

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



بررسی سینتیکی تولید بیودیزل از واکنش ترانس استریفیکاسیون منابع گیاهی

دانشجو:

کبری رضانی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد
در رشته مهندسی شیمی گرایش ترمودینامیک و سینتیک

استاد راهنما:

دکتر سوسن روشن ضمیر

خرداد ماه ۱۳۸۷

... این پروژه با حمایت سازمان بهینه‌سازی انرژی انجام گرفته است...

با تشکر از همکاران محترم این سازمان....

داوران محترم

۱. استاد مدعو داخلی: دکتر بهمن بهزادی

۲. استاد مدعو خارجی: دکتر علی الیاسی

تقدیم به

پدرم... تکیه‌گاه بی‌بدیل لحظه‌های نومیدی، نستوه و استوار!
مادرم... آغوش مهر و عطوفت بی‌شائبه، نبض حیات و اشتیاق در رسیدن از هیچ تا

کنون

باسپاس و قدردانی از.....

خانم دکتر سوسن روشن ضمیر که در تمامی لحظات، توجه بیکرانیشان
پشتیبان من بوده است.....

چکیده

امروزه سوخت‌های زیستی و از جمله بیودیزل، به دلیل محدودیت منابع فسیلی و همچنین افزایش روزافزون قیمت آن‌ها، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. از بین تمامی روش‌های تولید بیودیزل، واکنش ترانس‌استریفیکاسیون (ترانس‌استری شدن)، کلیدی‌ترین روش می‌باشد. بیودیزل از طریق واکنش ترانس‌استری شدن روغن یا چربی با الکل منوهایدریک در حضور کاتالیست تولید می‌شود و محصول واکنش ترکیبی از استرهای متیل و گلیسرین است که به عنوان بیودیزل شناخته می‌شود و گلیسرین به عنوان محصول جانبی این واکنش ارزش بالایی دارد. روغن کرچک به دلیل خواص روان‌کنندگی آن و همچنین استفاده کمتر به عنوان ماده‌ی غذایی، از بین منابع گیاهی مختلف گزینه مناسبی در تولید بیودیزل می‌باشد. پارامترهای مؤثر بر واکنش ترانس‌استری شدن شامل نوع کاتالیست، غلظت کاتالیست، دما، سرعت همزدن و نسبت مولاری الکل به روغن می‌باشد. با آنالیز GC بر روی نتایج حاصل از آزمایشات به عمل آمده، کاتالیست متوکسید پتاسیم با بالاترین بهره واکنش، انتخاب گردید. برای بهینه‌سازی سایر پارامترهای سینتیکی با انجام آزمایشات از روش طراحی تاگوچی، دما و سرعت همزدن بهینه گردیده است که به ترتیب مقادیر 65°C (دمای بازریزش متانول) و 400 rpm ، بدست آمده است. برای غلظت کاتالیست و نسبت مولاری الکل به روغن، روش طراحی تاگوچی مقادیر افزایشی را نشان می‌دهد و لذا در مقدار بهینه بایستی موارد فرآیندی و اقتصادی را لحاظ نمود. در ادامه، بررسی سینتیکی تولید بیودیزل در شرایط بهینه با نمونه‌گیری در بازه‌های زمانی مختلف انجام شده است. آنالیز کیفی GC بر روی نمونه‌های گرفته شده، نشان‌دهنده روند پیشرفت واکنش تولید بیودیزل در بازه زمانی ۱۲۰ دقیقه می‌باشد. همچنین، بر روی نمونه‌ها از طریق آنالیز کمی GC، میزان تبدیل واکنش با زمان تعیین گردید. با فرض درجه دوم بودن واکنش و مطابقت با داده‌های تجربی، مقدار ثابت سرعت برابر با $0.4447\text{ lit.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$ در شرایط مورد نظر بدست آمده است. در نهایت، مشخصات بیودیزل تولیدی در شرایط بهینه شامل ویسکوزیته، دانسیته و ضریب شکست، اندازه‌گیری شده است که به ترتیب مقادیر آن عبارتند از: 2.0 mPa.s ، 0.922 gr/cm^3 ، $0.1/46$. عدد ستان بیودیزل تولیدی براساس استاندارد ASTM D 976-91 محاسبه گردید که مقدار آن $37/1$ برآورد شده است. مقدار مورد نظر در مقایسه با مقادیر عدد ستان سایر تحقیقات انجام شده، بالاتر می‌باشد.

واژه های کلیدی: ترانس‌استریفیکاسیون، بیودیزل، روغن کرچک، بررسی سینتیک

چکیده

۱	فصل ۱- مقدمه
۶	فصل ۲- روش‌های تولید بیودیزل و پارامترهای مؤثر
۷	۱-۲. منابع گیاهی
۸	۱-۱-۲. روغن کرچک به عنوان منبعی برای تولید بیودیزل
۹	۱-۱-۱-۲. خواص فیزیکی-شیمیایی روغن کرچک
۱۰	۲-۲. روش‌های تولید بیودیزل
۱۰	۱-۲-۲. روش اختلاط مستقیم
۱۱	۲-۲-۲. روش میکرومولسیون
۱۱	۳-۲-۲. روش شکست حرارتی (پیرولیز)
۱۳	۴-۲-۲. روش ترانس استری شدن
۱۴	۱-۴-۲-۲. کاتالیست‌های واکنش ترانس استری شدن
۱۹	۲-۴-۲-۲. پارامترهای مؤثر بر میزان تبدیل واکنش ترانس استری شدن
۲۴	۵-۲-۲. تولید بیودیزل از روش متانول فوق بحرانی
۲۶	۶-۲-۲. تولید بیودیزل با استفاده از راکتور غشایی
۲۷	۷-۲-۲. تولید بیو دیزل از روغن‌های سوخته‌ی طبخ
۳۱	فصل ۳ - سینتیک واکنش ترانس استری شدن
۳۲	۱-۳. مطالعات سینتیکی
۳۲	۲-۳. ارزیابی مدل سینتیکی
۳۲	۱-۲-۳. شیمی واکنش ترانس استری شدن
۳۴	۳-۳. مدل سینتیکی و شبیه‌سازی Komers (۲۰۰۲)
۴۰	۱-۳-۳. درجه‌ی واکنش ترانس استری شدن
۴۱	۲-۳-۳. فرضیات ساده کننده در ارزیابی مدل‌های ریاضی
۴۲	۳-۳-۳. نمونه‌گیری از مخلوط واکنش در بازه‌های زمانی مختلف
۴۲	۴-۳-۳. روش‌های آنالیز متیل استر
۴۳	۴-۳. بررسی مدل‌های سینتیکی ارائه شده برای روغن‌های مختلف
۴۳	۱-۴-۳. مطالعه سینتیکی برای متانولیز روغن آفتابگردان
۴۵	۲-۴-۳. مطالعه سینتیکی ترانس استری شدن روغن نخل
۴۸	۳-۴-۳. بررسی مدل‌های سینتیکی ارائه شده برای روغن کرچک
۴۸	۱-۳-۴-۳. اتانولیز روغن کرچک با کاتالیست اسیدسولفوریک
۵۰	۲-۳-۴-۳. بررسی سینتیکی ترانس استری شدن روغن کرچک با کاتالیست HCl

۵۶	فصل ۴- شناسایی بیودیزل
۵۷	۱-۴. شناسایی بیودیزل
۵۸	۲-۴. استانداردهای شناسایی بیودیزل
۵۹	۱-۲-۴. نقطه‌ی فلاش
۵۹	۲-۲-۴. ویسکوزیته
۶۰	۳-۲-۴. خاکستر سولفات
۶۰	۴-۲-۴. سولفور
۶۰	۵-۲-۴. خوردگی مس
۶۱	۶-۲-۴. عدد ستان
۶۱	۷-۲-۴. نقطه‌ی ابری شدن
۶۲	۸-۲-۴. باقی مانده‌ی کربنی
۶۲	۹-۲-۴. ارزش اسیدی
۶۲	۱۰-۲-۴. گلیسرین آزاد
۶۳	۱۱-۲-۴. کل محتوای گلیسرین
۶۳	۱۲-۲-۴. محتوای فسفر
۶۳	۱۳-۲-۴. تقطیر فشار کاهیده
۶۴	۱۴-۲-۴. آب
۶۴	۱۵-۲-۴. دانسیته
۶۴	۱۶-۲-۴. پایداری اکسایشی
۶۵	۱۷-۲-۴. متانول
۶۵	۱۸-۲-۴. محتوای استری، تری گلیسرید، مونو و دی گلیسرید
۶۶	۱۹-۲-۴. ارزش یدی
۶۶	۲۰-۲-۴. قلیائیت
۶۶	۲۱-۲-۴. فلزات
۶۷	۳-۴. نشر مونو و دی اکسید کربن و NOx
۷۰	۴-۴. اثر بیودیزل بر خواص روان‌کنندگی سوخت دیزل
۷۲	۵-۴. مزایا و معایب بیودیزل
۷۲	۱-۵-۴. معایب
۷۲	۲-۵-۴. مزایا
۷۴	فصل ۵- مواد و روش مورد استفاده
۷۵	۱-۵. انتخاب مواد مختلف در تولید بیودیزل
۷۵	۱-۱-۵. انتخاب منبع گیاهی
۷۵	۲-۱-۵. انتخاب نوع الکل
۷۶	۳-۱-۵. نوع کاتالیست
۷۶	۴-۱-۵. سایر پارامترهای سینتیکی و ترمودینامیکی
۷۷	۱-۴-۱-۵. نسبت مولاری
۷۷	۲-۴-۱-۵. دما

۷۷	۱-۴-۳. شدت هم‌زدن.....
۷۸	۱-۴-۴. زمان.....
۷۸	۲-۵. روش طراحی آزمایشات.....
۷۹	۱-۲-۵. تاریخچه و مفهوم تاگوچی.....
۸۱	۲-۲-۵. مزایا و معایب روش تاگوچی.....
۸۳	۳-۵. مواد و تجهیزات مورد استفاده در انجام آزمایشات.....
۸۷	۴-۵. مشخصات دستگاه کروماتوگرافی گازی و پارامترهای تنظیمی.....
۸۹	۵-۵. روش انجام آزمایشات.....
۸۹	۱-۵-۵. روند کلی انجام آزمایشات برای تهیه نمونه GC.....
۹۱	۲-۵-۵. تعیین مقداری مواد لازم برای تولید بیودیزل.....
۹۲	۶-۵. آزمایشات تعیین کاتالیست بهینه.....
۹۳	۷-۵. آزمایشات تعیین شرایط بهینه.....
۹۵	۸-۵. آزمایشات سینتیکی (پیشرفت واکنش با زمان).....
۹۶	فصل ۶- نتایج و بحث
۹۷	۱-۶. نتایج آزمایشات تعیین کاتالیست بهینه.....
۱۰۰	۲-۶. بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر بر واکنش ترانس‌استری شدن از روش طراحی تاگوچی... ۱۰۰
۱۰۱	۳-۶. بررسی سینتیکی واکنش ترانس‌استری شدن.....
۱۰۲	۱-۳-۶. بررسی کیفی روند پیشرفت واکنش ترانس‌استری شدن.....
۱۰۳	۲-۳-۶. سینتیک واکنش ترانس‌استری شدن روغن کرچک.....
۱۰۴	۴-۶. مشخصه‌سازی بیودیزل تولیدی.....
۱۰۴	۱-۴-۶. ویسکوزیته.....
۱۰۶	۵-۶. عدد ستان.....
۱۰۶	۱-۵-۶. معادله‌ی محاسبه‌ی عدد ستان.....
۱۰۸	۱-۱-۵-۶. محاسبه‌ی نقطه‌جوش متیل استر.....
۱۱۰	۲-۵-۶. محاسبه‌ی عدد ستان بیودیزل.....
۱۱۰	۱-۲-۵-۶. محاسبه عدد ستان بیودیزل چند نوع روغن.....
۱۱۳	۲-۲-۵-۶. محاسبه عدد ستان روغن کرچک.....
۱۱۵	فصل ۷
۱۱۶	۱-۷. جمع‌بندی.....
۱۱۷	۲-۷. پیشنهادات.....
۱۱۹	مراجع و مآخذ
۱۲۳	فصل ۸- پیوست
۱۲۴	۱-۸. نتایج و پیک‌های حاصله از آنالیز کروماتوگرافی گازی برای آزمایشات طراحی تاگوچی ۱۲۴

صفحه	عنوان
۱	فصل ۱ - مقدمه
۶	فصل ۲- روش‌های تولید بیودیزل و پارامترهای مؤثر
۱۲	شکل ۲-۱. مکانیسم شکست حرارتی یک تری‌گلیسرید
۱۳	شکل ۲-۲. معادلی کلی واکنش ترانس‌استری شدن
۱۴	شکل ۲-۳. معادله‌ی کلی ترانس‌استری شدن تری‌گلیسرید
	شکل ۲-۴. (الف) واکنش کاتالیست بازی با اسیدچرب آزاد و تولید صابون و آب (هر دو محصول نامطلوب)، (ب) آب موجب پیشرفت تشکیل اسیدچرب آزاد می‌شود، اینکار سبب غیرفعال شدن کاتالیست و تشکیل صابون مانند قسمت الف می‌شود.
۱۵	شکل ۲-۵. جداسازی تری‌گلیسرید از متیل استر با غشای جداکننده
۲۹	شکل ۲-۶. شماتیک مکانیسم اتواکسیداسیون رادیکال آزاد
۳۰	شکل ۲-۷. مکانیسم سنتز بیودیزل بوسیله‌ی فرآیند کاتالیستی دو مرحله‌ای
۳۱	فصل ۳ - سینتیک واکنش ترانس‌استری شدن
۳۳	شکل ۳-۱. شماتیک واکنش ترانس‌استری شدن تری‌گلیسریدها
	شکل ۳-۲. گراف نتایج انتگرالگیری برای واکنش ترانس‌استری شدن با استفاده از هیدروکسید سدیم به عنوان کاتالیست در غلظت‌های مختلف - شرایط واکنش: نسبت مولاری ۱:۱۰، دما ۶۰°C، سرعت همزدن ۳۵۰ rpm
۴۶	شکل ۳-۳. گراف نتایج انتگرالگیری برای واکنش ترانس‌استری شدن با استفاده از هیدروکسید سدیم به عنوان کاتالیست در نسبت‌های مولاری مختلف - شرایط واکنش: غلظت کاتالیست ۰/۱۲۵ molkg ⁻¹ oil، دما ۶۰°C
۴۷	سرعت همزدن ۳۵۰ rpm
	شکل ۳-۴. گراف نتایج روش انتگرالگیری برای واکنش ترانس‌استری شدن با استفاده از هیدروکسید سدیم به عنوان کاتالیست در دماهای مختلف - شرایط واکنش: غلظت کاتالیست ۰/۱۲۵ molkg ⁻¹ oil، نسبت مولاری ۱:۱۰، سرعت همزدن ۳۵۰ rpm
۴۹	شکل ۳-۵. مقادیر $-\ln(1-x)$ بر حسب زمان
	شکل ۳-۶. مکانیسم پیشنهادی برای ترانس‌استری شدن تری‌گلیسرید با کاتالیست اسیدی: (۱) ترکیب ماده فعال با الکل (۲) ترکیب ماده فعال با آب
۵۱	شکل ۳-۷. ساختار اسید ریزینولئیک
۵۴	شکل ۳-۸. رابطه بین سرعت اولیه تولید متیل استر و غلظت اولیه متانول
۵۴	شکل ۳-۹. رابطه‌ی بین اولیه تولید متیل استر با تغییرات غلظت اولیه روغن
۵۵	شکل ۳-۱۰. رابطه‌ی تولید متیل استر با تغییرات غلظت اولیه متانول - یون هیدروژن
۵۶	فصل ۴ - شناسایی بیودیزل
	شکل ۴-۱. نشر مونوکسید کربن در روغن دانه‌ی کائوچو، دیزل و بیودیزل با در نظر گرفتن میزان بارگذاری
۶۸	

شکل ۴-۲. نشر دی اکسیدکربن از احتراق روغن تخم کائوچو، دیزل و بیودیزل با در نظر گرفتن میزان بارگذاری
۶۸.....

شکل ۴-۳. فرآیند احیای کاتالیستی گزینش پذیر.....
۷۰.....

شکل ۴-۴. ارزیابی روان کنندگی HFRR برای متیل استرهای غیر اشباع بر حسب افزایش طول زنجیر در سوخت دیزل: (▲) متیل ریزینولات (C18:1, OH)، (×) متیل اولئات (C18:1)، (■) متیل ایکوزنات (C20:1) و (●) متیل اروکات (C22:1)
۷۱.....

شکل ۴-۵. ظرفیت تولید بیودیزل در جهان ۲۰۰۳-۱۹۹۱.....
۷۳.....

فصل ۵ - مواد و روش مورد استفاده
۷۴

شکل ۵-۱. شمایی از جداسازی فازي پس از واکنش ترانس استری شدن روغن کرچک
۹۰.....

شکل ۵-۲. فلوجارت تعیین مقداری مواد لازم برای تهیه بیودیزل
۹۲.....

فصل ۶ - نتایج و بحث
۹۶

شکل ۶-۱. پیک گرفته شده از آنالیز GC در شرایط: نسبت مولاری ۱:۶، مقدار کاتالیست ۰/۳۵٪ وزنی روغن، زمان ۲ ساعت، دما ۶۵°C، سرعت همزدن ۲۵۰ rpm و کاتالیست متوکسید سدیم.....
۹۷.....

شکل ۶-۲. پیک گرفته شده از آنالیز GC در شرایط: نسبت مولاری ۱:۶، مقدار کاتالیست ۰/۳۵٪ وزنی روغن، زمان ۲ ساعت، دما ۶۵°C، سرعت همزدن ۲۵۰ rpm و کاتالیست هیدروکسید سدیم.....
۹۸.....

شکل ۶-۳. پیک گرفته شده از آنالیز GC در شرایط: نسبت مولاری ۱:۶، مقدار کاتالیست ۰/۳۵٪ وزنی روغن، زمان ۲ ساعت، دما ۶۵°C، سرعت همزدن ۲۵۰ rpm و کاتالیست متوکسید پتاسیم.....
۹۸.....

شکل ۶-۴. پیک گرفته شده از آنالیز GC در شرایط: نسبت مولاری ۱:۶، مقدار کاتالیست ۰/۳۵٪ وزنی روغن، زمان ۲ ساعت، دما ۶۵°C، سرعت همزدن ۲۵۰ rpm و هیدروکسید پتاسیم.....
۹۹.....

شکل ۶-۵. نتایج نهایی بهینه سازی به روش تاگوچی برای بدست آوردن بیشترین بهره ی بیودیزل.....
۱۰۰.....

شکل ۶-۶. روند پیشرفت واکنش ترانس استری شدن بر اساس سطح زیر پیک های گرفته شده از نمونه ها در شرایط واکنش: نسبت مولاری الکل/روغن ۱:۱۶، دما ۶۵°C، غلظت کاتالیست ۰/۵٪ و سرعت همزدن ۴۰۰ rpm.....
۱۰۲.....

شکل ۶-۷. تطبیق فرض واکنش درجه دوم بر نتایج تجربی - شرایط واکنش: نسبت مولاری الکل/روغن ۱:۱۶، دما ۶۵°C، غلظت کاتالیست ۰/۵٪ و سرعت همزدن ۴۰۰ rpm.....
۱۰۳.....

شکل ۶-۸. نمودار تعیین اندیس ستان محاسباتی
۱۰۸.....

شکل ۶-۹. منحنی تغییرات عدد ستان متیل استر روغن سویا با نقطه ی جوش در دانسیته ی ثابت $0/885 \text{ gr/cm}^3$
۱۱۲.....

شکل ۶-۱۰. تغییرات عدد ستان متیل استر روغن سویا با دانسیته در دمای ثابت $25/8 \text{ K}$
۱۱۲.....

فصل ۸ - پیوست
۱۲۳

شکل ۸-۱. پیک های گرفته شده از انجام آزمایشات طراحی تاگوچی
۱۲۶.....

صفحه	عنوان
۱	فصل ۱- مقدمه
۶	فصل ۲- روش های تولید بیودیزل و پارامترهای مؤثر
۷	جدول ۱-۲. خواص شیمیایی روغن گیاهی
۸	جدول ۲-۲. ترکیب اسیدچرب معمول در منابع روغنی رایج
۹	جدول ۳-۲. ترکیب اسیدچرب روغن کرچک
۱۳	جدول ۴-۲. داده های ترکیبی از پیرولیز روغن ها
۱۸	جدول ۵-۲. مقایسه بین روش کاتالیست بازی و کاتالیست لیپاز برای تولید سوخت بیودیزل
۲۵	جدول ۶-۲. دماها و فشارهای بحرانی الکل های مختلف
	جدول ۷-۲. مقایسه بین روش متانول کاتالیستی و روش متانول فوق بحرانی در تولید بیودیزل از روغن های گیاهی بوسیله ی واکنش ترانس استری شدن
۳۱	فصل ۳- سینتیک واکنش ترانس استری شدن
۴۵	جدول ۱-۳. ثوابت سرعت واکنش کاتالیستی: دما 25°C و سرعت همزن 600 rpm
	جدول ۲-۳. پارامترهای واکنش و ثوابت سرعت مربوطه برای ترانس استری شدن روغن نخل به متیل استر با استفاده از کاتالیست هیدروکسید سدیم
۴۸	جدول ۳-۳. اثر کاتالیست بر استری شدن روغن کرچک
۵۶	فصل ۴- شناسایی بیودیزل
۵۸	جدول ۱-۴. مشخصات بیودیزل براساس استاندارد ASTM D 6751-02
۶۷	جدول ۲-۴. خواص فیزیکی بیودیزل و دیزل شماره ۲
۶۷	جدول ۳-۴. برخی خواص سوخت های مختلف
۷۴	فصل ۵- مواد و روش مورد استفاده
۸۳	جدول ۲-۵. طراحی آزمایشات بر طبق روش تاگوچی (۴ متغیر و ۳ سطح)
۸۴	جدول ۳-۵. مواد مورد استفاده در تولید بیودیزل
۸۴	جدول ۴-۵. تجهیزات مورد استفاده در تولید بیودیزل
۸۵	جدول ۵-۵. لوازم مورد استفاده در تولید بیودیزل
۸۶	جدول ۶-۵. مشخصات روغن کرچک خریداری شده.
۸۸	جدول ۷-۵. پارامترهای تنظیمی دستگاه کروماتوگرافی گازی (Shimadzu GC2010)
۸۸	جدول ۸-۵. مشخصات ستون و دکتور دستگاه کروماتوگرافی گازی (Shimadzu GC2010)
۹۳	جدول ۹-۵. شرایط انجام آزمایشات تعیین کاتالیست بهینه
۹۴	جدول ۱۰-۵. پارامترهای تنظیمی و سطوح استفاده در طراحی آزمایشات به روش تاگوچی
۹۵	جدول ۱۱-۵. شرایط استفاده شده در انجام آزمایشات تاگوچی، کاتالیست: NaOCH_3 ، زمان: ۱/۵ ساعت.
۹۶	فصل ۶- نتایج و بحث

- جدول ۶-۱. بهره‌ی متیل استر حاصل از ترانس‌استری شدن روغن کرچک. ۹۹
- جدول ۶-۲. شرایط استفاده شده در بررسی سینتیکی واکنش ترانس‌استری شدن با شرایط بهینه ۱۰۲
- جدول ۶-۳. مقادیر اندازه‌گیری شده‌ی برخی خواص بیودیزل تولیدی از روغن کرچک ۱۰۴
- جدول ۶-۴. مقایسه مقادیر ویسکوزیته سینماتیکی بدست آمده در این پروژه و سایر مراجع. ۱۰۵
- جدول ۶-۵. بیودیزل حاصل از روغن کرچک ۱۰۵
- جدول ۶-۶. نقطه‌ی جوش نرمال و ثوابت معادله‌ی آنتوان برای متیل‌استرهاى خالص ۱۱۰
- جدول ۶-۷. مینیمم و ماکزیمم و محدوده‌ی مورد انتظار نقطه‌ی جوش نرمال به‌دلیل تفاوت در نوع ترکیب اسیدهای چرب روغن و دانسیته‌ی آنها ۱۱۱
- جدول ۶-۸. مقادیر گزارش شده عدد ستان برای دو نوع روغن تخم شلغم و روغن سویا ۱۱۱
- جدول ۶-۹. مقادیر دانسیته و عدد ستان پیش‌بینی شده‌ی بیودیزل حاصل از روغن کرچک در این پروژه و سایر مراجع جهت مقایسه. ۱۱۳

۱۲۳

فصل ۸ - پیوست

جدول ۸-۱. میزان بهره‌های بدست آمده از آزمایشات طراحی تاگوچی. ۱۲۶

فهرست علائم اختصاری

w/w	نسبت وزنی	μ	ویسکوزیته
wt%	درصد وزنی	ρ	دانسیته
s	ثانیه	ppm	قسمت در میلیون
min	دقیقه	MJ	مگا ژول
hr	ساعت	API	گراویتی
FFA	اسید چرب آزاد	SpGr	وزن مخصوص
°C	درجه سانتی‌گراد		
K	درجه کلوین		
Tc	دمای بحرانی		
Pa	فشار- پاسکال		
k	ثابت سرعت واکنش		
t	زمان		
pH	--		
GC	کروماتوگرافی گازی		
rpm	دور بر دقیقه		
mol	مول		
kg	کیلوگرم		
gr	گرم		
ml	میلی لیتر		
B100	بیودیزل خالص		
X	میزان تبدیل		
η	ویسکوزیته سینماتیکی		

فصل ۱

مقدمه

مقدمه

جهان بیولوژیکی، موادی را تولید نمی‌کند که قادر به تجزیه‌ی آن نباشد، اما با آغاز تولید مواد آلی در قرن نوزدهم، به سرعت موادی ساخته شدند که تجزیه‌پذیر نبودند و یا اینکه فکری برای مسأله‌ی تجزیه‌پذیری آن‌ها نشده بود. به همین دلیل است که بسیاری از مسایل آلودگی، هم‌اکنون وجود دارد. فرآیند هماهنگ‌سازی این ترکیبات غیرطبیعی با طبیعت، مرتباً در حال گسترش است [۱].

اصلی‌ترین تقاضای انرژی، متشکل از منابع معمول انرژی نظیر زغال‌سنگ، نفت و گاز طبیعی می‌باشد. این منابع در حال اتمام می‌باشند. تخمین زده شده که عمر این منابع تا سال ۲۰۵۰ باشد. فرآیند بدست آوردن انرژی از این منابع، موجب آلودگی زیست‌محیطی می‌شود که نتایج آن گرمایش جهانی زمین، باران‌های اسیدی و غیره می‌باشد. با در نظر گرفتن افزایش تقاضای انرژی و همچنین مسایل آلودگی، جهش به سمت استفاده از منابع غیر متداولی نظیر باد، نور خورشید، آب، زیست‌توده^۱ و غیره، گریزناپذیر می‌باشد.

زیست‌توده از دیرباز به عنوان سوخت احتراقی برای مصارف طبخ و گرمایش منازل و سایر موارد مشابه، به کار برده می‌شد. زیست‌توده به فراوانی در دسترس است، ارزان است و از روش‌های مناسب می‌توان از آن محصولات غنی از انرژی بدست آورد [۲].

در حدود صد سال پیش، رادولف دیزل، روغن‌های گیاهی را به‌عنوان سوخت در موتور امتحان کرد. با آمدن نفت ارزان‌قیمت، برش‌های نفت خام پالایش شدند تا به‌عنوان سوخت عمل نمایند. در سال‌های ۱۹۳۰ و ۱۹۴۰، روغن‌های گیاهی به عنوان سوخت گاه به گاهی تنها در موقعیت‌های اضطراری استفاده می‌شدند. با افزایش قیمت نفت و کم شدن منابع فسیلی و همچنین ملاحظات زیست‌محیطی، توجه زیادی روی استفاده از روغن‌های گیاهی و چربی‌های حیوانی برای تولید سوخت‌های بیودیزل شده است [۳].

استفاده‌ی مستقیم از روغن‌های گیاهی در موتور دیزل سوز مشکلات چندی را در پی دارد، نظیر: ویسکوزیته‌ی بالا، ترکیب اسید و حضور اسیدهای چرب آزاد برخی از روغن‌ها، کک‌گیری نازل‌های تزریق‌کننده، رسوب کربن، چسبندگی روغن به رینگ، آلودگی روغن روان‌کننده و اتمایز شدن ناچیز سوخت. برای رفع این مشکلات، روغن‌های گیاهی نیاز به کمی اصلاح شیمیایی نظیر

1: Biomass

ترانس استری شدن^۱، کراکینگ گرمایی (پیرولیز^۲)، میکروامولسیون^۳ و یا اختلاط با مشتقات نفتی سوخت دارند [۴].

در این میان، واکنش ترانس استری شدن مهمترین و کلیدی ترین مرحله برای تولید سوختی تمیز و مطمئن از لحاظ زیست محیطی می باشد که محصول آن سوخت بیودیزل حاصل از روغن های گیاهی نامیده می شود [۵]. بیودیزل از فرآیندهای مختلفی بدست می آید اما معمول ترین روش استفاده از روغن گیاهی و تبدیل آن به بیودیزل با استفاده از واکنش ترانس استری شدن می باشد. روغن گیاهی با متانول در حضور یک کاتالیست بازی (به عنوان مثال NaOH)، یک کاتالیست اسیدی (مثلا اسیدسولفوریک) و یا آنزیم، واکنش می دهد. محصول واکنش، بیودیزل، گلیسرین و باقی مانده ای است که می تواند به عنوان کود استفاده گردد [۶].

به دلیل نوع ماده ی خام مورد استفاده در تولید این ماده، که روغن گیاهی می باشد، بیودیزل تجدید پذیر می باشد. از آن جایی که کربن موجود در روغن یا چربی، اغلب از دی اکسید کربن موجود در هوا نشأت می گیرد، بیودیزل، نقش کمتری در گرمایش جو نسبت به سوخت های فسیلی دارد. موتورهای دیزلی که با بیودیزل کار می کنند، مونوکسید کربن، هیدروکربن های نسوخته، ذرات ریز و مسموم کننده ی کمتری منتشر می کنند [۷].

بیودیزل هم اکنون در آیین نامه ی تکنیکی اتحادیه ی اروپا، تحت EN14214 و در ایالات متحده ی آمریکا در ASTM 6751-02 تعریف می شود. این مقررات، منتج از مذاکره و گفتگوی بسیار با سازندگان موتورهای دیزلی و تولیدکنندگان بیودیزل می باشند. مقررات نهایی نه تنها به کیفیت بیودیزل و تکنولوژی استفاده از آن در موتورهای قدیمی و جدید می پردازد بلکه به مدت زمان ذخیره سازی آن قبل از اینکه نامطلوب گردد (پایداری اکسایشی)، محتوای استر (ناشی از واکنش)، محتوای فلزی (برای حفاظت از کاتالیست های موجود در اتومبیل) به علاوه ی بسیاری فاکتورهای دیگر نیز می پردازد [۸].

به طور معمول بیودیزل به علت تفاوت هایی که با دیزل معمولی دارد با آن مخلوط می شود. اختلاط تا حد ۵٪ بدون هیچ اصلاحی در موتور دیزل سوز می تواند صورت گیرد. در مقایسه با دیزل معمولی، بیودیزل میزان انتشار هیدروکربن های نسوخته، مونوکسید کربن و ذرات ریز، بخصوص انتشار گوگرد را

¹: Transesterification

²: Pyrolysis

³: Microemulsions

کاهش می‌دهد [۶].

اگرچه بیودیزل نمی‌تواند به‌طور کامل جانشین سوخت دیزلی فسیلی شود، اما پنج دلیل وجود دارد که در گسترش استفاده از آن بکوشیم:

۱. تولید آن سبب ایجاد انگیزه برای تولید روغن‌های گیاهی و چربی‌های حیوانی بیشتر، می‌گردد.

۲. اگرچه تولید این سوخت نمی‌تواند وابستگی کشورها به نفت را حذف کند، اما می‌تواند آن را بسیار کاهش دهد.

۳. استفاده از بیودیزل به‌خاطر شرکت در سیکل دی‌اکسیدکربن، تجدیدپذیر بوده و اثری در گرم شدن جهان ندارد. آنالیز یک دوره‌ی طول عمر بیودیزل، نشان داده است که کل نشر CO_2 در مقایسه با دیزل فسیلی، ۷۸٪ کمتر بوده است.

۴. موتورهای دیزلی که با بیودیزل کار می‌کنند، مونوکسیدکربن، هیدروکربن‌های نسوخته، ذرات ریز و مسموم‌کننده‌ی کمتری منتشر می‌کنند. متأسفانه، آزمایشات، مقدار کمی افزایش در نشر اکسیدهای نیتروژن (NO_x) گزارش داده‌اند.

۵. اگر حدود ۱-۲٪ بیودیزل به سوخت دیزل معمولی اضافه شود، می‌تواند خاصیت روانکاری سوخت‌های جدیدی را که محتوای سولفور پایین و خواص روانکاری نامطلوب دارند، به مقدار قابل قبول برساند [۷].

جایگزینی دیزل نفتی با سوخت‌های تجدیدپذیر در کشورها، حتی برای کشورهای صادرکننده‌ی نفت، در تبادلات خارجی آنها موجب صرفه‌جویی می‌شود. بنابراین کشورهای در حال توسعه می‌توانند در این زمینه‌ها فعالیت کنند نه برای اینکه تنها مشکلات بومی خود را حل کنند برای اینکه موجب رشد اقتصاد آنها خواهد شد [۹].

در این مطالعه، به بررسی انواع روش‌های تولید بیودیزل و به خصوص فرآیند ترانس‌استری شدن و همچنین پارامترهای مؤثر بر آن خواهیم پرداخت. پس از آن به بررسی سینتیکی واکنش ترانس‌استری شدن به عنوان کلیدی‌ترین روش تولید بیودیزل خواهیم پرداخت و مطالعات انجام شده در این زمینه را به بحث خواهیم گذاشت. همین‌طور به توضیح استانداردهای شناسایی بیودیزل پرداخته و در ادامه، روش‌های یافتن اثر پارامترهای مؤثر بر واکنش ترانس‌استری شدن و چگونگی انجام آزمایشات و نتایج حاصله را بررسی خواهیم کرد. در انتها نیز اطلاعات حاصل از آزمایشات تجربی را تحلیل نموده و به نتیجه‌گیری پرداخته خواهد شد. آنچه در این مجموعه خواهید دید، عبارتند از:

۱. نگاهی به تاریخچه و چگونگی پیدایش بیودیزل و کاربردهای کنونی آن در تأمین سوخت

۲. بررسی انواع روش‌های تولید بیودیزل و از جمله واکنش ترانس استری شدن و پارامترهای مؤثر
۳. بررسی سینتیکی تولید بیودیزل و تحلیل مطالعات انجام شده در این زمینه
۴. ارائه روشهای انجام آزمایشات و مواد مورد نیاز
۵. بیان نتایج آزمایشات و بحث و بررسی بر روی اطلاعات تجربی
۶. جمع‌بندی و پیشنهادات