

RIKUPERIMI I BIOENERGJISË ME ANË TË PROCESIT TË TRANSESTEREFIKIMIT TË VAJRAVE TË MBETURA TË GATIMIT (WCO) PËR PRODHIMIN E BIODIESELIT

*ARMELA MAZRREKU., ISMET BEQIRAJ., ILIRJAN MALOLLARI.

Universiteti i Tiranës, Fakulteti i Shkencave të Natyrës, Departamenti i Kimisë Industriale

e-mail: armelamazreku@hotmail.com

Përmbledhje

Biodiesel është një zgjidhje premtuese e energjisë, alternativë për të plotësuar nevojën për burime të qëndrueshme të energjisë së pastër. Biodiesel është provuar të jetë zëvendësimi më i mirë për naftën fosile për shkak të vetive të tij unike si: toksiciteti i ulët, nuk ka emisione të squfurit, nuk shkakton ndotje nëpërmjet grimcave, zvogëlim domethënës në emetimet e gazrave të efektit serë dhe biodegradueshmëri. Disa procese për prodhimin e biodieselit janë zhvilluar, ndër të cilat transesterifikimi që përdor katalizën alkaline jep nivele të larta të konvertimit të triglicerideve në metil esteret e tyre përkatës në kohë reaksioni të shkurtër. Vajrat e përdorura të gatimit përdoren si lëndë e parë, përshtatja e procesit të vazhdueshëm të transesterifikimit dhe rikuperimi i glicerolit me cilësi të lartë nga nënproduktet e biodieselit (glicerinë) janë opsionet kryesore që duhet të konsiderohen për të ulur koston e biodieselit. Ekzistojnë katër mënyra kryesore për të bërë biodiesel, përdorim të drejtpërdrejtë dhe përzierje, mikro emulsionet, krekingu termik termike (pirolizë) dhe transesterifikimi. Metoda më e zakonshme është transesterifikimi i vajrave vegjetale dhe yndyrnave shtazore. Reaksioni i transesterifikohet ndikohet nga raporti molar i glicerideve tek alkooli, katalizatorët, temperatura e reagimit, koha e reagimit dhe acidet yndyrore të lira dhe përmbajtja e ujit të vajrave ose yndyrnave. Mekanizmi dhe kinetika e transesterifikimit tregojnë se si reagimi ndodh dhe përparon.

Fjalëkyçe: Biodiesel, transesterifikim, katalizë alkaline, mbetjet e vajrave të gatimit përpunim.

Abstract

Biodiesel is a promising energy alternative solution to cater the demand of clean sustainable energy sources. Biodiesel is proved to be the best replacement for diesel because of its unique properties like low toxicity, no sulfur emissions, no particulate matter pollutants, significant reduction in greenhouse gas emissions and biodegradability. Several processes for biodiesel fuel production have been developed, among which transesterification using alkali catalysis gives high levels of conversion of triglycerides to their corresponding methyl esters in short reaction times. The used cooking oils are used as raw material, adaption of continuous transesterification process and recovery of high quality glycerol from biodiesel by-product (glycerol) are primary options to be considered to lower the cost of biodiesel. There are four primary ways to make biodiesel, direct use and blending, micro emulsions, thermal cracking (pyrolysis) and transesterification. The most commonly used method is transesterification of vegetable oils and animal fats. The transesterification reaction is affected by molar ratio of glycerides to alcohol,

catalysts, reaction temperature, reaction time and free fatty acids and water content of oils or fats. The mechanism and kinetics of the transesterification show how the reaction occurs and progresses.

Key words: Biodiesel, transesterification, alkali catalyzed, waste cooking oil, recovery.

Hyrje

Trans-esterifikimi dhe esterifikimi janë proceset kimike të përdorura në prodhimin e biodieselit / biokarburanteve nga yndyrnat shtazore (Anya UA *et.al* 2012). Biodiesel mund të prodhohet nga vajra vegjetale, yndyrna shtazore dhe vajra gatimi, është i biodegradueshëm, jo toksik dhe ka pak emetime kur krahasohet me lëndët djegëse me origjinë fosile. Meqënëse karburantet fosile po pakësohen vit pas viti, shfaqja e teknologjive të reja duhet të jetë me rëndësi për të prodhuar lëndë djegëse nga mbeturinat dhe biomasa e rinovueshme (Fatehi *et.al* 2013). Në fillim të viteve 1970, mungesa e karburantit akut kulmoi me diversifikimin e burimeve të karburantit dhe kështu biodieseli si dhe esteret yndyrore u zhvilluan si alternativa kundrejt naftës. Në ditët e sotme, motorët me naftë kërkojnë djegie më të pastër, karburantin e qëndrueshëm që do të operojë nën një sërë kushtesh (Ramadhas *et.al* 2005). Megjithatë, riinteresi për biodiesel nga mbetjet dhe yndyrnat e kafshëve, është prekur nga rregulloret dhe legjislacionet në vende të ndryshme për të minimizuar ndotjen dhe për të përjashtuar konkurrencën me industrinë ushqimore. Shumë nga rregulloret dhe ligjet janë të përqendruara në promovimin e vendeve të agro-ekonomisë, sigurisë kombëtare dhe reduktimin e ndryshimeve klimatike.

Sot ajo që është shumë e domosdoshme që të përdorin lëndë djegëse alternative sepse për t'i ardhur në ndihmë sigurisë energjetike, shqetësimeve mjedisore dhe arsyeve socio-ekonomike. Përshkallëzimi i çmimeve të naftës dhe varfërimi i rezervave të naftës kanë bërë që të kthejmë sytë në alternativa më të mira të energjisë nga karburantet fosile. Me rritjen e shqetësimit për ndotjen e shkaktuar nga karburantet fosile të naftës, qymyrit dhe gazit natyror, burimet e ripërtëritshme të energjisë të tilla si biodiesel janë kthyer në dritën e së ardhmes. Përveç kësaj, efekti anësor i lëndëve djegëse me bazë naftën është se me kalimin e viteve ka pasur një rritje të qëndrueshme në sasinë e ndotjes së prodhuar nga këto lëndë djegëse. Në këtë perspektivë, një vëmendje e konsiderueshme i është dhënë drejtimit për prodhimin e biodieselit si një zëvendësim i naftës. Për më tepër, biodieseli si lëndë e djegshme është bërë më tërheqëse për shkak të benefiteve mjedisore dhe për shkak të faktit se bimët, vajrat bimore dhe yndyrnat shtazore janë burime të ripërtëritshme të biomasës.

Biodieseli përfaqëson një cikël të mbyllur në masë të madhe të dioksidit të karbonit (rreth 78%), si rezultat që ai rrjedh nga burime të rinovueshme të biomasës. Trans-esterifikimi është një teknikë e përdorur në industrinë për prodhimin e sapunëve dhe detergjentëve. Biodieseli prodhohet nga një proces kimik të ngjashëm si sapunifikimi duke përdorur trans-esterifikimin

me katalizator bazik, pasi është procesi më ekonomik, duke kërkuar temperatura dhe presione shumë të ulëta, duke prodhuar 98% shkallë konvertimi (Agahan, *et.al* 2005).

Gjatë procesit të trans-esterifikimit, acidi yndyror reagon me alkoolin në prani të një katalizatori, zakonisht një katalizator alkaline shumë të fortë, si hidroksid kaliumi ose hidroksid natriumi (Patil *et.al* 2011). Alkooli reagon me materialin yndyror në prani të një katalizatori për të formuar biodiesel ose monoalkil ester dhe glicerinë. Reaksioni i suksesshëm i transesterifikimit karakterizohet nga ndarja e esterit metil (biodiesel) dhe shtresave të glicerolit pas reaksionit (Oguntola *et.al* 2011). Përbërësi më i rëndë, glicerina precipiton në fund, ndërsa biodieseli më e lehta zë vendin e lartë. Pjesa e ngurtë, glicerina mund të mbledhet dhe të shitet për përdorime të tjera industriale, në kozmetikë, detergjentë ose farmaceutikë.

Në këtë studim, etanoli u përdor dhe u katalizua me hidroksid kaliumi për të formuar biodiesel dhe glicerinë të papërpunuar. Prodhimi i produktit sipas literaturës emeton më pak se (10%) dioksid karboni, pa emisione të tjera të gazrave që mund të shihen në përzierjen e naftës me bazë fosile (Aworanti *et.al* 2013). Sasia e ulët e dioksidit të karbonit të emetuar mund të përdoret nga bimët e gjelbra për metabolizmin e procesit gjatë fotosintezës. Këto do të zvogëlojnë sasinë minimale të ndotësve të tjerë të gaztë të florës dhe faunës. Biodieseli i prodhuar mund të ndikojë në prodhime industriale, kozmetike, detergjentë ose farmaceutikë dhe ndoshta do të minimizojë çështjen aktuale të ndryshimeve klimatike që po shkatërron ekonominë globale në këtë moment. Faza e glicerinës bruto e cila mbetet pas transesterifikimit mund të kërkojë pastrim para përdorimit (Oguntola *et.al* 2011).

Materiali dhe metodat

Transesterifikimi është term i përgjithshëm që përdoret për të përshkruar klasën e rëndësishme të reaksioneve organike ku një ester është transformuar në një tjetër nëpërmjet shkëmbimit të pjesës **alkoxy**. Transesterifikimi përfshin nxjerrjen glicerinës nga acide yndyrore me një katalizator të tillë si hidroksid natriumi ose kaliumi dhe duke e zëvendësuar me një alkool anhidrik, zakonisht metanol. Rezulton se procesi i transesterifikimit me katalizator bazik është teknika më e përdorur zakonisht sepse është procesi më ekonomik dhe kërkon vetëm temperatura dhe presione të ulëta, shkalla e shëndërrimit është 98 %, dhe përfshin direkt shëndërrimin e biodieselit pa përfshirë produktet dytësore, gjithashtu për ndërtimin e procesit nuk janë të nevojshme materiale speciale. Transesterifikimi me katalizator bazik, megjithatë, ka disa kufizime ndër të cilat janë se si procesi është i ndjeshëm ndaj përmbajtjes së FFA (acide yndyrore të lira) në vajrat e gatimit. Një përmbajtje e lartë e FFA (> 1% w / w) do të çojë në formimin e sapunit i cili redukton efikasitetin e katalizatorit, shkakton një rritje të viskozitetit, çon në formimin xhelit dhe bën ndarjen e glicerinës shumë të vështirë. Prania e ujit

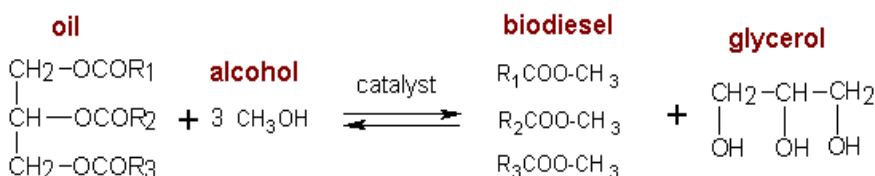
krijon hidrolizën e disa prej estereve të prodhuar, me formimin e një sapuni të qëndrueshëm.

Të meta të tjera të transesterifikimit bazik është se procesi kërkon energji intensive, nxjerrja e glicerinës është e vështirë, katalizatori alkaline duhet të largohet nga produkti dhe mbetjet ujore alkaline kërkojnë trajtim. Njihet që produkti i vajrave të gatimit do të jetë funksion i temperaturës së aplikuar gjatë përdorimit të këtyre vajrave dhe gjithashtu i kohës së përdorimit të tyre. Në këtë eksperiment, vajrat e gatimit janë mbledhur nga një restorant lokal në Durrës, i cili shërben ushqim të shpejtë. Vaji i përdorur për gatim ishte vaj luledielli. Mostra e përdorur e vajit është marrë nga friteza e cila është përdorur për tiganisje patate dhe perime të tjera.

Mostra e vajit është ngrohur në një gotë me 110 °C me qëllim zhdukjen e ujit. Vaji u filtrua duke përdorur një nape (75 mikronë) për të ndarë grimcat.

Për të përcaktuar sasinë e nevojshme të katalizatorit për transesterifikim, titrimi është kryer duke përdorur një zgjidhje standarde KOH (0.1%), sepse KOH është përdorur si katalizator në këtë proces. Nga titrimi, shumica e përgjithshme e katalizatorit për litër vaj gatimi është vendosur të jetë 8 gram KOH për litër vaj gatimi.

Reaksioni i transesterifikimit është kryer duke përdorur 100% metanol teknik të pastër. Alkooli i përdorur ishte 320 ml për litër të vajit. Së pari alkooli dhe katalizatori përzihen për të formuar methoxide. Pastaj vaji vihet në perzierës dhe ngrohet deri në temperaturë 57°C, në momentin kur të arrihet kjo temperaturë në enën me përzierje të vazhdueshme hedhim metoksidin. Temperatura mesatare e reaksionit ishte 60°C. Reaksioni vazhdoi në këtë temperaturë dhe në një përzierje të vazhdueshme për 60 minuta. Pastaj perzierja u hodh në një hinkë separatore dhe u la në qetësi në temperaturën e dhomës për 48 orë në menyrë të tillë që të arrijmë një ndarje maksimale të glicerinës nga produkti i dëshiruar.



R_1, R_2, R_3 are hydrophobic rest of fatty acids

Figura 1. Reaksioni i transesterifikimit

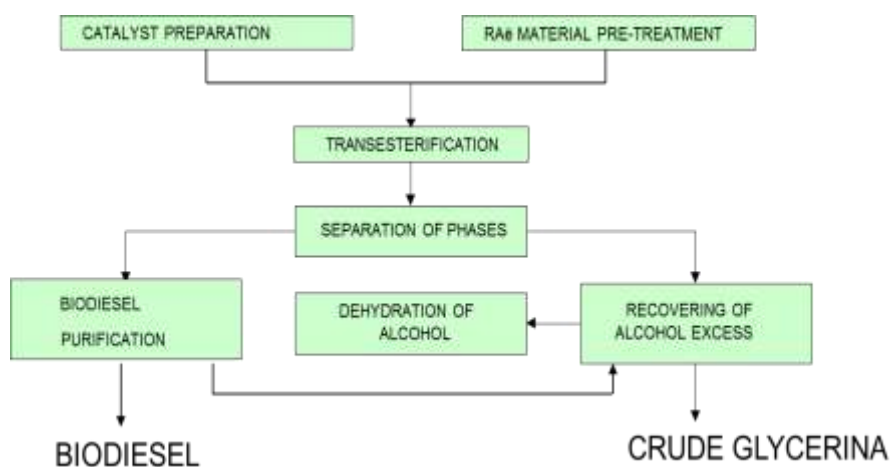


Figura 2. Bllok – skemë e paraqitjes së procesit të prodhimit të biodieselit nga mbetjet e vajrave të gatimit.

Ndarja e biodieselit nga sapuni

Detyrë tjetër pas ndarjes së fazave është procesi i largimit të sapunit. Për këtë biodieselit i'u bë një larje me ujë të distiluar të ngrohtë. Pas këtij hapi e vendosim nën veprimin e fryrjes me oksigjen në mënyrë të vazhdueshme me anë të pompës duke ndihmuar në precipitim të sapunit.



Figura 3. Paraqitja vizuale e procesit që nga mbetjet e vajrave të gatimit dhe procesi i ndarjes e deri në produktin e dëshiruar Biodiesel.

Rezultatet dhe diskutimi

Tre kushtet e ndryshme (temperatura, koha dhe katalizatori) janë përdorur për të vlerësuar kushtet optimale të procesit për prodhimin e biodieselit. Vlerësimi i temperaturës është përdorur për të vlerësuar gjendjen optimale të temperaturës që kërkohet për konvertimin e mbetjeve të vajrave të gatimit prodhimin e biodieselit. Duke ndjekur hap pas hapi metodiken e perfutimit të biodieselit arritëm në produktin përfundimtar të dëshiruar. Në tabelën e mëposhtme kemi përmbledhur parametrat fiziko-kimike të zhvillimit të reaksionit dhe gjithashtu të biodieseli. Duhet theksuar që nga parametrat fiziko-kimikë të analizuar të Biodieselit janë komfort standardit **ASTM D6751:07**.

Nr	Parametrat e punës dhe treguesit fiziko-kimik	Vaji i përdorur i restoranteve
1	Ngjyra fillestare	e purpurtë (në të kuqërremtë)
2	Pamja	e qartë
3	Densiteti i vajit; (t = 27 °C); (gr/cm ³)	0.902
4	Densiteti i vajit; (d ₄ ²⁰); (gr/cm ³)	0.922
5	Vëllimi i vajit; (ml)	800
6	Vëllimi i alkoolit metilik; (ml)	320
7	Sasia e KOH; (gr)	6
8	Vëllimi i acidit acetik; (ml)	8
9	Temperatura e reaksionit; (°C)	58
10	Koha e reaksionit; (orë)	1
11	Koha e dekantimit; (orë)	24
12	pH fillestar;	10.45
13	pH final;	9.7
14	Koha e larjes; (orë)	6
15	Koha e dekantimit pas larjes; (orë)	48
Nr	Treguesit fiziko-kimik	Biodiesel
1	Densiteti i biodieselit; (t= 24 °C)	0.874

2	Densiteti i biodieselit; (d_4^{20}); (gr/cm ³)	0.8902
3	Këndi i thyerjes; (n_D^{24})	1.462
4	Pika e flakërimit; (°C)	192 °C
5	Pika anilinës; (°C)	nuk u arrit deri në temperaturë (-3 °C)

Përfundime

Me përjashtim të enrgjise hidrike dhe energjisë bërthamore, një pjesë e madhe e të gjithë energjisë së konsumuar në mbarë botën vjen nga energjia e naftës, qymyr druri dhe gazit natyror. Megjithatë, këto burime janë të kufizuara, dhe do të jenë të rraskapitur në të ardhmen e afërt.

Ndërkohë që procesi i transesterifikimit është i mirë-ndërtuar dhe po rritet në menyre të rëndësishme, mbetet për të konsideruar paefkteshmeritë e proceseve ekzistuese. Ekziston një nevojë e domosdoshme për të përmirësuar metodat ekzistuese të prodhimit të biodieselit nga pikëpamjet ekonomike dhe mjedisore dhe për të investiguar mbi metodat inovative të prodhimit të biodieselit. Identifikimi i disa parametrave kyç është një parakusht për përcaktimin e qëndrueshmërisë së procesit të transesterifikimit dhe është thelbësore për të identifikuar proceset e duhura të cilat mund të kryhen për të arritur rezultatet më të mira me rendimentin dhe pastërtinë më të lartë për biodieselin e prodhuar.

Është e qartë, nga literatura e shqyrtuar, që Methanol është raportuar për të dhënë rezultatin më të mirë në drejtimin e prodhimit të produktit të dëshiruar dhe në riciklimin e produktveve dytësore. Kushtet optimale të reaksionit për procesin e transesterifikimit me katalizator bazik, duke përdorur metanol përfshin përdorimin e alkoolit në proporcion stoikiometrike (preferueshëm 100%) dhe duke përdorur si një katalizator KOH në një koncentrim prej 1% të peshës së vajit. Shumica e studimeve kanë vënë re një kohë optimale të reaksionit rreth një orë; megjithatë, koha e tepërt e qëndrimit mund të ndikojë negativisht në prodhimin e biodieselit duke favorizuar reaksionin e anasjelltë (hidroliza e estereve) që rezulton në një ulje të rendimentit të produktit.

Prodhimi i biodieselit nga vajrat e gatimit për zëvendësimin e naftës është veçanërisht e rëndësishme për shkak të trendit të rënies së rezervave të dieselit fosil dhe problemet mjedisore të shkaktuara për shkak të përdorimit të karburanteve fosile.

Vajrat e gatimit mund të jenë një burim i rëndësishëm për prodhimin e biodieselit në Shqipëri sepse ka sasi vaj gatimi në dispozicion. Përdorimi i vajit të gatimit ndihmon për të përmirësuar ekonominë e biodieselit por gjithashtu dhe ekonominë e popullsisë.

Literatura

- Anyu UA, Nwobia NC, Ofoegbu O (2012): Optimized reduction of free fatty acid content on neem seed oil, for biodiesel production. *J Basic App Chem* 2: 21-28
- Fatehi P (2013) Production of biofuels from cellulose of woody biomass
- Ramadhas AS, Jayaraj S, Muraleedharan C (2005) Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. *Fuel* 84: 335-340
- Aghan D (2005) *Progress in energy and combustion*. Elsevier 31: 406-487
- Patil P, Veera G, Mannarswamy A, Deng S, Cooke P, et al. (2011) Optimization of microwave-assisted transesterification of dry algal biomass using response surface methodology. *Bio-resource Technology* 102: 1399-1405
- Patil PD, Gude VG, Camacho LM, Deng S (2010) Microwave-assisted catalytic transesterification of *Camelina sativa* oil. *Energy Fuels* 24: 1298-1304
- Oguntola JA, Opeoluwa D, Adedoyin AS (2010) Production and testing of coconut oil biodiesel and its blend. *Leonardo J Sci* p: 95-104
- Aworanti OA, Agarry SE, Ajani AO (2013) Statistical optimization of process variables for biodiesel production from waste cooking oil using heterogeneous base-catalyst. *Br Biotechnol J* 3: 116-132
- Lang X, Dalai AK, Bakhshi NN, Reaney MJ, Hert PB (2001) Preparation and characterization of biodiesels from various bio-oils. *Bio-resource Technology* 80: 53-62
- Abbah EC, Nwandikom GI, Egwuonwu CC, Nwakuba NR (2016) Effect of reaction temperature on the yield of biodiesel from neem seed oil. *American Journal of Energy Science* 3: 16-20
- Olugbenga OA, Layokun SK (2013) Optimization of two-step transesterification production of biodiesel from *Neem (Azadirachta indica)* Oil. *International Journal of Energy and Environmental Engineering (IJEEE)* 4: 39
- Ragit S (2011) Optimization of neem methylester from transesterification process and fuel characterization as a diesel substitute. *Biomass and Bioenergy* 35: 1138-1144
- Sthyal T, Manivannan A (2013) Biodiesel production from oil using two-step transesterification. *International Journal of Engineering Research and Application (IJERA)* 3: 488-492
- Riazi M. R., (2005): *Characterization and Properties of Petroleum Fractions*, Printed in the U.S.A, Printed in Philadelphia, PA January 2005, ISBN: 0-8031-3361-8; 50-100
- Ronald (Ron) F.Colwell, (2009); *Oil Refinery Processes*, P.E, Process Engineering Associates, LLC, www.processengr.com