

تولید بیودیزل از پسماند روغن های خوراکی با نانو کامپوزیت $\text{BaMnO}_3@ \text{Fe}_3\text{O}_4$ و بهینه‌سازی فرایند

علی وکیلی^{۱*} و سیدعلی حسینی^۱

عباس نیکو^۲

نویسنده مسئول:

yakili055@gmail.com

۱- گروه شیمی کاربردی، دانشکده‌ی شیمی، دانشگاه ارومیه

۲- گروه شیمی آلی، دانشکده‌ی شیمی، دانشگاه ارومیه

۱-چکیده

تحقیق حاضر، در ارتباط با سنتز و عملکرد نانوکامپوزیت‌های ناهمگن مغناطیسی انجام گرفته‌است؛ که هر یک از آنها در بر گیرنده‌ی نکات جدیدی در راستای رشد و توسعه‌ی این حوزه از شیمی کاربردی و فناوری آن می‌باشد. دراین پژوهش، ابتدا نانوذرات باریم منگنات هسته-پوسته بر پایه اکسید آهن به روش هم‌رسوبی سنتز گردید. کاتالیست مورد نظر توسط طیف سنجی مادون قرمز، طیف سنجی پراش اشعه‌ی ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد آنالیز و شناسایی قرارگرفتند. نتایج آنالیز SEM نشان دهنده‌ی ساختار نانومتری کاتالیست می‌باشد. نتایج به‌دست آمده از آزمون XRD نیز نشان‌دهنده متفاوت بودن نانوکامپوزیت سنتز شده با فاز مواد تشکیل دهنده‌ی کاتالیست بوده و حاکی از آن است که فاز جدیدی در نمونه ایجاد شده‌است. با استفاده از معادله شرر و نتایج XRD، اندازه ذرات تعیین گردید که در محدوده نانومتر قرار دارند. همچنین خاصیت مغناطیسی نمونه‌ها توسط تکنیک VSM اندازه‌گیری شد که نتایج حاصل از آن، خاصیت مغناطیسی را برای نمونه نشان داد. نانوکامپوزیت سنتز شده برای تولید سوخت بیودیزل، با استفاده از روغن پسماند به کار برده شد. برای حصول اطمینان از تشکیل متیل استر، نمونه‌های بیودیزل تولید شده توسط آزمون رزناس مغناطیسی هسته‌ای هیدروژن H-NMR مورد آنالیز قرارگرفتند. در تمامی نمونه‌های تولید شده، درصد متیل استر بالای ۸۰ درصد گزارش شد. در پایان خواص بیودیزل تولید شده شامل چگالی، ویسکوزیته، نقطه‌ی ابری شدن، نقطه‌ی اشتعال، عدد ستان و نقطه‌ی ریزش اندازه‌گیری شد. در مجموع تمامی مقادیر محاسبه شده با استانداردهای بیودیزل ASTM-6751 مطابقت داشتند.

واژه‌های کلیدی: بیودیزل، روغن پسماند، کاتالیزور مغناطیسی، باریم نیترات، منگنز نیترات، نانوکامپوزیت

۲- مقدمه

سوخته‌های فسیلی عوامل اصلی گرمایش جهانی هستند و در نتیجه علاقه به حرکت به سمت منابع انرژی تجدیدپذیر افزایش پیدا می‌کند.[1]

در بین این سوخته‌های زیستی، بیودیزل مورد توجه است. بیودیزل به عنوان یک نوع انرژی تجدیدپذیر است که به دلیل ظرفیت تجزیه زیستی، عدم آلودگی به آب و زمین، عدم وجود ترکیبات معطر و گوگرد، مزایای روانکاری بهبودیافته، ذخیره‌سازی، حمل‌ونقل و جابه‌جایی ایمن، به عنوان جایگزین سوخت پایدار برای سوخت دیزل در نظر گرفته شده است [2]. قابلیت تجزیه پذیری سوخت‌های بیودیزلی و حالت تسریع تجزیه‌پذیری آن سبب می‌شود که نگرانی‌ها برای آلودگی آب کم شود چرا که آب یکی از نیازهای اساسی بشر و بقای حیات و موجودات است با این شرایط می‌توان مواد شیمیایی حاصل از تجزیه‌ی مواد بیودیزلی را به راحتی در محیط زیست رها کرد [3]. بیودیزل استرهای الکلی از مخلوط اسیدهای چرب است که معمولاً به نام متیل‌استرهای اسید چرب شناخته می‌شوند که از روغن‌های گیاهی، لیپیدهای ریز جلبک، چربی‌های حیوانی و لجن فاضلاب تهیه می‌شود [4]. در کنار تجدیدپذیری و سازگاری با محیط‌زیست، مقرون به‌صرفه بودن و پایداری مسائل مهمی در تولید سوخت بیودیزل است که این مواد به در دسترس بودن و بهینه‌ی روغن و مواد بستگی دارد. از آنجا که هزینه مواد اولیه ۸۰-۶۰ درصد از کل هزینه‌ی تولید بیودیزل را تشکیل می‌دهد، انتخاب یک خوراک مناسب بسیار مهم است [3]. اگرچه اکثر بیودیزل جهانی در حال حاضر از روغن‌های فعال به دست می‌آید، استفاده از روغن‌های پسماند ارزان قیمت از نظر هزینه تولید و امنیت غذایی ارزشمند است. برای این که از روغن پسماند استفاده شود باید آن را از صافی جدا کننده عبور داد چون وجود آب در روغن بازده تولید بیودیزل را کاهش می‌دهد و حتی ممکن است به شکست واکنش منجر شود. بنابراین برای کاهش رطوبت از روش ته نشینی آب، استفاده می‌شود که مناسب ترین روش تولید بیودیزل از مواد پسماند، استفاده از روش دو مرحله‌ای استریفیکاسیون اسیدی و ترانس استریفیکاسیون بازی است [5].

ترانس استریفیکاسیون یک جایگزین ملایم و همه کاره برای واکنش‌های استریفیکاسیون بین اسید و الکل است. این تبدیل از طریق یک مبادله نیمه آلوکسی بین یک استر و یک الکل صورت می‌گیرد. این امر در صورتی مفیدتر است که یکی از اجزای واکنش ارزان باشد زیرا مخلوط‌های تعادلی تشکیل شده به مقدار زیادی به یکی از معرف‌ها نیاز دارند تا تعادل را به سمت محصول تغییر دهند. که این کار با یک کاتالیزور مناسب امکان پذیر و تسریع می‌پذیرد [6].

نانوذرات مغناطیسی به عنوان یکی از امیدوارکننده‌ترین مواد نانو ساختار به عنوان حامل‌های همه کاره برای تثبیت آنزیم، به دلیل ویژگی‌های مهم آن از جمله مساحت ویژه بالا، توانایی بارگذاری آنزیم بالا، اندازه ذرات قابل کنترل، سطح قابل تغییر مورد توجه ویژه قرار گرفته‌اند اجرا و استفاده از آنزیم‌ها دارای مسائل مهمی است که معمولاً توسط عوامل مختلفی از جمله هزینه جداسازی و خالص‌سازی بالا، عدم پایداری و طول عمر کوتاه، مهار زیرلایه‌های غیرطبیعی و دشواری کارکرد به دلیل بازیابی سخت یا کم آن با مشکل مواجه می‌شوند. خوشبختانه نانوبیوکاتالیز با استفاده از روش‌های بی‌حرکتی مختلف برای اتصال آنزیم‌ها به مواد نانوساختار، ایجاد پایداری، رفتار کاتالیزوری بالا و قابلیت استفاده مجدد، که منجر به کاهش زمان واکنش می‌شود و امکان پیاده‌سازی متفاوت را فراهم می‌کند، توانسته است بر اکثر موانع ذکر شده غلبه کند [7].

تلاش های فراوانی در جهت نزدیک کردن خصوصیات روغن های گیاهی به سوخت دیزل صورت گرفته است. مهمترین مشکل، ویسکوزیته بالا، فراریت کم و غیراشباع بودن آن است. سه روش مهم که برای جایگزین نمودن روغن های گیاهی به عنوان سوخت دیزل توسعه پیدا کرده اند عبارتند از: ۱- پیرولیز ۲- میکروامولسیون ۳- ترانس استریفیکاسیون [۸].

در این پژوهش نانوکاتالیست های مغناطیسی Fe_3O_4 به عنوان کاتالیست هتروژنی به روش هم رسوبی سنتز شد. پوشش بعدی با روی منجر به تشکیل $\text{BaMnO}_3@ \text{Fe}_3\text{O}_4$ و نانوذرات هسته-پوسته می شود. این دو کاتالیست سنتز شده به عنوان کاتالیزور بازی در فرایند ترانس استری شدن روغن پس ماند در تولد بیودیزل مورد بررسی قرار گرفت.

۳- مواد و روش ها

به منظور سنتز نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 ابتدا ۵.۵۶ گرم از سولفات آهن هفت آبه ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) و ۶.۷۵ گرم کلرید آهن ۶ آبه ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) را به نسبت یک به دو در ۳۰۰ میلی لیتر آب مقطر حل کرده، سپس مقداری سود با PH تقریبی ۱۳ تهیه کرده و داخل بورت ریخته شد. که مخلوط در حضور استایر در حال هم زدن است و دمای استایر را در ۶۰ درجه تنظیم شد. قطره قطره سود از بورت به مخلوط اضافه می شود تا PH به حالت تقریبی ۱۱ برسد. سپس که PH به حالت دلخواه رسید، سوسپانسیون حاصل دو ساعت هم زده شد. رسوب حاصل به وسیله فیلتر کاغذی صاف شد و ۲ بار با آب مقطر شستشو گردید. در پایان رسوب جمع آوری شده در دمای 50°C خشک شد و در دمای 400°C به مدت ۴ ساعت کلسینه شد. و برای سنتز نانوکامپوزیت مغناطیسی $\text{BaMnO}_3@ \text{Fe}_3\text{O}_4$ ، از روش هم رسوبی استفاده شد. روغن پسماند تهیه شده بعد از گذشت مدتی توسط فیلتر کاغذی صاف شده و سپس روغن حرارت داده شد تا آب از روغن جدا شود. سپس فعالیت کاتالیزوری نانوکامپوزیت $\text{BaMnO}_3@ \text{Fe}_3\text{O}_4$ تهیه شده با روغن پسماند آشنایی برای تولید بیودیزل مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور، مقدار معینی از روغن پسماند که قبلاً خالص سازی شده، با متانول (۱:۱، ۱:۲، ۱:۳) و کاتالیست (۰.۰۵-۰.۱۵ درصد وزنی بارگذاری شده) در داخل یک بالن سه دهانه ۲۵۰ میلی لیتر ریخته شد، سپس بالن را در داخل اولتراسونیک تحت امواج قرار می دهیم. واکنش در دماهای ۵۰ الی ۷۰ برای ۵۰ تا ۶۰ دقیقه انجام شد. پس از اتمام واکنش مخلوط واکنش تا دمای اتاق سرد شد و کاتالیست توسط یک آهن ربا خارج گردید. سپس متانول اضافی توسط روتاری تبخیر شد. در پایان فاز مایع در داخل دکانتور ریخته شد تا ۲ فاز گردد. دو فاز بیودیزل و گلیسرین از هم جدا شدند. محصول جدا شده بیودیزل پس از شستشو با آب مقطر گرم آنالیز گردید.

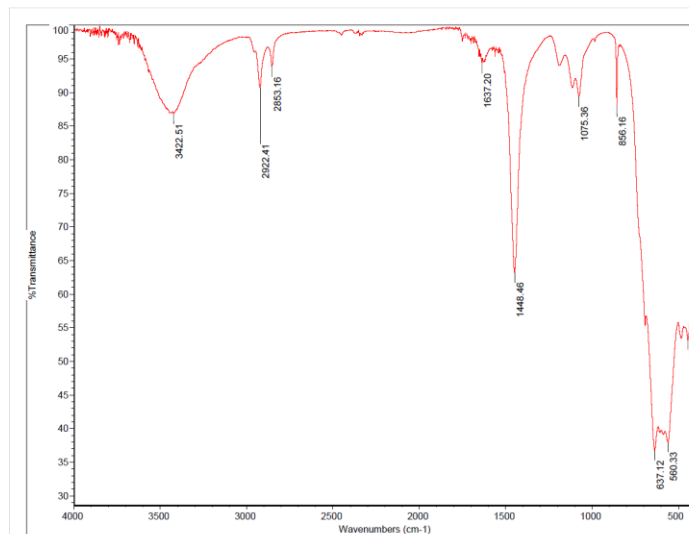
۴- نتایج و بحث

در این پژوهش به مراحل کلی تولید بیودیزل توسط نانو کامپوزیت $\text{BaMnO}_3@Fe_3O_4$ اشاره شد، یکی از مهمترین موضوعاتی که در مسیر تولید بیودیزل روبرو است استفاده از یک کاتالیزور مناسب مطابق با ماهیت روغن است. کاتالیست نقش اساسی در استری کردن روغن‌های پس ماند دارند طوری که استفاده از کاتالیست‌های ناهمگن مغناطیسی که با ماهیت جدا پذیری توسط آهنربا و استفاده‌ی مجدد از آن، کاربرد آن را در برآمد هزینه و تولید بیودیزل بالا برده است. کاتالیز ناهمگن سطحی را مهیا می‌کند تا واکنش‌دهنده‌ها (زیرلایه‌ها) به طور موقت جذب شوند. پیوندهای شیمیایی در زیرلایه‌ها به اندازه‌ی کافی ضعیف شده تا پیوندهای جدید تشکیل شوند. همچنان که محصولات تولید می‌گردند، پیوندشان به کاتالیست نسبتاً ضعیف شده و در نتیجه آزاد می‌گردند. در این پژوهش نانو کامپوزیت‌های مغناطیسی که جزو کاتالیست‌های هتروژنی بازی است و خاصیت مغناطیس دارد به روش هم روسوبی سنتز شد. کاتالیست‌های سنتز شده در فرایند استری سازی روغن پسماند و تولید بیودیزل مورد استفاده قرار گرفت. با تغییر مقدار درصد وزنی نانو کامپوزیت شرایط بهینه‌ی فرایند تولید بیودیزل و همچنین خاصیت مغناطیسی آن برای جداسازی راحت مورد بررسی قرار گرفت.

۴-۱- بررسی‌های ساختاری

۴-۱-۱- (آنالیز FT-IR)

در شکل (۴-۱) طیف FT-IR نمونه‌ی $\text{BaMnO}_3@Fe_3O_4$ را نشان می‌دهد. طیف زیر مربوط به نمونه‌ی $\text{BaMnO}_3@Fe_3O_4$ است، پیک‌های شاخص در نواحی $444/99\text{ cm}^{-1}$ ، $506/33\text{ cm}^{-1}$ ، $637/12\text{ cm}^{-1}$ و $3422/51\text{ cm}^{-1}$ ظاهر شده‌است. نوار جذبی قوی در ناحیه‌ی 421 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندی Fe-O و نوار جذبی ظاهر شده در ناحیه‌ی 539 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای Ba-O می‌باشد. همچنین نوار مشاهده شده در 3422 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های هیدروکسیل می‌باشد و باند جذبی در 1026 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی گروه O-H می‌باشد. با استفاده از طیف FT-IR روی کاتالیست‌های سنتز شده نیز می‌توان فعالیت کاتالیستی را مورد بررسی قرار داد.

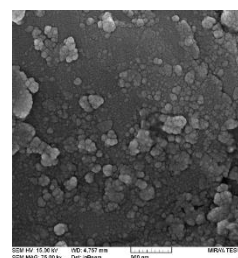
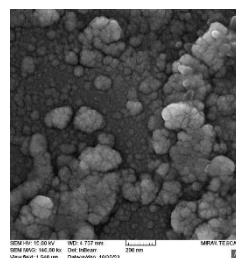


شکل (۴-۱) طیف FT-IR نمونه $\text{BaMnO}_3@\text{Fe}_3\text{O}_4$

۴-۱-۲- آنالیز (Sem)

به منظور شناخت سطح ظاهری کاتالیست از آنالیز (Sem) استفاده شد.

شکل (۴-۲) تصویر الکترونی از نانو کامپوزیت‌ها را نشان می‌دهد. واژه نانو کامپوزیت به کامپوزیت‌هایی که حداقل یکی از ابعاد پراکنده در آن در مقیاس نانو (متر) باشد، اطلاق می‌شود. در واقع یک یا چند جزء از آن، ابعادی کمتر از ۱۰۰ نانومتر دارد. شکل‌های موجود به وضوح نشان می‌دهد که ساختار مواد از دو فاز تشکیل شده است، یک فاز کریستالی و فاز دیگر به صورت نانو با سطوحی تقریباً یکسان تشکیل شده است. این مواد در مقیاس ۲۰۰ الی ۵۰۰ نانومتر بررسی شده است که وجود ذرات کروی به اندازه‌های ۴۶ نانومتر تا ۵۰ نانومتر که نشان دهنده وجود ساختار نانو در کاتالیست است.



شکل (۴-۲) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی



References:

1. Beldycka-Bórawska, A., et al. *Factors Shaping Performance of Polish Biodiesel Producers Participating in the Farm Accountancy Data Network in the Context of the Common Agricultural Policy of the European Union*. *Energies*, 2022. **15**, DOI: 10.3390/en15197400.
2. Knothe, G. and L.F. Razon, *Biodiesel fuels*. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2017. **58**: p. 36-59.
3. Bidir, M., et al., *The role of nanoparticles on biofuel production and as an additive in ternary blend fuelled diesel engine: A review*. *Energy Reports*, 2021. **7**: p. 3614-3627.
4. Firoz, S., *A review: advantages and disadvantages of biodiesel*. *International Research Journal of Engineering and Technology*, 2017. **4**(11): p. 530-533.
5. Dworakowska, S., S. Bednarz, and D. Bogdal. *Production of biodiesel from rapeseed oil*.
6. Mofijur, M., et al., *Impact of nanoparticle-based fuel additives on biodiesel combustion: An analysis of fuel properties, engine performance, emissions, and combustion characteristics*. *Energy Conversion and Management: X*, 2024. **21**: p. 100515.
7. Wang, B., et al. *Enabling Catalysts for Biodiesel Production via Transesterification*. *Catalysts*, 2023. **13**, DOI: 10.3390/catal13040740.
8. Wang, Q., et al. *Co-Immobilization of Lipases with Different Specificities for Efficient and Recyclable Biodiesel Production from Waste Oils: Optimization Using Response Surface Methodology*. *International Journal of Molecular Sciences*, 2023. **24**, DOI: 10.3390/ijms24054726.