

تهیه بیودیزل از روغن در حضور امواج التراسوند

نجم الدین عزیری*، مریم لشکری زاده

دانشکده زیست و محیط زیست دانشگاه آزاد اسلامی واحد پرند

تاریخ دریافت: ۹۰/۲/۸

تاریخ پذیرش: ۹۰/۶/۳

چکیده:

با توجه به آلودگی محیط زیست توسط آلاینده های حاصل از سوخت دیزل، امروزه استفاده از سوخت های پاک مانند سوخت های بیو دیزل، سوخت های خورشیدی و ... از اهمیت بیشتری برخوردار می باشند. بنابراین امروزه در بیشتر تحقیقات، تلاش برای تهیه این نوع سوخت ها از منابع تجدید پذیر می باشد. کشور ما نیز از جمله کشورهایی است که می تواند سرمایه گذاری بیشتری در تولید سوخت های بیودیزل از روغن های گیاهی داشته باشد. بنابراین در این تحقیق و بررسی، واکنش استری شدن با استفاده از روغن آفتابگردان و حلال و واکنشگر متانول در حضور کاتالیزور قابل بازیافت مزوپروس سیلیکا عامل دار شده مورد بررسی قرار گرفته است. بر اساس نتایج واکنش مشخص گردید که در حضور این کاتالیزور امواج فراصوت در مدت زمان ۱۵ دقیقه محصول بیودیزل با راندمان ۹۰ درصد حاصل می گردد. از مزایای این روش، استفاده از کاتالیزور قابل بازیافت بر پایه سیلیکا، زمان کم واکنش، و استفاده از امواج فراصوت به جای انرژی حرارتی برای انجام واکنش می باشد.

واژگان کلیدی: روغن آفتابگردان- بیودیزل- سیلیکا- استری شدن.

مقدمه:

بیو دیزل یک جایگزین بسیار خوب برای هر منبع سوختی فسیلی در حال کاهش می باشد. بیودیزل می تواند از انواع گیاهان روغنی و یا چربی حیوانات سنتز گردد. مزایای بسیاری در مصرف بیودیزل ها وجود دارد. تعداد کمی از آن ها زیست تخریب پذیر بوده و تجدید شندی هستند، دارای ضریب احتراق بالایی بوده و میزان آروماتیک و سولفور پایینی دارند، و نقطه اشتعال آن ها به اندازه سوخت های فسیلی بالا می باشد، دارای مزایای محیطی و کشاورزی بوده و باعث رونق بخش

تهیه بیودیزل از روغن در حضور امواج التراسوند

کشاورزی با کاشت دانه های روغنی گردیده در نتیجه می توانند منشاء بومی داشته باشند، که در مجموع وابستگی به واردات نفت را کاهش می دهند.^{۱-۵}

معمول ترین روش سنتز بیو دیزل، کاتالیز شدن شیمیایی (قلیایی و اسیدی) واکنش تبادل استری استرهای قلیایی اسیدهای چرب با الکل می باشد. این واکنش در مراحل متعددی رخ می دهد. در ابتدا تری گلیسیرید (که ترکیب اصلی روغن های گیاهی است) به دی گلیسیرید تبدیل شده و به دنبال آن دی گلیسیرید به مونو گلیسیرید و در نهایت به گلیسرول به عنوان محصول جانبی تبدیل می گردد. این واکنش عموماً به منظور کاهش ویسکوزیته تری گلیسیرید و بالا بردن خصوصیات فیزیکی بیودیزل ها انجام می پذیرد. متانول به دلیل دارا بودن قیمت پایین و خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خوب متداول ترین الکل مورد استفاده می باشد. هیدروکسید پتاسیم نیز به دلیل قیمت پایین آن و فعالیت بالایی که دارد یک کاتالیزور مطلوب در صنایع می باشد و به گستردگی در تبادل استری روغن های گیاهی مورد استفاده قرار می گیرد.^{۶-۱۲}

گلیسرول در متیل استرها حلالیت پایینی داشته و در انتهای واکنش توسط سانتریفیوژ قابل جداسازی می باشد. بیودیزل تولید شده کماکان حاوی مقادیری گلیسرول می باشد که بر اساس مشخصات استاندارد EN 14212 و ASTM D6751 مجاز نیست. در نتیجه، یک مرحله ی دیگر خالص سازی بیودیزل ها مورد نیاز است تا گلیسرول از بیودیزل مورد استفاده به عنوان سوخت جایگزین حذف گردد. گلیسرول باقی مانده در بیودیزل ها به عنوان گلیسرول آزاد شناخته می شود در حالی که مونو گلیسیرید، دی گلیسیرید و تری گلیسیرید، گلیسرول پیوند یافته می باشند. مجموع گلیسرول پیوند یافته و آزاد به عنوان گلیسرول کل شناخته می شود.

ویسکوزیته بالا، قابلیت کریستال شدن، و ته نشست بیودیزل ها در ورودی انژکتور موتور سوختی (پسماند های کربنی) اساساً به دلیل حضور گلیسیریدها در بیودیزل می باشد. علاوه بر این، حضور گلیسرول در عملکرد موتور ها تاثیر گذاشته و در دراز مدت به دلیل نشر آکروئین خطرناک به داخل محیط زیست بر سلامتی انسان ها و حیوانات نیز تاثیر می گذارد. همچنین، حضور آن در بیودیزل سبب کاهش کیفیت بیودیزل تولیدی می گردد. برای غلبه بر این نقطه ضعف، استانداردهای بین المللی کنترل هایی را بر روی کیفیت و قابل اعتماد بودن بیودیزل نهایی تولید شده اعمال نموده اند. بر طبق استانداردهای ASTM، محتوای گلیسرول و گلیسرول کل بایستی به ترتیب کمتر از ۰/۰۲ و ۰/۲۴ باشد.

بخش تجربی:**تهیه SBA-15**

مزوپروس SBA-15 بر اساس روش ارائه شده توسط Zhao و همکارانش سنتز گردید. بر اساس آن ۱/۰ گرم کوپلیمر پولورونیک اسید (P123) در ۷/۵ میلی لیتر آب حل گردید و ۲۵ میلی لیتر محلول HCl با غلظت ۲ مولار، در حالی که واکنش در دمای ۳۵ درجه سانتیگراد بهم زده می شد، به آن اضافه گردید. پس از آن ۲/۳ میلی لیتر تترا اتیل اورتو سیلیکات (TEOS) به آن اضافه گردیده و واکنش به مدت زمان ۲۴ ساعت دیگر تحت همان شرایط ادامه یافت. سپس مخلوط واکنش در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفته و محصول جامد تشکیل گردیده صاف شده و با آب دی یونیزه مورد شستشو قرار گرفت. نهایتاً در دمای ۵۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۶ ساعت کلسینه شد. کاتالست تهیه شده با استفاده از طیفسنجی IR, X-RAD, SEM شناسایی گردید. (شکل ۱ و ۲)

عامل دار کردن با سولفونیک اسید:

عامل دار کردن سطح مواد سیلیکا با سولفونیک اسید، با استفاده از روش های پوششی سنتزی انجام می پذیرد. مخلوطی از ۰/۵ گرم SBA-15-X و ۰/۵۰ میلی لیتر ۳-مرکاپتوپروپیل تری متوکسی سیلان در ۱۵ میلی لیتر تولوئن به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۳۰ درجه سانتیگراد رفلکس شد. جامد حاصله و عامل دار شده با تیول، صاف گردیده، ۳ مرتبه با متانول شسته شده و در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به مدت یک شبانه روز خشک گردید. سپس گروه های تیول توسط اکسیداسیون ملایم به SO_3H تبدیل گردید. به این منظور، ۰/۵ گرم SBA-15-X عامل دار با ۱۰ میلی لیتر هیدروژن پراکسید ۳۲٪ مخلوط گردیده و در دمای اتاق به مدت ۲۴ ساعت بهم زده شد. به دنبال آن، جامد سولفون دار شده $\text{RSO}_3\text{H-SBA-15}$ صاف شده، ۳ مرتبه با متانول شسته شده، و تحت خلاء در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد خشک می گردد. پس از آن تا زمان استفاده، در دسیکاتور متصل به خلاء نگه داری می شود.

نتیجه گیری کلی:

کاتالست تهیه شده با استفاده از طیفسنجی IR, X-ray, SEM شناسایی گردید (شکل ۱ و ۲) و برای سنتز بیودیزل از التراسوند ۲۴ کیلوهرتز استفاده گردید.

تهیه بیودیزل با استفاده از امواج فراصوت:

بیودیزل مورد بررسی در این مقاله از واکنش استری شدن روغن آفتابگردان با حلال و واکنشگر متانول در حضور امواج فراصوت با نسبت های مختلف الکل / روغن و در شرایط مختلف حاصل گردید. برای بهینه سازی شرایط واکنش، نسبت الکل به روغن، زمان واکنش، دمای واکنش، و حضور مقادیر مختلف فراصوت مورد بررسی قرار گرفت.

۱- **بررسی کاتالیزگر:** برای بررسی کاتالیزگر، روغن آفتابگردان (۲ میلی لیتر) با متانول (۱۰ میلی لیتر) در بشر ۵۰ میلی لیتری مخلوط شدند و مقادیر مختلفی از کاتالیزگر از قبل تهیه شده به مخلوط واکنش اضافه گردید. نتایج حاصله در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱: اثر کاتالیزگر بر بازده واکنش

شماره آزمایش	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷
درصد مولی کاتالیزگر	۰	۰/۰۰۱	۰/۰۱	۰/۱	۰/۵	۱	۲
بازده	۲۰	۲۰	۴۵	۷۵	۹۵	۹۵	۹۵

همان گونه که در جدول ۱ مشاهده می شود بهترین بازده واکنش در حضور ۰/۵ مول کاتالیزگر، ۲ میلی لیتر روغن، ۱۰ میلی لیتر متانول در بشر ۵۰ میلی لیتری و به مدت ۲۰ دقیقه در حضور امواج فراصوت می باشد. بعد از گذشت مدت زمان ۲۰ دقیقه دستگاه مافوق صوت خاموش شده و مخلوط واکنش به مدت ۲ ساعت دیگر به حال خود رها گردید تا دو لایه مورد انتظار تشکیل گردد. لایه بالایی بیودیزل بوده و لایه پایینی گلیسرول و متانول اضافی می باشد. در صورتی که جداسازی فازها کاملاً مشخص نباشد، مقادیری آب و نمک به مخلوط اضافه می گردد تا دو لایه شکل گیرد. برای شناسایی بیودیزل تهیه شده از کروماتوگرافی گازی (GC) استفاده گردید.

۲- **بررسی مقادیر الکل:** برای بررسی مقادیر الکل مورد نیاز برای تهیه بیودیزل، در شرایط آزمایشگاهی ذکر شده، مقدار ۲ میلی لیتر روغن را در بشر ریخته و به آن ۰/۵ گرم کاتالیزور اضافه گردید و مقادیر متانول تغییر داده شد تا شرایط بهینه برای نسبت الکل/روغن به دست آید. نتایج به دست آمده نشان دادند که مقادیر حجمی برابر و یا کمتر از آن برای تشکیل بیودیزل کافی نبوده و بهترین بازده در نسبت مولی ۱:۵ الکل:روغن و بالاتر از آن به دست آمد. نتایج حاصله نشان دهنده این واقعیت است که برای این که امواج فراصوت به خوبی به مخلوط واکنش برسد، مقادیر بیشتری از حلال قطبی متانول مورد نیاز می باشد (جدول ۲).

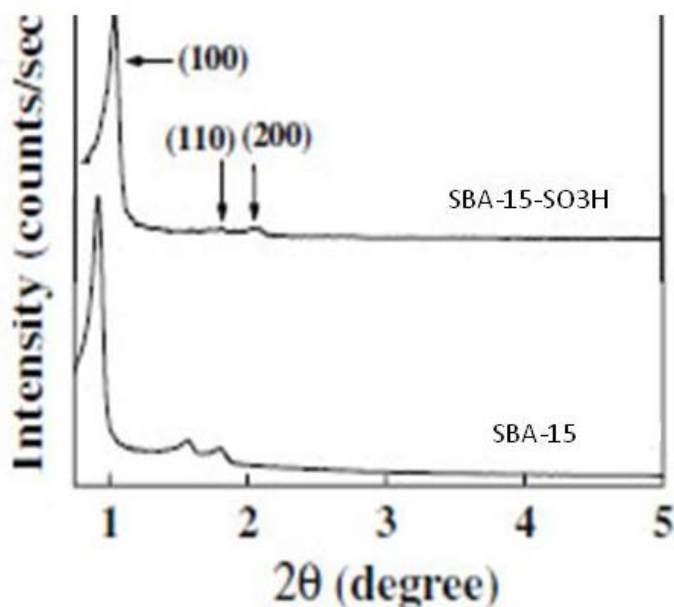
جدول ۲: اثر تغییر درصد متانول در بازده تشکیل بیودیزل

۱۰	۹	۸	۷	۶	۵	۴	۳	۲	۱	شماره آزمایش
۹	۸	۷	۶	۵	۴	۳	۲	۱	۰/۵	حجم متانول (میلی لیتر)
۹۵	۹۵	۶۵	۶۵	۶۰	۵۵	۴۰	۴۰	۳۵	۳۰	بازده

۳- تغییر زمان واکنش و فرکانس دستگاه مافوق صوت: بهترین بازده واکنش در زمان ۲۰ دقیقه و در حضور امواج

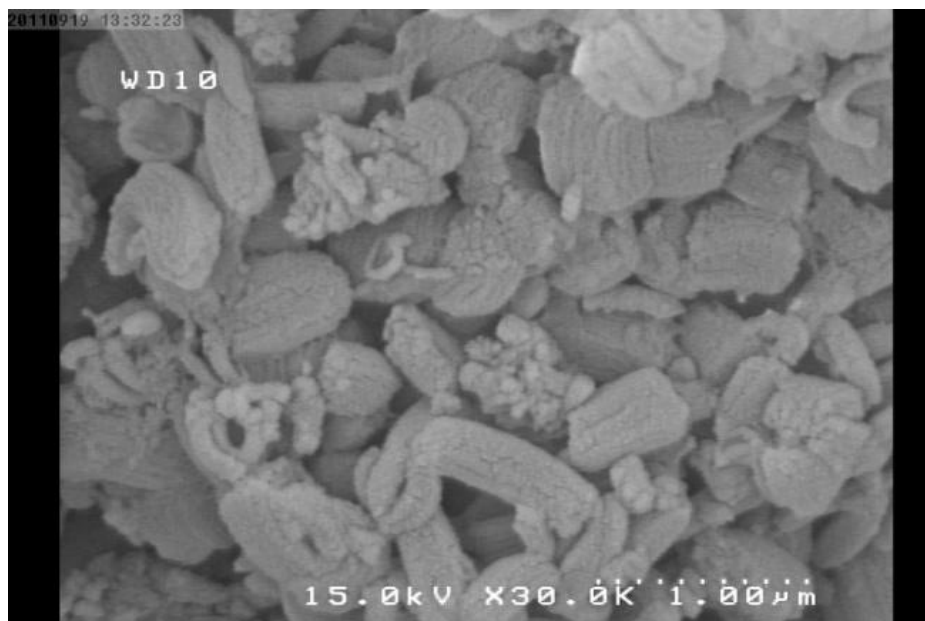
فراصوت با قدرت ۱۰۰ وات بوده است. زمان های کمتر از ۲۰ دقیقه بازده کمی داشته و زمان های بیشتر از آن نیز

بازده واکنش را افزایش ندادند.

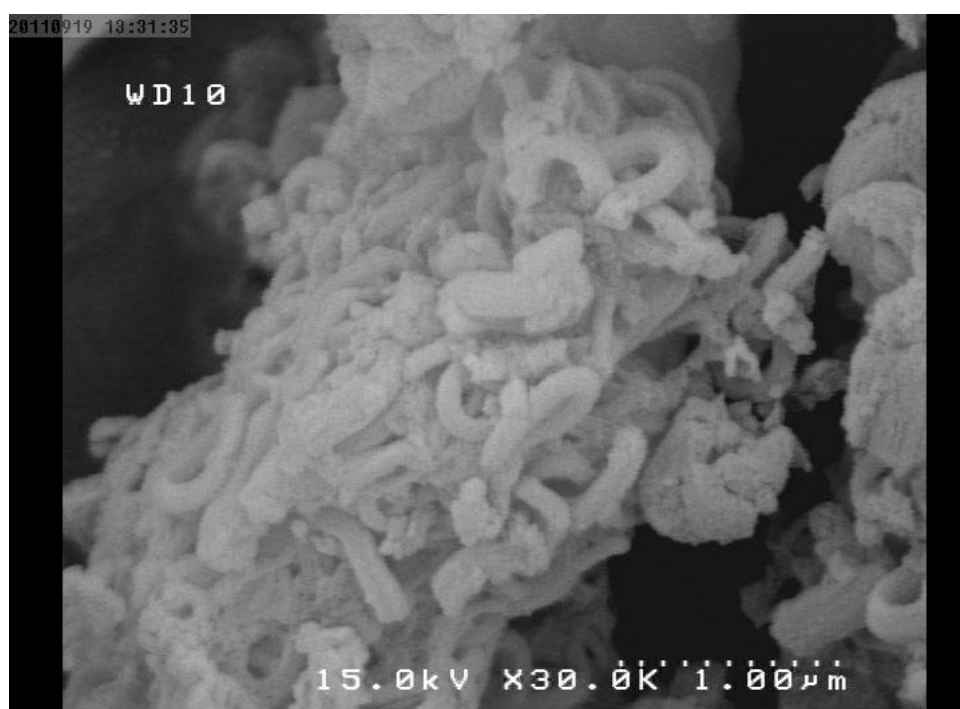


شکل ۱: XRD کاتالیست تهیه شده.

تهیه بیودیزل از روغن در حضور امواج التراسوند



شکل ۲: SEM کاتالیزور (SBA-15) تهیه شده.



شکل ۳: SEM کاتالیزور (SBA-15-SO₃H) تهیه شده.

مراجع:

- 1- M. A. Kalam and H. H. Masjuki. *Biomass Bioenerg.* 2002, **23**, 47.
- 2- F. R. Ma and M. A. Hanna. *Bioresour. Technol.* 1999, **70**, 1.
- 3- M. A. Paisley. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, A. Seidel (Ed.), pp.683–707, John Wiley, Hoboken, NJ 2007.
- 4- G. Knothe, J. Krahl, J. Van Gerpen (Eds.). *The Biodiesel Handbook*, AOCS Press, Champaign, IL. 2004.
- 5- J. M. Marchetti, V. U. Miguel and A. F. Errazu. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2007, **11**, 1300.
- 6- A. A. Kiss, A.C. Dimian and G. Rothenberg, *Adv. Synth. Catal.* 2006, **348**, 75.
- 7- G. D. Yadav and J. J. Nair, *Micropor. Mesopor. Mater.* 1999, **33**, 1.
- 8- Q. Shu, B. Yang, H. Yuan, S. Qing and G. Zhu, *Catal. Commun.* 2007, **8**, 2159.
- 9- Y. M. Park, D. W. Lee, D.-K. Kim, J. S. Lee and K. Y. Lee, *Catal. Today* 2008, **131**, 238.
- 10- W. Xie and H. Li, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2006, **255**, 1.
- 11- H. Nouredini and D. Zhu. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1997, **74**, 1457.
- 12- L. A. Nelson, T. A. Foglia and W. N. Marmer. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1996, **73**, 1191.

