تبادل استری جهت بهبود در تولید اشاره شد. در تشریح روش تبادل استری مشخص شد که منابع تغذیه غنی از اسیدهای چرب آزاد نمیتوانند با فرآیند تجاری واکنش کاتالیست شده تبادل استری، استری شوند. دلیل آن هم این است که کاتالیست‌های قلیایی با اسیدهای چرب آزاد واکنش می‌دهند و صابون تولید می‌کنند که از جدا شدن استر و گلیسرین جلوگیری می‌کند. ماکسیمم تبدیل استر در دمای واکنش 45 ± 5 درجه سانتی‌گراد بدست می‌آید. ویسکوزیته بیودیزل به ویسکوزیته دیزل نزدیکتر است. نقطه اشتعال بیودیزل (تقریباً ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد) بیشتر از دیزل است و ارزش کالری ای آن قدری کمتر از بیودیزل است. این روش استری شدن ۲ مرحله ای تمام هزینه تولید بیودیزل را، از آنجایی که در آن از روغن کم ارزش تصفیه نشده استفاده شد، کاهش می‌دهد. تجزیه تحلیل حاضر نشان می‌دهد که بیودیزل تهیه شده از روغن تصفیه نشده دانه کائوچو به عنوان جایگزینی برای دیزل کاملاً مناسب است. اگرچه جستجوهای بیشتر و توسعه در خواص سوخت اندازگیری شده در مدت زمان طولانی فرایند و تجزیه و تحلیل موتورهای سوختی بیودیزل ضروری است.

مراجع

- [1] Jon Van Gerpen, Biodiesel processing and production, Fuel Processing Technology 86 (2005) 1097–1107.
- [2] Fangrui Ma, Milford A. Hanna, Biodiesel production: a review, Bioresource Technology 70 (1999) 1–15.
- [3] A.S. Ramadhas, S. Jayaraj, C. Muraleedharan, Biodiesel production from high FFA rubber seed oil, Fuel 84 (2005) 335–340.
- [4] J. Sheehan, V. Camobreco, J. Duffield, M. Graboski, and H. Shapouri, Life cycle inventory of biodiesel and petroleum diesel for use in an urban bus, final report for U.S. Dept. of Energy's Office of Fuel Development and the U.S. Dept. of Agriculture's Office of Energy, by the National Renewable Energy Laboratory, NREL/SR-580-24089 (May 1998).
- [5] Ramadhas AS, Jayaraj S, Muraleedharan C. Use of vegetable oils as I.C. engine fuels—a review. Renewab Energy 2004; 29:727–42.
- [6] Ma F, Milford AH. Biodiesel production: a review. Bioresour Technol 1999; 70:1–15.
- [7] W.D. Stidham, D.W. Seaman, M.F. Danzer, Method for preparing a lower alkyl ester product from vegetable oil, US Patent No. 6,127,560 (2000).
- [8] G. Assman, G. Blasey, B. Gutsche, L. Jeromin, J. Rigal, R. Armengand, B. Cormary, Continuous progress for the production of lower alkyl esters, US Patent No. 5,514,820 (1996).
- [9] T. Wimmer, Process for the production of fatty acid esters of lower alcohols, US Patent No. 5,399,731 (1995).
- [10] Canakci M, Van Gerpan J. Biodiesel production via acid catalysis. Trans Am Soc Agric Eng 1999; 42(5):1203–10.
- [11] Canakci M, VanGerpan J. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. Trans ASAE 2001; 44:1429–36.

[12] Agarwal AK, Das LM. Biodiesel development and characterization for use as a fuel in compression ignition engines. Trans Am Soc Mech Eng 2001; 123:440–7.

[13] Pilar DM, Evaristo B, Francisco JL, Martin M. Optimization of alkali-catalyzed transesterification of brassica carinata oil for biodiesel production. Energy Fuels 2004; 18:77–83.



SID



سرویس های ویژه



سرویس ترجمه تخصصی



کارگاه های آموزشی



بلاگ مرکز اطلاعات علمی



سامانه ویراستاری STES



فیلم های آموزشی

کارگاه های آموزشی مرکز اطلاعات علمی



مقاله نویسی علوم انسانی



اصول تنظیم قراردادها



آموزش مهارت های کاربردی در تدوین و چاپ مقاله