

الله الرحمن الرحيم

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



دانشکده شیمی
گروه شیمی فیزیک

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

عنوان پایان نامه

**تهیه و شناسایی نانوکاتالیست های Ca/ZSM-5 برای تبدیل
روغن های بازیافتی به بیودیزل**

استاد راهنما:

دکتر حمید رضا رفیعی

نگارش:

مرضیه زارع

مهر ماه ۱۳۹۲



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

نام دانشجو:

مرضیه زارع

عنوان پایان نامه

تهیه و شناسایی نانوکاتالیست های Ca/ZSM-5 برای تبدیل

روغن های بازیافتی به بیودیزل

در تاریخ ۱۳۹۲/۰۷/۱۶ توسط هیأت داوران زیر بررسی و با درجه عالی به تصویب نهایی رسید.

۱- استاد راهنما دکتر حمید رضا رفیعی با مرتبه‌ی علمی استادیار امضاء

۲- استاد داور داخل گروه دکتر مصطفی فیضی با مرتبه‌ی علمی استادیار امضاء

۳- استاد داور خارج گروه دکتر محسن ایراندوست با مرتبه‌ی علمی دانشیار امضاء

بانشکر و سپاس از

استاد دانشمند و پرمایه ام جناب آقای دکتر حمید رضا رفیعی که از محضر پر فیض تدریس شان، بهره
مآبرده ام.

با اتمنان بیکران از مساعدت های بی سائبه ی جناب آقای دکتر مصطفی فیضی.

با تقدیر و درود فراوان خدمت پدر و مادر بسیار عزیز، دلسوز و فداکارم که پیوسته جرعه نوش جام
تعلیم و تربیت، فضیلت و انسانیت آن مآبرده ام و همواره چراغ وجودشان روشنگر راه من در
سختی ها و مشکلات بوده است.

و بانشکر خالصانه خدمت همه کسانی که به نوعی مراد به انجام رساندن این مهم یاری نموده اند.

تقدیم بہ

مقدس ترین واژه ہاد لغت نامہ دلم، مادر مہربانم کہ زندگیم را دیون مہر و عطف آن می دانم.

پدرم، کہ نمی دانم از بزرگی اش بگویم یا مردانگی، سخاوت، سکوت، مہربانی....

ہمسرم، اسطورہ زندگیم و پناہ خستگیم.

چکیده:

در این کار تحقیقاتی، به بررسی واکنش تبادل استری روغن ذرت تصفیه شده بوسیله نانوکاتالیست Ca/La/ZSM-5 که به روش تلقیح تهیه شده، پرداخته شده است. پارامترهای مورد بررسی در این تحقیق نسبت وزنی فاز فعال به ساپورت ZSM-5، دمای کلسیناسیون، زمان کلسیناسیون و نسبت وزنی فلز دوم به عنوان تقویت کننده برای تهیه نانو کاتالیست می‌باشند. شرایط بهینه برای کلسیناسیون نانوکاتالیست در دمای 600°C و زمان ۶ ساعت و نسبت وزنی فاز فعال به ساپورت ZSM-5 برابر ۵ wt% و نسبت وزنی فلز دوم به فاز فعال برابر ۴ wt% بدست آمد. نتایج نشان می‌دهند که درصد تبدیل مربوط به کاتالیست بهینه Ca/La/ZSM-5 ۴wt%، برابر با ۹۳/۷٪ می‌باشد. همچنین تمامی کاتالیست های تهیه شده از نظر قدرت بازی و سطح ویژه و شعاع متوسط حفرات براساس میزان تبدیل تری گلیسرید با یکدیگر مقایسه شده و همه خواصی که می‌توانند روی فعالیت، راندمان و انتخاب پذیری کاتالیست تأثیر بگذارند مورد بررسی قرار گرفته اند. در نهایت کاتالیست های تهیه شده توسط روش های دستگاهی نظیر: XRD، SEM، FT-IR، BET و BJH مورد شناسایی قرار می‌گیرند. 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 متغیر ها انجام گردید و بعد از اتمام واکنش و خالص سازی بیودیزل تولیدی، ویسکوزیته و ضریب شکست نمونه‌ها به وسیله دستگاه های ویسکومتری و رفاکتومتری مورد بررسی و با هم مقایسه شدند. دمای 60°C ، زمان ۲ ساعت، نسبت وزنی متانول به روغن 12:1 و ۳ درصد وزنی کاتالیست نسبت به روغن اولیه به عنوان پارامترهای بهینه بدست آمد. محصول بدست آمده توسط کاتالیست بهینه به وسیله دستگاه GC-Mass آنالیز گردید که تطابق بسیار خوبی با روش های دستگاهی نامبرده برای بررسی این فرآیند را از خود نشان می‌دهد. نتایج حاصل از بررسی سینتیک واکنش ترانس استریفیکاسیون نشان می‌دهد که واکنش از مرتبه اول پیروی می‌کند و مقادیر انرژی فعال سازی و فاکتور پیش نمایی به ترتیب $78/0806 \text{ kJ.mol}^{-1}$ و $4/096 \times 10^{11} \text{ min}^{-1}$ بدست آمده است.

واژه‌های کلیدی: نانوکاتالیست، بیودیزل، ترانس استریفیکاسیون، ویسکوزیته، انرژی فعال سازی

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول: مقدمه
۲	۱-۱-۱-مقدمه.....
	فصل دوم: بیودیزل
۹	۱-۲-۱- منابع موجود برای تولید بیودیزل.....
۱۱	۲-۲- خواص فیزیکی و شیمیایی روغن های گیاهی.....
۱۴	۳-۲- روش های تولید بیودیزل.....
۱۴	۱-۳-۲- پیرولیز.....
۱۵	۲-۳-۲- میکروامولسیون.....
۱۶	۳-۳-۲- ترانس استریفیکاسیون.....
۱۷	۴-۲- تولید بیودیزل از واکنش ترانس استریفیکاسیون.....
۲۱	۵-۲- کاتالیست های مورد استفاده در تولید بیودیزل.....
۲۱	۱-۵-۲- کاتالیست های همگن بازی.....
۲۲	۲-۵-۲- کاتالیست های همگن اسیدی.....
۲۳	۳-۵-۲- کاتالیست های ناهمگن.....
۲۴	۴-۵-۲- کاتالیست های ناهمگن اسیدی.....
۲۵	۵-۵-۲- زئولیت ها.....
۲۶	۶-۵-۲- هتروپلی اسیدها.....
۲۶	۷-۵-۲- زیرکونیا و سیلیکای عامل دار.....
۲۷	۸-۵-۲- سایر کاتالیست های ناهمگن اسیدی.....
۲۷	۹-۵-۲- کاتالیست های ناهمگن بازی.....
۲۸	۱۰-۵-۲- زئولیت های بازی.....
۲۸	۱۱-۵-۲- هیدروتالسیت ها.....
۲۹	۱۲-۵-۲- اکسید فلزات قلیایی.....
۲۹	۱۳-۵-۲- نمک فلزات قلیایی روی پایه متخلخل.....
۳۰	۱۴-۵-۲- رزین های تبادل یونی به عنوان کاتالیست ناهمگن.....
۳۱	۶-۲- پارامترهای موثر بر میزان تبدیل واکنش ترانس استری شدن.....
۳۱	۱-۶-۲- نسبت مولار الکل به روغن.....
۳۲	۲-۶-۲- دمای واکنش.....
۳۳	۳-۶-۲- زمان واکنش.....
۳۳	۴-۶-۲- مقدار کاتالیست.....
۳۴	۵-۶-۲- نوع کاتالیست.....
۳۴	۶-۶-۲- نوع روغن.....

۳۴ ۲-۶-۷- شدت اختلال
۳۵ ۲-۶-۸- حضور اسید چرب آزاد
۳۶ ۲-۶-۹- حضور آب
۳۶ ۲-۶-۱۰- استفاده از کمک حلال های آلی
۳۷ ۲-۷- فرایند تبادل استری غیر کاتالیزوری با متانول فوق بحرانی
۳۸ ۲-۸- روش های آنالیز متیل استر
۳۹ ۲-۹- اهداف پایان نامه

فصل سوم: نانو تکنولوژی و نانو کاتالیست

۴۲ ۳-۱- مقدمه
۴۲ ۳-۲- تعریف نانو تکنولوژی
۴۴ ۳-۳- تعریف کاتالیست
۴۵ ۳-۴- مشخصات اصلی واکنش های کاتالیستی
۴۷ ۳-۴-۱- عوامل موثر بر غیر فعال شدن کاتالیست
۴۷ ۳-۵-۱- اجزاء مهم کاتالیست
۴۸ ۳-۵-۱- فاز فعال
۴۸ ۳-۵-۲- پروموتور یا ارتقا دهنده
۴۹ ۳-۵-۳- پایه
۴۹ ۳-۶-۱- روش های متداول سنتز نانو ذرات
۴۹ ۳-۶-۱-۱- روش مکانوشیمیایی
۵۰ ۳-۶-۲- روش پلاسمای حرارتی با فرکانس رادیویی
۵۰ ۳-۶-۳- روش چگالش از بخار شیمیایی
۵۰ ۳-۶-۴- روش میکرو اختلاط
۵۱ ۳-۶-۵- روش تلقیح
۵۲ ۳-۶-۵-۱- مزایای روش تلقیح نسبت به روش رسوبی
۵۲ ۳-۶-۶- روش سل - ژل
۵۴ ۳-۶-۷- روش رسوبی
۵۵ ۳-۶-۸- روش هیدروترمال
۵۵ ۳-۷- روش های ترانس استریفیکاسیون کاتالیستی
۵۶ ۳-۸- مرور کلی بر مکانیسم واکنش تبادل استری و استری شدن
۵۹ ۳-۹- نگاهی به کاربرد کاتالیست های ناهمگن کلسیم اکسید در تولید بیودیزل

فصل چهارم: تجربی

۷۰ ۴-۱- مقدمه
۷۱ ۴-۲- مواد و تجهیزات مورد استفاده
۷۲ ۴-۳- کاتالیست های مورد استفاده در این تحقیق
۷۳ ۴-۴- تهیه نانو کاتالیست Ca/ZSM-5
۷۳ ۴-۴-۱- بارگذاری فلز کلسیم روی پایه زئولیت

۷۴	۲-۴-۴- فرایند خشک کردن.....
۷۴	۳-۴-۴- فرایند کلسیناسیون.....
۷۵	۵-۴- تلقیح فلز لانتانیوم روی نانوکاتالیست Ca/ZSM-5.....
۷۵	۶-۴- تعیین عدد اسیدی و صابونی.....
۷۵	۱-۶-۴- اندیس صابونی.....
۷۶	۲-۶-۴- روش تست عدد صابونی.....
۷۸	۳-۶-۴- منابع خطا در این آزمایش.....
۷۸	۴-۶-۴- اندیس اسیدی.....
۷۹	۵-۶-۴- روش تست عدد اسیدی.....
۸۰	۶-۶-۴- منابع خطا در این آزمایش.....
۸۱	۷-۴- روند کلی انجام آزمایشات برای تهیه نمونه بیودیزل.....
۸۳	۸-۴- استاندارد شناسایی بیودیزل.....
۸۳	۱-۸-۴- تعیین میزان ضریب شکست نمونه بیودیزل.....
۸۳	۲-۸-۴- تعیین میزان ویسکوزیته نمونه بیودیزل.....
۸۴	۳-۸-۴- تهیه نمونه استاندارد.....
۸۸	۹-۴- روش های شناسایی.....
۸۸	۱-۹-۴- اندازه گیری مساحت سطح ویژه به روش BET.....
۸۹	۲-۹-۴- طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR).....
۹۰	۳-۹-۴- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM).....
۹۱	۴-۹-۴- طیف سنجی پراش اشعه ایکس (XRD).....
۹۲	۵-۹-۴- روش GC-MS.....

فصل پنجم: بحث و نتایج

۹۵	۱-۵- مقدمه.....
۹۵	۲-۵- بررسی پارامترهای آزمایشگاهی.....
۹۵	۱-۲-۵- اثر میزان بارگذاری فلز کلسیم بر روی ساپورت زئولیت.....
۹۷	۲-۲-۵- اثر درصد وزنی فلز تقویت کننده.....
۹۸	۳-۲-۵- اثر درصد وزنی کاتالیست.....
۱۰۰	۴-۲-۵- اثر زمان کلسیناسیون.....
۱۰۱	۵-۲-۵- اثر دمای کلسیناسیون.....
۱۰۳	۶-۲-۵- اثر نسبت متانول به روغن.....
۱۰۴	۷-۲-۵- اثر دمای واکنش.....
۱۰۵	۸-۲-۵- اثر زمان واکنش.....
۱۰۷	۳-۵- نتایج حاصل از طیف XRD.....
۱۰۸	۴-۵- نتایج حاصل از طیف FT-IR.....
۱۰۹	۵-۵- نتایج حاصل از SEM.....
۱۱۰	۶-۵- اندازه گیری مساحت ویژه، حجم حفره ها و قطر حفره های کاتالیست.....

- ۷-۵- بررسی سینتیک واکنش ترانس استریفیکاسیون..... ۱۱۴
- ۷-۵-۱- شیمی واکنش ترانس استری شدن..... ۱۱۴
- ۷-۵-۲- مدل سینتیکی..... ۱۱۵
- ۷-۵-۳- محاسبه ثابت سرعت، انرژی فعال سازی و فاکتور پیش نمایی..... ۱۱۷

فصل ششم: جمع بندی و پیشنهادات

- ۶-۱- جمع بندی..... ۱۲۱
- ۶-۲- پیشنهادات..... ۱۲۲
- منابع..... ۱۲۵
- پیوست..... ۱۳۶

فهرست اشکال

صفحه	عنوان
۳	شکل ۱-۱- چرخه تولید بیودیزل در جهان.....
۱۱	شکل ۱-۲- فرآیند تولید بیودیزل از روغن پسماند.....
۵۸	شکل ۱-۳- واکنش تولید بیودیزل در حضور کاتالیست ناهمگن CaO.....
۶۱	شکل ۲-۳- تأثیر حضور آب بر بازده بیودیزل در کاتالیست CaO.....
۶۲	شکل ۳-۳- نتایج XRD برای کاتالیست CaO و CaO ای که به مدت ۱۰، ۲۰، ۴۰ و ۱۲۰ روز در دمای اتاق و در مجاورت هوا بوده اند.....
۶۴	شکل ۴-۳- تأثیر افزایش دمای کلسیناسیون بر درصد تبدیل بیودیزل.....
۶۵	شکل ۵-۳- الگوهای XRD برای کاتالیست CaO که در دماهای مختلف کلسینه شده است.....
۶۷	شکل ۶-۳- درصد تبدیل بر حسب نوع کاتالیست در دمای ۳۳۳ K.....
۷۷	شکل ۱-۴- شمایی از راکتور ساخته شده برای روش تست عدد صابونی.....
۸۱	شکل ۲-۴- شمایی از سیستم ساخته شده برای تولید بیودیزل با کاتالیست ناهمگن.....
۸۲	شکل ۳-۴- جداسازی فاز آبی و متیل استر.....
۸۲	شکل ۴-۴- تشکیل امولوسیون و دشواری در جداسازی.....
۸۵	شکل ۵-۴- کروماتوگرام نمونه بیودیزل تولید شده در حضور کاتالیست NaOH/TiO ₂ -SiO ₂
۸۷	شکل ۶-۴- منحنی کالیبراسیون (ضریب شکست - درصد متیل استر).....
۸۷	شکل ۷-۴- منحنی کالیبراسیون (ویسکوزیته - درصد متیل استر).....
۹۰	شکل ۸-۴- تصویر دستگاه طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز استفاده شده برای این پروژه.....
۹۱	شکل ۹-۴- تصویر دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شده برای این پروژه.....
۹۳	شکل ۱۰-۴- تصویر دستگاه کروماتوگراف گازی- طیف سنج جرمی، استفاده شده برای این پروژه.....
۹۷	شکل ۱-۵- اثر درصد فاز فعال کلسیم بر درصد تبدیل نمونه بیودیزل.....
۹۸	شکل ۲-۵- اثر درصد تقویت کننده لانتانیم بر درصد تبدیل نمونه بیودیزل.....
۹۹	شکل ۳-۵- اثر درصد وزنی کاتالیست نسبت به روغن بر درصد تبدیل نمونه بیودیزل.....
۱۰۰	شکل ۴-۵- اثر زمان کلسیناسیون بر درصد تبدیل نمونه بیودیزل.....
۱۰۲	شکل ۵-۵- اثر دمای کلسیناسیون بر درصد تبدیل نمونه بیودیزل.....
۱۰۴	شکل ۶-۵- اثر نسبت متانول به روغن بر درصد تبدیل نمونه بیودیزل.....
۱۰۵	شکل ۷-۵- اثر دمای واکنش بر درصد تبدیل نمونه بیودیزل.....
۱۰۶	شکل ۸-۵- اثر زمان واکنش بر درصد تبدیل نمونه بیودیزل.....
۱۰۷	شکل ۹-۵- کروماتوگرام نمونه بهینه.....
۱۰۸	شکل ۱۰-۵- الگوی XRD کاتالیست بهینه.....
۱۰۹	شکل ۱۱-۵- طیف FT-IR.....
۱۰۹	شکل ۱۲-۵- تصویر SEM نانو کاتالیست Ca/La/ZSM-5.....
۱۱۱	شکل ۱۳-۵- نمودار تغییرات سطح ویژه و دمای کلسیناسیون.....
۱۱۲	شکل ۱۴-۵- نمودار تغییرات حجم حفره و دمای کلسیناسیون.....
۱۱۲	شکل ۱۵-۵- نمودار تغییرات قطر حفره و دمای کلسیناسیون.....

- شکل ۵-۱۶- نمودار تغییرات سطح ویژه و زمان کلسیناسیون..... ۱۱۳
- شکل ۵-۱۷- نمودار تغییرات حجم حفره و زمان کلسیناسیون..... ۱۱۳
- شکل ۵-۱۸- نمودار تغییرات قطر حفره و زمان کلسیناسیون..... ۱۱۳
- شکل ۵-۱۹- نمودار $-\ln(1-X)$ در مقابل زمان برای دماهای مختلف..... ۱۱۷
- شکل ۵-۲۰- نمودار آرنیوس $\ln K$ در مقابل $1/T$ ۱۱۸

فهرست جداول

صفحه	عنوان
۱۲	جدول ۱-۲- ساختار شیمیایی اسیدهای چرب معمول
۱۳	جدول ۲-۲- خواص شیمیایی روغن های گیاهی و درصد ترکیب اسید چرب معمول در منابع روغنی رای.
۱۹	جدول ۳-۲- خواص سوختی متیل استرهای شکل گرفته از روغن های مختلف
۲۰	جدول ۴-۲- پارامتر کلی خصوصیات بیودیزل بر اساس استانداردهای مختلف
۲۳	جدول ۵-۲- کاتالیست های همگن که تاکنون در واکنش ترانس استریفیکاسیون مورد استفاده قرار گرفته اند
۲۴	جدول ۶-۲- مقایسه کاتالیست های همگن و ناهمگن در واکنش ترانس استریفیکاسیون
۴۴	جدول ۱-۳- طبقه بندی نانو مواد بر اساس پارامترهای مختلف
۷۱	جدول ۱-۴- مواد مورد استفاده
۷۱	جدول ۲-۴- تجهیزات مورد استفاده
۷۲	جدول ۳-۴- مشخصات روغن خریداری شده
۷۲	جدول ۴-۴- مشخصات ستون دستگاه کروماتوگراف گازی
۷۷	جدول ۵-۴- نتایج اندیس صابونی
۷۹	جدول ۶-۴- توزین
۸۰	جدول ۷-۴- نتایج اندیس اسیدیته روغن تصفیه شده
۸۶	جدول ۸-۴- درصد بیودیزل در ۶ نمونه متفاوت
۸۶	جدول ۹-۴- نتایج حاصل از اندازه گیری ویسکوزیته و ضریب شکست ۶ نمونه متفاوت
۹۶	جدول ۱-۵- بررسی اثر درصد فاز فعال در راندمان و خواص فیزیکی نمونه های بیودیزل
۹۸	جدول ۲-۵- بررسی اثر درصد تقویت کننده در راندمان و خواص فیزیکی نمونه های بیودیزل
۹۹	جدول ۳-۵- بررسی اثر درصد وزنی کاتالیست به روغن در درصد تبدیل و خواص فیزیکی نمونه های بیودیزل
۱۰۰	جدول ۴-۵- بررسی اثر زمان کلسیناسیون در درصد تبدیل و خواص فیزیکی نمونه های بیودیزل
۱۰۲	جدول ۵-۵- بررسی اثر دمای کلسیناسیون در درصد تبدیل و خواص فیزیکی نمونه های بیودیزل
۱۰۳	جدول ۶-۵- بررسی اثر نسبت متانول به روغن در درصد تبدیل و خواص فیزیکی نمونه های بیودیزل
۱۰۴	جدول ۷-۵- بررسی اثر دمای واکنش در درصد تبدیل و خواص فیزیکی نمونه های بیودیزل
۱۰۶	جدول ۸-۵- بررسی اثر زمان واکنش در درصد تبدیل و خواص فیزیکی نمونه های بیودیزل
۱۱۱	جدول ۹-۵- نتایج حاصل از آنالیز سطح کاتالیست های کلسینه شده در دماهای مختلف
۱۱۲	جدول ۱۰-۵- نتایج حاصل از آنالیز سطح کاتالیست های کلسینه شده در دماهای مختلف
۱۱۶	جدول ۱۱-۵- غلظت متیل استر(بر اساس کسر مولی) در دماهای مختلف

فصل اول

مقدمه

۱-۱- مقدمه

سوخت های بیو مثل بیواتانول و بیودیزل با توجه به دلایل زیادی امروزه به طور قابل ملاحظه ای مورد توجه می باشند. مصرف زیاد منابع فسیلی سبب افزایش گرمای زمین و نگرانی در مورد منابع انرژی باعث افزایش رشد و تولید بیوسوخت ها شده است [۱]. مطالعات اخیر نشان می دهد که استفاده از بیودیزل به صورت ترکیب با سایر سوخت های نفتی تأثیر قابل ملاحظه ای بر کاهش گازهای گلخانه ای دارد. سوخت بیودیزل در سال های ۱۹۳۰ و ۱۹۴۰ توسط رادلف دیزل مخترع موتور دیزل مطرح گردید اما به دلیل حضور فراوان و ارزان منابع فسیلی تا به امروز مسکوت ماند. با درک خطرات آلودگی محیط زیست و کاهش منابع فسیلی اهمیت استفاده از سوخت های زیستی بیشتر شد.

استفاده مستقیم از روغن های گیاهی در موتور دیزل به علت ویسکوزیته ی زیاد و فراریت کم موجب مشکلاتی از قبیل رسوب گرفتگی سیستم تزریق، شکستن رینگ های پیستون و ... می گردد. برای مقابله با این مشکل عموماً از پیرولیز استفاده می شد که باعث کاهش ارزش حرارتی و گاهاً تولید بنزین به جای دیزل می شد. سرانجام اصلاح ساختار شیمیایی روغن های گیاهی توسط واکنش ترانس استریفیکاسیون موجب گردید تا محصولی دارای خواصی بسیار نزدیک و بعضاً بهتر از دیزل شود [۲].

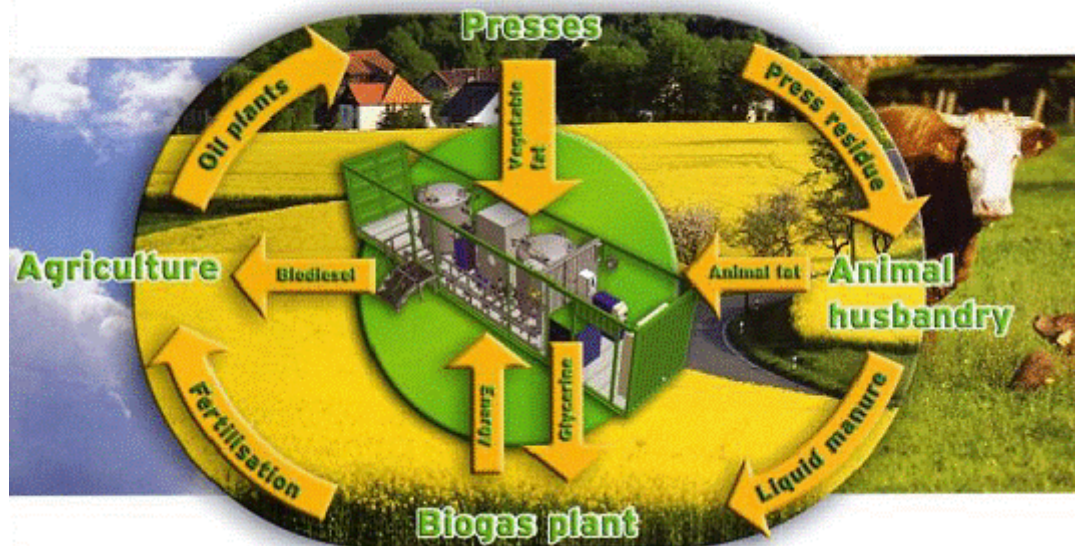
بیودیزل^۱ (FAME) عبارت است از مخلوط استرهای مونو آلکیلی زنجیره بلند اسیدهای چرب حاصل از واکنش الکل با روغن. سنتز بیودیزل شامل واکنش تری گلیسرید با الکل در حضور یک کاتالیست اسیدی یا بازی توسط واکنش ترانس استری شدن می باشد که منجر به تولید متیل استرهای چرب و گلیسرین می شود. متانول به دلیل ارزانی و فراوانی معمولاً بیشتر مورد استفاده قرار می گیرد. روغن های مورد استفاده شامل روغن های خوراکی مثل روغن آفتابگردان، سویا، روغن دانه شلغم و روغن های غیر خوراکی مثل جاتروفا، کرانجا و چربی های حیوانی و نیز روغن های مصرف شده می باشد [۳].

عبارت "Bio" نماد تجدیدپذیری و منشأ زیستی آن و عبارت "Diesel" نماد شباهت آن به سوخت دیزل و کاربرد آن در موتورهای دیزل است [۴].

در شکل مقابل چرخه ی تولید بیودیزل دیده می شود، انرژی خورشیدی به همراه دی اکسید کربن در جو طی فرایند فتوسنتز به کربوهیدرات تبدیل شده که تشکیل دهنده ی غذای انسانی و حیوانی است. از این میان

¹ Fatty Acid Methyl Ester

بخشی می تواند به بیودیزل تبدیل شده که به مصرف صنعت و حمل و نقل می رسد. CO₂ و انرژی حاصل به همراه نور خورشید صرف تهیه گیاهان می گردد و این چرخه تکرار می گردد [۵ و ۶]. شکل ۱-۱ این چرخه را نشان می دهد.



شکل ۱-۱- چرخه تولید بیودیزل در جهان

بیودیزل در ترکیب با سوختی مثل گازوئیل برای موتورهای احتراق تراکمی مناسب است و در خیلی از موارد نیاز به تغییر در ساختار موتور نیست. استفاده از آن سبب روان تر شدن موتور می شود در حقیقت بیودیزل با هر ترکیبی از سوخت دیزلی مخلوط می شود. در مقایسه با دیزل معمولی، بیودیزل میزان انتشار هیدروکربن های نسوخته، مونوکسید کربن و ذرات ریز، به خصوص انتشار گوگرد را کاهش می دهد [۷].

از مزایای دیگر ناشی از کاربرد بیودیزل می توان به زیست تجزیه پذیری، عدم مسمومیت، خواص روان کنندگی بهتر، تولید در محل با سمیت پایین، فراریت کمتر، ذخیره سازی و حمل و نقل آسان، جایگزینی سریع مواد اولیه و سازگاری با زیرساخت ها و تجهیزات موجود نسبت به دیزل فسیلی اشاره کرد. عمده ترین مزیت این سوخت ها در مقایسه با سوخت های مرسوم بالا بودن عدد ستان و نقطه اشتعال، قابلیت آن ها در کاهش آلودگی ها بواسطه عدم وجود سولفور و مقدار کمتر هیدروکربن های نسوخته می باشد [۸ و ۹]. از این رو بیودیزل تنها گزینه ای بود که در سال ۱۹۹۰ از دیدگاه لایحه ی Clean Air Act مورد تأیید قرار گرفت [۱۰]. از نقطه نظر محیط زیستی، زیست تجزیه پذیری، سمیت پایین و حلال بودن، بیودیزل را به سوختی سازگار با محیط زیست و حلال صنعتی تبدیل می کند. گزارش شده که بیودیزل مواد شیمیایی مضر کمتری را نسبت به سوخت دیزل آزاد می کند. این مواد مضر شامل کربن مونوکسید، کربن دی اکسید، گوگردی اکسید، ذرات معلق و سایر هیدروکربن های نسوخته می شود. سوخت های آلکیل استری دارای بازدهی

احتراقی، در حدود ۶۶ درصد می باشند در حالی که در سوخت های دیزل مرسوم این عدد برابر ۵۶ درصد می باشد بنابراین هنگامی که از بیودیزل به عنوان سوخت استفاده شود به طور چشم گیری، کارایی موتور افزایش می یابد [۱۱].

بیودیزل دارای نقطه اشتعال در دمای بالا است که سبب حمل و نقل و ذخیره سازی، ساده تر و ایمن تر شدن سوخت می شود [۸]. به هر حال بیودیزل دارای برخی معایب مانند انتشار بیشتر گازهای NO_x و دانسیته انرژی پایین تر می باشد که البته این معایب نیز توسط مزایای زیاد آن پوشانده می شود. بیودیزل یک سوخت مؤثر و بادوام با خصوصیات مطلوب است اما به طور عمده نمی تواند جایگزین سوخت دیزل مصرفی شود. مهم ترین عیب بیودیزل قیمت تمام شده محصول است که از قیمت خوراک اولیه و در دسترس بودن آن ناشی می شود [۱۲].

اگر چه بیودیزل نمی تواند به طور کامل جانشین سوخت دیزل فسیلی شود، اما پنج دلیل وجود دارد که در گسترش استفاده از آن باید بکوشیم:

۱- تولید آن بازاری بزرگ تر برای تولید روغن های گیاهی و چربی های حیوانی ایجاد می کند.
۲- اگر چه تولید این سوخت نمی تواند وابستگی کشورها را به نفت حذف کند، اما می تواند آن را بسیار کاهش دهد.

۳- استفاده از بیودیزل به خاطر شرکت در چرخه دی اکسید کربن، تجدیدپذیر بوده و اثری در گرم شدن جهان ندارد. آنالیز یک دوره ی 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 می کنند، مونوکسید کربن، هیدروکربن های نسوخته، ذرات ریز و مسموم کننده ی کمتری منتشر می کنند. متأسفانه آزمایشات، مقدار کمی افزایش در نشر اکسیدهای نیتروژن (NO_x) را گزارش داده اند.

۵- اگر حدود ۱-۲٪ بیودیزل به سوخت دیزل معمولی اضافه شود، می تواند روان کاری سوخت های جدید را که محتوای سولفور پایین هستند و خواص روان کاری نا مطلوب دارند، به مقدار قابل قبول برساند [۱۳].

جایگزینی دیزل نفتی با سوخت های تجدید پذیر در کشورها، حتی برای کشورهای اصلی صادر کننده نفت، در تبدلات خارجی آن ها صرفه جویی می کند. بنابراین کشورهای در حال توسعه می توانند از این نوع پروژه ها استفاده کنند نه برای اینکه تنها مشکلات بومی خود را حل کنند بلکه از این جهت که موجب رشد اقتصاد آنها خواهد شد [۱۴].

مشخصات استاندارد ی که محصول سوختی حاصل از واکنش الکل با تری گلیسرید باید دارا باشد تا به عنوان بیودیزل شناخته شود، در ایالات متحده آمریکا توسط استاندارد ASTM 6751-02 و در اروپا تحت استاندارد EN14214 سنجیده می شود [۱۵]. 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 [۱۷ و ۱۶]. در واقع ASTM عبارت است از شناسایی و تست خواص بیودیزل تولیدی. همه بیودیزل ها باید قبل از این که با سوخت دیزل ترکیب شوند تست های ASTM روی آن ها انجام گیرد زیرا سوخت بیودیزل از لحاظ ترکیباتی مثل اسیدهای آلی و غیر آلی، ترکیبات فسفردار، گلیسرید ها و آب دارای محدودیت است. بنابراین فرایند تولید بیودیزل نیاز به تست های شناسایی دارد.

در این پایان نامه، ابتدا انواع روش های تولید بیودیزل و به خصوص فرایند ترانس استری شدن و همچنین پارامترهای مؤثر بر آن مورد بررسی قرار گرفته است. سپس به بررسی کاربرد کاتالیست های ناهمگن و انتخاب بهترین شرایط برای تهیه کاتالیست جهت فرایند مورد نظر پرداخته شده و مطالعات انجام شده در این زمینه گردآوری شده است. در ادامه، چگونگی انجام آزمایشات و نتایج حاصله ارائه شده است. در انتها نیز اطلاعات حاصل از آزمایشات تجربی تحلیل شده و نتیجه گیری شده است. موضوعاتی که در این پروژه مورد بررسی قرار گرفته اند، عبارتند:

- ۱- نگاهی به تاریخچه و چگونگی پیدایش بیودیزل و کاربردهای کنونی آن در تأمین سوخت (فصل اول)
- ۲- بررسی انواع روش های تولید بیودیزل از جمله فرایند ترانس استری شدن، پارامترهای مؤثر بر فرایند و کاتالیست های مورد استفاده (فصل دوم)
- ۳- مختصری در مورد نانو تکنولوژی، کاتالیست، مرور کلی بر مکانیسم واکنش تبادل استری و استری شدن و نگاهی به مطالعات گذشته در ارتباط با کاربرد کاتالیست های ناهمگن در تولید بیودیزل (فصل سوم)
- ۴- ارائه روش انجام آزمایشات، مواد مورد نیاز و تکنیک های شناسایی به کار گرفته شده (فصل چهارم)
- ۵- بیان نتایج آزمایشات و بحث و بررسی بر روی اطلاعات تجربی (فصل پنجم)
- ۶- جمع بندی و پیشنهادات (فصل ششم)

فصل دوم

بیودیزل