

## تولید دیزل زیستی از دانه‌های گوجه‌فرنگی توسط فرایند تبادل استری مستقیم

سید مجتبی صدر عاملی<sup>۱\*</sup>، امیرحسین مؤذن دهکردی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> استاد دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

sadrameli@modares.ac.ir

<sup>۲</sup> کارشناس ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

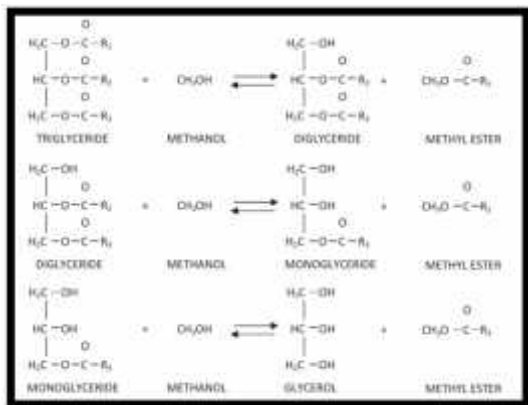
amirhossein.moazen@yahoo.com

چکیده: یکی از روش‌های تولید دیزل زیستی از دانه‌های روغنی، روش مستقیم می‌باشد. در این روش به‌جای آنکه ابتدا روغن استخراج شود و سپس واکنش استری شدن با روغن حاصل شده انجام گیرد، دانه‌ها به‌طور مستقیم وارد واکنش شده و دیزل زیستی تولید می‌شود. در این مقاله به امکان‌سنجی و بهینه‌سازی این واکنش بر روی دانه‌های گوجه‌فرنگی پرداخته شده است. اثر دو متغیر نسبت مولی الکل به روغن (۳۰۰/۱، ۵۰۰/۱ و ۷۰۰/۱) و درصد وزنی کاتالیست به روغن (۰.۲٪، ۰.۸٪ و ۱.۴٪) بر درصد بازده واکنش بررسی شده است. همچنین آزمایش‌ها در دو گروه انجام گرفته است: در گروه اول فرایند ترنس-استری شدن و در دیگری ابتدا فرایند استری شدن و سپس فرایند ترنس-استری شدن انجام شده است. بر اساس مشاهدات انجام‌گرفته، بالاترین بازده برای شرایطی که از فرایند ترنس-استری شدن استفاده شد، در نسبت مولی الکل به روغن ۷۰۰/۱ و درصد وزنی کاتالیست به روغن ۱.۴٪، بازده واکنش حدود ۶۲٪ به دست آمد همچنین بالاترین درصد تبدیل نیز برای فرایند استری شدن در نسبت مولی الکل به روغن ۳۰۰/۱ و درصد وزنی کاتالیست به روغن ۰.۲٪، حدود ۹۹٪ مشاهده شد.

واژه‌های کلیدی: روش مستقیم، دیزل زیستی، بیودیزل، ترنس استری شدن، دانه گوجه‌فرنگی.

کند. این اولین نوع دیزل زیستی بود که تولید شده است [۵]. مراحل فرایند در شکل (۱) بیان شده است.

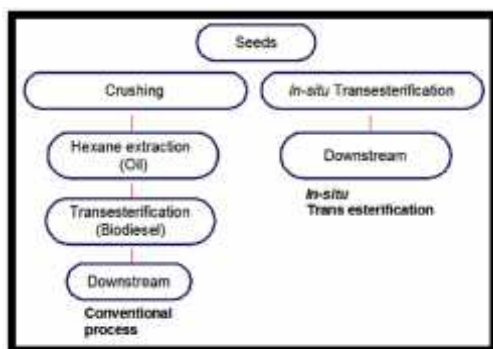
### ۱. مقدمه



شکل (۱): مراحل مختلف فرایند تبادل استری در تولید دیزل زیستی گام اول، تبدیل تری گلیسرید به دی گلیسرید و سپس به مونو گلیسرید و در آخر تبدیل به گلیسرول [۵].

روش تبادل استری مستقیم یک روش جایگزین برای روش تبادل استری رایج است. در این شیوه به جای اینکه ابتدا روغن استخراج شود و سپس فرایند استری شدن روی آن انجام گیرد، مستقیماً فرایند تبادل استری روی ماده حاوی روغن انجام می‌گیرد و دیگر نیازی به مراحل استخراج و خالص‌سازی روغن نیست. بازده روش استری شدن مستقیم، به صورت درصد دیزل زیستی در فاز غنی از بیودیزل نسبت به مقدار روغن موجود در ماده خام تعریف می‌شود و همچنین خلوص به صورت درصد بیودیزل موجود در محصول تعریف می‌شود که معمولاً به روش کروماتوگرافی گازی<sup>۱</sup> تعیین می‌شود [۶].

شکل (۲) مقایسه نمایشی از روش تبادل استری معمولی و تبادل استری مستقیم را نشان می‌دهد. واضح است که تعداد مراحل روش مستقیم (مرحله خرد کردن و استخراج روغن حذف شده) کمتر است.



شکل (۲): مقایسه روش تبادل استری شدن معمولی و روش مستقیم [۶]

نیاز روزافزون جهان به منابع جدید انرژی به ویژه در بخش حمل و نقل، از مشکلات اساسی کشورهای توسعه یافته و حتی در حال توسعه است. این مشکل همانند دهه‌های گذشته فقط به کشورهای واردکننده نفت اختصاص ندارد، بلکه حتی تولیدکنندگان بزرگ نفت از جمله ایران نیز با مشکلات متعددی در زمینه تهیه سوخت روبه‌رو هستند. کمبود یا کاهش ظرفیت پالایشی در جهان از عوامل بروز این مشکلات است. همچنین آلودگی ناشی از سوخت‌های فسیلی، افزایش قیمت این منابع و پایان پذیر بودن آنها نیز از عواملی است که بشر را به تلاش برای دستیابی به سوخت‌های برای جایگزینی این منابع واداشته است [۱].

در حال حاضر ۸۰ درصد انرژی مصرفی جهان از سوخت‌های فسیلی تأمین می‌شود که این مقدار تا سال ۲۰۳۰ با رشد ۵۰ درصدی مواجه خواهد شد [۲]. حدود ۷۵ درصد انرژی مورد نیاز جهان از سه سوخت عمده فسیلی شامل نفت، گاز و زغال سنگ تأمین می‌شود. بر اساس برآوردهای موجود، ذخیره نفت خام کره زمین ۱۰۰۰ تا ۱۵۰۰ میلیارد بشکه است که بشر تا سال ۲۰۸۰ میلادی می‌تواند از نفت خام موجود در کره زمین بهره‌مند شود. این در حالی است که این زمان برای منابع گاز طبیعی تا سال ۲۰۴۷ و برای زغال سنگ تا سال ۲۱۸۰ تخمین زده شده است [۲].

دیزل زیستی سوختی پاک است که از منابع طبیعی و قابل تجدید مانند روغن‌های گیاهی ساخته می‌شود. در حال حاضر لفظ «دیزل زیستی» به‌طور استاندارد برای (mono-alkyl ester) به کار برده می‌شود. استفاده از دیزل زیستی در یک موتور گازوئیلی معمولی باعث کاهش هیدروکربن‌های نسوخته و مونواکسیدکربن می‌شود. همچنین ویژگی‌های فیزیکی دیزل زیستی بسیار شبیه گازوئیل معمولی است [۳]. دیزل زیستی، غیرسمی و بدون گوگرد و ترکیبات آروماتیک است. دیزل زیستی را می‌توان از روغن‌های گیاهی و چربی حیوانات تولید کرد. هزینه تولید این نوع سوخت در اروپا (سال ۲۰۱۵) به‌طور متوسط ۱-۰/۸ دلار برای هر لیتر بوده است که فقط ۵ سنت آن هزینه تبدیل روغن به دیزل زیستی بوده و مابقی هزینه تولید روغن خام می‌باشد [۴]. رایج‌ترین فناوری تولید دیزل زیستی، استری شدن روغن (تری گلیسرید) با الکل به دیزل زیستی (استرهای آلکیل اسید چرب، FFAE) به‌عنوان محصول اصلی و گلیسرین به‌عنوان محصول جانبی است، چاوانی در سال ۱۹۳۷ توانست روش استری شدن را کشف

بیشتر از نسبت استوکیمیتری آن‌هاست [۱۵]. برای مثال، سیلر مارینکوویچ و توماسویچ [۱۶] از نسبت ۱/۳۰۰ (روغن: الکل) در آزمایش خود استفاده کردند و به درصد تبدیل ۹۸/۲٪ دست یافتند.

### مزایا و معایب فرایند تبادل استری مستقیم

- سادگی فرایند، چون نیازی به جداسازی روغن خام نیست.
- مناطق دورافتاده و روستاها می‌توانند سوخت مورد نیاز خود را با این روش تهیه کنند.
- استفاده از پسماندهای غیر قابل استفاده و کم‌ارزش برای این روش.
- این روش برای تولید دیزل زیستی از ریزجلبک‌ها می‌تواند بسیار مؤثر باشد؛ زیرا استخراج روغن ریزجلبک‌ها فرایندی پرهزینه و انرژی‌بر است.
- روند این فرایند با چالش‌های بزرگی روبه‌روست، به‌ویژه در بحث اقتصادی. یکی از بزرگ‌ترین مشکلات این روش، حجم زیاد الکل مورد نیاز است.
- بازده پایین نیز از دیگر معایب این روش به شمار می‌رود.
- انرژی مکانیکی لازم برای اختلاط این واکنش نیز نسبت به روش مرسوم بیشتر است.

## ۲. شرح آزمایش

هدف از انجام پژوهش پیش رو، امکان‌سنجی تولید بیودیزل به روش تبادل استری مستقیم از دانه‌های گوجه‌فرنگی حاصل از ضایعات گوجه‌فرنگی و یافتن بهترین درصد بازده و درصد تبدیل این فرایند است. برای این منظور متغیرهای زیر بررسی و مقایسه شد.

### ۱.۲. متغیرهای مورد آزمایش

در فرایند تبادل استری مستقیم، متغیرهای گوناگونی مانند نسبت مولی الکل به روغن، دمای واکنش، زمان واکنش، غلظت کاتالیست، نوع کاتالیست، نوع الکل، سرعت همزن، رطوبت موجود در دانه‌ها، اندازه ذرات و نوع روش استفاده شده برای تولید دیزل زیستی تأثیرگذار است. در پژوهش پیش رو، تأثیر سه متغیر نسبت مولی الکل به روغن، غلظت کاتالیست و روش انجام فرایند، به دلیل اهمیت و تأثیر بیشتر این متغیرها نسبت به متغیرهای دیگر بر واکنش تبادل استری، مورد بررسی قرار گرفته است و بقیه متغیرها همان گونه که در جدول (۱) نشان داده شده است، در تمام آزمایش‌ها کاملاً ثابت در نظر گرفته شده‌اند. همچنین برای تمام آزمایش‌ها مقدار ۲۰ گرم از دانه‌های خرد و خشک‌شده استفاده شده است.

از زمانی که هارینگتون و دارسی ایوانز [۷] روش تبادل استری مستقیم را معرفی کردند، تحقیقات متعددی برای بررسی عملکرد و امکان‌سنجی این روش انجام گرفته است.

مطالعات مختلفی از طرف هس و همکاران [۸]، شویت و همکاران [۹] و هاروی و همکاران [۱۰] روی دانه‌های روغنی از جمله کلزا، آفتابگردان، دانه جاتروفا و حلال‌های مختلف صورت گرفته است. ترکیبات اسید چرب حاصل از روغن‌های تولیدشده توسط این مواد تفاوت قابل ملاحظه‌ای دارد. از این رو متغیرهای فرایند متفاوت است و این امر روی خواص دیزل زیستی مانند عدد ستان تأثیر می‌گذارد. روش مستقیم می‌تواند تقریباً برای هر ماده روغنی استفاده شود [۸].

گزارش ارائه‌شده توسط کیلیدیران و همکاران [۱۱] و کیان و همکاران [۱۲] نشان می‌دهد که تبادل استری مستقیم بدون کاتالیست تقریباً غیرفعال است. الکل‌های با زنجیره کوتاه، به‌خصوص متانول، حلال‌های ضعیفی برای روغن هستند. همچنین آن‌ها گزارش کردند که متانول به‌تنهایی فقط قادر به استخراج ۴/۵٪ روغن (بر حسب جرم دانه) از ۲۰ گرم دانه سویاست و این در حالی است که این مقدار برای استخراج با نرمال هگزان ۴۵٪ می‌باشد. کاتالیست اسیدی یا قلیایی در فرایند تبادل استری باعث شکسته شدن دیواره دانه‌های روغنی می‌شود و در نتیجه دسترسی متانول به روغن درون سلول را آسان می‌کند.

رن و همکاران [۱۳] طی بررسی‌های خود روی فرایند تبادل استری مستقیم از دانه کانولا با استفاده از میکروسکوپ الکترونی و میکروسکوپ نوری، درصد تبدیل ۹۵-۹۷٪ را گزارش دادند. آن‌ها بیان کردند زمانی که از کاتالیست اسیدی (اسید سولفوریک) استفاده شود، زمان لازم برای رسیدن به تبدیل ۹۷٪ حدود ۴ ساعت است؛ این در حالی است که کاتالیست قلیایی (هیدروکسید سدیم) به ۲ ساعت زمان برای رسیدن به همان درصد تبدیل لازم دارد.

ما و هانا [۱۴] گزارش دادند که حضور آب در فرایند تبادل استری معمولی باعث کاهش بازده می‌شود. کیان و همکاران [۱۲] گزارش دادند زمانی که رطوبت دانه‌های سویا از ۸/۷٪ به ۱/۹٪ کاهش یابد، مقدار تبدیل درصد نیز از ۸۰٪ به ۹۸٪ بهبود می‌یابد.

تقریباً تمام محققان معتقدند که در این فرایند، چه با کاتالیست اسیدی و چه با کاتالیست قلیایی، نسبت مولی الکل به روغن بسیار

1. In-Situ
2. Cetane Number
3. N-Hexane
4. Canola
5. Electronic Microscope
6. Optical Microscope

وزنی از روغن درون دانه‌ها مورد بررسی قرار گرفت.

### ۳.۱.۲. متغیر نوع واکنش

طبق مطالعات انجام‌گرفته، برای تولید دیزل زیستی به روش مستقیم، به‌طور معمول از دو روش ترنس استری شدن و استری شدن استفاده می‌شود. واکنش ترنس استری شدن مربوط به زمانی است که محتوای اسیدهای چرب درون روغن مورد آزمایش کم است (معمولاً عدد اسیدی کمتر از ۰/۵) که در این صورت از کاتالیست قلیایی مانند پتاسیم هیدروکسید یا سدیم هیدروکسید استفاده می‌شود. واکنش استری شدن نیز زمانی کاربرد دارد که محتوای اسید چرب درون روغن زیاد باشد که در این صورت از کاتالیست اسیدی مانند اسید سولفوریک استفاده می‌شود.

در روشی دیگر ابتدا واکنش استری شدن انجام می‌شود و بلافاصله با افزودن مقدار مناسبی از کاتالیست قلیایی واکنش به‌سمت واکنش ترنس استری شدن برده می‌شود. این کار که به آن پیش استری شدن نیز گفته می‌شود، معمولاً باعث افزایش درصد تبدیل دیزل زیستی تولید شده خواهد شد.

آزمایش‌ها برای مقایسه و بررسی نوع واکنش در دو دسته انجام گرفت: دسته اول با واکنش ترنس استری شدن و دسته دوم با انجام یک پیش استری شدن و پس از آن انجام واکنش استری شدن صورت گرفت و نتایج حاصل مقایسه شد.

### ۲.۲. مواد

متانول با خلوص ۹۹/۹۹٪ از شرکت مرک آلمان و نرمال هگزان از شرکت مجلی ایران به‌عنوان حلال استفاده شدند. همچنین اسید سولفوریک با خلوص ۹۸٪ و سدیم هیدروکسید با خلوص ۹۷٪ به‌عنوان کاتالیست واکنش و گلاسیال استیک اسید با خلوص ۹۹٪ به‌منظور خنثی‌سازی کاتالیست قلیایی نیز از شرکت مرک آلمان تهیه شد. فنل فتالین به‌عنوان شناساگر مورد استفاده قرار گرفت و دانه گوجه‌فرنگی با خلوص ۹۹٪ از شرکت کشاورزی فلات تهران تهیه شد (شکل ۳).



شکل (۳): دانه گوجه‌فرنگی تهیه‌شده از شرکت فلات

جدول (۱): متغیرهای ثابت در آزمایش و مقادیر آنها

مقدار	متغیر
متانول	نوع الکل
سدیم هیدروکسید	نوع کاتالیست
۱ ساعت	زمان واکنش
۶۰ درجه سانتی‌گراد	دمای واکنش
۴۰۰ دور در دقیقه	سرعت همزن
کمتر از ۲ درصد	رطوبت دانه‌ها
مش‌بندی بین ۲۰۰-۴۰۰	اندازه ذرات

### ۱.۱.۲. متغیر نسبت مولی الکل به روغن

یکی از مهم‌ترین متغیرهای تعیین‌کننده بر بازده بیودیزل، میزان الکل استفاده‌شده در فرایند است. در واکنش استری شدن معمولی که با روغن استخراج‌شده انجام می‌گیرد، معمولاً مقدار بهینه به‌ازای نسبت مولی الکل به روغن ۶ به ۱ است، ولی در فرایند تبادل استری مستقیم که دانه‌ها به‌صورت مستقیم وارد فرایند واکنش می‌شوند، به‌دلیل محدودیت‌های انتقال جرم، این مقدار بسیار بیشتر است. حداقل مقدار الکل لازم برای این فرایند برابر مقداری است که تمام سطح دانه‌های داخل ظرف واکنش درون الکل قرار گیرد. این مقدار با توجه به نوع دانه‌ها و نوع الکل مورد استفاده متفاوت است.

در آزمایش‌های انجام‌گرفته با توجه به مشخص بودن جرم مولی متانول (۳۲/۰۴ g/mol) و نوع و مقدار دانه مورد استفاده (دانه گوجه‌فرنگی)، حداقل مقدار نسبت مولی الکل به روغن حدود ۱۵۰ به ۱ بوده است. در آزمایش‌های صورت‌گرفته، نسبت مولی الکل به روغن ۱۵۰ به ۱ نتوانست حد انتظارات لازم برای انجام فرایند را برآورده سازد. با توجه به مطالب ذکرشده، برای تعیین تأثیر میزان الکل بر واکنش، مقادیر ۱/۳۰۰، ۱/۵۰۰ و ۱/۷۰۰ (نسبت مولی روغن به متانول) مورد بررسی قرار گرفت.

### ۲.۱.۲. متغیر غلظت کاتالیست

غلظت کاتالیست یکی دیگر از عوامل مهم در تولید دیزل زیستی است که در مقاله‌های متعددی به مقایسه و بررسی غلظت‌های متفاوت از کاتالیست پرداخته شده است. اغلب این مقادیر در محدوده ۰/۱ تا ۴ درصد وزنی از وزن روغن درون دانه‌ها بوده است و معمولاً بیشترین بازده در غلظت ۲ درصد وزنی به دست آمده است. در برخی از جدیدترین بررسی‌ها (۱۷ و ۱۸) غلظت مورد استفاده از کاتالیست قلیایی تا ۱۵ درصد وزنی روغن دانه‌ها افزایش یافته است.

در پژوهش پیش رو به‌منظور مشخص کردن تأثیر غلظت کاتالیست بر بازده بیودیزل حاصل از دانه‌های گوجه‌فرنگی، مقادیر ۰/۲، ۰/۸ و ۱/۴

### ۳.۲. روش انجام واکنش

در این قسمت به شرح روش انجام آزمایش‌های صورت گرفته برای تولید دیزل زیستی به روش تبادل استری مستقیم از دانه‌های گوجه‌فرنگی پرداخته شده است.

#### ۱.۳.۲. خرد کردن و خشک کردن دانه‌ها

دو عامل مهم در فرایند تبادل استری مستقیم دانه‌ها، میزان رطوبت و اندازه دانه‌هاست که کوچک‌تر بودن اندازه دانه‌ها و پایین‌تر بودن رطوبت آن‌ها باعث افزایش بازده خواهد شد. با توجه به مطالب ذکر شده دانه‌ها توسط مخلوط‌کن خرد شد. شایان ذکر است که نوع مخلوط‌کن همان گونه که در منابع بیان شده، از نوع مخلوط‌کن‌های خانگی بوده است [۱۹]. اندازه مش دانه‌های خرد شده توسط غربال‌هایی با مش‌بندی مشخص (۴۰۰ و ۲۰۰) تعیین شد. دانه‌های خرد شده وزن شدند و روی شیشه ساعت قرار داده شدند و برای خشک شدن به مدت ۲ ساعت (پس از این زمان وزن دانه‌ها ثابت شد که این امر نشان‌دهنده کافی بودن این زمان جهت خشک شدن کامل دانه‌هاست) داخل آون با دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند و برای تعیین درصد رطوبت<sup>۱</sup> داخل دانه‌ها، بلافاصله پس از خروج از آون دوباره وزن شدند و سپس به منظور عدم جذب رطوبت به ظرف درپوش‌دار منتقل شدند. رابطه (۱) روش محاسبه محتوای رطوبت دانه‌ها را نشان می‌دهد [۱۷].

$$W_m = \frac{w_w - w_d}{w_w} \times 100 \quad (1)$$

که در آن،  $w_m$  درصد رطوبت دانه‌ها،  $w_w$  وزن دانه‌ها قبل از خشک شدن و  $w_d$  وزن دانه‌ها پس از خشک شدن است.

#### ۲.۳.۲. روش استخراج و تعیین درصد روغن دانه‌ها

به منظور تعیین درصد روغن داخل دانه‌های مورد آزمایش، از سوکسله استفاده شد. مقدار ۲۰ گرم از دانه‌های خشک شده به مدت ۲۴ ساعت در ۱۰۰ میلی‌لیتر نرمال هگزان خیسانده شد و سپس به همراه ۲۰۰ میلی‌لیتر نرمال هگزان دیگر درون ظرف سوکسله قرار گرفت. ظرف سوکسله به منظور جلوگیری از اتلاف حرارتی با پشم شیشه عایق شد و سپس به مدت ۸ ساعت روی هیتر قرار گرفت. سپس نرمال هگزان توسط تقطیر اتمسفریک بازیابی شد و مقدار روغن باقی‌مانده درون ظرف وزن شد و طبق رابطه (۲)، درصد محتوای روغن درون دانه‌ها محاسبه شد [۱۷].

$$w_t = \frac{w_o}{20} \times 100 \quad (2)$$

که در آن  $w_t$  درصد روغن دانه،  $w_o$  وزن روغن استخراج شده و ۲۰ هم وزن دانه‌های استفاده شده در آزمایش است.

روغن‌ها معمولاً حاوی مقادیری از اسیدهای چرب آزاد (FFA) هستند که باعث تغییر pH آن‌ها می‌شود و برای انجام دقیق‌تر آزمایش‌ها باید مقدار آن در محاسبات اعمال شود. عدد اسیدی یکی از واحدهای مشخص‌کننده میزان اسیدهای چرب موجود در روغن است و عبارت است از مقدار سدیم هیدروکسید (یا پتاسیم هیدروکسید) لازم برای خنثی کردن اسیدهای چرب درون روغن. همچنین روغن‌های با عدد اسیدی بالا (> ۰/۵) در فرایند ترنس استری شدن به علت تولید صابون، بازده پایین‌تری دارند و یا باید با روش استری شدن به دیزل زیستی تبدیل شوند و یا قبل از انجام ترنس استری شدن با روش استری شدن مقدار اسیدهای چرب آزاد آن‌ها کاهش یابد [۲۰ و ۲۱].

#### ۳.۳.۲. روش تعیین ترکیب درصد اسید چرب روغن

تعیین ترکیب درصد اسیدهای چرب موجود در نمونه روغن، توسط آزمایشگاه انرژی‌های تجدیدپذیر دانشکده کشاورزی دانشگاه تربیت مدرس و به روش متکالف<sup>۲</sup> انجام گرفته است [۲۱]. در این روش، مقدار ۰/۱۵ گرم از روغن استخراج شده، توزین و به آن ۴ میلی‌لیتر محلول ۰/۵ مول بر لیتر سود در متانول اضافه می‌شود و به مدت ۱۰ دقیقه درون بشر حاوی آب در حال جوش حرارت داده می‌شود. سپس ۵ میلی‌لیتر بور تری فلورید ( $BF_3$ ) ۱۲٪ وزنی در متانول به آن اضافه شده و دوباره ۳ دقیقه داخل حمام آب جوش قرار می‌گیرد. بعد از آن نمونه تا دمای محیط خنک شده و ۵ میلی‌لیتر محلول سدیم کلراید اشباع به آن اضافه می‌شود. سپس محلول را به همراه ۲۰ میلی‌لیتر اتر<sup>۳</sup> درون دکانتور قرار داده و به مدت ۱ دقیقه تکان داده می‌شود و سپس منتظر مانده تا فازها جدا شوند. فاز بالایی (فاز حاوی اتر) جداسازی شده و پس از عبور از کاغذ صافی، اتر توسط حرارت دادن روی هیتر در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد جداسازی می‌شود. محلول باقی‌مانده را توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی آنالیز و ترکیب درصد روغن مشخص می‌شود. گفتنی است که در این روش اسیدهای چرب به استر آن‌ها تبدیل می‌شود و سپس آنالیز می‌شوند و نتیجه حاصل از آنالیز نیز ترکیب درصد استر اسیدهای چرب است.

#### ۴.۳.۲. روش انجام واکنش ترنس استری و استری شدن

مقدار ۲۰ گرم دانه که خرد و خشک شده بود، توزین شد و به همراه ۵۰ میلی‌لیتر متانول به درون ظرف درپوش‌دار منتقل شد تا به مدت ۲۴

2. Metcalfe  
3. Ether

1. Moisture

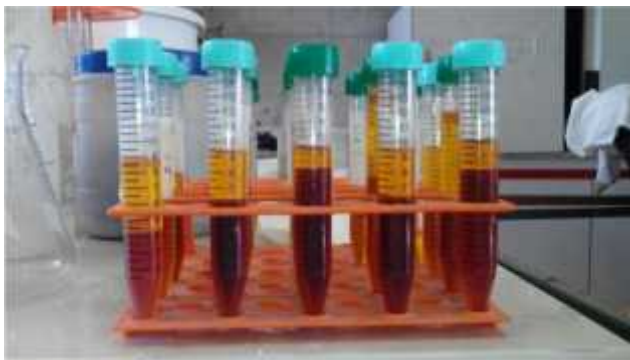
از کاغذ صافی عبور نمی‌کند. در این روش، قیف سرامیکی به‌وسیله ظرف مخصوص قیف بوختر<sup>۱</sup> به پمپ خلاً متصل شد و به‌خوبی عایق‌بندی انجام گرفت تا با ایجاد مکش لازم جداسازی ذرات جامد از قسمت مایع به‌صورت کامل انجام شود.

### ۷.۳.۲. بازیابی متانول

در روش تبادل استری مستقیم، مقدار الکل مورد استفاده بسیار زیاد است؛ این مسئله یکی از معایب این روش نیز می‌باشد. این موضوع، بازیابی الکل برای استفاده مجدد را امری اجتناب‌ناپذیر می‌کند. در این پژوهش پس از جداسازی ذرات جامد، متانول مازاد در محلول به‌دست‌آمده توسط یک سامانه تقطیر اتمسفریک متشکل از ارلن، چگالنده و گرمکن الکتریکی بازیابی شد.

### ۸.۳.۲. جداسازی فازها

مخلوط حاصل پس از جداسازی الکل، حاوی دیزل زیستی، گلیسرین، روغن واکنش‌نده، مقادیر ناچیزی الکل، ذرات جامد بسیار ریز عبور کرده از صافی و احتمالاً مقادیری از کاتالیست خنثی‌نشده است. مخلوط حاصل درون لوله فالكون<sup>۲</sup> ریخته شد و به‌مدت ۱۰-۱۵ دقیقه درون سانتریفیوژ با سرعت ۴۵۰۰ دور در دقیقه قرار گرفت تا فازهای آن کاملاً از یکدیگر جدا شوند (شکل ۴). لایه بالایی (غنی از دیزل زیستی) حاوی دیزل زیستی و ناخالصی‌های دیگر و لایه زیرین (غنی از گلیسرین) حاوی گلیسرین و ناخالصی‌های دیگر است. گفتنی ذکر است که در دمای اتاق دانسیته<sup>۳</sup> گلیسرین برابر  $g/cm^3$  و دانسیته دیزل زیستی  $g/cm^3$  است.



شکل (۴): نمونه‌های فازهای جداشده پس از استفاده از سانتریفیوژ.

فاز غنی از دیزل زیستی بالا و فاز غنی از گلیسرین پایین

ساعت خیسانده شود. این کار باعث می‌شود تا غشای سلولزی دانه‌ها نرم شده و باعث تسهیل در فرایند انتقال جرم هنگام انجام واکنش گردد. سپس محتوای ظرف (الکل و دانه‌ها) به‌همراه مقدار مشخص شده از متانول برای هر آزمایش، به ظرف آزمایش منتقل شد.

ظرف آزمایش متشکل از یک بالن ته‌صاف دو شعبه بود که یک سر آن متصل به چگالنده جهت بازگردانی مواد تبخیرشده به ظرف واکنش و سر دیگر آن به‌منظور قرار دادن دماسنج جهت کنترل دمای داخل ظرف و همچنین افزودن مواد مورد نیاز به ظرف واکنش مورد استفاده قرار گرفت. ظرف واکنش روی گرمکن الکتریکی تا دمای  $(60 \pm 2)$  درجه سانتی‌گراد گرم شد (به‌منظور یکنواخت بودن دمای تمام نقاط ظرف و جلوگیری از اتلاف انرژی، ظرف توسط عایق پشم شیشه پوشانده شده بود). برای همگن شدن مخلوط واکنش، همزن مغناطیسی با سرعت ۴۰۰ دور در دقیقه، داخل ظرف تنظیم شد.

زمانی که دمای مخلوط واکنش به ۶۰ درجه سانتی‌گراد رسید، مقدار معین شده از سدیم هیدروکسید (مقدار مازاد جهت خنثی کردن اسید روغن نیز منظور شد) به ظرف اضافه شد. پس از گذشت مدت زمان ۱ ساعت، همزن متوقف و ظرف واکنش از روی گرمکن الکتریکی برداشته شد و برای اطمینان از متوقف شدن واکنش، کاتالیست واکنش (سدیم هیدروکسید) توسط گلاسیال استیک اسید خنثی گردید و با کاغذ تورنسل خنثی بودن آن بررسی شد [۱۷].

### ۵.۳.۲. روش پیش استری شدن و ترنس استری شدن

روش دیگری که برای انجام واکنش انجام شد، استفاده از یک مرحله واکنش پیش استری شدن قبل از انجام واکنش ترنس استری شدن بود. برای این منظور، همانند مراحل ذکر شده در مرحله قبل، پس از اینکه دمای مخلوط واکنش به دمای مورد نظر رسید، مقدار ۱٪ وزنی اسید سولفوریک نسبت به وزن روغن به‌عنوان کاتالیست اسیدی به ظرف افزوده شد و به مدت زمان ۱ ساعت واکنش انجام شد. هدف از این کار، کاهش میزان اسیدهای چرب آزاد موجود در روغن و مقایسه آن با زمانی است که از این فرایند استفاده نمی‌شود. سپس مقدار معین شده از سدیم هیدروکسید (به‌همراه مقدار مازاد برای خنثی کردن اسید سولفوریک موجود در ظرف) به ظرف واکنش اضافه شد و به مدت زمان ۱ ساعت واکنش ترنس استری شدن انجام گرفت. پس از پایان زمان ذکر شده، واکنش همانند آنچه در مرحله قبل بیان شد، متوقف شد [۱۹].

### ۶.۳.۲. جداسازی ذرات جامد از محلول

به‌منظور جداسازی ذرات جامد درون مخلوط از قیف سرامیکی (قیف سینترد گلاس شماره ۳) استفاده شد. شایان ذکر است که دیزل زیستی

1. Buchner Funnel  
2. Density  
3. Falcon

### ۹.۳.۲. جداسازی و شستشوی دیزل زیستی

پس از اینکه جداسازی فازها صورت پذیرفت، فاز بالایی که حاوی دیزل زیستی است، توسط پیپت جداسازی شد. دیزل زیستی توسط محلول ۴٪ حجمی/وزنی از آب و گلاسیال استیک اسید (۴ گرم گلاسیال استیک اسید در ۱۰۰ میلی لیتر آب) ولرم (۴۰-۵۰ درجه سانتی گراد) و با نسبت حجمی ۱:۳ برای ۳ بار جهت خنثی شدن کاتالیست باقی مانده، حذف گلیسرین و الکل موجود در نمونه شستشو داده شد [۱۷].

### ۱۰.۳.۲. روش آنالیز نمونه‌ها

پس از انجام فرایند جداسازی و شستشو، نمونه‌ها برای تعیین میزان بازده و درصد تبدیل (محتوای متیل استر<sup>۳</sup>) واکنش، ابتدا وزن شده و سپس توسط روش کروماتوگرافی گازی، ترکیب درصد متیل استر هر نمونه اندازه‌گیری شد.

### ۱۱.۳.۲. روش محاسبه بازده واکنش

منظور از بازده واکنش، مقدار متیل استر تولیدشده در طی واکنش به کل متیل استر ممکن (تئوری) که می‌تواند در واکنش تولید شود، می‌باشد که این مقدار توسط رابطه (۳) محاسبه می‌شود [۲۱]:

$$Yield \% = \frac{W_{bio}}{MW_{bio}} \times \frac{3 \cdot MW_{oil}}{W_{oil}} \times 100\% \quad (3)$$

که در آن  $Yield$  درصد بازده واکنش،  $W_{bio}$  وزن نمونه دیزل زیستی تولیدشده در هر آزمایش،  $MW_{bio}$  وزن مولکولی دیزل زیستی،  $MW_{oil}$  وزن مولکولی روغن و  $W_{oil}$  وزن کل روغن موجود در دانه‌های مورد آزمایش (۲۰ گرم) است.

### ۱۲.۳.۲. روش محاسبه درصد تبدیل واکنش

بازده واکنش نشانگر مقدار دیزل زیستی تولیدشده در واکنش است، اما چون در محاسبه آن فقط از وزن نمونه استفاده شده است، مقدار روغنی را که از دانه‌ها خارج شده ولی در فرایند تبادل استری شرکت نکرده است، مشخص نمی‌کند. شایان ذکر است که روغن موجود در نمونه در فرایند جداسازی و شستشو از دیزل زیستی جداسازی نمی‌شود.

درصد تبدیل واکنش معیاری است که مقدار روغن تبدیل شده به دیزل زیستی و مقدار روغن موجود در نمونه به صورت واکنش داده نشده را مشخص می‌کند. این مقدار توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی به دست می‌آید، رابطه (۴) روش محاسبه درصد تبدیل را نشان می‌دهد [۲۱]:

$$Conversion \% = \frac{(\sum A) - A_{IS}}{A_{IS}} \times \frac{m_{IS}}{m_{sample}} \times 100\% \quad (4)$$

که در آن  $Conversion$  درصد تبدیل،  $A$  مجموع تمام سطح پیک<sup>۱</sup> متیل استرها موجود در نمونه،  $A_{IS}$  سطح پیک استاندارد داخلی<sup>۲</sup>،  $m_{IS}$  وزن استاندارد داخلی و  $m_{sample}$  وزن نمونه تزریق شده به دستگاه می‌باشد.

### ۳. نتایج

در آزمایش‌های انجام شده طبق آنچه شرح داده شد، درصد رطوبت دانه‌ها حدود ۶/۹۵۴ درصد به دست آمد. همچنین محتوای روغن آن‌ها حدود ۲۹/۹ درصد بر حسب وزن خشک دانه‌ها در نظر گرفته شد. عدد اسیدی روغن به دست آمده از دانه‌ها که با روش تیتراسیون مشخص شده بود، مقدار ۰/۶ (میلی گرم سدیم هیدروکسید به ازای هر گرم روغن mgNaOH/g oil) بود و عدد اسیدی الکل نیز ۰/۳ (میلی گرم سدیم هیدروکسید به ازای هر گرم روغن mgNaOH/g oil) تعیین گردید. گفتنی است به منظور دقت و صحت سنجی نتایج، هریک از آزمایش‌ها دو مرتبه انجام گرفت.

### ۱.۳. پروفایل اسید چرب روغن

ترکیب درصد روغن دانه گوجه‌فرنگی با انجام آنالیز کروماتوگرافی گازی مشخص شد که در جدول (۲) نشان داده شده است.

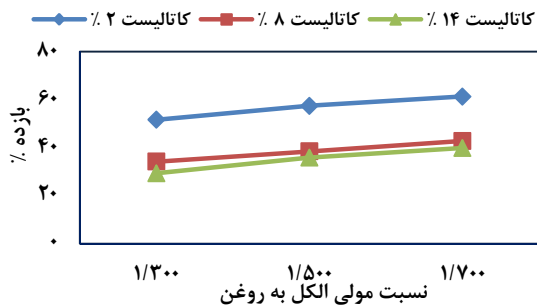
جدول (۲): ترکیب درصد اسید چرب موجود در روغن دانه گوجه‌فرنگی

نوع اسید چرب	درصد وزنی (wt.%)
میرستیک اسید (C14:0)	۰/۱۲
پالمیتیک اسید (C16:0)	۱۱/۵۰
پالمیتولئیک اسید (C16:1)	۰/۳۰
مارگاریک اسید (C17:0)	۰/۰۶
هپتادکنوئیک اسید (C17:1)	۰/۳۰
استریک اسید (C18:0)	۵/۷۲
اولئیک اسید (C18:1)	۲۲/۲۰
لینولئیک اسید (C18:2)	۵۷/۷۶
لینولئیک اسید (C18:3)	۱/۶۵
آرشیدیک اسید (C20:0)	۰/۳۶
ایکوسنوییک اسید (C20:1)	۰/۰۳

### ۲.۳. خواص بیودیزل حاصل از دانه‌های گوجه‌فرنگی

خواص بیودیزل تولیدشده توسط آزمایشگاه انرژی‌های تجدیدپذیر دانشکده کشاورزی دانشگاه تربیت مدرس تعیین شد و در جدول (۳) نمایش داده شده است.

1. Peak Area
2. Internal Standard
3. Methyl Ester



شکل (۶): تأثیر نسبت مولی الکل بر بازده واکنش تبادل استری مستقیم (برای درصد وزنی‌های ثابت از کاتالیست و واکنش گروه b)

همان طور که مشاهده می‌شود، همواره با افزایش میزان متانول، بازده واکنش نیز افزایش می‌یابد و در حالتی که نسبت مولی ۷۰۰ به ۱ از متانول نسبت به روغن استفاده شده، میزان بازدهی در حدود ۶۲ درصد به دست آمده است که نسبت به مقدار کمینه آن (۳۰ درصد) مقدار قابل قبولی است.

به صورت کلی، افزایش مقدار مولی الکل از ۳۰۰ به ۷۰۰ باعث افزایش ۱۰-۱۵ درصدی در بازده واکنش شده است. این نتایج بیان می‌کند که برای رسیدن به بالاترین میزان بازده از دیزل زیستی باید تا حد امکان مقدار متانول را بالا نگه داشت که علت آن افزایش تعادل واکنش به سمت تولید استر و احتمالاً فراهم کردن شرایط بهتر جهت نفوذ الکل و کاتالیست به داخل غشای دانه و استخراج و واکنش بهتر روغن است. هرچند که افزایش بیش از حد متانول، بار فرایندهای پایین دستی به منظور بازیابی متانول را افزایش داده و این خود باعث افزایش هزینه‌ها می‌شود [۱۷].

در مراجع مختلف نسبت مولی الکل به روغن تا مرز ۱:۱۵۰۰ نیز انجام شده که باعث افزایش مقدار بازده تا ۹۵ درصد نیز شده است ولی آن‌ها به دلیل افزایش هزینه‌های بازیابی، مناسب‌ترین مقدار را ۱:۷۰۰ اعلام کرده‌اند [۱۷ و ۱۹].

#### ۴.۳. بررسی تأثیر درصد وزنی کاتالیست بر بازده واکنش

برای تعیین و بررسی تأثیر غلظت کاتالیست قلیایی بر واکنش، درصد وزنی کاتالیست سدیم هیدروکسید در سه مقدار ۲٪، ۸٪ و ۱۴٪ وزنی بر حسب وزن روغن درون واکنش مشخص شد که با توجه به ۵/۹۸ گرم وزن روغن درون واکنش این مقادیر به ترتیب برابر ۰/۱۱۹۶، ۰/۴۷۸۴ و ۰/۸۳۷۲ گرم از کاتالیست سدیم هیدروکسید بود که البته با توجه به عدد اسیدی الکل و روغن مقدار لازم برای ختنی کردن آن‌ها نیز به مقداری فوق اضافه گردید و سپس به ظرف واکنش اضافه شد.

زمانی که واکنش ترنس استری شدن به همراه پیش استری شدن استفاده شد، به دلیل استفاده از اسید سولفوریک به عنوان کاتالیست اسیدی

جدول (۳): خواص روغن به دست آمده از دانه گوجه‌فرنگی

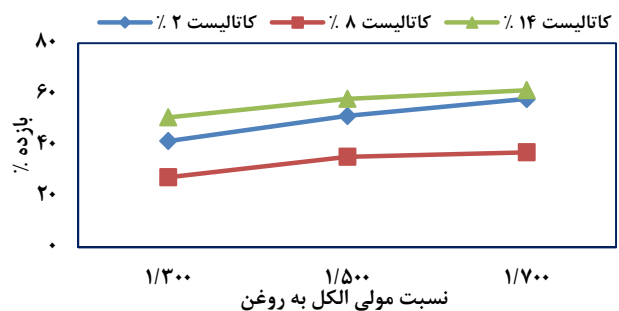
مقدار	خاصه ( واحد )
۹۲۸ ± ۰/۳۳	دانشیه نسبی <sup>۱</sup> ( kg/m <sup>3</sup> )
۱۱۳/۰ ± ۱/۰۰۵	مقدار یدین <sup>۲</sup> (g I <sub>2</sub> /100g oil)
۷/۱۳ ± ۰/۱۵	OSI <sup>۳</sup> (h/110°C)
۲۳۴/۳۱ ± ۳/۴۱	کلسیم (mg/kg)
۳۱/۸۹ ± ۰/۹۲۱	منیزیم (mg/kg)
۵۳/۶۴ ± ۰/۰۶	عدد ستان
۰/۰۰۴ ± ۰/۰۰۰۵	گوگرد <sup>۴</sup> (wt.%)
۰/۰۳۴ ± ۰/۰۰۱	خاکستر <sup>۵</sup> (%)

#### ۳.۳. بررسی اثر نسبت مولی الکل بر بازده واکنش

به منظور سهولت در امر توضیح و شرح نتایج حاصل شده به صورت قرارداد، گروهی از آزمایش‌ها که در آن‌ها فقط از واکنش ترنس استری شدن استفاده شده (گروه a) و گروه دیگر که از واکنش پیش استری شدن و سپس ترنس استری شدن استفاده شده است، (گروه b) نام‌گذاری شده‌اند.

برای بررسی تأثیر مقدار الکل بر بازده و درصد تبدیل واکنش، سه مقدار ۳۰۰/۱، ۵۰۰/۱ و ۷۰۰/۱ بر حسب نسبت مولی الکل به مول روغن درون واکنش تعیین شد. با توجه به مقدار روغن درون ۲۰ گرم دانه که با در نظر گرفتن درصد روغن، برابر ۵/۹۸ گرم (۰/۰۰۶۸۴۴ مول روغن) برای هر واکنش می‌باشد، این مقادیر به ترتیب برابر ۶۵/۷۸، ۱۰۹/۶۴ و ۱۵۳/۵۰ میلی لیتر از متانول است.

در شکل‌های (۵) و (۶) اثر مقدار مولی الکل نسبت به روغن بر روی بازده واکنش برای دو گروه آزمایش a و b نشان داده شده است.

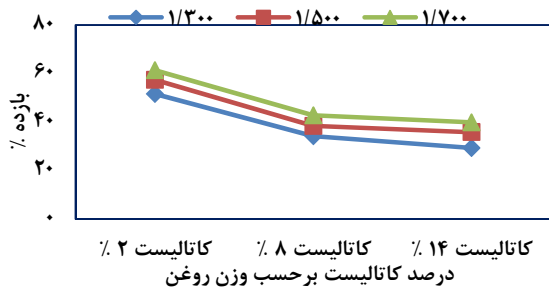


شکل (۵): تأثیر نسبت مولی الکل بر بازده واکنش تبادل استری مستقیم (برای درصد وزنی‌های ثابت از کاتالیست و واکنش گروه a)

1. Relative Density
2. Iodine Value
3. Oil Stability Index
4. Sulphur
5. Ash



موضوع احتمالاً واکنش بین اسیدهای چرب موجود در روغن گوجه‌فرنگی و اسید سولفوریک بوده که باعث کاهش استر شده است. همچنین با افزایش فاز گلیسرین، افزایش درصد وزنی کاتالیست نه تنها باعث افزایش بازده نشده، بلکه باعث شده تا استر درون فاز گلیسرین بیشتر حل شده و درصد بازده کاهش یابد. از اطلاعات به دست آمده بیشترین بازده زمانی است که از کاتالیست با مقدار ۲ درصد وزنی روغن استفاده شده و کمترین آن مربوط به ۱۴ درصد وزنی از آن است.



شکل (۸): تأثیر درصد وزنی کاتالیست بر بازده واکنش تبادل استری مستقیم (برای نسبت‌های مولی ثابت از الکل نسبت به روغن و واکنش گروه b)

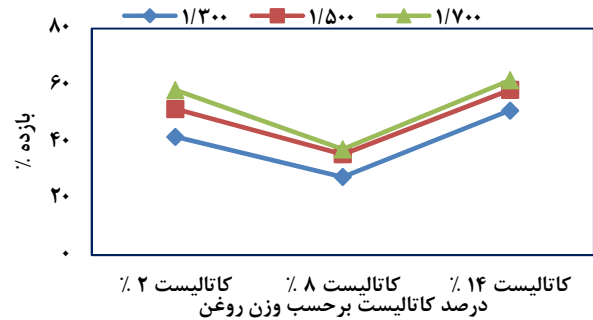
## ۵.۳. تأثیر نوع واکنش بر بازده و درصد تبدیل

### ۱.۵.۳. تأثیر نوع واکنش بر بازده

همان طور که قبلاً ذکر شد دو نوع واکنش در آزمایش‌ها انجام شد. گروه اول آزمایش‌ها (a) با استفاده از واکنش ترنس استری شدن و گروه دوم (b) ابتدا توسط واکنش پیش استری شدن و سپس واکنش ترنس استری شدن انجام گرفت. با توجه به داده‌های به دست آمده مقایسه‌ای برای درصد بازده این دو واکنش در مقادیر ثابت از نسبت مولی الکل و درصد وزنی کاتالیست انجام شده است. برای درصد وزنی‌های ۲ و ۸ از کاتالیست بازده واکنش b بیشتر از a است، ولی زمانی که درصد وزنی کاتالیست به ۱۴ افزایش می‌یابد، بازده واکنش b نسبت به a کاهش قابل توجهی داشته است. علت این امر همان گونه که بیان شد، به افزایش حلالیت استر در فاز گلیسرین مربوط است.

بالاترین بازده برای گروه a در نسبت مولی الکل به روغن ۷۰۰/۱ و درصد وزنی ۱۴ از کاتالیست برابر ۶۱/۶۵ درصد به دست آمده است. هرچند که در نسبت مولی الکل به روغن ۷۰۰/۱ و درصد وزنی ۲ از کاتالیست مقدار ۵۸/۲۰ درصد بازده نیز ثبت شده است و با توجه به هزینه‌های آزمایش و صرفه اقتصادی، استفاده از درصد وزنی ۲ برای کاتالیست، گزینه بهتری خواهد بود؛ اما زمانی که مقدار الکل مصرفی محدودکننده ما باشد، می‌توان در شرایط نسبت مولی الکل به روغن ۷۰۰/۱ و ۳۰۰/۱ و ۱۴ درصد وزنی از کاتالیست به بازده ۵۰/۹۹ دست یافت که به نسبت درصد مناسبی است. همچنین بالاترین بازده برای گروه b در

به میزان ۱٪ وزنی از روغن یعنی ۰/۰۵۹۸ گرم، با توجه به نسبت‌های استوکیومتری مقدار ۰/۰۴۸۸ گرم سدیم هیدروکسید به منظور خنثی‌سازی اسید به ظرف واکنش اضافه شد. نتایج حاصل در شکل‌های (۷) و (۸) نشان داده شده‌اند.



شکل (۷): تأثیر درصد وزنی کاتالیست بر بازده واکنش تبادل استری مستقیم (برای نسبت‌های مولی ثابت از الکل نسبت به روغن و واکنش گروه a)

در بیشتر پژوهش‌های مشابه انجام گرفته، بازه انتخاب شده برای درصد وزنی کاتالیست در محدوده ۰/۱ تا ۴ درصد وزنی از روغن بوده است [۱۶۱۰] که در اغلب آن‌ها نمودار حاصل ابتدا صعودی و سپس نزولی بوده است، به طوری که نقطه حداکثر در مقادیر نزدیک ۲ درصد وزنی از کاتالیست حاصل شده است؛ یعنی در مقادیر کمتر از ۲ درصد با افزایش درصد وزنی، بازده افزایش و در مقادیر کمتر از ۲ درصد بازده کاهش یافته است. علت این امر را ناکافی بودن مقدار کاتالیست در درصد‌های وزنی کمتر از ۲ درصد و برای مقادیر بالای آن اگرچه گرانشی در واکنش افزایش می‌یابد که باعث بهبود واکنش تشکیل دیزل زیستی می‌شود ولی از طرفی باعث تولید صابون نیز می‌شود. زمانی که صابون در واکنش تشکیل شود، مانع از جدا شدن گلیسرین شده و بازده تولید دیزل زیستی کاهش می‌یابد. همچنین افزایش مقدار درصد وزنی کاتالیست هزینه‌های خنثی‌سازی و حذف آن از محصولات را نیز بالا می‌برد [۲۲].

همان طور که در شکل (۸) مشاهده می‌شود، در درصد وزنی ۲ از کاتالیست شاهد بازده نسبتاً مناسبی هستیم و با افزایش این مقدار به ۸ درصد به علت تولید صابون در واکنش، بازده کاهش می‌یابد [۷]. اما زمانی که درصد وزنی کاتالیست به ۱۴ درصد افزایش می‌یابد، دوباره واکنش به سمت تولید استر می‌رود. از اطلاعات به دست آمده، بیشترین بازده زمانی است که از کاتالیست با مقدار ۱۴ درصد وزنی روغن استفاده شده و کمترین آن مربوط به ۸ درصد وزنی از آن است.

شکل (۸) نتایج میزان بازده واکنش برای درصد وزنی متفاوت از کاتالیست را برای گروه واکنش b را نشان می‌دهد. همان طور که در شکل مشخص است، با افزایش درصد وزنی کاتالیست درصد بازده کاهش یافته که این امر در تناقض با پیش‌بینی‌ها بوده است. علت این

#### ۴. نتیجه‌گیری

در تحقیق حاضر، واکنش تبادل استری مستقیم دانه‌های گوجه‌فرنگی برای تولید دیزل زیستی از محتوای روغن دانه‌ها بررسی شد. شرایط متفاوت آزمایش برای غلظت‌های مختلف از کاتالیست و نسبت مولی الکل به روغن مورد آزمایش و تحلیل قرار گرفت. به‌طور خلاصه، نتایج آزمایش را می‌توان به‌صورت زیر عنوان کرد:

✓ افزایش نسبت مولی الکل به روغن همواره باعث افزایش بازده واکنش می‌شود، ولی در شرایط بهینه می‌توان از درصد وزنی بالاتر از کاتالیست و نسبت مولی کمتر از الکل به روغن به بازده مناسب دست یافت.

✓ درصد وزنی کاتالیست تأثیر متفاوتی بر بازده واکنش دارد و همواره با افزایش آن مقدار بازده زیاد نمی‌شود. طبق نتایج حاصل مقادیر کم از کاتالیست نتایج قابل قبول و مناسب‌تری نسبت به درصد‌های وزنی بالای آن ارائه کردند که با توجه به مراحل ختنی‌سازی و شستشوی دیزل زیستی، استفاده از درصد وزنی‌های پایین از کاتالیست توصیه می‌شود.

✓ هرچند که استفاده از روش پیش استری شدن قبل از انجام واکنش ترنس استری شدن معمولاً باعث افزایش تشکیل استر و در نتیجه افزایش بازده می‌شود، این فرایند کمک شایانی به تولید دیزل زیستی از روغن دانه گوجه‌فرنگی نمی‌کند، به‌خصوص زمانی که از مقادیر بالایی از درصد وزنی کاتالیست و نسبت مولی الکل به روغن استفاده شود. هرچند که قابل ذکر است در مقادیر کم از کاتالیست و الکل، این روش باعث افزایش درصد تبدیل تا مرز ۱۰۰٪ شده است.

گوجه‌فرنگی دومین محصول مهم گیاهی جهان بعد از سیب‌زمینی، با تولید سالانه ۱۰۰ میلیون تن در ۱۴۴ کشور است. گوجه در صنعت برای تولید محصولاتی مانند پوره، آب‌میوه، سس گوجه‌فرنگی، رب و پودر گوجه‌فرنگی استفاده می‌شود. پسماند باقی‌مانده و ضایعات حاصله حاوی پوست، دانه و بقیه قسمت‌های بدون استفاده گوجه‌فرنگی است که برای مصرف انسان مناسب نبوده و معمولاً به‌عنوان خوراک دام استفاده می‌شود و به‌راحتی با یک فرایند ته‌نشینی<sup>۱</sup> و خشک کردن ساده قابل جداسازی می‌باشد [۲۳].

دانه گوجه‌فرنگی حدود ۲-۳ درصد این میوه و حدود ۷۰ درصد پسماند کارخانجاتی را که از گوجه‌فرنگی استفاده می‌کنند شامل می‌شود و کشور ما با دارا بودن جایگاه ششم جهان با تولید ۶ میلیون تن گوجه‌فرنگی در سال بر اساس سازمان جهانی غذا<sup>۲</sup>، پتانسیل فراوانی برای تولید دیزل

نسبت مولی الکل به روغن ۷۰۰/۱ و درصد وزنی ۲ از کاتالیست برابر ۶۱/۳۵ درصد به دست آمده است.

#### ۲.۵.۳. تأثیر نوع واکنش بر درصد تبدیل

درصد تبدیل واکنش نشان‌دهنده میزان استر تولیدشده در نمونه دیزل زیستی است. مقادیر کمتر از ۱۰۰ درصد برای درصد تبدیل نشان‌دهنده روغن واکنش داده‌نشده در نمونه است به شرطی که به‌خوبی شستشو داده شده باشد و ناخالصی‌های آن مانند گلیسرین، کاتالیست، الکل و... حذف شده باشند. با توجه به داده‌های به‌دست‌آمده، مقایسه‌ای برای درصد تبدیل دو واکنش a و b در مقادیر ثابت از نسبت مولی الکل و درصد وزنی کاتالیست انجام شده است. در آزمایش‌هایی که درصد وزنی کاتالیست کمتر بوده، صرف نظر از مقدار الکل، درصد تبدیل بالاتر است؛ یعنی با افزایش درصد وزنی کاتالیست به‌خصوص در واکنش b، درصد تبدیل کم می‌شود. تقریباً فقط زمانی که از درصد وزنی ۲ برای کاتالیست استفاده شده، درصد تبدیل گروه b در همه نسبت‌های مولی الکل به روغن بیشتر از گروه a بوده است؛ ولی در دیگر آزمایش‌ها، درصد تبدیل گروه a بیشتر از گروه b بوده است.

در مقایسه نسبت‌های مولی الکل به روغن مشاهده می‌شود که با افزایش این نسبت، درصد تبدیل کاهش یافته است، ولی با توجه به بازده واکنش که افزایش می‌یابد، می‌توان نتیجه گرفت که نسبت مولی بالاتر از الکل، باعث استخراج بیشتر روغن از دانه می‌شود و این امر باعث انجام هرچه بیشتر واکنش تبادل استری می‌شود. پس بازده افزایش می‌یابد ولی از طرفی نیز میزان روغن واکنش داده‌نشده نیز افزایش یافته که باعث کاهش درصد تبدیل می‌شود.

شایان ذکر است که افزایش مقدار کاتالیست در آزمایش نیز همواره باعث افزایش پیشرفت واکنش تبادل استری نخواهد شد؛ چراکه عوامل مختلفی در این واکنش دخیل می‌باشند که اثر متفاوتی نیز بر روند این فرایند دارند [۱۷]. بالاترین درصد تبدیل برای گروه a در نسبت مولی الکل به روغن ۵۰۰/۱ و ۲ درصد وزنی کاتالیست برابر ۹۷/۳۲ و برای گروه b در نسبت مولی الکل به روغن ۳۰۰/۱ و ۲ درصد وزنی کاتالیست برابر ۹۹/۲۹ به دست آمد. هرچند که تقریباً تمام درصد تبدیل‌ها برای هر دو واکنش a و b در درصد وزنی‌های ۲ و ۸ از کاتالیست، درصد تبدیل بالای ۹۵ درصد داشته‌اند. کمترین مقدار درصد تبدیل برای گروه a در نسبت مولی الکل به روغن ۱:۳۰۰ و ۱۴ درصد وزنی کاتالیست برابر ۸۸/۶۴ و برای گروه b در نسبت مولی الکل به روغن ۷۰۰/۱ و ۱۴ درصد وزنی کاتالیست برابر ۸۱/۹۸ به دست آمد.

منابع متفاوت و جایگزین کردن تدریجی سوخت‌های تجدیدپذیر می‌توان علاوه بر حفظ منابع طبیعی و محیط‌زیست، به بقای انرژی برای آینده کمک شایانی کرد [۲۴ و ۲۵].

پس با توجه به اطلاعات به‌دست‌آمده، آمار و ارقام ذکر شده و درصد تبدیل و بازده مناسبی که طی آزمایش‌ها حاصل شد، می‌توان نتیجه گرفت که دانه گوجه‌فرنگی منبع مناسبی برای تولید زیست سوخت بوده و روش تبادل استری مستقیم می‌تواند روشی برای تولید این سوخت در ایران مورد استفاده قرار گیرد و دانه گوجه‌فرنگی به‌دست‌آمده از ضایعات گوجه‌فرنگی را می‌توان در لیست منابع تولید سوخت‌های زیستی به‌منظور افزایش منابع این سوخت‌ها قرار داد.

زیستی از این ماده به‌ظاهر بی‌ارزش دارد. طبق آمار وزارت جهاد کشاورزی کشور، حدود ۲۵-۳۰٪ گوجه‌فرنگی تولیدی کشور در صنایع مربوط به این ماده غذایی مصرف می‌شود.

با توجه به این آمار و ارقام و همچنین در نظر گرفتن مقدار ۳۰ درصد محتوای روغن برای دانه گوجه‌فرنگی و بازده واکنش ۵۰ درصدی برای زیست سوخت از این روغن، می‌توان تنها با پسماند کارخانجاتی که از گوجه‌فرنگی استفاده می‌کنند، حدود ۴۵۰۰ تا ۶۰۰۰ تن زیست سوخت در سال تولید کرد. هرچند که این رقم در مقایسه با سرانه مصرف گازوئیل کشور که طبق آمار شرکت ملی پخش فرآورده‌های نفتی، مقدار ۳۵ میلیون تن در سال می‌باشد، مقدار اندکی (حدود ۱/۵ درصد) است، با استفاده از

## مراجع

- [۱] فرخ، بلوری، «دیزل زیستی»، وزارت صنایع و معادن، صفحه ۲، سال ۱۳۸۵.
- [۲] فرح سادات، ثریا، عباسپور، علی، کاووس، رضا، «استفاده از فناوری‌های نو در تولید انرژی (بیوفیول)»، اولین کنفرانس ملی انرژی‌های تجدیدپذیر، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تاکستان، ۱-۹، ۱۳۸۷.
- [3] <http://en.wikipedia.org/wiki/biodiesel>
- [4] David, R., "Biodiesel - A Primer", "P.E. NCAT Energy Specialist", National Sustainable Agriculture Information Service, 2014.
- [5] Ma, F., Hanna, M.A., "Biodiesel Production: a Review", Bioresource Technol., Vol. 70, pp. 1-15, 1999.
- [6] Core, J., "New Method Simplifies Biodiesel Production", Agricultural Research Services: Washington, D.C. 13, 2005.
- [7] Harrington, K.J., Evans C.D'Arcy, "Transesterification in situ of Sunflower Seed Oil", Ind. Eng. Chem. Prod Res Dev., Vol. 24, No. 2, pp. 314-318, 1985.
- [8] Haas, M, Scott, K., Foglia, T., and Mariner, W, "The General Applicability of in situ Transesterification for the Production of Fatty Acid Esters from a Variety of Feedstocks", J. Am. Oil Chem. Soc., Vol. 84, No. 10, pp. 963-970, 2007.
- [9] Shuit, S.H., Leeb, K.T., Kamaruddin, A.H., Yusup, S., "Reactive Extraction and in situ Esterification of Jatropha Curcas Seeds for the Production of Biodiesel", Fuel, Vol. 89, No. 2, pp. 527-530, 2010.
- [10] Harvey, A., Khurana, R., Lee J.G.M., "In-situ Transesterification of Jatropha Seeds to Produce Biodiesel using Alcohol Mixture", Presented at: 4th International Bio fuels Conference: New Delhi, India, 2007.
- [11] Kildiran, G., Yucel, S., Tunkay, S., "In situ Alcoholysis of Soybean Oil", J. Am. Oil Chem Soc., Vol. 73, No. 2, pp. 225-228, 1996.
- [12] Qian, J., Warg, F., Liu, S., Yun, Z., "In situ Alkaline Transesterification Seed Meal", Bio Resource Technol., Vol. 99, No. 18, pp. 9009-9012, 2008.
- [13] Ren, Y., Zakaria, R., Harvey, A.P., "Towards a Biodiesel - Based Bio Refinery Chemical and Physical Characterization of Reactively Extracted Canola", Presented at: International Bio Refineries Conference (IBC). New York, NY, 2009.
- [14] Ma, F., Hanna, M.A., "Biodiesel Production: Review", Bioresource Technol., Vol. 70, No. 1, pp. 1-15, 1999.
- [15] Zeng, J., Wang, X.D., Zhao, B., Sun, J., Wang, Y.C., "Rapid in-situ Transesterification of Sunflower", Ind. Eng. Chem. Re., Vol. 48, pp. 850-856, 2009.
- [16] Siler, S., Marinkovic, X., and Tumaseric, A., "Transesterification of Sunflower Oil in situ", Fuel., Vol. 77, No. 12, pp. 1389-1395, 1998.
- [17] Koutsouki, A.A., Tegou, E., Kontakos, S., Kontominas M.G., "In situ Transesterification of Cynara Cardunculus Linseed Oil Via Direct Ultrasonication for the Production of Biodiesel", Fuel Processing Technology, Vol. 134, pp. 122-129, 2015.
- [18] Abo El-Enin, S.A., Attia, N.K., El-Ibiari, N.N., El-Diwani, G.I., El-Khatib, K.M., "In-situ Transesterification of Rapeseed and Cost Indicators for Biodiesel Production" Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 18, pp. 47-477, 2013.
- [19] Hincapié, G., Mondragón, F., López, D., "Conventional and in situ Transesterification of Castor Seed Oil for Biodiesel Production", Fuel, Vol. 90, pp. 1618-1623, 2011.
- [20] Cerveró, P.J.M., Coca, J., Luque, S., "Production of Biodiesel from Vegetable Oils", Grasasy Aceites, Vol. 59, No. 1, pp. 76-83, 2008.
- [21] Van Gerpen, J., Shanks, B., Pruszko, R., "Biodiesel Analytical Methods", (August 2002-January 2004), National Renewable Energy Laboratory, 2004.
- [22] Yusuf, N.N.A.N., Kamarudin, SK., Yaakub, Z., "Overview on the Current Trends in Biodiesel Production", Energy Convers Manage, Vol. 52, pp. 2741-51, 2011.
- [23] Mnoblich, M., Anderson, B., Latshaw, D., "Analyses of Tomato Peel and Seed Byproducts and their Use as a Source of Carotenoids". J Sci Food Agric, Vol. 85, pp. 1166-1170, 2005.

[24] Giuffre, A.M., Capocasale, M., Zappia, C., Sicari, V., "Tomato Seed Oil for Biodiesel Production", Eur. J. Lipid Sci. Technol., Vol. 117, pp.66-72, 2015.

[25] Fahimdanesh, M., Erfan Bahrami, M., "Evaluation of Physicochemical Properties of Iranian Tomato Seed Oil", J Nutr Food Sci. Vol. 3, No. 3, pp. 1-8, 2013.