



دانشگاه رازی

دانشکده شیمی

گروه شیمی-فیزیک

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد رشته‌ی شیمی
گرایش شیمی-فیزیک

عنوان پایان نامه

**تهیه و شناسایی نانو کاتالیست های $\text{CaO/SiO}_2\text{-TiO}_2$ برای تبدیل روغن های
بازیافتی به بیودیزل**

استاد راهنما:

دکتر مصطفی فیضی

نگارش:

اسماعیل شهبازی

اسفند ماه ۱۳۹۱

کلیه حقوق مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات و
نوآوری‌های ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه
متعلق به دانشگاه رازی است.

تقدیم به خانواده‌ی عزیزم،

تقدیم به مادرم که از صبرش ایستادگی را آموختم؛

تقدیم به پدرم از نگاهش صلابت را آموختم؛

تقدیم به خواهرانم که از رفتارشان محبت را آموختم.

وقتی باختم "مسیر" رایا فتم!

در بزرگراه زندگی، همواره "راحت" راحت نخواهد بود.

هرچاله ای "چاره ای" به من آموخت. "بکوش" و ناامیدی را بکش...

برای جلوگیری از "پس رفت" "پس، باید رفت"...

بدینوسید از زحمات آقای دکتر فیضی استاد راهنمای گرانقدرم که در راهنمایی و فراهم نمودن امکانات لازم از بیچ تلاشی فروگذار نکردند کمال تشکر را دارم.

از کلیه اعضای آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی فیزیک دانشکده شیمی دانشگاه رازی از خواهران عزیزم گلاره خواجهوی، مرضیه زارع، لیلا نوروزی و فغانه جعفری به پاس همکاری و زحماتشان صمیمانه قدردانی می‌کنم.

و برای همه این عزیزان، موفقیت و طول عمر را از خداوند منان خواستارم.

همچنین از سرکار خانم فاطمه علیپور به لحاظ حمایت‌های بی‌دریغ و زحمات بی‌شائبه ایشان کمال تشکر و قدردانی را دارم.

چکیده:

در این کار تحقیقاتی، به بررسی واکنش تبادل استری روغن گیاهی مخلوط تصفیه شده بوسیله نانوکاتالیست $\text{CaO} / \text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ که به روش سل-ژل تهیه شده، پرداخته شده است. پارامترهای مورد بررسی در این تحقیق نسبت وزنی کاتالیست به ساپورت $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ، دمای کلسیناسیون، زمان کلسیناسیون و نسبت وزنی فلز دوم به عنوان تقویت کننده برای تهیه نانو کاتالیست می باشند. شرایط بهینه برای کلسیناسیون نانوکاتالیست در دمای 650°C و زمان ۶ ساعت و نسبت وزنی کاتالیست به ساپورت $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ برابر $90\text{wt}\%$ و نسبت وزنی فلز دوم به فاز فعال برابر $0.5\text{wt}\%$ بدست آمد. نتایج نشان می دهند که درصد تبدیل مربوط به $90\text{wt}\% \text{CaO} / \text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ برابر با 99.9% و بازده آن 99.9% می باشد. اما نانوکاتالیست ارتقا یافته حاوی نمک CsBr باعث افزایش درصد تبدیل بیودیزل گردید که این مورد مربوط به نانوکاتالیست $90\text{wt}\% \text{CaO} / \text{SiO}_2\text{-TiO}_2 - 0.5\text{wt}\% \text{Cs}$ ، با درصد تبدیل 98% و بازدهی 99.9% می باشد. همچنین کاتالیست ها از نظر قدرت بازی و سطح ویژه و شعاع متوسط حفرات براساس میزان تبدیل تری گلیسرید با یکدیگر مقایسه شده و همه خواصی که می توانند روی فعالیت، راندمان، انتخاب پذیری و زمان سرویس دهی (طول عمر) کاتالیست تأثیر بگذارند مورد بررسی قرار گرفته اند. در نهایت کاتالیست های تهیه شده توسط روش های دستگاهی نظیر: XRD ، SEM ، BET و FT-IR مورد شناسایی قرار می گیرند. همچنین دمای واکنش، زمان واکنش، نسبت وزنی متانول به روغن و درصد وزنی متفاوت از کاتالیست نسبت به روغن اولیه به عنوان متغیر برای واکنش ترانس استریفیکاسیون مورد ارزیابی قرار گرفتند. واکنش ترانس استریفیکاسیون در شرایط متفاوت از متغیرها انجام گردید بعد از واکنش نمونه ها سانترفیوژ و سپس آبشویی گردیدند و در پایان به وسیله دستگاه های رفاکتومتری و ویسکوزیته سنجی و دانسیومتری مورد بررسی و با هم مقایسه شدند که دمای 60°C زمان ۲ ساعت، نسبت وزنی متانول به روغن $1:12$ و 2 درصد وزنی کاتالیست نسبت به روغن اولیه به عنوان پارامترهای بهینه بدست آمده به وسیله دستگاه GC-Mass آنالیز گردید که تطابق بسیار خوبی با روش های دستگاهی نامبرده برای این فرآیند را از خود نشان می دهد.

واژه های کلیدی: نانوکاتالیست، بیودیزل، ترانس استریفیکاسیون، متیل استر اسید چرب، آبشویی

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول	
۱-۱- تعریف بیودیزل و واکنش ترانس استریفیکاسیون.....	۲
۲-۱- تاریخچه بیودیزل.....	۳
۳- ۱- مزایا و معایب بیودیزل.....	۴
۴-۱- تولید بیودیزل از روغن های پس مانده خوراکی.....	۶
۵-۱- خواص فیزیکی و شیمیایی روغن های گیاهی.....	۷
۶-۱- روش های سنتز بیودیزل.....	۸
۱-۶-۱- روش اختلاط مستقیم.....	۸
۲-۶-۱- روش میکروامولسیون.....	۹
۳-۶-۱- روش ترانس استریفیکاسیون.....	۹
۷-۱- پارامترهای مؤثر بر میزان تبدیل واکنش ترانس استریفیکاسیون.....	۱۰
۱-۷-۱- نوع کاتالیست.....	۱۱
۲-۷-۱- مقدار کاتالیست.....	۱۱
۳-۷-۱- نوع روغن.....	۱۱
۴-۷-۱- زمان واکنش.....	۱۱
۵-۷-۱- دمای واکنش.....	۱۱
۶-۷-۱- نسبت مولاری الکل به روغن.....	۱۲
۷-۷-۱- شدت اختلاط (سرعت بهم خوردن).....	۱۲
۸-۷-۱- حضور اسید چرب آزاد و رطوبت.....	۱۲
۹-۷-۱- استفاده از کمک حلالهای آلی (سورفکتانت).....	۱۳
۸-۱- روش های آنالیز متیل استر.....	۱۳
۹-۱- کاتالیست های واکنش ترانس استریفیکاسیون.....	۱۴
۱-۹-۱- کاتالیست اسیدی.....	۱۴
۲-۹-۱- کاتالیست بازی.....	۱۵
۳-۹-۱- کاتالیست آنزیمی.....	۱۵
۴-۹-۱- کاتالیست های هتروژن.....	۱۶

۱۶ ۵-۹-۱- زئولیت ها
۱۷ ۶-۹-۱- هتروپلی اسیدها
۱۷ ۷-۹-۱- کاتالیست های جامد بازی
۱۸ ۸-۹-۱- زئولیت های بازی
۱۹ ۹-۱۱-۱- هیدروتالسیت ها
۱۹ ۱۰-۹-۱- اکسید فلزات قلیایی
۲۰ ۱۱-۹-۱- نمک فلزات قلیایی روی پایه متخلخل
۲۰ ۱۲-۹-۱- رزین های تبادل یونی به عنوان کاتالیست هتروژنی
۲۱ ۱۰-۱- مطالعات انجام شده
۲۵ ۱۱-۱- اهداف پایان نامه

فصل دوم

۲۸ ۱-۲- تعریف نانوتکنولوژی
۲۹ ۲-۲- ساخت و تولید در مقیاس نانو
۳۰ ۳-۲- روش های ساخت نانوذرات
۳۱ ۴-۲- تعریف کاتالیست
۳۲ ۵-۲- مشخصات اصلی واکنش های کاتالیستی
۳۳ ۱-۵-۲- عوامل موثر بر غیر فعال شدن کاتالیست
۳۳ ۶-۲- ساخت کاتالیست های ناهمگن
۳۴ ۷-۲- اجزاء مهم کاتالیست
۳۴ ۱-۷-۲- فاز فعال
۳۴ ۲-۷-۲- پروموتور یا ارتقا دهنده
۳۴ ۳-۷-۲- پایه
۳۵ ۸-۲- برتری نانو کاتالیست ها نسبت به کاتالیست های سنتی
۳۶ ۹-۲- روش های شناسایی مواد
۳۶ ۱۰-۲- آشنایی با تجهیزات اندازه گیری
۳۷ ۱-۱۰-۲- آشنایی با تجهیزات آزمایشگاهی فناوری نانو
۳۸ ۲-۱۰-۲- اندازه گیری مساحت ویژه (BET)

۳۸ اهمیت تعیین مساحت سطح
۳۹ ۴-۱۰-۲ طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)
۴۰ ۵-۱۰-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
۴۱ ۶-۱۰-۲ میکروسکوپ عبور الکترونی (TEM)
۴۲ ۷-۱۰-۲ طیف سنج پراش اشعه ایکس (XRD)
۴۵ ۸-۱۰-۲ کروماتوگرافی گازی (GC)
۴۶ ۹-۱۰-۲ طیف سنجی جرمی (MS)
۴۷ ۱۰-۱۰-۲ GC- MS روش
۴۸ ۱۱-۲ روشهای متداول سنتز نانوذرات
۴۸ ۱-۱۱-۲ روش مکانوشیمیایی
۴۸ ۲-۱۱-۲ روش پلاسمای حرارتی با فرکانس رادیویی
۴۸ ۳-۱۱-۲ روش چگالش از بخار شیمیایی
۴۹ ۴-۱۱-۲ روش میکرواختلاط
۴۹ ۵-۱۱-۲ روش تلقیح
۵۰ ۱-۵-۱۱-۲ مزایای روش تلقیح به روش رسوبی
۵۰ ۶-۱۱-۲ روش سل-ژل
۵۱ ۷-۱۱-۲ ساخت کاتالیست به روش هم رسوبی
۵۱ ۸-۱۱-۲ روش رسوبی
۵۲ ۹-۱۱-۲ روش هیدروترمال

فصل سوم

۵۴ ۱-۳ انتخاب مواد مختلف در تولید بیودیزل
۵۴ ۱-۱-۳ انتخاب منبع گیاهی
۵۴ ۲-۱-۳ انتخاب نوع الکل
۵۴ ۳-۱-۳ انتخاب نوع کاتالیست
۵۴ ۲-۳ سایر پارامترهای سینتیکی و ترمودینامیکی
۵۴ ۱-۲-۳ نسبت مولاری الکل به روغن
۵۵ ۲-۲-۳ دما

۵۵ ۳-۲-۳ غلظت کاتالیست
۵۵ ۳-۳ مواد و تجهیزات مورد استفاده
۵۷ ۴-۳ کاتالیست های مورد استفاده در این تحقیق
۵۷ ۵-۳ روش سنتز نانو کاتالیست به روش سل-ژل
۵۸ ۳-۵-۱ فرآیند خشک کردن
۵۸ ۳-۵-۲ فرآیند کلسیناسیون
۵۹ ۳-۶ روش سنتز ساپورت $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ با نسبت ۵۰ : ۵۰
۵۹ ۳-۷ روش سنتز نانو کاتالیست $\text{CaO/SiO}_2\text{-TiO}_2$
۶۰ ۳-۸ روش سنتز نانو کاتالیست $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ /Ca 90% -Cs 0.5%
۶۰ ۳-۹ تعیین عدد اسیدی و عدد صابونی
۶۱ ۳-۹-۱ اندیس صابونی
۶۱ ۳-۹-۲ روش تست اندیس صابونی
۶۳ ۳-۹-۳ منابع خطا در این آزمایش
۶۴ ۳-۹-۴ اندیس اسیدی
۶۴ ۳-۹-۵ روش تست اندیس اسیدی
۶۵ ۳-۹-۶ منابع خطا در این آزمایش
۶۶ ۳-۱۰ روند کلی انجام آزمایشات برای تهیه نمونه بیودیزل

فصل چهارم

۶۹ ۴-۱ بحث و نتیجه گیری
۶۹ ۴-۲ تعیین مشخصات بیودیزل
۷۰ ۴-۳ استانداردهای شناسایی بیودیزل
۷۰ ۴-۳-۱ عدد ستان
۷۱ ۴-۳-۲ نقطه فلاش
۷۱ ۴-۳-۳ نقطه ریزش
۷۱ ۴-۳-۴ نقطه ابری شدن
۷۲ ۴-۳-۵ ارزش اسیدی
۷۲ ۴-۳-۶ ویسکوزیته

۷۲ دانسیته. ۷-۳-۴
۷۲ خاکستر سولفات. ۸-۳-۴
۷۳ سولفور. ۹-۳-۴
۷۳ خوردگی مس. ۱۰-۳-۴
۷۳ باقیمانده کربنی. ۱۱-۳-۴
۷۳ گلیسرین آزاد. ۱۲-۳-۴
۷۳ کل محتوای گلیسرین. ۱۳-۳-۴
۷۴ محتوای فسفر. ۱۴-۳-۴
۷۴ آب. ۱۵-۳-۴
۷۴ پایداری اکسایشی. ۱۶-۳-۴
۷۵ محتوای استری، تری گلیسرید، مونو و دی گلیسرید. ۱۷-۳-۴
۷۵ ارزش یدی. ۱۸-۳-۴
۷۶ آماده سازی مخلوط کاتالیست و متانول و شرایط آزمایش. ۴-۴
۷۷ روش های آنالیز متیل استر. ۵-۴
۷۷ تعیین میزان ضریب شکست نمونه بیودیزل. ۱-۵-۴
۷۸ تعیین میزان ویسکوزیته نمونه بیودیزل. ۲-۵-۴
۷۸ تعیین میزان درصد تبدیل نمونه بیودیزل بوسیله GC-MS. ۳-۵-۴
۷۹ بررسی اثر متغیرها و شرایط عملیاتی جهت فرآیند تولید بیودیزل. ۶-۴
۷۹ بررسی اثر نسبت وزنی کاتالیست به ساپورت. ۱-۶-۴
۸۱ بررسی اثر نسبت های وزنی تقویت کننده به کاتالیست. ۲-۶-۴
۸۴ بررسی اثر دمای کلسیناسیون. ۳-۶-۴
۸۶ بررسی اثر زمان کلسیناسیون. ۴-۶-۴
۸۸ بررسی اثر دما بر واکنش تولید بیودیزل. ۵-۶-۴
۹۰ بررسی اثر زمان واکنش تولید بیودیزل. ۶-۶-۴
۹۲ بررسی اثر نسبت مولار الکل به روغن. ۷-۶-۴
۹۳ بررسی اثر درصد وزنی کاتالیست در فرآیند تولید بیودیزل. ۸-۶-۴
۹۵ طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR). ۹-۶-۴
۹۷ پراش اشعه X (XRD). ۱۰-۶-۴

- ۹۹.....SEM (۱۱-۶-۴) تصاویر میکروسکوپ الکترونی
- ۱۰۱.....۱۲-۶-۴- اندازه گیری مساحت ویژه، حجم ویژه حفره ها و قطر حفره های کاتالیست
- ۱۰۴.....۷-۴- نتیجه گیری نهایی

فصل پنجم

- ۱۰۶.....۱-۵- جمع بندی
- ۱۰۷.....۲-۵- پیشنهادات
- ۱۰۸.....فهرست منابع

فهرست اشکال

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱- تخمین به پایان رسیدن سوخت‌های فسیلی جهان وزارت اطلاعات و انرژی آمریکا.....	۲
شکل ۱-۲- معادله کلی ترانس استری شدن تری گلیسریدها.....	۹
شکل ۱-۳- حضور آب در واکنش ترانس استری شدن.....	۱۰
شکل ۱-۴- (الف) واکنش کاتالیست بازی با اسید چرب آزاد و تولید صابون و آب (هر دو محصول نا مطلوب) (ب) آب موجب پیشرفت تشکیل اسیدچرب آزاد می‌شود، اینکار سبب غیر فعال شدن کاتالیست و تشکیل صابون مانند قسمت الف می‌شود.....	۱۴
شکل ۱-۲- تصویر دستگاه طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR BRUKER , ALPHA).....	۴۰
شکل ۲-۲- تصویر دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM).....	۴۱
شکل ۲-۳- تصویر دستگاه طیف سنج پراش اشعه ایکس (XRD inel, Model: EQUINOX3000).....	۴۳
شکل ۲-۴- نحوه تعیین پهنای پیک در نصف ارتفاع در الگوی XRD.....	۴۵
شکل ۲-۵- تصویر دستگاه کروماتوگراف گازی - طیف سنج جرمی، (GC-Mass Agilent 6890N/5973N).....	۴۸
شکل ۳-۱- شمایی از راکتور ساخته شده برای روش تست اندیس صابونی.....	۶۳
شکل ۳-۲- شمایی از دستگاه ساخته شده برای تولید بیو دیزل با کاتالیست ناهمگن.....	۶۶
شکل ۳-۳- جداسازی فاز آبی و متیل استر.....	۶۷
شکل ۳-۴- تشکیل امولوسیون و دشواری در جداسازی.....	۶۷
شکل ۴-۱- شمایی از راکتور ساخته شده برای تولید بیو دیزل.....	۷۶
شکل ۴-۲- طیف GC-MS نمونه بیودیزل بهینه سنتز شده توسط نانوکاتالیست Cs- CaO/ SiO ₂ -TiO ₂ بوسیله فرآیند ترانس استریفیکاسیون.....	۷۹
شکل ۴-۳- تغییرات نسبت وزنی کاتالیست به ساپورت بر میزان ضریب شکست نمونه بیودیزل.....	۸۰
شکل ۴-۴- تغییرات نسبت وزنی کاتالیست به ساپورت بر میزان ویسکوزیته نمونه بیودیزل.....	۸۱
شکل ۴-۵- نمودار اثر نسبت وزنی کاتالیست به ساپورت در سنتز نانوکاتالیست Ca/TiO ₂ -SiO ₂ برای تولید بیودیزل از واکنش ترانس استریفیکاسیون.....	۸۱
شکل ۴-۶- تغییرات درصد وزنی تقویت کننده نسبت به فاز فعال نانوکاتالیست بر میزان ضریب شکست نمونه بیودیزل.....	۸۲
شکل ۴-۷- تغییرات درصد وزنی تقویت کننده نسبت به فاز فعال نانوکاتالیست بر میزان ویسکوزیته نمونه بیودیزل.....	۸۳

- شکل ۴-۸- نمودار اثر درصد وزنی تقویت کننده نسبت به فاز فعال در سنتز نانوکاتالیست $\text{Cs-Ca/TiO}_2\text{-SiO}_2$ برای تولید بیودیزل از واکنش ترانس استریفیکاسیون..... ۸۳
- شکل ۴-۹- تغییرات دمای کلسیناسیون نانوکاتالیست بر میزان ضریب شکست نمونه بیودیزل..... ۸۴
- شکل ۴-۱۰- تغییرات دمای کلسیناسیون نانوکاتالیست بر میزان ویسکوزیته نمونه بیودیزل..... ۸۵
- شکل ۴-۱۱- نمودار اثر دمای کلسیناسیون در سنتز نانوکاتالیست $\text{Cs-Ca/TiO}_2\text{-SiO}_2$ برای تولید بیودیزل از واکنش ترانس استریفیکاسیون ۸۵
- شکل ۴-۱۲- تغییرات زمان کلسیناسیون نانوکاتالیست بر میزان ضریب شکست نمونه بیودیزل..... ۸۶
- شکل ۴-۱۳- تغییرات زمان کلسیناسیون نانوکاتالیست بر میزان ویسکوزیته نمونه بیودیزل..... ۸۷
- شکل ۴-۱۴- نمودار اثر زمان کلسیناسیون در سنتز نانوکاتالیست $\text{Cs-Ca/TiO}_2\text{-SiO}_2$ برای تولید بیودیزل از واکنش ترانس استریفیکاسیون ۸۷
- شکل ۴-۱۵- تغییرات دمای واکنش ترانس استریفیکاسیون بر میزان ضریب شکست نمونه بیودیزل..... ۸۸
- شکل ۴-۱۶- تغییرات دمای واکنش ترانس استریفیکاسیون بر میزان ویسکوزیته نمونه بیودیزل..... ۸۹
- شکل ۴-۱۷- نمودار اثر دمای واکنش ترانس استریفیکاسیون برای تولید بیودیزل..... ۸۹
- شکل ۴-۱۸- تغییرات زمان واکنش ترانس استریفیکاسیون بر میزان ضریب شکست نمونه بیودیزل..... ۹۰
- شکل ۴-۱۹- تغییرات زمان واکنش ترانس استریفیکاسیون بر میزان ویسکوزیته نمونه بیودیزل..... ۹۱
- شکل ۴-۲۰- نمودار اثر زمان واکنش ترانس استریفیکاسیون برای تولید بیودیزل..... ۹۱
- شکل ۴-۲۱- تغییرات نسبت متانول به روغن در فرآیند ترانس استریفیکاسیون بر میزان ضریب شکست نمونه بیودیزل..... ۹۲
- شکل ۴-۲۲- تغییرات نسبت متانول به روغن در فرآیند ترانس استریفیکاسیون بر میزان ویسکوزیته نمونه بیودیزل..... ۹۳
- شکل ۴-۲۳- نمودار اثر نسبت مولی متانول به روغن در واکنش ترانس استریفیکاسیون برای تولید بیودیزل..... ۹۳
- شکل ۴-۲۴- تغییرات نسبت وزنی کاتالیست به روغن در فرآیند ترانس استریفیکاسیون بر میزان ضریب شکست نمونه بیودیزل..... ۹۴
- شکل ۴-۲۵- تغییرات نسبت وزنی کاتالیست به روغن در فرآیند ترانس استریفیکاسیون بر میزان ویسکوزیته نمونه بیودیزل..... ۹۵
- شکل ۴-۲۶- طیف FT-IR پیش ساز نانوکاتالیست $\text{Cs- CaO/ SiO}_2\text{-TiO}_2$ ۹۶
- شکل ۴-۲۷- طیف FT-IR نانوکاتالیست $\text{Cs- CaO/ SiO}_2\text{-TiO}_2$ بهینه شده ۹۶
- شکل ۴-۲۸- مقایسه طیف FT-IR نانوکاتالیست های $\text{Cs- CaO/ SiO}_2\text{-TiO}_2$ سنتز شده در دماهای کلسیناسیون متفاوت..... ۹۶

- شکل ۴-۲۹- مقایسه طیف FT-IR نانوکاتالیست های Cs- CaO/ SiO₂-TiO₂ سنتز شده در زمان های کلسیناسیون متفاوت.....۹۷
- شکل ۴-۳۰- طیف XRD پیش ساز CaO/ SiO₂-TiO₂ تقویت شده با سزیم.....۹۸
- شکل ۴-۳۱- طیف XRD نانوکاتالیست بهینه CaO/ SiO₂-TiO₂ تقویت شده با سزیم.....۹۸
- شکل ۴-۳۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی SEM کاتالیست های کلسینه شده در دماهای مختلف (a): نمونه پیش ساز، (b): نانوکاتالیست در دمای ۵۵۰°C، (c): نانوکاتالیست در دمای ۶۰۰°C (d): نانوکاتالیست در دمای ۶۵۰°C.....۱۰۰
- شکل ۴-۳۳- مقایسه بین اندازه مساحت ویژه به روش BET برای متغییر دمای کلسیناسیون.....۱۰۲
- شکل ۴-۳۴- مقایسه بین اندازه مساحت ویژه به روش BJH برای متغییر دمای کلسیناسیون.....۱۰۲
- شکل ۴-۳۵- مقایسه بین اندازه حجم حفره ها به روش BJH برای متغییر دمای کلسیناسیون.....۱۰۳
- شکل ۴-۳۶- مقایسه بین اندازه قطر حفره ها به روش BJH برای متغییر دمای کلسیناسیون.....۱۰۳

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول ۱-۱- ساختار شیمیایی اسیدهای چرب معمول.....	۷
جدول ۱-۲- خواص شیمیایی روغن های گیاهی و درصد ترکیب اسید چرب معمول در منابع روغنی رایج.....	۸
جدول ۱-۲- طبقه بندی نانومواد بر اساس پارامترهای مختلف.....	۲۹
جدول ۲-۲- دسته بندی جزئی روش های آنالیز و شناسایی مواد.....	۳۶
جدول ۳-۲- روش های معمول برای شناسایی نانوساختارها.....	۳۷
جدول ۱-۳- مواد مورد استفاده.....	۵۵
جدول ۲-۳- تجهیزات مورد استفاده.....	۵۶
جدول ۳-۳- مشخصات روغن خریداری شده از شرکت پردیس.....	۵۶
جدول ۴-۳- مشخصات ستون دستگاه کروماتوگراف گازی.....	۵۷
جدول ۵-۳- نتایج اندیس صابونی.....	۶۲
جدول ۶-۳- توزین.....	۶۵
جدول ۷-۳- نتایج اندیس اسیدیته روغن تصفیه شده.....	۶۵
جدول ۱-۴- مشخصات بیو دیزل بر اساس استاندارد ASTM D 6751-02.....	۷۰
جدول ۲-۴- خواص فیزیکی بیو دیزل و دیزل نفتی.....	۷۵
جدول ۳-۴- برخی خواص سوخت های مختلف.....	۷۶
جدول ۴-۴- نتایج اثر نسبت وزنی کاتالیست به ساپورت در سنتز نانوکاتالیست Ca/TiO_2-SiO_2 برای تولید بیودیزل از واکنش ترانس استریفیکاسیون.....	۸۰
جدول ۵-۴- نتایج اثر درصد وزنی تقویت کننده نسبت به فاز فعال در سنتز نانوکاتالیست $Cs-Ca/TiO_2-SiO_2$ برای تولید بیودیزل از واکنش ترانس استریفیکاسیون.....	۸۲
جدول ۶-۴- نتایج اثر دمای کلسیناسیون در سنتز نانوکاتالیست $Cs-Ca/TiO_2-SiO_2$ برای تولید بیودیزل از واکنش ترانس استریفیکاسیون.....	۸۴
جدول ۷-۴- نتایج اثر زمان کلسیناسیون در سنتز نانوکاتالیست $Cs-Ca/TiO_2-SiO_2$ برای تولید بیودیزل از واکنش ترانس استریفیکاسیون.....	۸۶
جدول ۸-۴- نتایج اثر دمای واکنش ترانس استریفیکاسیون برای تولید بیودیزل.....	۸۸
جدول ۹-۴- نتایج اثر زمان واکنش ترانس استریفیکاسیون برای تولید بیودیزل.....	۹۰
جدول ۱۰-۴- نتایج اثر نسبت مولی متانول به روغن در واکنش ترانس استریفیکاسیون برای تولید بیودیزل.....	۹۲

جدول ۴-۱۱- نتایج اثر نسبت وزنی کاتالیست به روغن در واکنش ترانس استریفیکاسیون برای تولید بیودیزل
۹۴.....

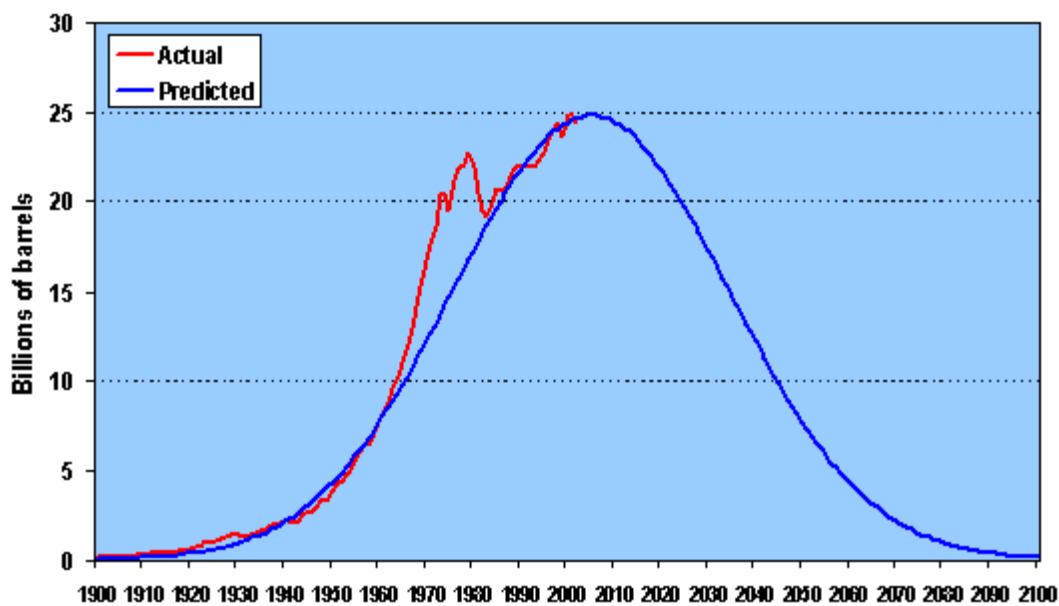
جدول ۴-۱۲- نتایج آزمون BJH کاتالیست‌های سنتز شده برای متغییر دمای کلسیناسیون ۱۰۴.....

فصل اول

مقدمه ای بر بیودیزل

۱-۱- تعریف بیودیزل و واکنش ترانس استریفیکاسیون

امروزه بحران کاهش منابع انرژی و افزایش قیمت آن از یک سو و انحصاری بودن منابع انرژی فسیلی از سوی دیگر جوامع بشری را وادار به ارائه منابع جدید و تجدیدپذیر انرژی کرده است. بیودیزل (متیل یا اتیل استر اسید چرب) یک سوخت پاک و جایگزین سوخت دیزل می‌باشد که از منابع طبیعی و تجدید پذیر مانند روغن‌های گیاهی و حیوانی ساخته می‌شود. اصلی‌ترین تقاضای انرژی، متشکل از منابع معمول انرژی نظیر زغال سنگ، نفت و گاز طبیعی می‌باشد. این منابع در حال اتمام می‌باشند. تخمین زده شده که عمر این منابع تا سال ۲۰۵۰ باشد (شکل ۱-۱) [۲۱].



شکل ۱-۱: تخمین به پایان رسیدن سوخت‌های فسیلی جهان وزارت اطلاعات و انرژی آمریکا

بیودیزل علاوه بر داشتن منبع زیستی دارای مزایای دیگری همچون کاهش تولید گازهای گلخانه‌ای، کاهش آلودگی هوا و کاهش خطرات ناشی از آن را بدنال دارد [۳]. همچنین این سوخت که دارای خواصی شبیه و به مراتب بهتر از دیزل فسیلی است می‌تواند مستقیماً و بدون ایجاد تغییرات در موتورهای دیزل استفاده شود. همچنین استفاده از منابع دیگر انرژی مثل بیوگاز بدلیل محتوای پایین انرژی و مشکلات ذخیره سازی و بیواتانول بدلیل محتوای پایین انرژی و عدد ستان کم و عدم استفاده به صورت مستقیم در

موتورهای سوختی موجود توصیه نمی‌شود [۴]. عبارت "Bio" نماد تجدیدپذیری و منشأ زیستی آن و عبارت "Diesel" نماد شباهت آن به سوخت دیزل و کاربرد آن در موتورهای دیزل است. متانول به دلیل ارزانی و فراوانی معمولاً بیشتر مورد استفاده است؛ لذا عبارت «متیل استرهای اسید چرب» یا "FAME" برای بیودیزل مصطلح می‌باشد [۵]. برای تهیه بیودیزل از واکنش‌های شیمیایی متفاوتی استفاده می‌شود که ساده‌ترین و در عین حال به صرفه‌ترین واکنش توسط فرآیند ترانس‌استریفیکاسیون انجام می‌گردد [۶ و ۷]. واکنش مورد نظر بین روغن‌های گیاهی و الکل (معمولاً متانول) در حضور یک کاتالیست اسیدی یا بازی انجام می‌شود که تولید بیودیزل می‌کند. در عین حال گلیسرین نیز به عنوان یک محصول فرعی این فرآیند تولید می‌شود که در داروسازی و تولید لوازم آرایشی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این میان کاتالیست‌های هتروژن در مقایسه با کاتالیست‌های هموژن منجر به کاهش آلودگی محیط زیست و هزینه کمتری در تولید بیودیزل می‌شوند [۸ و ۹].

۱-۲- تاریخچه بیودیزل

از سال‌های ۱۹۰۰ سوخت بیودیزل توسط رادلف دیزل مخترع موتور دیزل مطرح گردید. او استفاده از روغن‌های گیاهی را به عنوان سوخت در موتور دیزل مورد آزمایش قرار داد اما به دلیل حضور فراوان و ارزان منابع فسیلی به صورت جدی مورد بررسی قرار نگرفت. اما امروزه به دلیل افزایش قیمت نفت و کاهش منابع فسیلی و همچنین خطرات ناشی از آلودگی محیط زیست استفاده از سوخت‌های زیستی مورد اهمیت قرار گرفته است [۸ و ۴]. استفاده از سوخت‌های جایگزین در کشوری چون آمریکا قدمتی بیش از ۲۸ سال دارد. سوخت بیودیزل به خاطر این که پایه گیاهی و حیوانی دارد مورد توجه بسیاری از کشورها قرار گرفته است. هم‌اکنون آلمان به تصویب قوانینی در استفاده از ۵ درصد بیودیزل در سوخت دیزل مصرفی اقدام کرده و بسیاری دیگر کشورها هم تحقیقات خود را در این زمینه انجام می‌دهند [۱۰ و ۱۱]. استفاده مستقیم از روغن‌های گیاهی در موتور دیزل به علت ویسکوزیته زیاد موجب مشکلاتی از قبیل ایجاد رسوب در سیستم تزریق، شکستن رینگ‌های پیستون و ... می‌گردد. برای رفع این مشکلات، روغن‌های گیاهی نیاز به کمی اصلاح شیمیایی دارند. بیودیزل هم‌اکنون در آیین نامه تکنیکی اتحادیه اروپا، تحت استاندارد EN14214 و در ایالات متحده آمریکا در ASTM 6751-02 تعریف می‌شود [۱۲]. این مقررات، منتج از مذاکره و گفتگوی بسیار با سازندگان موتورهای دیزلی و تولیدکنندگان بیودیزل می‌باشند. مقررات نهایی نه تنها به کیفیت بیودیزل و تکنولوژی استفاده از آن در موتورهای قدیمی و جدید می‌پردازد بلکه به مدت زمان ذخیره