کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات و

نوآوری‌های ناشی از تحقیق موضوع این پایان‌نامه

متعلق به دانشگاه رازی است.

دانشکده فنی مهندسی

گروه مهندسی شیمی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد رشته‌ی مهندسی شیمی

گرایش پیشرفته

عنوان:

تولید بیودیزل با استفاده از کمک حلال در میکروراکتورها

استادان راهنما:

دکتر مسعود رحیمی

دکتر امید بختیاری

نگارش:

مژده بصیری

بهمن ماه ۱۳۹۳

دانشکده فنی مهندسی

گروه مهندسی شیمی

پایان‌نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد رشته مهندسی شیمی گرایش پیشرفته

نام دانشجو:

مژده بصیری

تحت عنوان

تولید بیودیزل با استفاده از کمک حلال در میکروراکتورها

در تاریخ **۱۳۹۳/۱۱/۰۶** توسط هیأت داوران زیر بررسی و با درجه **عالی** به تصویب نهایی رسید.

استاد راهنما	دکتر مسعود رحیمی	با مرتبه علمی استاد	امضاء
استاد راهنما	دکتر امید بختیاری	با مرتبه علمی استادیار	امضاء
استاد داور داخل گروه	دکتر غلامرضا مرادی	با مرتبه علمی استاد	امضاء
استاد داور داخل گروه	دکتر علیرضا حبیبی	با مرتبه علمی استادیار	امضاء

نخستین سپاس وستایش از آن خداوندی است که بنده کوچکش را در دریای بیکران اندیشه، قطره‌ای ساخت تا وسعت آن را از دریچه اندیشه های ناب آموزگارانی بزرگ به تماشا نشیند .لذا اکنون که در سایه‌سار بنده‌نوازی‌هایش پایان‌نامه حاضر به انجام رسیده است، بر خود لازم می دانم تا مراتب سپاس را از بزرگوارانی به‌جا آورم که اگر دست یاری گرشان نبود، هرگز این پایان‌نامه به انجام نمی رسید.

سپاس بیکران از استاد گرانقدر جناب آقای **پروفسور مسعود رحیمی** که انجام این مطالعه بدون همیاری و حمایت‌های بی‌دریغ ایشان میسر نبود . امید است در سایه‌ی پروردگار مهربان همواره سلامت و سعادتمند باشند .

همچنین از جناب آقای **دکتر امید بختیاری** به پاس تمام راهنمایی‌های ارزنده‌شان سپاس‌گزارم و از خداوند توفیق روزافزون ایشان را خواستارم.

تقدیم به

پدرم، اسوه ی بردباری و اراده

مادرم، دنیای مهر و عطوفت

و عمه عزیزم، نمونه ی بی حد و مرز عشق و مهربانی

چکیده

تولید بیودیزل تجدیدپذیر به عنوان جایگزینی برای سوخت‌های فسیلی رو به پایان جذابیت و اهمیت بسیار زیادی دارد. کارهای پژوهشی بسیاری در زمینه تولید بیودیزل با واکنش ترانس استری شدن انجام می شود. پارامترهای بسیاری بر تولید بیودیزل اثرگذار هستند. زمان اقامت تولید بیودیزل در واکنش ترانس استری شدن پارامتر بسیار مهمی است و در سیستم های ناپیوسته به زمانی حدود یک ساعت نیاز می باشد. دو راهکار متفاوت برای کاهش زمان اقامت در این پژوهش به کار گرفته شده است: نخست این که یک کمک حلال برای افزایش امتزاج پذیری روغن و متانول و کاهش مقاومت انتقال جرم میان فازها و تعیین کنندگی آن و دوم به کارگیری فناوری میکروراکتورها برای افزایش درصد تبدیل و انتخاب پذیری بالاتری در زمان های کمتری در مقایسه با سیستم های ناپیوسته است. انتخاب دوم به دلیل آن است که در میکروراکتور سرعت انتقال جرم و حرارت بالا و طول نفوذ مولکولی کوتاه است. بنابراین در این مطالعه، ترانس استری شدن روغن سویا با به کارگیری هگزان به عنوان کمک حلال در سیستم میکرو بررسی شد.

روش سطح پاسخ از طراحی مرکب مرکزی برای تعیین شرایط بهینه واکنش استفاده شد و در آن اثر پنج عامل دمای واکنش (۶۰°C- ۳۰)، زمان اقامت (۱۵s-۳)، نسبت حجمی هگزان به متانول (۰/۷- ۰/۱)، نسبت حجمی روغن به متانول (۳-۱) و نوع میکرومیکسر بر روی درصد خلوص بیودیزل در فرآورده تولید شده بررسی شد.

آزمایش در شرایط بهینه ی دمای واکنش °C ۵۹/۶۳، زمان اقامت ۷/۵۷s، نسبت حجمی هگزان به متانول ۰/۴۴، نسبت حجمی روغن به متانول ۲/۹ در میکرومیکسر E1 منجر به درصد خلوص ۹۹/۱ درصد برای بیودیزل شد. مدل برازش شده بر داده های آزمایش با روش سطح پاسخ خلوص بیودیزل در همین شرایط را برابر ۱۰۰/۲۳ ٪ پیش بینی می کند. نزدیکی نتایج آزمایشگاهی و مقادیر پیش بینی شده ی مدل حاکی از اعتبار مدل رگرسیون تطبیق داده شده بود.

همچنین عملکرد بالای سیستم مورد بررسی در تولید بیودیزل در طی زمان های فوق العاده کم به دلیل تشدید فرایندهای انتقال جرم و حرارت در میکروتیوب به کارگرفته شده و استفاده همزمان کمک حلال می باشد. لازم به ذکر است که زمان اقامت های تولید بیودیزل در این کار نسبت به کارهای انجام شده در سیستم میکرو بسیار کوچکتر می- باشد (۱۵s- ۳) که این مطلب به استفاده ی همزمان از دو تکنیک میکروتیوب و کمک حلال مربوط می شود.

تحت شرایط بهینه ی تعیین شده، واکنش ترانس استری شدن در سیستم ناپیوسته در حضور و عدم حضور کمک حلال نیز انجام شد و نتایج سیستم ناپیوسته (در حضور کمک حلال) و راکتور میکروتیوب با یکدیگر مقایسه شدند. زمان مورد نیاز برای رسیدن به درصد خلوص ٪۹۹/۱ بیودیزل در حضور حلال در سیستم ناپیوسته حدود ۹ min اندازه گیری شد در حالی که در میکروتیوب برای رسیدن به این درصد خلوص تنها ۷/۵۷ s زمان نیاز است و این نشان از کارآمدی سیستم پیشنهادی به کارگیری میکروراکتور و کمک حلال در کار کنونی دارد.

در انتها، الگوی جریان در واکنش ترانس استری شدن در میکرومیکسرهایی با دو و سه ورودی در حضور و عدم حضور کمک حلال بررسی شد. مشاهدات بصری و نتایج گاز کروماتوگرافی هر دو حاکی از آن بود که استفاده از کمک حلال و میکرومیکسر مناسب می تواند اثر قابل توجهی بر درصد خلوص بیودیزل داشته باشد. افزودن کمک حلال در سیستمی با میکرومیکسر Y شکل (میکرومیکسر با دو ورودی) درصد خلوص را ۲۳ درصد افزایش داد و هنگامی که از میکرومیکسری با سه ورودی استفاده شد درصد خلوص ۱۳ درصد دیگر افزایش یافت.

واژگان کلیدی: بیودیزل، میکروراکتور، میکرومیکسر، درصد خلوص، کمک حلال

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فصل اول: مقدمه

۱-۱- مقدمه ۲
۱-۲-منابع تولید بیودیزل ۲
۱-۳-روش های تولید بیودیزل ۵
۱-۴- تولید بیودیزل با استفاده از ترانس استری شدن کاتالیستی ۶
۱-۴-۱- واکنش های شیمیایی اصلی ۶
۱-۴-۲-سینتیک و ترمودینامیک فرایند ترانس استری شدن ۸
۱-۴-۳-فرایندهای تولید بیودیزل ۱۰
۱-۴-۳-۱-نمودار جریانی فرایند ۱۰
۱-۴-۳-۲- تصفیه مواد اولیه ۱۱
۱-۴-۳-۳-پیش تصفیه خوراک های اسیدی ۱۲
۱-۴-۳-۴- کاتالیست و الکل ۱۳
۱-۴-۳-۵-اختلاط و خنثی سازی ۱۵
۱-۴-۳-۶-ترانس استری شدن و جداسازی ۱۵
۱-۴-۳-۷-تصفیه بیودیزل خام ۱۶
۱-۴-۳-۷-۱- شست و شو با آب ۱۶
۱-۴-۳-۷-۲-شست و شوی خشک ۱۷
۱-۴-۳-۷-۳-استخراج با غشاء ۱۷
۱-۴-۳-۸- کنترل کیفیت ۱۸
۱-۴-۴- عوامل اصلی موثر بر بازده بیودیزل ۲۰
۱-۴-۴-۱- مقدار الکل ۲۰
۱-۴-۴-۲-زمان واکنش ۲۱
۱-۴-۴-۳-دمای واکنش ۲۱
۱-۴-۴-۴-غلظت کاتالیست ۲۱
۱-۵-فرایندهای دیگر در تولید بیودیزل ۲۲
۱-۵-۱-فرایند کمک حلال بایوکس ۲۲
۱-۵-۲- فرایند الکل فوق بحرانی ۲۲
۱-۵-۳- فناوری های تشدید فرایند ۲۳
۱-۶- اختلاط در میکروکانال ها ۲۵
۱-۷- میکروراکتورها ۲۵
۱-۷-۱-خواص میکروراکتورها ۲۷
۱-۷-۲- قواعد فیزیکی فرایندهای شیمیایی در میکروراکتورها ۳۰
۱-۷-۳- جریان لخته ای مایع-مایع در میکروراکتورها ۳۰

فصل دوم: واکنش های ترانس استری شدن برای تولید بیودیزل در آرایش های گوناگون میکروراکتورها

۲-۱- ترانس استری شدن در راکتورهای گوناگون ۳۴
۲-۱-۱-ترانس استری شدن در راکتورهای ناپیوسته متداول ۳۴
۲-۱-۲-ترانس استری شدن در راکتورهای موبینه ۳۵
۲-۲-کارهای انجام شده ۳۷
۲-۲-۱- کارهای انجام شده در زمینه واکنش ترانس استری شدن با به کارگیری کمک حلال در سیستم ناپیوسته ۳۷
۲-۲-۲- کارهای انجام شده در زمینه واکنش ترانس استری شدن با به کارگیری کمک حلال در میکروراکتورها ۳۹
۲-۲-۲-۱- کارهای انجام شده در راکتورهای میکروتیوب ۳۹
۲-۲-۲-۲-کارهای انجام شده در راکتورهای میکروساختار ۴۱
۲-۲-۳- کارهای انجام شده واکنش استری شدن و ترانس استری شدن در میکروراکتورها ۴۵
۲-۲-۴- بررسی الگوی جریان در میکروراکتورها ۴۸

فصل سوم: مواد و روش انجام پژوهش

۳-۱- مواد و تجهیزات آزمایشگاهی ۵۲
۳-۱-۱- مواد ۵۲
۳-۱-۲- تجهیزات ۵۳
۳-۲- طراحی آزمایش ها ۵۳
۳-۲-۱-طراحی آزمایشات و روش پاسخ سطوح(RSM) ۵۴
۳-۲-۱-۱-تعاریف ۵۴
۳-۲-۱-۲- مراحل روش RSM ۵۴
۳-۲-۲- مدل تجربی ۵۵
۳-۲-۳-توانایی پیش بینی مدل ۵۶
۳-۲-۴- آنالیز مدل با استفاده از جدول ANOVA ۵۷
۳-۲-۵- به دست آوردن نقاط بهینه متغیرها ۵۹
۳-۳- روش انجام آزمایش ها ۵۹
۳-۳-۱- واکنش ترانس استری شدن در میکروراکتورها ۵۹
۳-۳-۱-۱- طراحی آزمایش ها ۵۹
۳-۳-۱-۲- آزمایش های بخش میکروکانال ۶۰
۳-۳-۲- آزمایش ها در سیستم ناپیوسته ۶۳
۳-۳-۳- بررسی الگوی جریان در میکروراکتور ۶۴
۳-۴- مرحله تصفیه نهایی ۶۶
۳-۵- تعیین خلوص و بازدهی بیودیزل تولیدی ۶۷

فصل چهارم: بحث و نتایج

۴-۱- مقدمه ۷۰
۴-۲- بحث و نتیجه گیری واکنش ترانس استری شدن در میکروراکتور (نتایج آزمایش های بخش اول)..... ۷۰
۴-۲-۱- آنالیز واریانس پاسخ ها از نرم افزار دیزاین اکسپرت..... ۷۳
۴-۲-۲- اثر متغیرهای فرآیندی در واکنش ترانس استری شدن..... ۷۵
۴-۲-۲-۱- اثرخطی متغیرهای فرآیندی در واکنش ترانس استری شدن..... ۷۵
۴-۲-۲-۱-۱- اثر دمای واکنش..... ۷۵
۴-۲-۲-۱-۲- اثر زمان اقامت..... ۷۶
۴-۲-۲-۱-۳- اثر نسبت حجمی هگزان به متانول..... ۷۷
۴-۲-۲-۱-۴- اثر نسبت حجمی روغن به متانول..... ۷۸
۴-۲-۲-۱-۵- اثر نوع میکرومیکسر..... ۷۸
۴-۲-۲-۲- اثر تداخلی متغیرهای فرآیندی در فرآیند ترانس استری شدن..... ۸۰
۴-۲-۲-۲-۱- اثر تداخلی دمای واکنش و نسبت حجمی روغن به متانول..... ۸۰
۴-۲-۲-۲-۲- اثر تداخلی دمای واکنش و نوع میکرومیکسر..... ۸۰
۴-۲-۲-۲-۳- اثر تداخلی زمان اقامت و نسبت حجمی روغن به متانول..... ۸۱
۴-۲-۳- بهینه‌سازی درصد خلوص بیودیزل تولیدی..... ۸۲
۴-۳ - بحث و نتیجه گیری واکنش ترانس استری شدن در سیستم ناپیوسته (نتایج آزمایش های بخش دوم)..... ۸۵
۴-۳-۱- مقایسه واکنش ترانس استری شدن در سیستم ناپیوسته در حضور و عدم حضور کمک حلال.. ۸۵
۴-۳-۲- مقایسه سیستم میکروتیوب و سیستم ناپیوسته تولید بیودیزل در حضور کمک حلال..... ۸۶
۴-۴- بررسی الگوی جریان در واکنش ترانس استری شدن در میکرو راکتور(نتایج آزمایش های بخش سوم)..... ۸۶
۴-۴-۱- مشاهدات تصویری..... ۸۶
۴-۴-۲- نتایج گاز کروماتوگرافی..... ۸۸

فصل پنجم: نتیجه گیری و پیشنهادات

۵-۱- نتیجه گیری..... ۹۲
۵-۲- پیشنهادات..... ۹۳

منابع..... ۹۶

فهرست شکل ها

عنوان **صفحه**

شکل ۱-۱- نمودار جریانی ساده ی فرایند ترانس استری شدن با کاتالیست قلیایی در تولید بیودیزل..... ۱۱
شکل۱-۲- نمونه ای از یک میکرو راکتور..... ۲۶
شکل ۱-۳ - مقایسه میکروراکتورها و راکتورهای لوله ای..... ۲۸
شکل ۱-۴- مقایسه روش افزایش مقیاس در ماکروراکتورها و میکروراکتورها..... ۲۹
شکل۱-۵- عکس واقعی و تصویر شماتیک جریان لخته ای مایع-مایع که نشان دهنده ی چرخش داخلی در داخل هر لخته و نفوذ میان سطحی بین دو لخته مجاور است..... ۳۱
شکل ۲-۱- مکانیزم های واکنش ترانس استری شدن در راکتور ناپیوسته باسرعت هم خوردن ۳۰۰rpm و نسبت مولی متانول به روغن ۶:۱ در دمای $50^{o}C$..... ۳۴
شکل ۲-۲- دستگاه آزمایشگاهی راکتور میکروتیوب در واکنش ترانس استری شدن..... ۴۰
شکل ۲-۳- شمای واحد آزمایشگاهی مورد استفاده در پژوهش و همکاران..... ۴۱
شکل ۲-۴- شمای تجهیزات آزمایشگاهی مورد استفاده در پژوهش سان و همکاران..... ۴۲
شکل ۲-۵- میکروراکتور زیگزاگی شکل..... ۴۳
شکل ۲-۶- یک راکتور شیاردار نوعی..... ۴۴
شکل ۲-۷- میکروراکتور به کار گرفته شده در پژوهش دای و همکاران..... ۴۵
شکل ۲-۸- شماتیک سیستم میکروراکتور مورد استفاده در واکنش استری شدن و ترانس استری شدن... ۴۷
شکل ۲-۹- دستگاه آزمایشگاهی میکرو راکتور..... ۴۸
شکل ۲-۱۰- وابستگی تبدیل روغن و الگوی جریان در دمای $60^{o}C$ در میکروتیوب با قطر ۰/۸ میلیمتر و طول ۱۰۰۰ میلیمتر با شدت جریان ۸/۲ cm^3/h و نسبت متانول به روغن ۲۳/۹..... ۴۹
شکل ۲-۱۱- تصاویر میکروسکوپی رفتار جریان در میکروتیوب شفاف FEP..... ۵۰
شکل ۳-۱- طراحی ۳ فاکتوری روشCCF و روشCCC..... ۵۵
شکل ۳-۲- شماتیکی از دستگاه آزمایشگاهی مورد استفاده در انجام آزمایش ها در بخش میکرو..... ۶۱
شکل ۳-۳- پمپ سرنگی دست ساز برای انجام میکروراکتور..... ۶۱
شکل ۳-۴- سه شکل مختلف میکرومیکسر مطالعه شده در بخش طراحی آزمایش ها..... ۶۲
شکل ۳-۵- شماتیک سیستم ناپیوسته انجام واکنش های استری شدن..... ۶۴
شکل ۰-۶- شماتیکی از دستگاه آزمایشگاهی مورد استفاده در انجام آزمایش ها در بخش بررسی الگوی جریان..... ۶۵
شکل ۳-۷- شکل میکرومیکسر و نحوه ی اختلاط مواد در آزمایش های بررسی الگوی جریان..... ۶۵
شکل ۳-۸- میکروسکوپ دیجیتالی با تفکیک ۶۴۰ × ۴۸۰ پیکسل..... ۶۶
شکل ۳-۹- مخلوط دوفازی جداشده بیودیزل و گلیسرول..... ۶۷
شکل ۳-۱۰- مرحله شستشوی بیودیزل با آب گرم..... ۶۷
شکل ۰-۱۱- کروماتوگرام متیل استرهای موجود دربیودیزل روغن سویا..... ۶۸
شکل ۴-۱- نمودار دایره ای درصد مشارکت پارامترهای خطی در خلوص بیودیزل تولید شده..... ۷۴
شکل ۴-۲- مقادیر پیش بینی شده درصد خلوص بیودیزل تولید شده در مقابل مقادیر آزمایشگاهی آن.... ۷۵

شکل ۴-۳- اثر دمای واکنش بر خلوص بیودیزل تولیدی در زمان اقامت ۹ s، نسبت حجمی هگزان به متانول ۰/۴، نسبت حجمی روغن به متانول ۲ با میکرومیکسر E1 ..... ۷۶
شکل۴-۴- اثر زمان اقامت در تولید بیودیزل در دمای واکنش ۴۵°C، نسبت حجمی هگزان به متانول ۰/۴، نسبت حجمی روغن به متانول ۲ در حضور میکرومیکسر E1 ..... ۷۷
شکل۴-۵- اثر نسبت حجمی هگزان به متانول بر خلوص بیودیزل تولیدی در دمای واکنش ۴۵ °C، زمان اقامت ۹ s، نسبت حجمی روغن به متانول ۲ با میکرومیکسر E1 ..... ۷۷
شکل ۴-۶- اثر نسبت حجمی روغن به متانول در تولید بیودیزل در دمای واکنش ۴۵°C، زمان اقامت ۹s، نسبت حجمی هگزان به متانول۰/۴ در حضور میکرومیکسر E1 ..... ۷۸
شکل ۴-۷- اثر نوع میکرومیکسر بر خلوص بیودیزل تولیدی در دمای واکنش ۴۵ °C، زمان اقامت ۹ s، نسبت حجمی هگزان به متانول ۰/۴ و نسبت حجمی روغن به متانول ۲ ..... ۷۹
شکل ۴-۸- نمودار سطحی پاسخ درصد خلوص بیودیزل تولید بر حسب دمای واکنش و نسبت حجمی روغن به متانول در زمان اقامت ۹ s، نسبت حجمی هگزان به متانول ۰/۴ و در حضور میکرومیکسر E1 ..... ۸۰
شکل ۴-۹- نمودار اثر تداخلی دمای واکنش و نوع میکرومیکسر بر خلوص بیودیزل تولیدی برای زمان اقامت ۹ s، نسبت حجمی هگزان به متانول ۰/۴ و نسبت حجمی روغن به متانول ۲ ..... ۸۱
شکل ۴-۱۰- نمودار سطحی پاسخ درصد خلوص بیودیزل تولیدی بر حسب زمان اقامت و نسبت حجمی روغن به متانول در دمای واکنش ۴۵ °C، نسبت حجمی هگزان به متانول ۰/۴ و در حضور میکرومیکسر E1 ..... ۸۲
شکل ۴-۱۱- خلوص بیودیزل تولید شده در سیستم ناپیوسته در زمان های مختلف در حضور و عدم حضور کمک حلال ۸۵
شکل ۴-۱۲- تصویر میکروسکوپی از الگوی جریان در میکرومیکسر در آزمایش a) I، b) II و c) III ۸۷
شکل ۴-۱۳- تصویر الگوی جریان درمیکروتیوب در آزمایش های a) I، b) II و c) III ۸۹
شکل ۴-۱۴- خلوص بیودیزل تولید شده در آزمایش های I، II و III برای بررسی اثر الگوی جریان ۹۰

فهرست جدول ها

عنوان **صفحه**

جدول ۱-۱- ساختار شیمیایی اسیدهای چرب معمول..... ۳
جدول ۱-۲- توزیع اسید چرب بعضی از مواد اولیه بیودیزل..... ۴
جدول ۱-۳- برخی از خواص سوخت دیزل و بیودیزل تولید شده از خوراک های مختلف..... ۵
جدول۱-۴- مقایسه روش های اصلی تولید بیودیزل..... ۶
جدول ۱-۵- مقایسه ثوابت سرعت و ثوابت تعادلی واکنش ترانس استری شدن تری گلیسرید در چندین مطالعه..... ۹
جدول ۱-۶- مزایا و معایب انواع مختلف کاتالیست های مورد استفاده در تولید بیودیزل..... ۱۴
جدول ۱-۷- روش های مختلف تصفیه بیودیزل خام..... ۱۸
جدول ۱-۸- مشخصات استانداردهای ASTM D6751و EN 14214..... ۱۹
جدول ۱-۹- مزایا و معایب میکروراکتورها در مقایسه با راکتورهای مرسوم..... ۲۹
جدول ۱-۱۰- اعداد بی بعد مهم در توصیف جریان لخته ای مایع– مایع..... ۳۲
جدول ۲-۱- مقایسه ی کارهای انجام شده در زمینه واکنش ترانس استری شدن با کاتالیست بازی همگن در میکروکانال..... ۴۶
جدول۳-۱ - سطوح مختلف متغیرهای مستقل در تولید بیودیزل..... ۶۰
جدول ۳-۲- هویت پیکها درکروماتوگرام بیودیزل..... ۶۸
جدول۴-۱- نتایج انجام آزمایش های طراحی شده برای واکنش ترانس استری شدن در میکروراکتور..... ۷۰
جدول ۴-۲- جدول آنالیز واریانس برای مدل درجه ی دوم کاهش یافته سطح پاسخ..... ۷۳
جدول ۴-۳- نقاط بهینه پیش بینی شده نرم افزار برای بیشینه شدن درصد خلوص بیودیزل تولیدی..... ۸۳
جدول ۴-۴- نقاط بهینه پیش بینی شده نرم افزار برای بیشینه شدن درصد خلوص بیودیزل و کمینه شدن دمای واکنش..... ۸۳
جدول ۴-۵- نقاط بهینه پیش بینی شده نرم افزار برای بیشینه شدن درصد خلوص بیودیزل با میکرومیکسر E1..... ۸۴
جدول ۴-۶- نقاط بهینه پیش بینی شده نرم افزار برای بیشینه شدن درصد خلوص و نسبت حجمی روغن به متانول..... ۸۴
جدول ۴-۷- مشخصات نقطه بهینه و مقادیر درصد خلوص آزمایشگاهی و پیش بینی شده از معادله..... ۸۴

پیشگفتار

بیودیزل[1]،که توسط استاندارد ASTM[2] تعریف شده است، یک سوخت متشکل از مونو آلکیل استرهای اسیدهای چرب بلند زنجیره مشتق شده از روغن های گیاهی و یا چربی های حیوانی است. با توجه به شباهت های مولکولی زیاد میان بیودیزل و دیزل نفتی، بیودیزل می تواند جایگزین مناسبی در جهت برآوردن نیازهای دیزل باشد. از برتری های بیودیزل سوختی می توان به پاک و تجدید پذیر بودن آن اشاره کرد و افزون بر آن می تواندبه جای سوخت های دیزل نفتی درموتورهای احتراق تراکمی با تغییرات کم و یا بی هیچ تغییری استفاده شود. فرایند غالب در تولید بیودیزل ترانس استری شدن می باشد که به طور معمول شامل واکنش یک آلکیل الکل با یک تری گلیسرید[3] (زنجیره ی طولانی استری) در حضوریک کاتالیست است و منجر به تولید مونوآلکیل استرها (بیودیزل) وگلیسرول می شود.

ایده ی استفاده از روغن های گیاهی به عنوان سوخت به سال۱۸۹۵ میلادی برمی گردد؛ هنگامی که دکتر رودلف دیزل[4] اولین موتور دیزلی را توسط سوخت های مختلفی به حرکت درآورد. در جامعه امروز با توجه به نوسان قیمت سوخت های فسیلی، منابع سوخت جایگزین بیش از هر زمان دیگری مورد تقاضا می باشند. اگرچه که سوخت هایی همچون زغال سنگ، گاز طبیعی، و دیگرسوخت های فسیلی که امروزه مورد استفاده قرار می گیرند، پیوسته رو به پایان می باشند اما وابستگی به آن ها به طور مداوم در حال رشد است. افزون بر آن بیودیزل دارای مزایای زیادی بر سوخت های دیزلی می باشد که از جمله آنها می توان به انتشار کمتر آلودگی، زیست تخریب پذیری (ریشه در منبع گیاهی و حیوانی بیودیزل دارد)، عدم مسمومیت، قدرت روان سازی بالاتر و فراریت کمتر این سوخت اشاره کرد. اصولاً به دلیل عدم حضور ترکیبات گوگردی و آروماتیکی انتشار آلودگی های این سوخت کمتر است و مونواکسید (CO) کمتری از آن پدید می آید، کاهش گازهای گلخانه ای و نیز کاهش انتشار CO_2در جو از عواملی است که به کاهش آلودگی های زیست محیطی بیودیزل کمک می کند.

بیودیزل بیشتر در سیستم ناپیوسته تولید شده که فناوری آن قدیمی می باشد. بهبود کیفی و اقتصادی بیودیزل می- تواند با به کارگیری فناوری های جایگزین در تولید بیودیزل که بتواند هم اندازه راکتور و هم مصرف انرژی را کاهش دهد، محقق شود. به تازگی فناوری میکروراکتورها به عنوان روشی کارامد در تشدید فرآیند[5] به طور گسترده ای در تولید بیودیزل به منظور کاهش زمان اقامت به کار گرفته می شود. علاوه بر آن، معمولاً از یک کاتالیست در واکنش ترانس استری شدن برای افزایش سرعت واکنش استفاده می شود که عموماً این کاتالیست ها، کاتالیست های بازی همگن می باشند، اگرچه که کاتالیست های اسیدی قوی نیز بسیار مناسب هستند.

در این کار از راکتورهای میکروتیوب[6] به منظور افزایش پیشرفت واکنش ترانس استری شدن استفاده شده است. کمک حلال هگزان نیز به منظور تک فازی کردن سیستم مایع – مایع ناهمگن و میکرومیکسر[7]هایی با آرایش های گوناگون برای ایجاد اختلاط بهتر دوفاز در ورودی سیستم به کار گرفته شده اند. واکنش ها در سیستمی شامل میکرومیکسر و میکروتیوب در سیستم آزمایشگاهی با استفاده از طراحی مرکب مرکزی[8] انجام شده اند. پس از تعیین شرایط بهینه تولید بیودیزل در اندازه آزمایشگاهی و به منظور نشان دادن برتری تولید بیودیزل در سیستم میکرو

1- Biodiesel
2- American Society for Testing and Materials
3- Triglyceride
4- Rudolf Diesel
5- Process intensification
6- Microtube
7- Micromixer
8- Central Composite Design

درصد خلوص بیودیزل باسیستم ناپیوسته درشرایط یکسان مقایسه شده است. در بخش جداگانه ای نیز الگوی جریان در سیستم میکرو در چند حالت خاص بررسی شده است.

در فصل اول این پایان‌نامه، انواع روش‌های تولید بیودیزل، اصول و قواعد اصلی در تولید بیودیزل و پارامترهای مؤثر بر تولید آن مورد بررسی قرارگرفته است. در فصل دوم به پژوهش های انجام شده در سیستم های ناپیوسته که از کمک حلال برای افزایش سرعت واکنش استفاده کرده اند و همچنین پژوهش های صورت گرفته تا امروز که از تکنولوژی میکرو برای تولید بیودیزل از طریق واکنش ترانس استری شدن استفاده کرده اند، پراخته شده است. در فصل سوم مواد به‌کاربرده شده و روند انجام آزمایش‌ها ذکرشده است. در انتها، فصل چهارم نتایج حاصل از آزمایش‌ها تحلیل و نتیجه‌گیری شده است. در فصل پنجم نیز جمع بندی و پیشنهادهایی برای انجام کارهای پس از آن ارائه شده است.

فصل اول

مقدمه

۱-۱-مقدمه

با توجه به کاهش ذخایر نفت جهان و افزایش نگرانی های زیست محیطی، تقاضای زیادی برای منابع جایگزین سوخت های نفتی، از جمله دیزل و سوخت های بنزینی وجود دارد. بیودیزل، به عنوان یک سوخت تجدیدپذیر پاک، به تازگی به عنوان بهترین نامزد برای جایگزینی سوخت دیزل در نظر گرفته شده است زیرا می توان آن را در هر موتور احتراق تراکمی بدون نیاز به اصلاح موتور به کار برد[۱].

۱-۲-منابع تولید بیودیزل

از نظرساختار شیمیایی، بیودیزل ترکیبی از متیل استرهای اسیدهای چرب (FAME)[1] با زنجیره بلند است و به طور معمول از منابع غیر سمی و بیولوژیکی مانند روغن های گیاهی [۲-۴]، چربی های حیوانی [۵, ۶] و حتی روغن های پخت و پز مصرف شده (UFO)[2] [۷] ساخته می شوند.

روغن های گیاهی مواد اولیه نوید بخشی برای تولید بیودیزل می باشند زیرا منابعی تجدید پذیر در طبیعت هستند و می توانند در مقیاس بزرگ و سازگار با محیط زیست تولید شوند. روغن های گیاهی شامل روغن های خوراکی و غیر خوراکی هستند. بیش از ٪۹۵ از مواد اولیه تولید بیودیزل را روغن های خوراکی تشکیل می دهند، زیرا به صورت عمده در بسیاری از مناطق تولید می شوند و خواص بیودیزل تولید شده از این روغن ها برای استفاده به عنوان جایگزین سوخت دیزل بسیار بهتر هستند هرچند که برخی از مشکلات مانند رقابت با بازار روغن خوراکی را افزایش داده و سبب شود تا هزینه ی هر دوی روغن های خوراکی و بیودیزل افزایش یابد [۳]. علاوه بر این، می تواند باعث جنگل زدایی در برخی از کشورها شود زیرا جنگل های بیشتر و بیشتری باید برای مقاصد کشت و زرع قطع شوند. به منظور غلبه بر این معایب، بسیاری از محققان به روغن های غیر خوراکی که به دلیل حضور برخی از اجزای سمی در روغن برای مصرف انسان مناسب نیستند، علاقه مند می باشند. با این حال، بسیاری از روغن های غیر خوراکی حاوی اسیدهای چرب آزاد(FFA)[3] بالایی هستند. بنابراین این روغن ها ممکن است به مراحل شیمیایی مختلف و یا روش های جایگزین برای تولید بیودیزل نیاز داشته باشند، که سبب افزایش هزینه تولید می شود و همچنین ممکن است بازده استر تولیدی از بیودیزل را به مقادیر زیر استاندارد کاهش دهد [۴, ۸]. چربی های حیوانی حاوی

1- Fatty Acid Methyl Esters
2- Used Frying Oils
3- Free Fatty Acids

اسیدهای چرب اشباع بیشتری هستند و به طور معمول در دمای اتاق به شکل جامد می باشندکه این مورد ممکن است باعث مشکلاتی در فرآیند تولید شود. هزینه های آن نیز بالاتر از روغن های گیاهی می شود [۹].

مواد اولیه نوعی در تولید بیودیزل روغن کلزا، روغن کانولا، روغن سویا، روغن آفتابگردان و روغن خرما هستند. گوشت گاو و پیه گوسفند و روغن طیور نمونه هایی از منابع اولیه حیوانی هستند. منابع مختلف دیگری چون روغن جاتروفا[1]، بادام، جو، دانه کاملینا[2]، نارگیل، مغز نارگیل، روغن ماهی، بادام زمینی، کارانجا[3]، جو دو سر، دانه خشخاش، دانه بامیه، سبوس برنج، کنجد، ذرت خوشه ای و گندم نیز برای بیودیزل وجود دارد [۱۰, ۱۱].

اسیدهای چرب معمول موجود در بیولیپیدها در جداول ۱-۱ و ۱-۲ نشان داده شده اند. خواص فیزیکی و شیمیایی سوخت بیودیزل در واقع به توزیع اسیدهای چرب‌تری گلیسرید مورد استفاده بستگی دارد. توزیع اسید چرب برخی ازمواد اولیه معمول در تولید بیودیزل درجدول ۱-۱نشان داده شده است.

جدول ۱-۱: ساختار شیمیایی اسیدهای چرب معمول

اسید چرب	ساختار شیمیایی
Lauric (12:0)	**$CH_3(CH_2)_{10}COOH$**
Myristic (14:0)	**$CH_3(CH_2)_{12}COOH$**
Palmitic (16:0)	**$CH_3(CH_2)_{14}COOH$**
Stearic (18:0)	**$CH_3(CH_2)_{16}COOH$**
Oleic (18:1)	**$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$**
Linoleic (18:2)	**$CH_3(CH_2)_4CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$**
Linolenic (18:3)	**$CH_3(CH_2)_2CH=CHCH_2CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$**
Arachidic (20:0)	**$CH_3(CH_2)_{18}COOH$**
Behenic (22:0)	**$CH_3(CH_2)_{20}COOH$**
Erucic (22:1)	**$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_{11}COOH$**

UFO ها برای مصرف انسان مناسب نیستند، اما مواد اولیه ای برای تولید بیودیزل می باشند. استفاده از آن به طور قابل توجهی هزینه تولید بیودیزل را کاهش می دهد. با این حال، کیفیت UFO ممکن است باعث نگرانی شود زیرا خواص فیزیکی و شیمیایی آن به محتوای روغن پخت و پز تازه UFO بستگی دارد و ممکن است مقادیر زیادی از ناخالصی های نامطلوب مانند آب واسیدهای چرب آزاد در آن موجود باشد [۹, ۱۲].

1- Jatropha
2- Camelina
3- Karanja

جدول ۱-۲: توزیع اسید چرب بعضی از مواد اولیه بیودیزل

مواد اولیه	اسیدهای چرب (w/w ٪)						مرجع
	۱۲:۰	۱٤:۰	۱٦:۰	۱۸:۰	۱۸:۱	۱۸:۲	۱۸:۳	
آفتابگردان	–	–	٦/۰۸	۳/۲٦	۱٦/۹۳	۷۳/۷۳	–	[۱۳]
کلزا	–	–	۳/٤۹	۰/۸۵	٦٤/٤۰	۲۲/۳۰	۸/۲۳	[۱۳]
سویا	–	–	۱۰/۵۸	٤/۷٦	۲۲/۵۲	۵۲/۳٤	۸/۱۹	[۱٤]
خرما	–	۱	٤۲/۸	٤/۵	٤۰/۵	۱۰/۱	۰/۲	[۱۵]
بادام زمینی	–	۰/۳	۱۲/۳	٤/٦	۵۳/٦	۲۹	۰/۱	[۱۵]
نارگیل	٤٦/۵	۱۹/۲	۹/۸	۳	٦/۹	۲/۲	–	[۱۵]
Soybean soapstock	–	–	۱۷/۲	٤/٤	۱۵/۷	۵۵/٦	۷/۱	[۱٦]
روغن پخت و پز مصرفی (UFO)	–	–	۱۲	–	۵۳	۳۳	۱	[۱۷]
پیه	–	۳-٦	۲٤-۳۲	۲۰-۲۵	۳۷-٤۳	۲-۳	–	[۱۸]
گوشت خوک	–	۱-۲	۲۸ -۳۰	۱۲-۱۸	٤ -۵۰	۷-۱۳	–	[۱۸]

از آنجا که هزینه مواد اولیه ٪۸۰-۶۰ از کل هزینه تولید بیودیزل را تشکیل می‌دهد، انتخاب یک خوراک مناسب بسیار مهم است [۹, ۱۷]. همچنین، بازده و خواص بیودیزل تولید شده از مواد خام مختلف کاملاً متفاوت از یکدیگر می باشد.در جدول ۱-۳، برخی از خواص سوختی بیودیزل (متیل استرها، ME)که از خوراک های مختلف تولید شده اند، نشان داده شده است.

اگر چه در حال حاضر بیودیزل نمی تواند به طور کامل جایگزین سوخت دیزل نفتی شود، اما دارای مزایای متمایزی نسبت به سوخت دیزلی می باشد. بیودیزل بازده احتراق و عدد ستانی بالاتر از سوخت دیزل دارد. این سوخت زیست تخریب پذیر است و بیش از ٪۹۰ بیودیزل می تواند در مدت ۲۱ روز به صورت بیولوژیکی تخریب شود [۱۹]. بیودیزل دارای محتوای گوگرد و مواد آروماتیکی کمتری نسبت به سوخت دیزل می باشد و این بدان معناست که بیودیزل گازهای سمی زیادی را منتشر نمی کند. علاوه بر این، مقدار تمامی گازهای خروجی از اگزوز به جز NOx ، مانند مونوکسید، هیدروکربن های نسوخته و ذرات معلق را کاهش می دهد [۲۰, ۲۱].

جدول ۱-۳: برخی از خواص سوخت دیزل و بیودیزل تولید شده از خوراک های مختلف

سوخت	ویسکوزیته سینماتیکی (mm^2/s، در ۴۰°C)	دانسیته (g/cm^3، در ۲۱°C)	عدد ستان	دمای نقطه (°C) اشتعال	ابری شدن	ریزش	مراجع
دیزل	۲/۰-۴/۵	۰/۸۲۰-۰/۸۶۰	۵۱/۰	۵۵	-۱۸	-۲۵	[۲۲]
متیل استر سویا	۴/۰۸	۰/۸۸۴	۵۰/۹	۱۳۱	-۰/۵	-۴	[۱۶]
متیل استرکلزا	۴/۸۳	۰/۸۸۲	۵۲/۹	۱۵۵	-۴	-۱۰/۸	[۲۳]
متیل استرخرما	۴/۷۱	۰/۸۶۴	۵۷/۳	۱۳۵	۱۶	۱۲	[۲۴]
متیل استر آفتابگردان	۴/۶۰	۰/۸۸۰	۴۹/۰	۱۸۳	۱	-۷	[۲۵]
متیل استر روغن جاتروفا	۴/۴	۰/۸۷۵	۵۷/۱	۱۶۳	۴	-	[۲۶]
متیل استر پیه	۵/۰۰	۰/۸۷۷	۵۸/۸	۱۵۰	۱۲	۹	[۲۷]
متیل استر soapstock	۴/۳۰	۰/۸۸۵	۵۱/۳	۱۶۹	۶	-	[۱۶]

۱-۳-روش های تولید بیودیزل

در تولید بیودیزل روش هایی در حال حاضر در دسترس است و برای تولیدسوخت بیودیزل به تصویب رسیده است. چهار راه اصلی برای تولید بیودیزل وجود دارد: روش اختلاط مستقیم وترکیب روغن های خام [۲۸]، میکرو امولسیون [۲۹]، کراکینگ حرارتی [۳۰] و ترانس استری شدن [۳۱].

موتورهای دیزلی برای روغن های گیاهی اشباع نشده که دارای ویسکوزیته بالا و فراریت پایینی می باشند، مناسب نیستند. بنابراین نمی توان آنها را به طور مستقیم در موتور به کار گرفت [۳۲]. به منظور تبدیل این روغن‌ها به یک سوخت باکیفیت، باید بر روی آنها عملیات تصفیه‌ای انجام شود. روش های مرسوم استفاده از روغن‌های گیاهی در موتورهای دیزلی روش اختلاط مستقیم (رقیق سازی) و میکروامولسیون می باشند. این دو روش فیزیکی نیازمند هیچ گونه فرآیند شیمیایی نمی باشند و می توانند ویسکوزیته روغن گیاهی راکاهش دهند، اما قادر به حل مشکل رسوبات کربن و آلودگی روغن روان ساز نیستند. برای حل مشکل ویسکوزیته بالای سوخت در دو روش رقیق سازی و میکروامولسیون، تکنیک های جدیدی به کار گرفته شدند. این روش ها شامل پیرولیز یا کراکینگ حرارتی و ترانس استری شدن هستند.

روش کراکینگ حرارتی یا پیرولیز در دمای بالا انجام و از این روکنترل دمایی آن سخت است. پارامترهای مهم و اثرگذار در این فرآیند‌دمای واکنش، نسبت الکل به روغن گیاهی، مقدار کاتالیست، شدت اختلاط (rpm)، کاتالیست و روغن خام مورد استفاده می باشند [۳۳]