

## استری کردن روغن های خوراکی پسماند با استفاده از فریک سولفات جهت کاهش اسیدهای چرب آزاد روغن در تولید صنعتی بیودیزل

نسرین ثابت سروستانی<sup>1</sup>، عبدالعلی فرزاد<sup>2</sup>، حسین عشقی<sup>3</sup>

1- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه فردوسی مشهد

2- دانشیار گروه مکانیک ماشین های کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد

3-استاد گروه شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد

[Sarvestany88@yahoo.com](mailto:Sarvestany88@yahoo.com)

### چکیده

استفاده از روغن های خوراکی پسماند به عنوان جایگزین مناسب روغن های تازه، در تولید بیودیزل قابل توجه است. هرچند استفاده از روغن های خوراکی پسماند باعث کاهش قابل توجه هزینه تولید سوخت می شود، اما فرایند تولید سوخت با استفاده از این روغن ها پیچیده تر می باشد. در حال حاضر استفاده از دو مرحله فرایند کاتالیز شده با اسید و باز، برای تولید بیودیزل از این روغن ها مورد توجه می باشد. این مطالعه با هدف تولید سوخت زیستی بیودیزل از منابع پسماند در بهمن ماه 89 و در دانشگاه فردوسی مشهد انجام گرفت. در این تحقیق برای کاهش درصد اسیدهای چرب آزاد روغن در مرحله استریفیکاسیون از یک اسید لیواز به نام فریک سولفات به دلیل افزایش بازده، کاهش هزینه تجهیزات، بازیافت آسان تر و قابلیت استفاده مجدد استفاده شد. همچنین برای افزایش پایداری محصول تولیدی در برابر اکسیداسیون و بالا بردن عملکرد آن، از ماده مگنسول به عنوان خالص کننده بیودیزل استفاده گردید. قابلیت این ماده تا حدی است که می توان در مرحله خالص سازی بیودیزل به عنوان جایگزین مرحله آب شویی و یا به عنوان یک مرحله پالیش سوخت استفاده شود.

کلمات کلیدی: استریفیکاسیون با فریک سولفات، بیودیزل، ترانس استریفیکاسیون، روغن های خوراکی پسماند

### 1-مقدمه

سوخت های زیستی یا بیوفیول یکی از انواع انرژی های تجدیدپذیر می باشند و از منابع زیست توده مانند ضایعات چوبی، تفاله های محصولات کشاورزی، نیشکر، غلات و روغن های گیاهی بدست می آیند. در حال حاضر، سوخت زیستی بیودیزل به دلیل مزایای محیطی و شباهت خصوصیات احتراق این سوخت با گازوئیل به عنوان جایگزینی مناسب برای سوخت های فسیلی مورد توجه می باشد [Demirbas., 2008]. بیودیزل به عنوان استرهای مونو الکیل روغن های گیاهی یا چربی حیوانی تعریف می شود و به دلیل شباهت با سوخت گازوئیل برای استفاده در موتورهای دیزل بدون نیاز به اصلاح موتور مناسب است. [Marchetti et al., 2007; Agarwal ., 2007]. بیودیزل با استفاده از روش های مختلف و از واکنش شیمیایی بین روغن های گیاهی یا چربی حیوانی و الکل بدست می آید. برخی از این روش ها عبارتند از واکنش ترانس استریفیکاسیون با کاتالیزور بازی، واکنش ترانس با کاتالیزور اسیدی، فرایند کاتالیز شده در دو مرحله با کاتالیزور اسیدی و بازی، فرایند کاتالیز شده با آنزیم و الکل بحرانی است [Bala., 2010]. انتخاب واکنش مناسب برای تولید سوخت با توجه به درصد اسیدهای چرب آزاد موجود در روغن و امکان فراهم کردن شرایطی خاص برای واکنش (دما و فشار بالای محیط واکنش) انجام می گیرد. همچنین متانول و اتانول متداول ترین الکل های مورد استفاده برای واکنش می باشند [Jacobson et al ., 2008].

در این تحقیق برای کاهش مشکلات ناشی از اسید سولفوریک که به طور مرسوم در مرحله استری کردن روغن استفاده می شود از یک اسید لیواز به نام فریک سولفات در مرحله استری کردن روغن، برای کاهش اسیدهای چرب آزاد استفاده شد. همچنین به دلیل اهمیت خالص سازی بیودیزل برای استفاده در موتور و افزایش پایداری سوخت در برابر اکسیداسیون از مگنسول به عنوان یک ماده موثر در حذف اکثر ناخالصی های موجود در سوخت استفاده گردید.

## 2- مواد و روشها

### 2-1- مواد

به منظور کاهش هزینه های تولید سوخت، از روغن های خوراکی پسماند به عنوان یکی از منابع اقتصادی برای تولید بیودیزل به جای روغن های خام استفاده شد. روغن خوراکی پسماند مورد استفاده برای تولید سوخت از غذا خوری پردیس دانشگاه فردوسی به میزان 80 لیتر تهیه شد. نتایج آنالیز اولیه روغن در جدول 1 مشخص شده است.

جدول 1- خصوصیات روغن پسماند

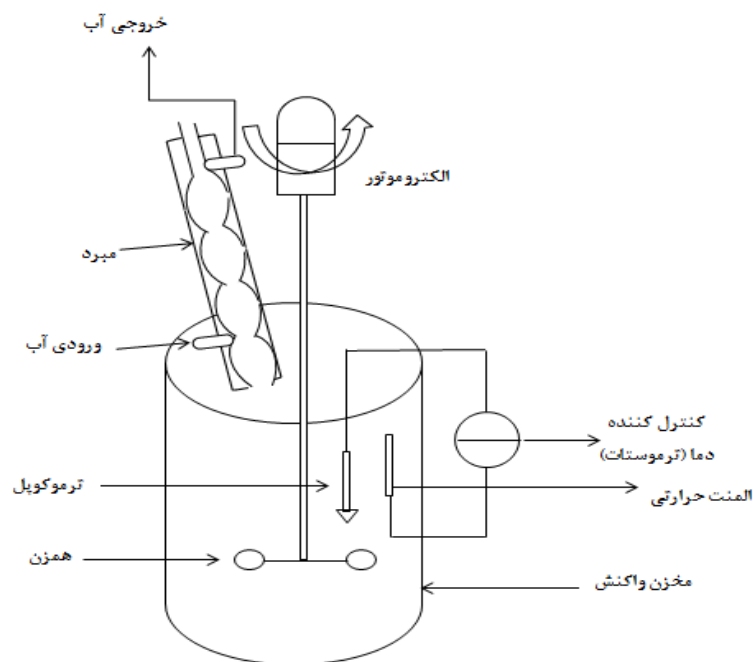
2/237	درصد آب
$0/892 \text{ g.cm}^{-3}$	چگالی
13/683	درصد چربی اشباع
86/317	درصد چربی غیر اشباع
5/761	درصد اسیدهای چرب آزاد
$0/173 \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$	ویسکوزیته در $20^\circ\text{C}$

تمام مواد شیمیایی مورد نیاز برای تولید سوخت (هیدروکسید پتاسیم با خلوص 99/5 درصد، متانول با خلوص 99/8 درصد، فریک سولفات، سولفات منیزیم، مگنسول) به صورت تجاری تهیه و دستگاه های مورد نیاز برای تولید سوخت در کارگاه مکانیک ماشین های کشاورزی دانشگاه فردوسی ساخته شد. به منظور حذف ناخالصی های روغن دستگاهی مرکب از یک اوپل پمپ و فیلتر ساخته شد (شکل 1).



شکل 1- دستگاه فیلتراسیون روغن

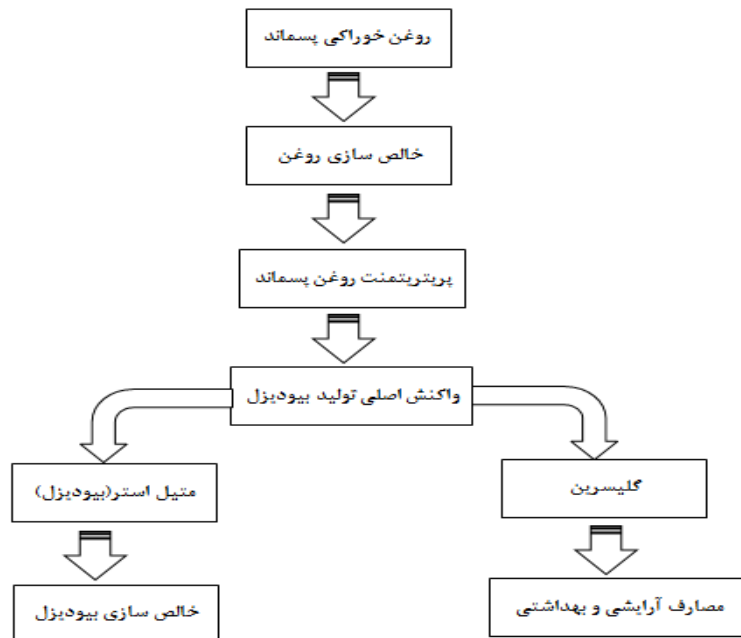
با در نظر گرفتن پارامترهای تاثیرگذار بر واکنش های تولید سوخت سعی شد شرایط کنترل شده ای فراهم شود تا بتوان بازده تبدیل واکنش را به حداکثر میزان تبدیل رساند. بنابراین در ابتدا می بایست با توجه به نوع مواد واکنش دهنده برای تولید سوخت، مخازن واکنش مناسب، برای جلوگیری از خوردگی با مواد شیمیایی به ویژه در شرایط دمای بالا، انتخاب شود. واکنش ترانس استریفیکاسیون در شرایط دمای محیط با دادن زمان کافی انجام پذیر است اما به منظور تسریع سرعت واکنش دمای محیط واکنش می بایست تا نزدیک نقطه جوش الکل افزایش یابد [Dmirbas., 2009]. بنابراین برای سیستم گرمایشی واکنش از دو المنت حرارتی به توان 500 وات استفاده شد. این دو المنت به طور مستقیم درون مخزن واکنش قرار گرفتند. برای اندازه گیری دمای محیط واکنش در هر لحظه و جلوگیری از افزایش بیش از حد دما، از یک ترموکوپل نوع K برای اندازه گیری دما و ترموستات برای کنترل دما استفاده شد. با توجه به اینکه دمای محیط واکنش نزدیک نقطه جوش الکل تنظیم می شود، برای جلوگیری از خارج شدن الکل از محیط واکنش، از یک مبرد بر روی مخزن واکنش استفاده گردید. الکل تبخیر شده، توسط جریان آب درون مبرد سرد شده و به مایع تبدیل و دوباره به مخزن واکنش برگشت داده می شود. اضافه کردن الکل و کاتالیزور به روغن، مخلوط ناهمگنی ایجاد می کند که واکنش مطلوب تنها در سطح تماس دو فاز انجام می شود. بنابراین برای مخلوط کردن مواد در حین واکنش یک همزن جداگانه ساخته شد. بهم خوردن مواد علاوه بر مخلوط کردن دو فاز و ایجاد مخلوط همگن به انتقال حرارت نیز کمک می کند. همچنین از قیف های دکانتور برای جدا کردن دو فاز تشکیل شده بعد از واکنش های تولید سوخت استفاده شد (شکل 2 را مشاهده نمایید).



شکل 2- شماتیک محیط آزمایشگاه برای تولید بیودیزل

## 2-2- روش کار

تولید سوخت مطابق نمودار شکل 4 انجام گرفت.



شکل 3- نمودار شماتیک تولید بیودیزل از روغن های خوراکی پسماند

## 2-2-1- آماده سازی روغن برای تولید سوخت بیودیزل

روغن پسماند تهیه شده، به مدت دو ماه، برای ته نشین شدن مواد زاید و جامد موجود در ماده اولیه، در ظرف های در بسته به حال خود رها گردید و سپس این مواد در چندین مرحله با صافی از روغن جدا شد. ناخالصی ها و آب موجود در روغن تاثیر منفی بر بازده واکنش دارند [Canakca and ozsezsen, 2005]. به منظور حذف ناخالصی های موجود در روغن، روغن در چندین مرحله توسط فیلتر تصفیه شد و با استفاده از جاذب رطوبتی سولفات منیزیم (100 سی سی روغن 4 گرم جاذب رطوبتی) درصد آب روغن کاهش یافت. فیلتراسیون و حذف ذرات ریز موجود در روغن، باعث کاهش بوی بد و روشن تر شدن رنگ روغن شد. در نهایت با حذف جاذب و فیلتر کردن روغن، این روغن برای تبدیل به سوخت بیودیزل نگهداری شد.

## 2-2-2- واکنش های تولید سوخت بیودیزل

با توجه به نتایج آنالیز روغن، مناسب ترین روش برای تولید بیودیزل از این روغن ها استفاده از دو مرحله واکنش استریفیکاسیون اسیدی و ترانس استریفیکاسیون بازی در نظر گرفته شد [Wange et al ., 2007].

**واکنش استریفیکاسیون:** این مرحله به عنوان پریتریتمنت برای کاهش درصد اسیدهای چرب آزاد موجود در روغن انجام شد. در مرحله استریفیکاسیون، اسیدهای چرب آزاد موجود در روغن با متانول در حضور فریک

سولفات واکنش داده و به متیل استر تبدیل می شوند [Ozaby et al., 2007]. در این مرحله 30 لیتر روغن با مخلوطی شامل 154/16 گرم فریک سولفات و 4/5 لیتر متانول صنعتی در مدت 2 ساعت در دمای 60 درجه سانتی گراد واکنش داد. بعد از اتمام واکنش مواد به درون قیف های دکانتور تخلیه و به مدت 48 ساعت به مواد فرصت داده شد تا فازهای تشکیل شده جدا شوند (شکل 4). بعد از جداسازی محصولات اصلی واکنش (بیودیزل و تری گلیسریدها)، نمونه ای از مواد اصلی تهیه و درصد اسید های چرب آزاد با روش تیتراسیون تعیین گردید. با استفاده از روش استری کردن روغن، درصد اسید های چرب آزاد از 5/761٪ به 0/732٪ کاهش یافت. محصول اصلی واکنش توسط سولفات منیزیم خشک و بعد از چندین مرحله فیلتر شدن برای واکنش ترانس استریفیکاسیون آماده شد.



شکل 4- تخلیه مواد حاصل از فرایند استریفیکاسیون درون قیف های دکانتور برای جداسازی دو فاز

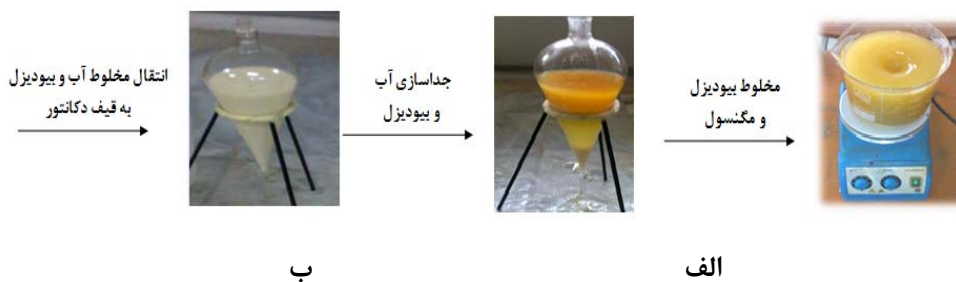
واکنش ترانس استریفیکاسیون : در این مرحله 25 لیتر روغن استری شده با مخلوطی شامل 7 لیتر الکل و 570/19 گرم پتاس در مدت یک ساعت در دمای 60 درجه سانتی گراد واکنش داده شد. محصول اصلی واکنش، بیودیزل (به رنگ زرد روشن) از گلیسرین (به رنگ تیره) با استفاده از قیف دکانتور جدا شد.



شکل 5- انتقال مخلوط بیودیزل و گلیسرین به قیف جداکننده برای جداسازی دو فاز

## 2-2-3- خالص سازی بیودیزل

این مرحله برای حذف ناخالص‌هایی از جمله کاتالیزور، الکل، صابون و گلیسرین از بیودیزل انجام شد. به منظور خالص‌سازی بیودیزل از روش آب‌شویی استفاده گردید. اما به دلیل محدودیت‌های آب‌شویی سوخت، از جمله کاهش عملکرد متیل استر، صرف هزینه و زمان و حذف ناخالصی‌هایی که فقط در آب قابل حل می‌باشند سعی شد یا انتخاب ماده‌ای مناسب به نام مگنسول تعداد دفعات آب‌شویی کاهش یابد. قابلیت این ماده در حذف ناخالصی‌های سوخت تا حدی است که می‌توان از این ماده به عنوان جایگزینی برای مرحله آب‌شویی سوخت استفاده کرد. در آب‌شویی سوخت، 16 لیتر بیودیزل حاصل با 8 لیتر آب مقطر مخلوط و به مدت 20 دقیقه بهم خورد تا مخلوطی همگن و شیری رنگ بدست آمد. مخلوط شیری رنگ حاصل برای جدا کردن دو فاز آب و بیودیزل به درون قیف دکانتور تخلیه شد. 10 لیتر بیودیزل بعد از مرحله آب‌شویی به دست آمد که برای افزایش پایداری در برابر اکسیداسیون، کاهش سطح اسیدی سوخت، حذف ناخالصی‌ها و روشن تر شدن رنگ بیودیزل، از ماده مگنسول به مقدار یک درصد بیودیزل استفاده شد [Sabudak and Yildize ., 2010]. در این مرحله با یک هیتر و استفاده از مگنت مخلوط بیودیزل و مگنسول به مدت یک ساعت در دمای 70 درجه سانتی‌گراد مخلوط گردید. مگنسول در ته ظرف ته نشین و بعد از جداسازی آن از بیودیزل، محصول بدست آمده چندین مرحله فیلتر شد (شکل 8).



شکل 8- خالص سازی سوخت بیودیزل

برای حداقل کردن تاثیر فاکتورهایی از جمله دمای بالای محیط، تماس مستقیم با هوا و محتوای آب در بیودیزل و نور بر تجزیه بیودیزل و کاهش درجه خلوص سوخت در دراز مدت، محصول تولیدی درون ظروف پلاستیکی نگهداری شد و با کشیدن پلاستیک بر روی آن و بستن محکم درب آن، جهت جلوگیری از تماس با هوا، برای انجام آزمایش‌های بعدی ذخیره گردید [Leung et al ., 2006]. برخی خواص مهم بیودیزل تولیدی در جدول 2 به همراه استانداردهای مربوطه و بازده قابل قبول ارائه شده است.

مقدار اندازه گیری شده	استاندارد آزمون	خواص	ردیف	
0,870	وزنی	چگالی ( $\text{gcm}^{-3}$ )	1	جدول 2-
4,6	D 445	ویسکوزیته سینماتیک در $40^{\circ}\text{C}$ ( $\text{mm}^2\text{s}^{-1}$ )	2	خصوصیات سوخت بیودیزل تولیدی
41,98	D 240	ارزش حرارتی ( $\text{MJkg}^{-1}$ )	3	

### نتیجه گیری

1- برای وارد کردن سوخت های زیستی به ویژه بیودیزل به بازار رقابت با سوخت های فسیلی بایستی در استفاده از نوع ماده خام اولیه تجدید نظر کرد تا بتوان علاوه بر استفاده از مزایای سوخت بیودیزل، بر بازار روغن های گیاهی و افزایش قیمت آنها تاثیر منفی نگذاشت.

2- فریک سولفات به عنوان یک کاتالیزور اسیدی در مقایسه با اسید سولفوریک به دلیل مزایای محیطی، جداسازی آسان از سیستم واکنش و قابلیت استفاده مجدد، در متانولیز اسیدهای چرب آزاد روغن مناسب است.

3- استفاده از مگنسول به عنوان جایگزین مرحله آب شویی و یا به عنوان یک مرحله پالیش سوخت قابل ملاحظه است.

4- در پروسه تولید بیودیزل هیچ ماده پسماند تولید نمی شود حتی ماده فرعی واکنش (گلیسرین) در زمینه تولید مواد دارویی، بهداشتی و صنعتی قابل استفاده است.

### تشکر و قدردانی

بدین وسیله از مساعدت و همکاری گروه شیمی دانشگاه فردوسی مشهد جهت فراهم کردن امکانات تولید سوخت بیودیزل سپاسگزاری می شود.

### منابع

1. Agarwal, A. k.(2007).Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuel for combustion engines. *Journal of Progress in energy and combustion science*, 33: 233-271
2. Balat, M., Balat, H. (2010). Pgroess in biodiesel processing . *Journal of Aplied Energy*, 87:1815-1835.
3. Canakci, M., and Ozsezen, A.M. (2005). Evaluting waste cooking oil as alternative diesel fuel .*G.U.Journal of science* 18(1): 81-91
4. Demirbas, A.( 2008). Biofuel sources, biofuel policy, biofuel economy and global bioful projections. *Journal of Energy convers manage* 49:2106-2116

5. Dimarbas, A. (2009). Progress and recent trends in biodisel fuels. *Journal of Energy converse manage*, 50: 14-34.
6. Jacobson, K .,Gopinath, R., L.C. Meher.,and Dalai A.K. (2008). solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil. *Journal of AppI Catal B Environ* 85: 86-91
7. Leung, D.Y.C., Koo, B.C.P., and Gue, Y.(2006). Dgradation of biodiesel under different storage conditions. *Journal of Bioresorce technology* 97: 250-256
8. Marchetti, M. J., Miguel, A. U., and Errazu, A. F. (2007). Possible methods for biodiesel production. *Journal of Renewable and sustainacle Energy Reviews*,11:1300-1311
9. Ozaby, N ., Oktar, N ., Tapan, N.A.(2008). estrification of free fatty acids in waste cooking oils(WCO): role of ion-exchange resins. *Journal of Fuel* 87:1789-1798
10. Sabudak, T., Yildiz, M. (2010). Biodiesel production from waste frying oils and its qulity control. *. Journal of Waste management*, 30:799-803.
11. Wang, Y., Ou, S., Liu, P., and Zhange, Z. (2007). Prepration of biodiesel of waste cooking oil via two- step catalyzed process. *Journal of Energy convers Manage* 48: 184-188.