

تولید و بررسی خواص بیودیزل حاصل از روغن پسماند در حضور کاتالیست مغناطیسی باریم فریت تلقیح شده با پتاسیم هیدروکسید

زهرا سلیمی و سیدعلی حسینی*

گروه شیمی کاربردی، دانشکده علوم پایه و شیمی، دانشگاه ارومیه، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱۲/۲۶ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۲/۳۰

چکیده

امروزه سوخت بیودیزل به دلیل آلودگی کمتر و تجدیدپذیر بودن، جایگزینی مناسب برای سوخت دیزل شناخته شده است که عمدتاً از انواع روغن‌های گیاهی تولید می‌شود. از آنجایی که هزینه بیودیزل تولید شده از روغن‌های خوراکی بسیار بالا است لذا روغن‌های پسماند و غیرخوراکی به‌عنوان پتانسیلی با قیمت پایین برای تولید بیودیزل ترجیح داده می‌شوند. اقدام دیگری که می‌توان برای کاهش هزینه تولید انجام داد، استفاده از کاتالیست‌های ناهمگن است. از این‌رو در این تحقیق، ابتدا بیودیزل از روغن پسماند حاصل از رستوران و با استفاده از روش تبادل استری در حضور کاتالیست مغناطیسی فریت باریم تلقیح شده با پتاسیم هیدروکسید تولید شد. کاتالیزور سنتز شده توسط طیف‌سنجی FT-IR و تکنیک VSM مورد شناسایی قرار گرفت. سپس خصوصیات مهم بیودیزل تولید شده با استاندارد ASTM D ۶۷۵۱ مطابقت داده شد. پس از اطمینان از ویژگی‌های مناسب سوخت بیودیزل تولید شده، تغییر عملکرد موتور تک سیلندر ۱/۸ M در سرعت‌های rpm ۱۳۰۰ تا ۲۰۰۰ با استفاده از ترکیبات ۱۰٪، ۲۰٪ و ۳۰٪ سوخت بیودیزل با گازوئیل مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمون‌ها نشان داد که با افزایش سهم بیودیزل تا ۲۰٪ حجمی در ترکیب سوخت، به دلیل احتراق کامل، میزان توان و گشتاور موتور افزایش می‌یابد. با توجه به ارزش گرمایی پایین بیودیزل، مقدار مصرف سوخت ویژه نیز اندکی افزایش پیدا می‌کند. همچنین به دلیل بهبود کیفیت احتراق، انتشار آلاینده‌های CO و UHC به‌طور تقریبی تا ۷۳٪ نسبت به گازوئیل کاهش می‌یابد ولی آلاینده NOx به دلیل فشار و دمای بالای محفظه احتراق تا ۳۲٪ نسبت به سوخت دیزل افزایش می‌یابد. در مجموع نتیجه‌گیری شد که استفاده از ۲۰٪ حجمی بیودیزل در ترکیب سوخت، نه تنها افت توان را همراه ندارد بلکه مصرف سوخت ویژه‌ی ترمزی را نیز کاهش می‌دهد که به لحاظ اقتصادی بسیار مهم است.

کلمات کلیدی: نانوکاتالیست مغناطیسی، روغن پسماند، ترانس‌استریفیکاسیون، بیودیزل، موتور دیزل، شاخص‌های عملکرد و آلاینده‌ی موتور

*مسئول مکاتبات

آدرس الکترونیکی: a.hosseini@urmia.ac.ir
شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2020.4108.2862)

مقدمه

تأمین انرژی یکی از مهم‌ترین مسائل جهان امروز است. بیشترین مصرف سوخت‌های فسیلی در موتورهای احتراق داخلی است. افزایش قیمت جهانی سوخت‌های فسیلی و افزایش هشدارهای زیست محیطی در سطح جهان موجب شده تا محققان به دنبال پیدا کردن منابع تجدیدپذیر برای این نوع سوخت‌ها باشند [۱]. یافتن سوخت‌های جایگزین با خصوصیات احتراقی مشابه سوخت دیزل و خواصی نظیر تجدیدپذیری، ارزان بودن و آلاینده‌گی کمتر به امری ضروری تبدیل گردیده است. در این میان، جایگزین نمودن سوخت‌های فسیلی با سوخت‌های زیستی مانند بیودیزل مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است [۲].

سوخت بیودیزل عبارت است از استرهای منوالکیل^۱ اسیدهای چرب با زنجیره طویل، که از منابع تجدیدپذیر مانند روغن‌های گیاهی یا چربی‌های حیوانی تهیه می‌شود. به منظور به‌کارگیری مستقیم روغن‌های گیاهی و چربی‌های حیوانی به‌عنوان منبع انرژی در موتورهای درون‌سوز و دارا بودن شرایط احتراق مناسب، لازم است تا ساختار مولکولی این منابع به اجزاء ساده‌تری شکسته و متعادل گردد. بدین منظور، مولکول‌های ترکیبات روغن یا چربی در واکنش تبدیل موسوم به تبادل استری^۲ با یک الکل مانند متانول یا اتانول، در حضور کاتالیزور اسیدی یا قلیایی شرکت می‌کند و OH الکل مورد استفاده، جایگزین زنجیره هیدروکربنی موجود در روغن می‌شود. در نتیجه، استرهایی با ساختمان مولکولی جدید، به نام استرهای متیل اسید چرب به‌وجود می‌آید که تشابه زیادی با گازوئیل شماره ۲ دارد [۳-۵]. برای استفاده از این سوخت در موتور دیزل به جای سوخت گازوئیل، اصولاً هیچ تغییر اساسی در موتور لازم نیست. تحقیقات نشان می‌دهد که مخلوط‌های تا ۲۰٪ بیودیزل و ۸۰٪ گازوئیل در تمامی موتورهای دیزل قابل استفاده است [۶]. مهم‌ترین تفاوت اساسی

بیودیزل و گازوئیل، محتوای اکسیژن آن می‌باشد. میزان اکسیژن موجود در گازوئیل صفر است در حالی که بیودیزل حاوی ۱۰ تا ۱۲ درصد وزنی اکسیژن می‌باشد که باعث کاهش چگالی انرژی و انتشار ذرات معلق می‌گردد. به‌طور کلی، بیودیزل در مقایسه با گازوئیل سوختی پاک‌تری به‌شمار می‌آید [۷].

تحقیقات زیادی در زمینه تولید بیودیزل از روغن‌های گیاهی به‌روش ترانس استریفیکاسیون در حضور کاتالیزورهای بازی همگن مانند سدیم هیدروکسید و پتاسیم هیدروکسید صورت گرفته است. تری‌گلیسیریدها در حضور چنین کاتالیست‌های قلیایی در فشار اتمسفری و در دمای بین ۶۰°C تا ۷۰°C و در مدتی کوتاه و مقادیر اضافی الکل به‌راحتی به متیل استر تبدیل می‌شوند و می‌توانند بازدهی بالای ۹۵٪ داشته باشند [۸]. درمقیاس‌های صنعتی، بیودیزل با استفاده از کاتالیست‌های قلیایی به‌دلیل دسترسی آسان، قیمت کم تهیه می‌شود. اما به‌دلیل ایجاد واکنش‌های جانبی صابونی شدن و تولید آب و هزینه‌های عملیاتی بالا توصیه می‌شود از کاتالیست‌های جامد ناهمگن استفاده شود. سنتز بیودیزل با کاتالیست‌های جامد از پتانسیل اقتصادی بیشتری نسبت به کاتالیست‌های همگن برخوردار است [۹]. به‌کمک این کاتالیست‌ها مراحل شستشو و خنثی‌سازی حذف شده و پساب کمتری تولید و جداسازی بیودیزل از گلیسرول آسان‌تر می‌شود. ضمن اینکه این کاتالیست‌ها می‌توانند بازیابی شده و مجدداً مورد استفاده قرار گیرند [۱۰-۱۲]. هیوهان و همکارانش استفاده از نانوکاتالیست مغناطیسی $KF/CaO-Fe_3O_4$ را برای تولید بیودیزل پیشنهاد کرده‌اند. از آنجا که جداسازی کاتالیست و استفاده مجدد از آن یک مسأله قابل توجه است خاصیت مغناطیسی این کاتالیست، امکان جداسازی آسان‌تر آن را از محیط سبب شده است [۱۳].

1. Monoalkyl Esters

2. Transesterification

موتور دیزل با استفاده از سوخت بیودیزل مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

هزینه تولید بیودیزل بیشتر از سوخت دیزل است. دو عامل مهمی که در بالا بودن این قیمت دخالت دارند یکی قیمت خوراک و دیگری هزینه فرآیند است. از آنجایی که نوع خوراک در کیفیت و خواص بیودیزل تولیدی تأثیرگذار است و ۶۰ تا ۸۰٪ از کل هزینه تولید بیودیزل مربوط به تأمین خوراک اولیه است، انتخاب یک خوراک مناسب برای تولید این سوخت بسیار حائز اهمیت است [۱۹]. لذا، یکی از منابع ارزان قیمت استفاده از روغن‌های غیرخوراکی و پسماندها است که می‌تواند ۲ تا ۳ برابر، قیمت خوراک را کاهش دهد [۹]. بدین منظور در این پژوهش از روغن پسماند آشپزی رستوران دانشکده علوم دانشگاه ارومیه استفاده گردید. راه دوم برای کاهش هزینه تولید بیودیزل انتخاب نوع کاتالیست است. همان‌طور که در بخش مقدمه ذکر شد تولید بیودیزل در حضور کاتالیست‌های جامد از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه‌تر است. لذا در این پژوهش از کاتالیست جامد مغناطیسی برای تولید بیودیزل استفاده شد. متانول مناسب‌ترین و ارزان‌ترین الکل برای انجام واکنش استری شدن است. متانول استفاده شده متعلق به شرکت مرک آلمان با خلوص ۹۹٪ است. مراحل سنتز کاتالیست هتروژن و آماده‌سازی خوراک اولیه (روغن پسماند) به شرح زیر است:

تهیه کاتالیست مغناطیسی ناهمگن $\text{KOH}/\text{BaFe}_2\text{O}_4$

در ابتدا به سنتز پایه مغناطیسی فریت باریم پرداخته شد. برای این منظور نیترات ۹ آبه آهن $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ و نیترات باریم $(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2)$ با نسبت مولی Fe/Ba برابر ۱:۲ در حلال پلی اتیلن گلیکول/ آب مقطر با نسبت حجمی ۱:۳ حل شدند. سپس واکنش هم‌رسوبی در محلول آماده شده با

به‌طور مشابه زانگ و همکارانش نانوکاتالیست مغناطیسی و بازی $\text{CaO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ را برای تولید بیودیزل سنتز کردند. بررسی خواص این کاتالیست نشان داد که کاتالیست متشکل از ذرات کروی شکل $\text{CaO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ با قطر $0.294 \mu\text{m}$ است که به کاتالیست خاصیت مغناطیسی داده است [۱۴].

تأثیر استفاده از سوخت بیودیزل بر عملکرد و آلاینده‌گی‌های موتور دیزل موضوع مورد علاقه بسیاری از پژوهش‌گران بوده است. پژوهش‌های متعددی در مورد تهیه بیودیزل از منابع مختلف و استفاده از این سوخت در موتورها مورد بررسی قرار گرفته است. در یک بررسی از انواع روغن‌های خوراکی، بیودیزل به‌روش ترانس استریفیکاسیون تهیه گردید و با درصدهای مختلف با سوخت دیزل ترکیب گردید و در یک موتور دیزل آزمون شد [۱۵] و [۱۶]. در پژوهشی که با استفاده از بیودیزل تهیه شده از روغن خوراکی برای راه‌اندازی یک موتور دیزل صورت گرفت نشان داد که این سوخت نسبت به سوخت دیزل آلاینده‌گی کمتری تولید کرده و تنها به دلیل دمای بیشتر محفظه احتراق، مقدار اکسیدهای نیتروژن خروجی از آگوز زیادتر بودند [۱۷ و ۱۸].

در این پژوهش به دو هدف مهم در ارتباط با تولید بیودیزل پرداخته شده است: هدف اول به منظور کاهش هزینه تولید و جداسازی آسان کاتالیست از مخلوط واکنش، ابتدا کاتالیست مغناطیسی فریت باریم تلقیح شده با پتاسیم هیدروکسید به‌عنوان یک کاتالیست جامد قلیایی برای استفاده در واکنش تبادل استری برای تولید بیودیزل از روغن پسماند در بهینه‌ترین شرایط سنتز گردید. هدف دوم، به منظور عملکرد سوخت بیودیزل حاصل از روغن پسماند خوراکی و مخلوط‌های مختلف آن با سوخت دیزل در ایران در یک موتور دیزل انجام گرفت و داده‌های لازم برای محاسبه و بررسی شاخص‌های عملکردی و آلاینده‌گی موتور ثبت گردید و عملکرد

انجام گرفت [۲۰]. در نهایت، درصد رطوبت نمونه با استفاده از رابطه (۱) محاسبه گردید (جدول ۱).

$$W = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100 \quad (1)$$

در این فرمول W درصد رطوبت و مواد فرار، m_0 وزن ظرف شیشه‌ای برحسب گرم، m_1 وزن ظرف شیشه‌ای و نمونه قبل از حرارت برحسب گرم و m_2 وزن پلیت شیشه‌ای و نمونه بعد از حرارت دادن برحسب گرم است [۲۲]. به دلیل بالا بودن عدد اسیدی روغن پسماند آشپزی، این نمونه پس از انجام روش‌های معمول پیش تصفیه، به منظور کاهش میزان اسیدهای چرب آزاد تحت فرآیند استریفیکاسیون قرار گرفت [۲۳]. نتایج حاصل از این آزمایش‌ها در جدول ۱ گزارش شده است.

جدول ۱ آنالیز اولیه روغن پسماند مورد استفاده.

مقدار	آزمون
۰/۳۲	درصد آب (%mass)
۰/۹۱۰	چگالی (g.cm^{-3})
۱/۰۳	عدد اسیدی (mg KOH.g^{-1})
۳۲/۶۲	درصد اسید چرب آزاد (mg KOH.g^{-1})
۰/۴۵۲	درصد اسید چرب آزاد تیتر شده (mg KOH.g^{-1})

تهیه بیودیزل

با استفاده از روش ترانس استریفیکاسیون از روغن آماده‌سازی شده، بیودیزل تهیه گردید. در این پژوهش از حلال متانول برای الکل و از کاتالیست مغناطیسی $\text{KOH/BaFe}_2\text{O}_4$ سنتز شده به‌عنوان کاتالیست واکنش ترانس استریفیکاسیون برای تهیه بیودیزل استفاده شد. به دلیل کاهش احتمال شکست واکنش، مقداری الکل اضافی به واکنش افزوده می‌شود که می‌تواند در پایان واکنش بازیابی شود. پس از اتمام واکنش برای جداسازی کاتالیست از یک آهن‌ربای خارجی استفاده شد و برای جداسازی بیودیزل و گلیسرین از قیف جداکننده استفاده شد که گلیسرین به دلیل چگالی بیشتر نسبت به بیودیزل در قسمت پایین و

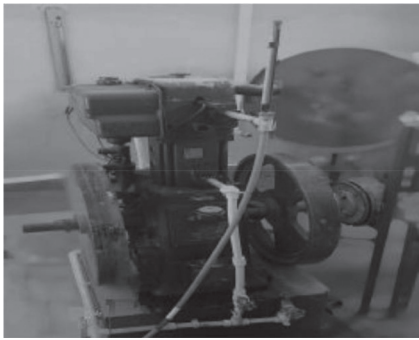
اضافه کردن محلول آمونیاک ($\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$) و تنظیم pH در ۱۰ (برای جلوگیری از رسوب ناخواسته به‌واسطه تشکیل $(\text{Fe}(\text{OH})_3)$) در دمای اتاق انجام شد و نمونه سنتزی با آب مقطر شسته شد و در دمای 70°C به مدت ۱۲ h خشک شد. سپس پودر خشک شده در کوره در دمای 650°C به مدت ۳ h کلسینه شد تا فاز مغناطیسی فریت باریم به‌طور کامل تشکیل شود.

در این قسمت به سنتز پوشش فعال پتاسیم هیدروکسید بر روی پایه نانوذرات مغناطیسی BaFe_2O_4 پرداخته شده است. این کاتالیست مغناطیسی به‌روش ته نشین‌سازی سنتز شد. برای تهیه این کاتالیست محلول ۱۵٪ پتاسیم هیدروکسید به آرامی به BaFe_2O_4 کلسینه شده که قبلاً سنتز شده اضافه گردید و pH محلول روی ۹ تنظیم شد. به منظور اختلاط کامل حین افزودن محلول به‌صورت پیوسته عمل هم‌زدن به مدت ۱ h انجام گرفت. پس از ته‌نشینی، کاتالیست در دمای 80°C به مدت ۸۰ h در ۱۰ در آن خشک گردید. پس از آن به مدت ۲ h در دمای 250°C کلسینه شد.

آماده‌سازی روغن

در این تحقیق، از روغن پسماند حاصل از پخت‌وپز به‌عنوان منبعی ارزان قیمت برای تولید سوخت بیودیزل استفاده شد. نمونه روغن پسماند برای جداسازی ذرات غذا از صافی عبور داده شد. 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 ته‌نشینی آب، استفاده شد. بدین صورت که پس از افزایش دمای روغن پسماند تا 70°C به مدت ۲۰ min حرارت داده شد. سپس به داخل یک قیف جداکننده منتقل گردید و به مدت ۲۴ h در دمای اتاق قرار گرفت تا خنک گردد. به دلیل بالا بودن چگالی آب نسبت به روغن، آب موجود در پایین قیف جداکننده ته‌نشین شده و قابل تخلیه است. اندازه‌گیری رطوبت نمونه براساس استاندارد ملی در ایران به شماره ۴۲۹۱

و دبی سنج سوخت مایع از نوع پیپت، دستگاه آلاینده سنج و اتاق کنترل (برای نمایش و ثبت هم‌زمان تمام متغیرهای اندازه‌گیری شده) است. شکل ۱ نمایی از موتور دیزل مورد استفاده در این پژوهش را نشان می‌دهد.



شکل ۱ نمایی از موتور دیزل.

آزمون عملکردهای موتور

در این مطالعه، به منظور ارزیابی عملکرد موتور دیزل با استفاده از سوخت بیودیزل تولید شده از روغن پسماند آشپزی و مقایسه آن با سوخت دیزل متداول، نسبت‌های مختلفی از بیودیزل با گازوئیل به صورت حجمی ترکیب شدند. این ترکیب‌ها حاوی ۰٪، ۱۰٪، ۲۰٪ و ۳۰٪ بیودیزل بر مبنای حجمی است که به ترتیب نمادهای B20، B10، B00 و B30 برای آنها در نظر گرفته شد. هر یک از سوخت‌های تهیه شده در دوره‌های مختلف و در بار ثابت در یک موتور دیزل تک سیلندر لیستر مدل ۱/M8، در آزمایشگاه صنعت نفت دانشکاه ارومیه مورد آزمایش قرار گرفتند.

آزمایش‌ها در قالب یک آزمون کوتاه مدت با هدف اندازه‌گیری پارامترهای ورودی (بار اعمال شده به موتور و درصد بیودیزل موجود در مخلوط سوخت) و خروجی (توان تولیدی موتور، مصرف ویژه سوخت و غلظت آلاینده‌های CO₂، NO_x و UHC در مخلوط‌های مختلف سوخت بیودیزل و گازوئیل انجام گرفت. در این آزمون‌ها، موتور در دوره‌های ۱۳۰۰ تا ۲۰۰۰ rpm مورد تست قرار گرفت. در هر آزمون، توان و گشتاور با استفاده از یک دینامومتر اندازه‌گیری شد. برای

بیودیزل روی آن قرار گرفت. پس از جداسازی گلیسرین جهت خالص سازی بیودیزل ابتدا الکل اضافی به وسیله تبخیرکننده چرخان در دمای ۷۵ °C و سرعت ۱۴۵ rpm بازیابی شد و پس از آن برای حذف کاتالیست اضافی و گلیسرین باقی‌مانده از آن، عملیات آب‌شویی بیودیزل ۱ تا ۲ مرتبه انجام شد. در پایان کار برای اطمینان از سنتز متیل استر، بیودیزل حاصل به روش روزنانس مغناطیس هسته‌ای آنالیز گردید.

تعیین خواص بیودیزل تولید شده

سوخت‌ها دارای خواص مختلفی هستند که با استفاده از این خواص می‌توان کیفیت سوخت و قابلیت‌های آن را مورد سنجش قرار داد. لذا به منظور اطمینان از بیودیزل تولید شده، خصوصیات سوخت بیودیزل تهیه شده براساس استانداردهای ASTM D ۶۷۵۱ انجام و با همین استاندارد مقایسه گردید. آزمون‌های گرانی، دانسیته، نقطه اشتعال، نقطه ریزش و ابری شدن، عدد اسیدی و میزان خاکستر باقی‌مانده بر روی نمونه‌ها انجام گردید [۲۴ و ۲۵].

آزمون موتور

تجهیزات تست موتور

موتور تحت آزمایش در این تحقیق یک موتور دیزل تک سیلندر، چهار زمانه با تنفس طبیعی، پاشش غیرمستقیم (IDI) و از نوع لیستر مدل ۱/M8 است. مشخصات فنی این موتور در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۲ مشخصات فنی موتور مدل: Liister Engine M 8/1

مقدار	مشخصه
۱	تعداد سیلندر
۱۱۴/۳	قطر پیستون (mm)
۱۳۹/۷	کورس پیستون (mm)
۳۷۹/۴	طول شاتون (mm)
۲۲۷	مصرف ویژه سوخت در توان بیشینه (g/hp.h)

تجهیزات لازم به منظور بررسی پارامترهای عملکردی و آلاینده‌گی موتور دیزل شامل دینامومتر، مخزن

مصرف ویژه سوخت و همچنین آلاینده‌های CO ، NO_x و دوده برای هر نوع مخلوط سوخت در دوره‌های مختلف موتور، به‌عنوان متغیر مقایسه شدند.

نتایج و بحث

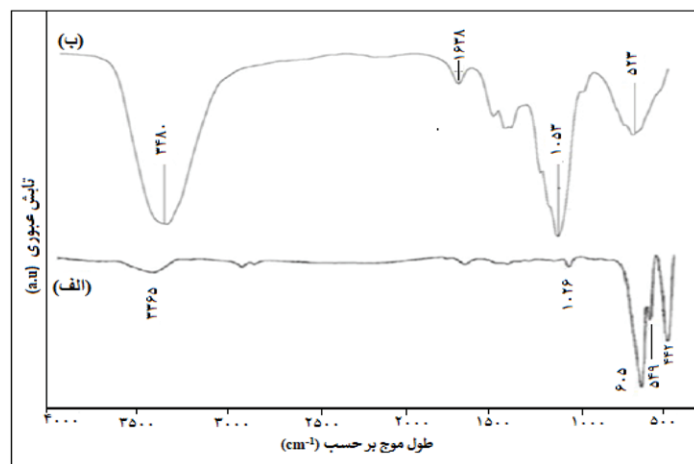
نتایج و بررسی‌های ساختاری کاتالیست

شکل ۲، طیف FT-IR نمونه‌های BaFe_2O_4 و باریتم فریت تلقیح شده با KOH را نشان می‌دهد. با توجه به شکل، برای هر دو نمونه یک نوار جذبی در ناحیه 3365 cm^{-1} مشاهده شده که مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های هیدروکسیل است و همچنین باند جذبی در طول موج 1026 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی این گروه است. با توجه به دمای تکلیس نمونه‌ها، پیک‌های شاخص برای هر دو نمونه در طول موج‌های $445/31 \text{ cm}^{-1}$ ، $549/24 \text{ cm}^{-1}$ و $605/23 \text{ cm}^{-1}$ ظاهر شده است که نوار جذبی قوی در ناحیه $445 - 421 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی پیوندی Fe-O و نوار جذبی ظاهر شده در ناحیه $600 - 539 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای Ba-O است.

نوار جذبی بسیار قوی که در طول موج 3480 cm^{-1} ظاهر شد که این به‌علت جایگزین شدن یون‌های K^+ به‌جای پروتون‌های گروه هیدروکسید و تشکیل پیوند Fe-O-K است.

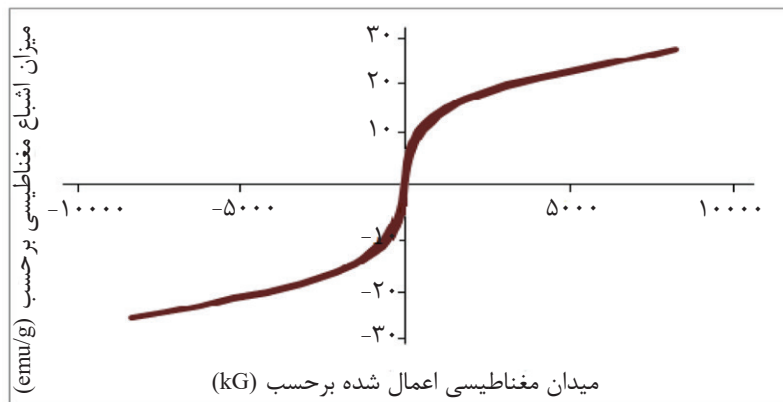
اندازه‌گیری سوخت مصرف شده، یک لوله مدرج شده به مخزن سوخت متصل است که سوخت در آن جریان دارد. برای اندازه‌گیری مصرف سوخت با یک شیر ارتباط مخزن و موتور را قطع و امکان مصرف سوخت از طریق لوله مدرج فراهم می‌گردد. در این لحظه موتور از ستون مدرج موجود که حاوی مخلوط بیودیزل و گازوئیل است تغذیه می‌کند. با اندازه‌گیری ستون سوخت و اندازه‌گیری این زمان می‌توان دبی مصرفی را محاسبه نمود. آهنگ مصرف سوخت از طریق اندازه‌گیری زمان لازم برای مصرف حجم به‌خصوص از سوخت محاسبه شد. دمای خروجی اگزوز با استفاده از یک ترموکوپل اندازه‌گیری شد. فشار داخل سیلندر از طریق یک حسگر پیزوالکتریک در گام‌های زمانی یکسان دریافت شد و پس از تنظیم با اسیلوسکوپ در یک کامپیوتر ذخیره گردید. برای اندازه‌گیری آلاینده‌ها، ابتدا شیر مجرای ورودی هر یک از دستگاه‌ها به‌طور جداگانه باز شده و پس از نمونه‌گیری مقادیر آلاینده‌ها نشان داده شده بر روی نمایشگر دستگاه‌ها، به‌صورت دستی یادداشت شد.

در هر آزمون ابتدا موتور را به‌مدت 10 min بدون بار با استفاده از سوخت معمول دیزل روشن تا شرایط دمایی و کاری موتور به حد معمول برسد. مشخصه‌هایی نظیر توان ترمزی موتور، گشتاور،



شکل ۲ طیف FTIR نمونه‌ها: A) BaFe_2O_4 . B) $\text{KOH/BaFe}_2\text{O}_4$

قوی سنتز شد. از تجزیه KOH بارگذاری شده، سایت‌های فعال بازی مانند K_2O به وجود می‌آیند که در فرآیند کاتالیستی موجب رسیدن به بازده بالا گردید. با توجه به نتایج به دست آمده، فعالیت کاتالیستی با قدرت قلیاییت رابطه مستقیم دارد. بنابراین با بارگذاری پتاسیم هیدروکسید بر روی پایه $BaFe_2O_4$ تعداد سایت‌های قلیایی افزایش می‌یابد. در نتیجه، $K_2O/BaFe_2O_4$ نسبت به $BaFe_2O_4$ دارای قدرت قلیاییت بیشتری است، پس فعالیت کاتالیستی بالا در واکنش ترانس استریفیکاسیون خواهد داشت. قدرت قلیایی نمونه‌ها با استفاده از شناساگرهای هامت تعیین شدند جدول ۳. روش شناساگر هامت اطلاعات کیفی در مورد خواص بازی کاتالیست‌های جامد ارائه می‌دهد [۲۷].



شکل ۳ منحنی مغناطیسی کاتالیست $KOH/BaFe_2O_4$

پیک به‌عنوان اولین پیک استاندارد شناسایی بیودیزل در نظر گرفته می‌شود که در $3/62$ ppm وجود دارد. در شکل ۴ (الف و ج) که مربوط به طیف H-NMR روغن و سوخت دیزل است، هیچ پیکی در این ناحیه وجود ندارد. دومین پیک غالب در محدوده $3-0/9$ ppm قابل مشاهده است. پیک‌های این ناحیه به‌خاطر متیلن و ترمینال پروتون متیل در هیدروکربن به وجود آمده است. همچنین در بیودیزل باید پیکی در محدوده $4/5-3/5$ ppm وجود داشته باشد که مربوط به پروتون‌های متصل به کربن آلیفاتیک بیودیزل بوده و در طیف به‌دست

در ادامه مطالب این بخش، خاصیت مغناطیسی کاتالیست با استفاده از مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی VSM مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت. بر طبق منحنی شکل ۳ میزان اشباع مغناطیسی (Ms) به دست آمده برای این کاتالیست در حدود $27/63 \text{ emu.g}^{-1}$ می‌باشد. با توجه به میزان اشباع مغناطیسی، مشخص شد که کاتالیست فریت باریم تلقیح شده با پتاسیم خاصیت مغناطیسی دارد. این مقدار، میزان مناسبی برای جداسازی کاتالیست با آهن‌ربای خارجی از مخلوط واکنش می‌باشد.

عملکرد کاتالیست

از طریق تلقیح ماده قلیایی پتاسیم هیدروکسید بر روی ساپورت باریم فریت و سپس تکلیس آن در دمای بالا ($450-650^\circ \text{C}$) کاتالیست قلیایی

جدول ۳ فعالیت و خاصیت بازی کاتالیست مورد استفاده در این پژوهش

نوع کاتالیست	قدرت بازی	درجه تبدیل (درصد)
$K_2O/BaFe_2O_4$	$9/3 < H_- < 15$	۹۳/۵۳
$BaFe_2O_4$	$9/3 < H_- < 15$	۸۲/۰۱

شناسایی بیودیزل تولید شده

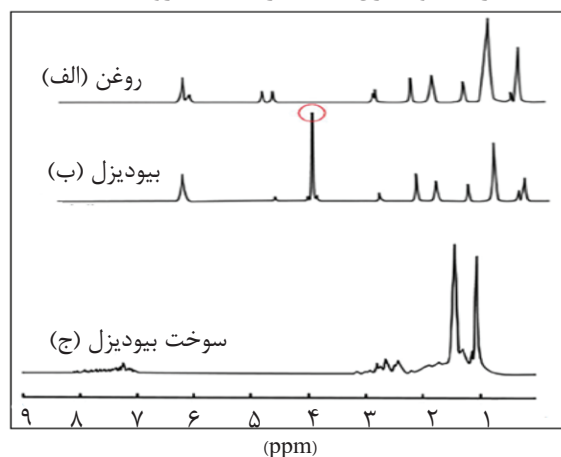
برای شناسایی بیودیزل تولید شده از آزمون رزونانس مغناطیسی هسته‌ای استفاده شد. با توجه به شکل ۴ (ب) پیک جذبی در محدوده $3/7$ ppm - نشان دهنده‌ی تشکیل متیل‌استر است. این

است. با توجه به نتایج جدول، اندازه‌گیری خواص سوخت بیودیزل تولیدشده در حضور این کاتالیست حاکی از تطابق خواص فیزیکی آن با استاندارد ASTM است. با توجه به نتایج به دست آمده، بیودیزل حاصل از روغن پسماند در مقایسه با سوخت دیزل نقطه اشتعال بالایی دارد. بالا بودن نقطه اشتعال سوخت بیودیزل نسبت به سوخت دیزل باعث افزایش ایمنی در نگهداری و حمل نقل می‌گردد. گرمای احتراق یا ارزش حرارتی بیودیزل حاصل از این کار با توجه به درصد جرمی کربن کمتر نسبت به گازوئیل پایین‌تر است این پایین بودن ارزش حرارتی بیودیزل می‌تواند باعث افت توان و گشتاور موتور و بالا رفتن مصرف سوخت شود [۲۶ و ۲۵]. در مطالعه حاضر چگالی بیودیزل حاصل از روغن پسماند آشپزی چگالی بیشتری نسبت به سوخت دیزل دارد. چگالی بیودیزل تولید شده 0.879 g.cm^{-3} به دست آمد. بالا بودن این چگالی نسبت به دیزل 0.849 باعث می‌شود که افت توان ناشی از ارزش حرارتی پایین‌تر بیودیزل تا حدودی جبران گردد. از دیگر نتایج مهم برای اندازه‌گیری خصوصیات بیودیزل اندازه‌گیری ویسکوزیته آن است. مقدار ویسکوزیته بیودیزل حاصل از روغن پسماند $0.865 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$ اندازه‌گیری شد که با مقدار استاندارد مطابقت داشت.

جدول ۴ مشخصات سوخت بیودیزل تولید شده در مقایسه با سوخت دیزل.

بیودیزل	دیزل	استاندارد (ASTM)	آزمون
C18H34O2	C12H26	-	فرمول شیمیایی
>۱۱۳	۵۴	D-93	نقطه اشتعال (°C)
۲۹۶	۲۰۹	-	جرم مولکولی (g/mol)
۳۸/۱۲	۴۳/۲۵	D-240	ارزش حرارتی (MJ/kg)
۰/۸۷۹	۰/۸۴۹	D-4052	دانسیته (kg.cm^{-3})
۰/۸۶۵	۲/۶۹	D-445	ویسکوزیته ($\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$)
-۵	-۹	D-2500	نقطه ابری شدن (°C)
-۸	-۲۲	D-97	نقطه ریزش (°C)
۵۰/۴۱	۵۵	D-967	عدد ستان
۰/۲۶	-	Max(0.8) ASTM-MD 664	عدد اسیدی (mg KOH.g^{-1})

آمده مشخص است و در شکل بر روی پیک نشان داده شده است. پیک‌های مربوط به ترکیبات آروماتیک در محدوده ۷-۸ ppm ایجاد می‌شود. این پیک‌ها برای سوخت دیزل کاملاً مشخص است ولی همان‌طور که در طیف شکل ۴ (ب) مشهود است برای بیودیزل فاقد ترکیبات آروماتیک است.



شکل ۴ طیف $^1\text{H NMR}$ نمونه‌های (الف): روغن پسماند بر حسب (ppm)، (ب): بیودیزل بر حسب (ppm) و (ج) سوخت دیزل بر حسب (ppm)

تحلیل ویژگی‌های بیودیزل تولید شده

به منظور بررسی کیفیت محصول تولیدی، برخی از خواص مهم آن، برای مقایسه با سوخت دیزل شماره ۲ معمول و به همراه استانداردهای متداول اندازه‌گیری گردید [۲۴]. این خصوصیات در جدول ۴ گزارش شده

بدین صورت که بالا بودن چگالی باعث می‌شود در حجم معی جرم بیشتری وارد سیلندر شود و مصرف سوخت که برحسب جرم محاسبه می‌شود، افزایش یابد. همچنین، پایین بودن ارزش حرارتی بیودیزل موتور را مجبور می‌کند که برای رسیدن به توان مورد نیاز، سوخت بیشتری مصرف نماید. اما از آنجا که بیودیزل و گازوئیل به صورت ترکیب مورد تست قرار گرفتند، بنابراین در شرایط بار یکسان، مخلوطی کمترین مصرف سوخت را دارد که هر دو شرط پایین بودن دانسیته و بالا بودن ارزش حرارتی را داشته باشد که ترکیب ۲۰٪ بیودیزل و گازوئیل چنین حالتی را دارد.

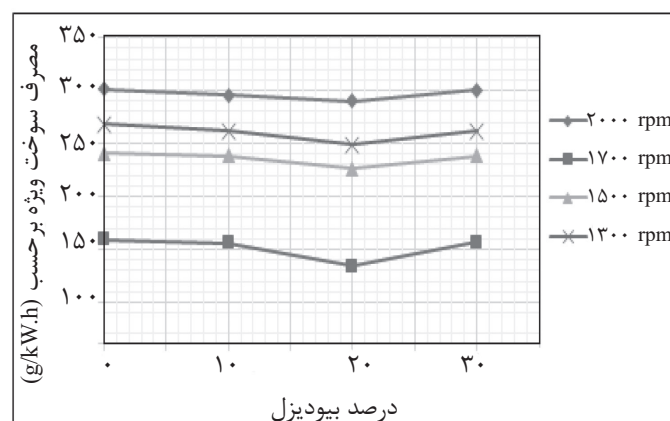
شکل ۶- الف توان موتور برحسب دور برای سوخت بیودیزل و گازوئیل خالص را نشان می‌دهد. بررسی نتایج حاکی از این است که افت توانی به اندازه‌ی ۳-۲٪ در استفاده از بیودیزل خالص مشاهده می‌شود که به دلیل پایین بودن ارزش حرارتی بیودیزل است. نتایج تجربی حاکی از این واقعیت است که با افزودن بیودیزل به گازوئیل تأثیر اندکی روی توان موتور دارد شکل ۶- ب. زیرا بیودیزل حاوی ۱۰ تا ۱۱٪ اکسیژن است که موجب بهبود در کیفیت احتراق می‌شود. با افزایش سهم بیودیزل در مخلوط سوخت، توان موتور در مخلوط ۱۰ تا ۲۰٪ بیودیزل افزایش می‌یابد. سپس به طور جزئی کاهش می‌یابد. B20 به عنوان بهترین نسبت بیودیزل افزودنی نسبت به سوخت گازوئیل در نظر گرفته شد.

نقطه ریزش و نقطه ابری شدن برای بیودیزل به ترتیب 8°C و 5°C - به دست آمد در حالی که این مقادیر برای دیزل شماره ۲ به ترتیب 22°C و 9°C - است. این مقادیر بیشتر از سوخت دیزل است و این می‌تواند موجب بروز مشکلاتی هنگام روشن شدن موتور در دماهای سردتر شود. وجود اسیدهای چرب آزاد در سوخت باعث ایجاد خوردگی و همچنین کاهش مقاومت در برابر اکسیداسیون می‌شود [۲۲]. همان‌طور که در جدول ۲ مشخص شده است، مقدار عدد اسیدی نمونه بیودیزل حاصل از روغن پسماند آشپزی $0.26 \text{ mg KOH.g}^{-1}$ است که تا بیشینه حد مجاز (۰/۸) اختلاف زیادی دارد.

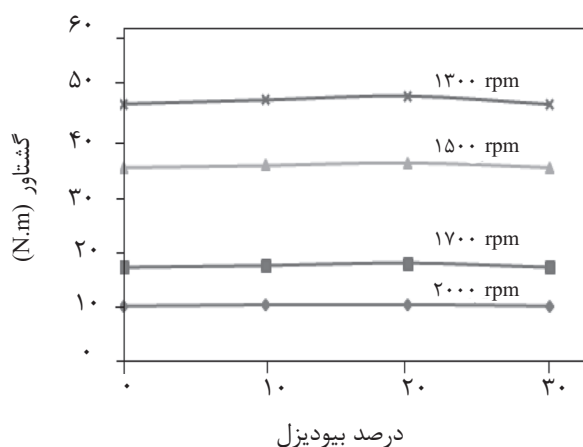
نتایج آزمون موتور

در خصوص شاخص‌های عملکرد موتور دیزل، سوخت بیودیزل حاصل از روغن خوراکی مصرف شده در یک موتور دیزل برای مخلوط‌های ۱۰، ۲۰ و ۳۰٪ سوخت بیودیزل با گازوئیل تحت شرایط مذکور تست گردید. نتایج عملکرد موتور شامل توان، گشتاور و مصرف ویژه سوخت و نتایج آلایندگی، شامل آلاینده‌های CO ، NOx و آلاینده دوده مورد بررسی قرار گرفت.

شکل ۵ تأثیر سوخت بیودیزل را بر مصرف سوخت در مخلوط‌های سوخت دیزل و بیودیزل نشان می‌دهد. بررسی نتایج محاسبه مصرف سوخت در حالت‌های مختلف آزمایش نشان می‌دهد که در نمونه بیودیزل خالص با افزایش همراه بوده است. از دلایل افزایش مصرف ویژه سوخت، بیشتر بودن چگالی و پایین بودن ارزش حرارتی بیودیزل نسبت به گازوئیل است.

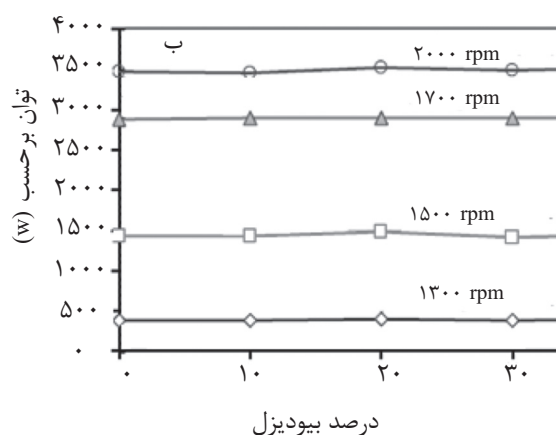
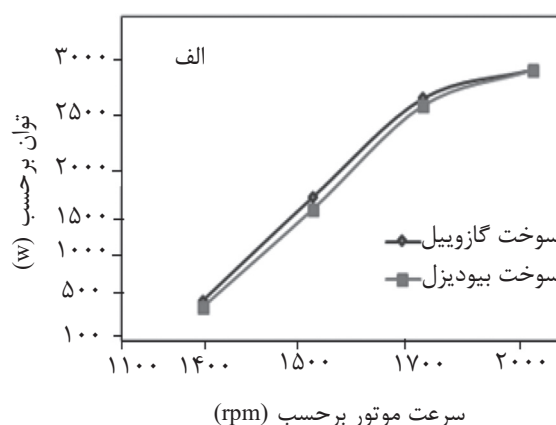


شکل ۵ تأثیر درصد سوخت بیودیزل بر مصرف سوخت ویژه.



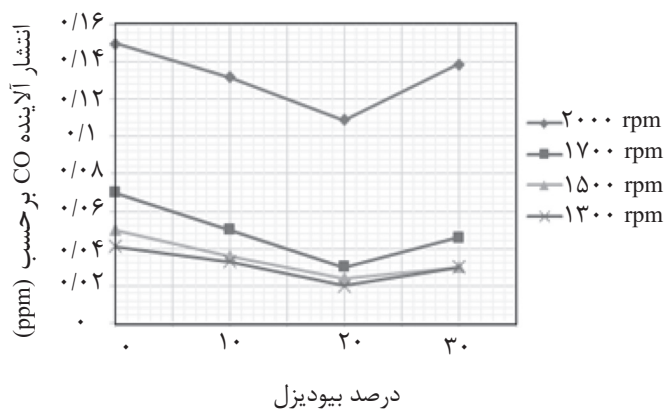
شکل ۷ تأثیر درصد سوخت بیودیزل بر گشتاور موتور

در ادامه مطالب این بخش به بررسی گازهایی خروجی از یک موتور دیزلی هنگام استفاده از ترکیب B10، B20 و B30 پرداخته شد. مقادیر آلاینده مونواکسید کربن در دوره‌های مختلف برحسب درصد سوخت تولیدی در شکل ۸ نشان داده شده است. با توجه به نتایج نمودار، انتشار آلاینده CO برای سوخت‌های دارای بیودیزل در تمامی دوره‌های موتور نسبت به گازوئیل خالص کمتر بود. این کاهش به‌خاطر وجود اکسیژن در ساختار بیودیزل است که منجر به بهبود احتراق می‌شود. بیشترین کاهش آلاینده مربوط به ترکیب B20 است که به‌طور تقریبی ۶۳٪ کاهش آلاینده مونواکسید کربن نسبت به گازوئیل داشت. با افزایش دور موتور میزان آلاینده CO کاهش پیدا می‌کند چون با بالا رفتن دور، متمیز شدن سوخت به‌خوبی صورت می‌گیرد. لذا، ترکیب هوا و سوخت بهتر صورت می‌گیرد و احتراق کامل‌تر و در نتیجه، میزان آلاینده کربن مونواکسید کاهش می‌یابد. تأثیر نوع سوخت بر میزان انتشار آلاینده UHC در شکل ۹ نشان داده شده است. افزایش هیدروکربن‌های نسوخته (UHC) علاوه بر پایین آوردن بازده موتور به‌عنوان آلاینده نیز به‌شمار می‌آیند. با توجه به شکل در تمام دوره‌های موتور، مقدار آلاینده UHC هم‌همانند مونواکسید کربن نسبت به گازوئیل کاهش قابل ملاحظه‌ای را از خود نشان می‌دهد.

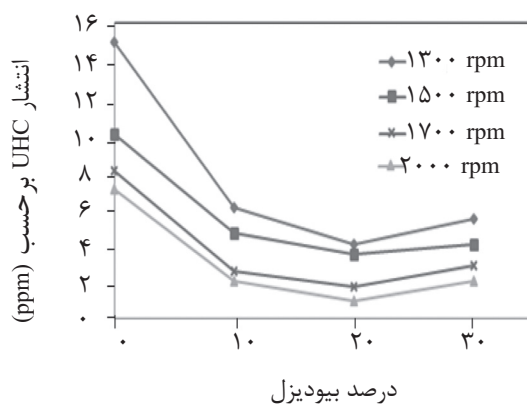


شکل ۶ الف) منحنی توان موتور برحسب دور، ب) تأثیر درصد سوخت بیودیزل بر توان موتور

شکل ۷ منحنی گشتاور موتور برحسب درصد بیودیزل را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با افزایش درصد بیودیزل در مخلوط سوخت، گشتاور در ترکیب ۱۰ تا ۲۰٪ بیودیزل اندکی افزایش می‌یابد و سپس به مقدار جزئی کاهش می‌یابد. ترکیب B20 دارای گشتاور بالاتری نسبت به سایر ترکیب‌ها است. با توجه به شکل، در دوره‌های پایین‌تر که میزان بار زیاد است و مقدار سوخت بیشتری به محفظه احتراق وارد می‌شود. از آنجایی که مخلوط‌های سوخت بیودیزل و دیزل اکسیژن‌دار هستند لذا احتراق کامل‌تری صورت گرفته و مقدار گشتاور تولیدی با استفاده از این ترکیب‌ها به میزان بیشتری نسبت به سوخت دیزل خالص افزایش می‌یابد. در دوره‌های بالاتر اکسیژن به اندازه کافی در محفظه احتراق وجود دارد، در نتیجه این ترکیبات تأثیر چندانی بر افزایش گشتاور ندارند.



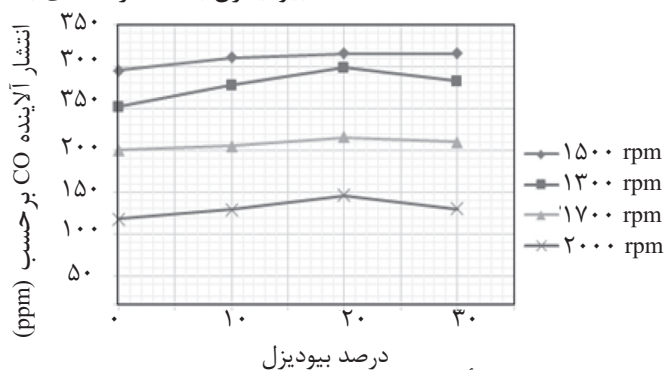
شکل ۸ تأثیر درصد سوخت بیودیزل بر انتشار آلاینده کربن مونواکسید



شکل ۹ تأثیر درصد بیودیزل بر انتشار هیدروکربن‌های نسوخته.

مولکول‌های بیودیزل، اکسیداسیون سوخت را با شدت بیشتری انجام می‌دهد. در پایان این کار تغییرات آلاینده‌ی اکسید نیتروژن برحسب درصد سوخت بیودیزل اندازه‌گیری شد. با توجه به شکل ۱۰ آلاینده NOx در تمام دوره‌های موتور افزایش می‌یابد. که بیشترین افزایش مربوط به مخلوط B20 است. با توجه به این که تشکیل NOx در احتراق شدیدتر و در دمای بالا صورت می‌گیرد، بنابراین افزایش اکسید نیتروژن در سوخت بیودیزل به خاطر دمای بالای احتراق است.

مشاهده می‌شود کمترین مقدار آلاینده UHC مربوط به سوخت B20 است که با توجه به بازده حرارتی ترمزی بالای این مخلوط سوخت کاهش هیدروکربن نسوخته امری بدیهی است. نتایج حاکی از این واقعیت است که با افزودن بیودیزل به دیزل خالص شرایط احتراق بهبود یافته و در نتیجه هیدروکربن نسوخته کمتری تولید می‌شود. وجود ۱۰ الی ۱۲ درصد وزنی اکسیژن در ترکیب آن موجب احتراق بهتر سوخت می‌شود زیرا اکسیژن در پیوند اتمی



شکل ۱۰ تأثیر درصد بیودیزل بر انتشار آلاینده NOx

نتیجه‌گیری

مخلوط‌های سوخت دیزل و بیودیزل تا ۲۰٪ حجمی پارامترهایی نظیر توان و گشتاور تولیدی در جهت کارآیی مناسب موتور افزایش یافت که علت آن را می‌توان به بهسوزی بیودیزل به دلیل اکسیژن دار بودن این سوخت نسبت داد. ولی با افزایش مقدار سوخت بیودیزل در گازوئیل توان موتور کاهش و مصرف سوخت افزایش می‌یابد. نتایج نشان می‌دهد که ترکیب B20 دارای بهترین عملکرد و کمترین مصرف سوخت بین سایر ترکیبات است. همچنین به دلیل بهبود کیفیت احتراق، انتشار آلاینده‌های CO و UHC کاهش یافته ولی مقدار آلاینده NOx (به دلیل احتراق شدیدتر) به‌طور جزئی افزایش پیدا کرد. در مجموع، ترکیب B20 در تولید توان و مقدار مصرف به سوخت دیزل نزدیک‌تر بوده و می‌توان به‌عنوان جایگزین سوخت دیزل در نظر گرفته شود.

تقدیر و تشکر

از کلیه مساعده‌های مادی و معنوی دانشگاه اورمییه و شرکت نفت استان آذربایجان غربی در پیشبرد این تحقیق سپاس‌گذاری می‌شود.

بیودیزل مورد نیاز در این کار از روغن پسماند آشپزی به‌روش ترانس‌استریفیکاسیون در حضور کاتالیست مغناطیسی فریت باریم تلقیح شده با پتاسیم هیدروکسید تولید شد. این کاتالیست به‌علت خاصیت مغناطیسی ایجاد شده در آن سبب می‌شود عملیات جداسازی در مقیاس‌های صنعتی که به‌وسیله سانتریفیوژ زمان بر و هزینه‌بر است به‌راحتی توسط میدان مغناطیسی از محصول واکنش جدا شده و مجدداً مورد استفاده قرار گیرد. همچنین، استفاده از روغن پسماند به‌عنوان یک منبع ارزان قیمت هزینه تولید بیودیزل را به‌طور چشم‌گیری کاهش می‌دهد. کاتالیست سنتز شده توسط آزمون‌های FT-IR و VSM شناسایی شد. خواص بیودیزل تولید شده در آزمایشگاه صنعت نفت دانشکده شیمی دانشگاه اورمییه تعیین گردید. این خواص تطابق مناسبی با استاندارد ASTM داشت. سپس متغیرهای عملکردی یک موتور دیزل (M8/1) با استفاده از ترکیبات سوخت بیودیزل و دیزل مورد بررسی قرار گرفت. آزمون‌های انجام شده نشان دادند که با افزایش درصد سوخت بیودیزل در

مراجع

- [1]. Lin L, Cunshan Zh, Vittayapadung S, Xiangqian Sh, Mingdong D (2011) ppportunities and challenges for biodiesel fuel, *Applied Energy* 88: 1020-1031.
- [2]. Shadidi B, Yusaf T, Alizadeh H H A, Ghobadian B (2014) Experimental investigation of the tractor engine performance using diesohol fuel, *Applied Energy* 114, 874-879.
- [3]. Leung D Y C (2001) Development of a clean biodiesel fuel in Hong Kong using recycled oil, *Water, Air, and Soil Pollution* 130, 277-282.
- [4]. Atabani AE, Silitonga AS, Ong HC, Mahlia TMI, Masjuki HH, Badruddin IA, Fayaz H (2013) Non-edible vegetable oils: A critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance and emissions production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 18, 211-245.
- [5]. Pinzi S, Leiva-Candia D, Lopez-Garcia I, Redel-Macias M D, Dorado M P (2014) Biofuel Bioprod, *Biorefin* 8. 126-143.
- [6]. MagnoA, Mancaruso E, Vaglieco B (2015) Effects of a biodiesel blend on energy distribution and exhaust emissions of a small CI engine, *Energy Convers Manage* 96: 72-80.
- [7]. Hasheminejad M, Tabatabaei M, Mansourpanah Y, Khatami far M, Javani A (2011) Upstream and downstream strategies to economize biodiesel, *Production, Bioresource technology* 102: 461-468.
- [8]. Meher LC, Churamani CP, Arif M, Ahmed Z, Naik SN (2013) *Jatropha curcas* as a renewable source for bio-fuels—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 26: 397-407.
- [9]. Borges M E, Diaz L (2012) Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions, A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16, 2839-2849.

- [10]. Xie W, Zhao L (2013) Production of biodiesel by transesterification of soybean oil using calcium supported tin oxides as heterogeneous catalysts, *Energy Convers, Manage* 76: 55–62.
- [11]. Kaur N, Ali A (2014) Kinetics and reusability of Zr/CaO as heterogeneous catalyst for the ethanolysis and methanolysis of *Jatropha crucas* oil, *Fuel Process, Technology* 119: 73–184.
- [12]. Salimi Z, Hosseini S A (2019) Study and optimization of conditions of biodiesel production from edible oils using ZnO/BiFeO₃ nano magnetic catalyst, *Journal of Fuel* 239: 1204–1212.
- [13]. Hu S, Guan Y, Wang Y, Han H (2011) Nanomagnetic catalyst KF/CaO-Fe₃O₄ for biodiesel production, *Applied Energy* 88: 2685-2690.
- [14]. Zhang P, Han Q, Fan M, Jiang P () Magnetic solid base catalyst CaO/CoFe₂O₄ for biodiesel production: Influence of basicity and wettability of the catalyst in catalytic performance, *Applied Surface Science* 317: 1125–1130.
- [15]. Panneer Selvam Vol, Vadivel K (2012) Performance and emission analysis of DI diesel engine fuelled with methyl esters of beef tallow and diesel blends, *Procedia Engineering* 38: 342 – 358.
- [16]. Chattha JA, Bannikov MG, Iqbal S (2011) The performance and emissions of a direct injection diesel engine fueled with pongamia pinnata methyl esters, *Energy Sources, Part A* 33: 890–897.
- [17]. Saiful Islam Md, Ahmed A S, Islam A, Abdul Aziz S, Xian L C, Mridha M (2014) Study on Emission and Performance of Diesel Engine Using Castor Biodiesel, *Journal of Chemistry, Article ID* 451526, 1-8.
- [18]. Shivakumar P. Srinivasa P, Shrinivasa Rao B R (2011) Artificial Neural Network based prediction of performance and emission characteristics of a variable compression ratio CI engine using WCO as a biodiesel at different injection timings, *Applied Energy* 88: 2344–2354.
- [19]. Yahya N Y, Ngadi N, Jusoh M, Halim N A A (2016) Characterization and parametric study of mesoporous calcium titanate catalyst for transesterification of waste cooking oil into biodiesel, *Energy Convers Manage* 129: 275–83.
- [20]. Iranian National Standardization Organization No 14766. Naturally flavored edible oil by infusion Specifications and Test Methods, Iran: INSO; 2012.
- [21]. Amini Niaki R, Ghazanfari A (2013) Comparison of fuel and emission properties of petro diesel and sunflower biodiesel prepared by optimized production variables *Fuel* 109: 384-388.
- [22]. Abbaszadeh Maivan A, Designing, (2011) Construction and evaluation of biodiesel purification system, Tarbiat Modarres University; Tehran.
- [23]. Chen L, Tianzhong L, Wei Z, Xiaolin C, Junfeng W (2012) Biodiesel production from algae oil high infree fatty acids by two-step catalytic conversion, *Bioresource Technology* 111: 208-214.
- [24]. Silitonga A S, Ong H C, Mahlia T M I, Masjuki H H, Chong W T (2013) Characterization and production of Ceibapentandra biodiesel and its blends, *Journal of Fuel* 108: 855–858.
- [25]. Heravi H M, Hosseini S B, Farash F, Bamoharram J B (2015) The effect of various vegetable oils on pollutant emissions of biodiesel blends with gasoil in a furnace, *Thermal Science* 19: 1977-1984.
- [26]. How H G, Masjuki H H, Kalam M A, Teoh Y H (2014) An investigation of the engine performance, emissions and combustion characteristics of coconut biodiesel in a high-pressure common-rail diesel engine, *Journal of Energy* 69: 749-759.
- [27]. Kesić Ž, Lukić I, Zdujić M, Jovalekić Č, Liu H, Skala D (2015) Mechanochemical synthesis of CaO·ZnO·K₂CO₃ catalyst: characterization and activity for methanolysis of sunflower oil, *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly* 21: 1–12.



Production and Investigation of Properties of Biodiesel Produced from Used Oil Catalyzed by Barium Ferrite Loading by Potassium Hydroxide

Zahra Salimi and Seyed Ali Hosseini*

Department of Applied Chemistry, Faculty of Basic Science and Chemistry, Urmia University, Iran

a.hosseini@urmia.ac.ir

DOI: 10.22078/pr.2020.4108.2862

Received: March/16/2020

Accepted: June/22/2020

Introduction

Nowadays, the energy supplement is one of the main challenges in the world. The most consumption of fossil fuels is in internal combustion- vehicle. The increase in fossil fuels and environmental awareness caused to search new and alternative fuels. Biodiesel is a renewable, biodegradable fuel manufactured domestically from vegetable oils, animal fats, or recycled restaurant grease. Furthermore, biodiesel meets both the biomass-based diesel and overall advanced biofuel requirement of the Renewable Fuel Standard (RFS). Renewable diesel, also called “green diesel,” is distinct from biodiesel [1,2]. Biodiesel is a liquid fuel often referred to as B100 or neat biodiesel in its pure, unblended form. Like petroleum diesel, biodiesel is used to fuel compression-ignition engines. See the table for biodiesel's physical characteristics. Biodiesel performance in cold weather depends on the blend of biodiesel, the feedstock, and the petroleum diesel characteristics. In general, blends with smaller percentages of biodiesel perform better in cold temperatures. Typically, in cold weather, regular No. 2 diesel and B5 perform the same as each other approximately. Both biodiesel and No. 2 diesel have some compounds that crystallize in very cold temperatures. In winter weather, fuel blenders and suppliers combat crystallization by adding a cold flow improver. For the best cold weather performance, users should work with their fuel provider to ensure that the

blend is appropriate [3-5]. The most common way to biodiesel production is through the transesterification reaction between a lipid source (edible oils, animal fats and waste cooking oils) and an alcohol, mostly methanol in the presence of a homogeneous catalyst to form esters and glycerol [6-7]. The aim of this study was to develop a magnetic KOH/BaFe₂O₄ catalyst for biodiesel production from waste edible oils.

Experimental Procedure

Synthesis of BaFe₂O₄ nanoparticles

BiFeO₃ nanoparticles were prepared by a convenient co-precipitation method. For a typical preparation of BaFe₂O₄, 0.05 M of Ba (NO₃)₂ and 0.1 M of Fe (NO₃)₃·9H₂O were dissolved in a mixture 100 ml of deionized water in a 500 mL beaker under magnetic stirring at room temperature. Afterwards, to precisely control the chemical precipitation process, the pH level was kept constant through the synchronized dropping of ammonia (2.5 M) and nitrate solution under magnetic stirring at room temperature for 4 hours. Subsequently, the suspension was washed with distilled water followed by CH₃COOH (acetic acid) to remove unreacted products, and the pH filtrate was reduced to 7.4. Finally, the powders were dried in hot air oven at 100 °C for 5 h and calcined at 550 °C for 1 h.

Synthesis of Magnetic Solid Base Catalyst

Briefly, 0.05 mol Barium nitrate and 0.1 mol of bismuth ferrite was dissolved in 25 ml of deionized water under a content stirring condition at room temperature for 45 min. Subsequently, the KOH solution was added drop-wise into the above solution, until there was the formation of precipitation during which, the pH was adjusted at 9.3. The mixtures were stirred for 1 h at room temperature. After ageing, the magnetic material was filtered and washed twice with distilled water. Finally, the rinsed powder was dried at 50 °C for 3 h and calcined at 600 for 2 h.

Transesterification Reaction

Commercial canola oil was obtained from a food store. The fatty acid composition of canola oil includes palmitic acid, palmitoleic acid, stearic acid, oleic acid, linoleic acid, linolenic acid, and erucic acid. The canola oil used for biodiesel exhibited the acid value < 0.086 mg KOH/g and water content < 0.011 wt.%. The acid value (AV) was determined based on a titration in ethanol using phenolphthalein as an indicator.

The prepared catalyst was applied to the transesterification reaction. Transesterification of canola oil was performed in a 250 ml three-neck round bottom flask immersed in an oil bath equipped with water-cooled reflux condenser, a magnetic stirrer and a temperature-controlled for the required time with constant stirring (600 rpm). The effect of reaction parameters on the transesterification reaction of canola oil was studied. The investigated reaction parameters and their range were methanol to canola oil molar ratio (9:1, 12:1, 15:1 and 18:1), temperature reaction (50, 55, 60, 65 and 70 °C), and catalyst amount of the oil weight (1, 2, 3, 4 and 5 wt.%). When studying the effect of a parameter, the other parameters were kept constant at their optimum value. Actually, the process parameters were optimized by one at a time method. After the reaction was completed, the catalyst was separated by an external magnet, and the excess of methanol was removed from the upper liquid phase (the lower phase is glycerin) using rotary evaporation completely. Eventually, the reaction products were washed with distilled water for removal of the formed glycerin and the organic phase (methyl ester) was separated by decantation and dried with anhydrous $MgSO_4$.

Product Analysis

The conversion of canola oil to biodiesel was determined using 1H Nuclear Magnetic Resonance (1H -NMR) analysis in $CDCl_3$ using TMS as an internal standard [6].

Results and Discussion

The characteristic analysis of the $KOH/BaFe_2O_4$

catalyst was done by FTIR analysis. The VSM analysis approved the magnetic property of the catalyst (M_s 27.63 $emu.g^{-1}$). The basicity of the catalyst was determined using Hammett method. The oil conversion on $KOH/BaFe_2O_4$ and $BaFe_2O_4$ were 93.53 and 82.01 respectively, indicating that $KOH/BaFe_2O_4$ is more active than $BaFe_2O_4$ for biodiesel production. In addition, the structure of produced biodiesel was investigated by 1H -NMR. The peak at 3.62 ppm is a characteristic peak of biodiesel as with is observed at 1H -NMR pattern of the sample. The peak at 0.9-3 ppm indicates the presence of methylene and the terminal methyl of hydrocarbons. The peak around 3.5-4.5 indicates the protons attached to aliphatic carbons.

The physical properties of the produced biodiesel is presented at Table 1.

Table 1 The physical properties of biodiesel.

Parameter	Value
Density	0.879 $g.cm^{-3}$
Viscosity	0.865 $mm^2.s^{-1}$
Pour point	-8 °C
Cloud point	-5 °C

The engine performance with different ratios of biodiesel/ diesel indicated that the best performance is observed at B20 in that the CO emission is 63% of that of emitted from diesel fuel.

Conclusions

The production of biodiesel from wasted edible oil was successfully done by transesterification method at the presence of $KOH/BaFe_2O_4$. The magnetic property of the catalyst allowed to separate the catalyst easily. The using of waste edible oil as a cheap feedstock reduced the biodiesel cost. The engine performance of M8/1 engine was evaluated with different ratio of diesel / biodiesel. Finally, it was concluded that the B20 resulted the performance with the least CO and UHC pollutions. Furthermore, it could be a promising replacement for diesel fuels.

Nomenclatures

FT-IR: Fourier transforms infrared

VSM: Vibrating sample magnetometer

References

1. Lin, L, Cunshan Zh, Vittayapadung S, Xiangqian, Sh, Mingdong D (2011) Opportunities and challenges for biodiesel fuel, Appl. Energy, 88. 1020-1031.
2. Shadidi B, Yusaf T, Alizadeh H H A, Ghobadian B (2014) Experimental investigation of the tractor engine performance using diesohol fuel, Appl. Energy 114, 874–879.
3. Leung D Y C (2001) Development of a clean

- biodiesel fuel in Hong Kong using recycled oil," *Water, Air, and Soil Pollution*, 130, 277–282.
4. Silitonga A S, Ong H C, Mahlia T M I, Masjuki H H, Chong W T (2013) Characterization and production of Ceibapentandra biodiesel and its blends, *Fuel* 108, 855–858.
 5. Heravi H M, Hosseini S B, Farash F, Bamoharram J B (2015) The Effect of various vegetable oils on pollutant emissions of biodiesel blends with gas-oil in a furnace, *Thermal Sci*, 19, 1977-1984.
 6. Salimi Z, Hosseini S A (2019) Study and optimization of conditions of biodiesel production from edible oils using ZnO/BiFeO₃ nanomagnetic catalyst, *Fuel* 239, 1204-1212.
 7. How H G, Masjuki H H, Kalam M A, Teoh Y H (2014) An investigation of the engine performance, emissions and combustion characteristics of coconut biodiesel in a high-pressure common-rail diesel engine. *Energy* 69, 749-759.