بسم الله الرحمن الرحيم

دانشکده فنی مهندسی
گروه مهندسی شیمی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد رشته‌ی مهندسی شیمی
گرایش بیوتکنولوژی

عنوان پایان نامه

تولید بیودیزل با استفاده از روش های بیولوژیکی– شیمیایی

استاد راهنما:
دکتر فرشاد رحیم پور

نگارش:
محبوبه قاسمی میمندی

بهمن ماه۱۳۹۳

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

تشکر و قدردانی:
سپاس بي کران پروردگار يکتا را که هستي مان بخشيد و به طريق علم و دانش رهنمونمان شد و به همنشيني رهروان علم و دانش مفتخرمان نمود و خوشه چيني از علم و معرفت را روزيمان ساخت.
سپاسگزار کساني هستم که سرآغاز تولد من هستند.از يکي زاده ميشوم و از ديگري جاودانه.استادي که سپيدي را بر تخته سياه زندگيم نگاشت و مادري که تار مويي از او بپاي من سياه نماند.
از استاد گراميم جناب آقاي دکتر فرشاد رحيم پور بسيار سپاسگزارم چرا که بدون راهنماييهاي ايشان تأمين اين پايان نامه بسيار مشکل مينمود.
از جناب آقاي سيد رضا چقاکبودي مسئول آزمايشگاه آناليز دستگاهي سازمان محيط زيست کرمانشاه و آقاي محمودي مسئول آزمايشگاه شرکت نفت که در انجام آناليز ها صميمانه و صبورانه مرا ياري کردند کمال تشکر و قدر داني را دارم. همچنين از کمک‌هاي تمامي دانشجويان آزمايشگاه صنايع غذايي دانشکده فني و دوستان عزيزم در دانشکده شيمي و زيست شناسي سپاسگزاري مي نمايم.
از پدر و مادر عزيز، دلسوز و مهربانم که آرامش روحي و آسايش فکري را برايم فراهم نمودند نهايت سپاسگزاري را مي نمايم.
تشکر ويژه براي همسرم که در تمام مراحل انجام آزمايشات و تدوين پايان نامه يار و همراهم بوده است.

تقدیم به گل نازم

امیررضا

چکیده

میکروارگانیسم ها می توانند جایگزین مناسبی برای زیست توده های حاوی روغن باشند. در مقایسه با روغن های گیاهی، کشت میکروارگانیسم های روغنی، تحت تأثیر فصول و آب و هوا نمی باشد. علاوه بر این، میکروارگانیسم های روغنی به خوبی روی مواد مختلف، حتی مواد ارزان قیمت مانند ضایعات کشاورزی و صنعت، رشد می کنند، لذا از نظر هزینه ارزان هستند. باکتری ها بسیار سریع و به طور ساده رشد می کنند، پس می توانند به عنوان گزینه ی مناسبی برای تولید لیپید مطرح شوند. تعداد بسیار کمی از باکتری ها قادر به تولید مقدار زیادی لیپید هستند. بنابراین لیپید تولید شده توسط باکتری ها می تواند در تولید بیودیزل مورد استفاده قرار گیرد. بیودیزل با استفاده از ترانس استری شدن اسیدهای چرب در حضور الکل های کوتاه زنجیر تولید می شود.

در مطالعه ی حاضر تولید لیپید درون سلولی و برون سلولی توسط یک گونه باکتری که از خاک مزارع چغندر قند کرمانشاه استخراج شده مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین چگونگی تأثیر سه عامل مؤثر بر تولید لیپید (دما، pH و غلظت قند به عنوان منبع تأمین کننده کربن) با استفاده از طراحی آزمایشات و با استفاده از روش سطح پاسخ (RSM) و طراحی CCD هر متغیر در سه سطح مورد بررسی قرار گرفته است. دما در سه سطح ۲۰، ۲۷/۵ و ۳۵ درجه سلسیوس، pH در سه سطح ۴، ۵/۵ و ۷ و غلظت قند در سه سطح (% w/w)۴ ، ۷و ۱۰ بررسی شده است.

برای انجام آزمایشات ابتدا باکتری، کشت داده شده و به مدت ۷۲ ساعت در دمای ۳۰ درجه سلسیوس درون انکوباتور نگهداری شد. سپس باکتری وارد محیط کشت مایع شده و به مدت ۹۶ ساعت در دمای ۳۰ درجه سلسیوس درون شیکر انکوباتور قرار داده می شود. سپس از کشت مایع، (% v/v) ۱۰ به نمونه ها ی مورد آزمایش منتقل می شود. نمونه ها حاوی غلظت های مختلف قند و pH ها ی متفاوت می باشد. برای این گونه ۱۷ آزمایش به طور مجزا انجام شده است.

نتایج حاصل از بهینه‌سازی به شرح ذیل است:

شرایط بهینه شامل حداقل غلظت قند، حداکثر دما وpH متوسط می باشد که منجر به تولید لیپید با بازده mg ۶۴۷/۶ در ml ۵۰ از محیط کشت می شود که بیش ترین این مقدار مربوط به لیپید درون سلولی می باشد.

بیودیزل با استفاده از فرایند ترانس استری شدن در حضور مایع یونی کولین هیدروکسید به عنوان کاتالیست تولید شده است. بیودیزل تولیدی با استفاده از لیپید بهینه سازی شده، دارای ۸۵/۷۲ درصد متیل استر اسید چرب می باشد. همچنین خواص بیودیزل تولیدی مورد بررسی قرار گرفته است. دانسیته، ویسکوزیته ی سینماتیک، نقطه ی اشتعال، دمای ریزش و دمای ابری شدن بیودیزل تولیدی به ترتیب برابر g/cm^3 ۰/۸۷۱۵، ۴/۸ cst، ۲۳۵ °F، ۳۴ و ۳۸ °F به دست آمده است.

واژه‌های کلیدی: لیپید، باکتری، کشت، پودر چغندر قند، بیودیزل، مایع یونی، خواص فیزیکی، روش سطح پاسخ، بهینه سازی.

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فصل اول: مقدمه ای بر بیودیزل

۱-۱- مقدمه ۲
۱-۲- کاتالیست ها ۵
۱-۲-۱- کاتالیست همگن بازی ۵
۱-۲-۲- کاتالیست همگن اسیدی ۵
۱-۲-۳- کاتالیست بیولوژیکی ۶
۱-۲-۴- کاتالیست های ناهمگن ۶
۱-۲-۵- مایعات یونی ۶
۱-۳- منابع روغنی ۹
۱-۳-۱- روغن های گیاهی خوراکی ۱۰
۱-۳-۲- روغن های گیاهی غیرخوراکی ۱۱
۱-۳-۳- روغن های پسماند حاصل از پخت و پز ۱۵
۱-۳-۴- چربی های حیوانی ۱۵
۱-۳-۵- زباله های صنعتی و محصولات جانبی ۱۶
۱-۳-۶- زیست توده مبتنی بر لیپید حشرات ۱۷
۱-۳-۷- زیست توده های مبتنی برلیپید میکروارگانیسم ها ۱۸
۱-۳-۷-۱- میکروجلبک ها ۱۸
۱-۳-۷-۲- قارچ ها و مخمرها ۱۹
۱-۳-۷-۳- باکتری ها ۲۱
۱-۴- پایداری بیودیزل ۲۲
۱-۴-۱- عوامل مؤثر در پایداری ۲۳
۱-۴-۱-۱- اتواکسیداسیون ۲۳
۱-۴-۱-۲- زمان ذخیره ۲۴
۱-۴-۱-۳- تجزیه گرمایی ۲۵
۱-۴-۱-۴- عوامل فلزی ۲۵
۱-۴-۱-۵- جذب آب ها ۲۶
۱-۴-۱-۶- رشد میکروبی ها ۲۷
۱-۴-۲- اثر ترکیبی عوامل مختلف ۲۹
۱-۵- استانداردهای شناسایی بیودیزل ۳۰
۱-۵-۱- نقطه ی اشتعال ۳۰
۱-۵-۲- ویسکوزیته سینماتیک ۳۱
۱-۵-۳- سولفور ۳۱
۱-۵-۴- عدد ستان ۳۱

۱-۵-۵- دمای ابری شدن ۳۱
۱-۵-۶- عدد اسیدی ۳۱
۱-۵-۷- گلیسرین آزاد ۳۲
۱-۵-۸- عدد یدی ۳۲
۱-۵-۹- قلیائیت ۳۲
۱-۶- روش های آنالیز متیل استر ۳۲
فصل دوم: مروری بر مقالات
۲-۱- مقدمه ۳۴
۳-۲-مروری بر مقالات انجام شده برای تولید بیودیزل ۳۴
فصل سوم: مواد و روش ها
۳-۱- مواد و تجهیزات آزمایشگاهی ۴۶
۳-۲- استخراج باکتری ۴۷
۳-۳- کشت باکتری در محیط کشت مایع ۴۹
۳-۴- رنگ آمیزی گرم ۵۰
۳-۵- طراحی آزمایشات ۵۰
۳-۵-۱- روش فاکتوریل ۵۰
۳-۵-۲- روش سطح پاسخ ۵۰
۳-۶- مدل های تجربی ۵۳
۳-۷- آنالیز مدل با استفاده از جدول ANOVA ۵۵
۳-۸- به دست آوردن نقاط بهینه ی متغیرها ۵۸
۳-۹- آزمایشات ۵۹
۳-۹-۱- استخراج لیپید و تولید بیودیزل ۵۹
۳-۹-۲- تعیین خواص فیزیکی بیودیزل ۶۱
فصل چهارم: نتایج و بحث
۴-۱- مقدمه ۶۴
۴-۲- نتایج مربوط به آزمایش رنگ آمیزی گرم ۶۴
۴-۳- نتایج مربوط به لیپید باکتری ۶۵
۴-۴- آنالیز واریانس پاسخ ها ۶۷
۴-۵- اثر متغیرها بر بازده لیپید تولیدی ۶۹
۴-۶- نتایج مربوط به تولید بیودیزل ۷۷
۴-۷- نتایج مربوط به تعیین خواص فیزیکی ۸۰
فصل پنجم: نتیجه گیری و پیشنهادها
۵-۱- نتیجه گیری ۸۳
۵-۲- پیشنهادها ۸۴
منابع و مأخذ ۸۶

فهرست شکل ها

عنوان **صفحه**

شکل (۱-۱)- شمای کلی از واکنش ترانس استری شدن ۳
شکل (۱-۲)- واکنش ترانس استری شدن ۴
شکل (۱-۳)- کاربردهای مایعات یونی در تولید بیودیزل ۶
شکل (۱-۴)- عملیات پایین دستی برای تولید بیودیزل با استفاده از روش بازی ۸
شکل (۱-۵)- عملیات پایین دستی برای تولید بیودیزل با استفاده از روش آنزیمی..... ۱۰
شکل (۱-۶)- واکنش دیزل آلدر برای تجزیه ی گرمایی بیودیزل..... ۲۵
شکل (۲-۱)- اثر زمان واکنش روی بازده تولید بیودیزل ۳۸
شکل (۲-۲)- تأثیر دماهای مختلف را روی تولید بیودیزل بر حسب زمان واکنش ۴۲
شکل (۲-۳)- درصد تبدیل روغن بر حسب زمان در نسبت های مولی مختلف اتانول به روغن ۴۳
شکل (۳-۱)- باکتری رشد کرده بر روی سطح پلیت..... ۴۸
شکل (۳-۲)- نمودار جذب بر حسب زمان..... ۴۹
شکل (۳-۳)- نمونه ای از محیط کشت. (a) قبل و (b) بعد از فرایند..... ۵۹
شکل (۳-۴)- جدایی دو فاز در دکانتور..... ۶۰
شکل (۳-۵)- شمایی از طرح تولید بیودیزل..... ۶۱
شکل (۳-۶)- دستگاه PM Tamson TV 4000 برای تعیین ویسکوزیته سینماتیک..... ۶۱
شکل (۳-۷)- دستگاه Stanhope- seta 1342 برای تعیین نقطه ی اشتعال ۶۲
شکل (۳-۸)- دستگاه Petrotest 1432 برای تعیین نقطه ی ریزش و ابری شدن ۶۲
شکل (۴-۱)- باکتری گرم منفی ۶۵
شکل (۴-۲)- نمودار مقادیر آزمایشی و پیش بینی شده توسط مدل ۶۹
شکل (۴-۳)- تاثیر غلظت و pH بر بازده ی تولید لیپید در دمای ثابت ۷۱
شکل (۴-۴)- تاثیر دما و غلظت بر بازده ی تولید لیپید در pH ثابت ۷۱
شکل (۴-۵)- تأثیر دما و pH بر بازده ی تولید لیپید در غلظت ثابت ۷۲
شکل (۴-۶)- نمودار سه بعدی تغییرات بازده تولید لیپید با تغییر دما و غلظت..... ۷۳
شکل (۴-۷)- نمودار سه بعدی تغییرات بازده تولید لیپید با تغییر pH و غلظت ۷۴
شکل (۴-۸)- نمودار سه بعدی تغییرات بازده تولید لیپید با تغییر pH و دما..... ۷۵
شکل (۴-۹)- تأثیر pH بر بازده در دوسطح غلظت بالا و پایین..... ۷۶
شکل (۴-۱۰)- تأثیر دما روی بازده تولید لیپید در دو سطح از غلظت ۷۷
شکل (۴-۱۱)- مکانیزم تولید بیودیزل توسط مایع یونی کولین هیدروکسید ۷۸
شکل (۴-۱۲)- نمودار مربوط به آنالیز گاز کروماتوگرافی ۷۸

فهرست جداول

عنوان **صفحه**

جدول (۱-۱)- مقایسه ی بین خواص فیزیکی بیودیزل و دیزل ۵
جدول (۱-۲)- مایعات یونی مورد استفاده در تولید بیودیزل ۸
جدول (۱-۳)- مایعات یونی به کار رفته در تولید بیودیزل به عنوان حلال همراه با کاتالیست آنزیمی ۸
جدول (۱-۴)- مقدار لیپید موجود در روغن های گیاهی ۱۲
جدول (۱-۵)- مقدار لیپید در روغن های غیرخوراکی ۱۳
جدول (۱-۶)- مقدار اسیدهای چرب موجود در برخی روغن های غیرخوراکی ۱۴
جدول (۱-۷)- انواع اسیدهای چرب موجود در چربی حیوانی ۱۶
جدول (۱-۸)- اسیدهای چرب موجود در پساب های صنعتی ۱۷
جدول (۱-۹)- مقدار اسیدهای چرب موجود در برخی از حشرات ۱۷
جدول (۱-۱۰)- مقدار لیپید موجود در میکرو جلبک ها ۱۸
جدول (۱-۱۱)- اسیدهای چرب موجود در میکروجلبک ها ۱۹
جدول (۱-۱۲)- مقدار لیپید تولیدی توسط گونه های مخمر و قارچ ۲۰
جدول (۱-۱۳)- اسیدهای چرب موجود در مخمرها و قارچ ها ۲۱
جدول (۱-۱۴)- مقدار لیپید موجود در باکتری ها ۲۲
جدول (۱-۱۵)- میزان اسیدهای چرب موجود در باکتری ۲۲
جدول (۱-۱۶)- تأثیرات زمان ذخیره برای بیودیزل های متفاوت روی خواص مختلف سوخت ۲۴
جدول (۱-۱۷)- تأثیر فلزات مختلف روی خواص بیودیزل ۲۶
جدول (۱-۱۸)-مقایسه ی بین تأثیر عوامل مختلف روی پایداری بیودیزل ۳۰
جدول (۲-۱)- شرایط تولید بیودیزل با استفاده از لیپاز در راکتور بستر ثابت ۳۷
جدول (۲-۲)- بازده تولید بیودیزل توسط کاتالیست های مختلف ۳۹
جدول (۲-۳)- مقایسه بین خواص بیودیزل تولیدی با مقادیر استاندارد ۴۰
جدول (۲-۴)- بازده تولید بیودیزل توسط سایر کاتالیست ها ۴۱
جدول (۳-۱)- اجزای محیط کشت مورد استفاده ۴۷
جدول (۳-۲)- جدول تحلیل ANOVA ۵۵
جدول (۳-۳)- برخی اصطلاحات مربوط به آنالیز واریانس ۵۷
جدول (۳-۴)- مشخصات دستگاه گاز کروماتوگرافیAgilent 6890N ۷۹
جدول (۴-۱)- دامنه تغییرات و سطح متغیرهای فرآیندی ۶۵
جدول (۴-۲)- نتایج مربوط به تولید لیپید ۶۶
جدول (۴-۳)- مقادیر ضرایب رگرسیون و احتمال مربوطه ۶۷
جدول (۴-۴)- جدول تحلیلANOVA محاسبه شده توسط نرم افزار ۶۸
جدول (۴-۵)- هویت هر پیک ۸۰
جدول (۴-۶)- خواص فیزیکی بیودیزل ۸۰

فصل اول

مقدمه ای بر بیودیزل

۱-۱- مقدمه

با توجه به محدودیت انرژی و افزایش فشار محیط زیست برای کاهش گازهای گلخانه ای حاصل از سوخت های فسیلی، رشد عظیم حمل و نقل و بخش های صنعتی، امروزه از بیودیزل به عنوان جایگزین مناسبی برای سوخت های فسیلی استفاده می شود [۴-۱]. به دلیل مسائل زیست محیطی و خروج گاز های سمی، استفاده از سوخت های فسیلی رو به کاهش است. بیودیزل سوخت دوستدار محیط زیست است. بیودیزل از نظر فنی توانایی رقابت با سوخت های دیزلی نفتی را دارد و یک نوع سوخت غیر سمی است که از منابع تجدیدپذیر حاصل می شود. بیودیزل مخلوطی از مونو آلکیل استرهای اسید چرب است که توسط فرایند ترانس استری شدن از روغن های گیاهی مانند روغن سویا، پالم، آفتابگردان، ذرت، کانولا، کرچک و ... به دست می آید [۶-۳]. به جز روغن سبزیجات، بیودیزل می تواند از سایر منابع مانند روغن های حیوانی، روغن پسماند، گریس، میکروجلبک ها و ... به دست آید [۷،۸].

امروزه بیودیزل از روغن سویا، کلزا، نخل و ذرت ساخته می شود اما از آنجا که این مواد، منبع غذایی هم هستند، قیمت و ارزش آن ها افزایش یافته و این موضوع چالش برانگیز است.

ویژگی های فیزیکی بیودیزل بسیار شبیه گازوئیل معمولی است. با این حال ویژگی های خروجی های اگزوز بیودیزل بهتر از گازوئیل معمولی است و گازهای گلخانه ای کمتری مانند کربن مونوکسید، کربن دی اکسید و اکسیدهای گوگرد دارد [۹]. هر نوع از بیودیزل خواص فیزیکی متفاوتی مانند ویسکوزیته، دانسیته، مقدار ارزش اسیدی ، گرمای احتراق، پایداری و ... دارد. بیودیزل ارزش حرارتی کمتری نسبت به سوخت های دیزلی معمولی دارد اما از نظر مقدار سولفور، نقطه ی اشتعال ، مقدار ترکیبات آروماتیکی از سوخت های فسیلی بهتر است. بیودیزل یک سوخت مایع بدون ضرر برای محیط زیست است که می تواند در هر موتور دیزلی بدون تغییر در ساختار موتور، استفاده شود. این سوخت ویسکوزیته ی بالایی دارد که منجر به گرفتگی فیلتر سوخت و چسبیدن قطعات متحرک می شود [۱۰]. ترکیب بیودیزل با دیزل موجب بهبود خواص ویژه ی سوخت از جمله روانکاری می شود [۱۱].

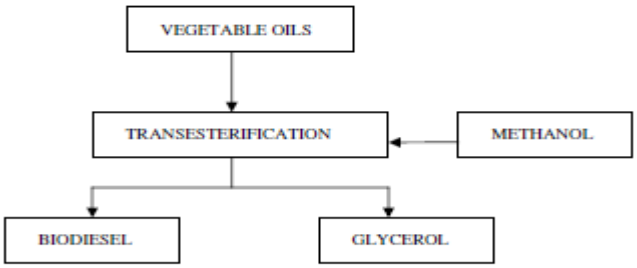
ضررات بیودیزل به لایه ی ازن نسبت به بقیه سوخت ها ۵۰ درصد کمتر است. در سوخت های بیودیزل ذرات گوگرد که باعث باران اسیدی می شوند تقریباً یافت نمی شود. همچنین بیودیزل بر روی موجودات دریایی هیچ گونه اثر منفی ندارد در حالی که یک لیتر بنزین خالص باعث آلوده شدن یک میلیون لیتر آب خوردنی می شود. شیهان بیان کرد استفاده از بیودیزل خالص انتشار گاز کربن دی اکسید را تا ۷۸/۴۵ درصد نسبت به پترودیزل کاهش می دهد. علاوه براین کربن موجود در کربن دی اکسید حاصل از

بیودیزل ماهیتی طبیعی دارد و گیاهان برای فتوسنتز آن را به راحتی جذب می کنند و لذا کربن دی اکسید موجود در اتمسفر کاهش می یابد [۱۲].

برای تبدیل روغن به بیودیزل فرایندهای پیرولیز[1]، میکروامولسیون[2] و ترانس استری شدن[3] بیش ترین کاربرد را دارند [۲،۱۲]. در فرایند پیرولیز ترکیبات ساده با استفاده از گرما منجر به تشکیل یک ترکیب پیچیده می شوند. این فرایند شبیه کراکینگ می باشد و منجر به کاهش ویسکوزیته و بهبود عدد ستان می شود. محصولات کراکینگ شامل آلکان ها، آلکن ها و کربوکسیلیک اسیدها است. روغن سویا، تخم پنبه، شهدانه و سایر روغن ها به طور قابل توجهی در حضور کاتالیست های مناسب برای تولید بیو دیزل کراک می شوند. معایب این روش شامل هزینه ی بالای تجهیزات و نیاز به تجهیزات تقطیر برای جداسازی ترکیبات مختلف است. همچنین محصولات به دست آمده شبیه گازوئیل هستند و حاوی سولفور زیادی است که دوستدار محیط زیست نمی باشد [۲].

میکروامولسیون روش دیگری است که برای تولید بیودیزل استفاده می شود. در این روش از الکل های بزرگ به عنوان سورفکتانت و از آلکیل نیترات به عنوان بهبود دهنده ی عدد ستان استفاده می شود. کاهش ویسکوزیته و افزایش عدد ستان منجر به تشویق استفاده از این روش شده است اما استفاده از این روش مسائلی مانند گرفتگی، و احتراق ناقص را در پی دارد [۲].

معروف ترین روش تولید بیودیزل، ترانس استری شدن نام دارد. ترانس استری شدن همان الکی شدن استرهای تری گلیسرید است. در این روش مونو آلکیل استرها و گلیسرول تشکیل می شود. گلیسرول کاربردهای مختلفی در صنعت دارد. این فرایند در شکل (۱-۱) نشان داده شده است [۲،۱۳].



شکل (۱-۱)- شمای کلی از واکنش ترانس استری شدن [۱۳]

فرایند ترانس استریفیکاسیون می تواند تحت تأثیر عوامل مختلفی قرار گیرد. این عوامل عبارتند از [۱۲،۱۴]:

- اسیدهای چرب آزاد و رطوبت
- نوع روغن مورد استفاده
- نسبت مولی الکل به روغن

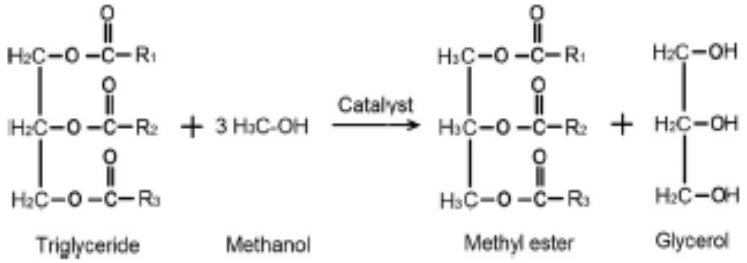
[1] Pyrolysis

[2] Microemulsification

[3] Transesterification

- نوع کاتالیست و مقدار آن
- دمای واکنش
- شدت اختلاط
- زمان واکنش
- استفاده از کمک حلال های آلی

فرایند ترانس استری شدن با استفاده از کاتالیست های هموژن و هتروژن اسیدی ، بازی، بیوکاتالیست ها و الکل ها در حالت فوق بحرانی انجام می شود. واکنش کلی در شکل (۱-۲) نشان داده شده است [۲،۳].



شکل (۱-۲)- واکنش ترانس استری شدن [۲]

با توجه به ASTM D 6751 بیودیزل استاندارد باید حداقل ۹۶/۴ درصد استر داشته باشد. در جدول (۱-۱) مقادیر استاندارد بیودیزل و دیزل ذکر شده است [۳،۱۵].

جدول (۱-۱)- مقایسه ی بین خواص فیزیکی بیودیزل و دیزل [۱۵]

خاصیت	بیودیزل	دیزل
عدد ستان	٤٦-٧٠	٤٧-٥٥
نقطه ی ابری شدن (K)	٢٦٢-٢٨٩	٢٥٦-٢٦٥
نقطه ی ریزش (K)	٢٥٨-٢٨٦	٢٣٧-٢٤٣
نقطه ی فلاش (K)	٤٠٨-٤٢٣	٣٢٥-٣٥٠
سولفور (٪ وزنی)	٠-٠/٠٠٢٤	٠/٠١-٠/٠٤
خاکستر (٪ وزنی)	٦٠-١٣٥	٠/٠١-٠/٠٦
عدد یدی	٣/٧-٥/٨	-
وزن مخصوص (kg/L)	٠/٨٧-٠/٨٩	٠/٨٤-٠/٨٦

۱-۲- کاتالیست ها

۱-۲-۱- کاتالیست همگن بازی

در فرایند بازی، سدیم هیدروکسید، پتاسیم هیدروکسید و سدیم متوکسید به عنوان کاتالیست استفاده می شوند [۱،۲]. در طول فرایند، به دلیل واکنش کاتالیست با الکل، آلکوکسیل تشکیل می شود و سپس آلکوکسیل با روغن واکنش می دهد و بیودیزل و گلایسرول تولید می شود. گلایسرول در ته ظرف ته نشین می شود و بیودیزل جدا می شود. این فرایند بسیار مؤثر است و نرخ واکنش در دماهای پایین، بالا است. همچنین این روش در زمان کوتاهی انجام می شود و هزینه ی کاتالیست پایین است [۱]. این کاتالیست ها ۴۰۰۰ بار سریع تر از کاتالیست های اسیدی هستند و نیازمند مقدار زیاد الکل نمی باشند [۱۳]. مشکل اصلی این فرایند تولید صابون است که جداسازی بیودیزل را دشوار می کند [۱۶،۱۷]. این مسأله زمانی به وجود می آید که خوراک حاوی مقادیر زیادی اسید چرب آزاد و آب باشد. حذف کاتالیست های همگن پس از واکنش سخت است و جداسازی محصول خالص دشوار است [۱۳].

۱-۲-۲- کاتالیست همگن اسیدی

کاتالیست های اسیدی یکی از رایج ترین کاتالیست ها برای تولید بیودیزل می باشند. هر اسید معدنی می تواند به عنوان کاتالیزور فرایند ترانس استری شدن استفاده شود. اسیدهای رایج مورد استفاده شامل اسید سولفوریک و سولفونیک اسید اند. استفاده از این روش هرچند راندمان بالایی دارد اما به دلیل خورنده بودن اسید و این که موجب آسیب به تجهیزات می شود کمتر استفاده می شود [۲،۱۸]. این کاتالیست ها به آسانی بازیافت نمی شوند و در محیط زیست آزاد می شوند که مشکلات زیست محیطی جدی در پی دارد [۱۸].

۱-۲-۳- کاتالیست بیولوژیکی

در حال حاضر استفاده از آنزیم ها به عنوان کاتالیست فرایند ترانس استری شدن متداول شده است. با استفاده از آنزیم هایی مانند لیپاز و تثبیت آن روی یک پایه ی مناسب برای بهبود پایداری آن و استفاده ی مجدد از آن می توان عمل ترانس استری شدن را انجام داد. لیپاز از میکروارگانیسم هایی مانندکاندیدا آنترکتیکا[1] ، سودوموناس فلوئروسنس[2] و ... به دست می آید که قابلیت هیدرولیز پیوندهای استری در طول زنجیره ی طولانی تری آلکیل گلیسیرید را دارند [۱۶]. دمای عملیاتی این روش نسبت به سایر کاتالیست ها کمتر است و اغلب در دماهای زیر ۵۰ درجه سلسیوس انجام می شود [۳-۱]. استفاده از لیپاز نیازمند فشار پایین است و مصرف انرژی را کاهش می دهد [۱۶]. از جمله معایب این روش می توان به قیمت بالای آنزیم و اثرات بازدارندگی واکنش دهنده ها و محصولات روی فعالیت آنزیم ها اشاره کرد [۳-۱].

---

[1] Candida antractica

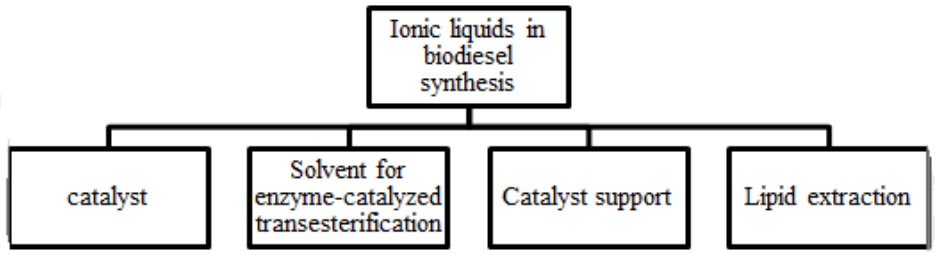
[2] Pseudomonas fluorescens

۱-۲-۴- کاتالیست های ناهمگن

کاتالیست های ناهمگن مانند زیرکونیوم، تیتانیوم، آلومینیوم و پتاسیم زیرکونیوم برای کاتالیز فرایند ترانس استری شدن مورد استفاده قرار گرفته اند [۲]. این کاتالیست ها به عنوان جایگزین مناسبی برای کاتالیست های همگن در نظر گرفته شده اند. زیرا خوردگی فلزات توسط آن ها کم تر است، به راحتی از محیط واکنش جدا می شوند، قابل استفاده ی مجدد هستند، از واکنش صابونی شدن تا حدی جلوگیری می کنند، شرایط واکنش سخت تری را تحمل می کنند و باعث کاهش هزینه های فرایندی می شود.

۱-۲-۵- مایعات یونی

مایعات یونی به عنوان نسل جدید کاتالیست ها در صنعت شیمی و تجارت مطرح می شوند [۱۳]. امروزه مایعات یونی از جایگاه ویژه ای برای سنتز سایر مواد برخوردارند. مایعات یونی نمک هایی هستند که در دمای محیط مایع هستند و دمای ذوب آن ها کمتر از ۱۰۰ درجه سلسیوس می باشد. این نمک ها متشکل از آنیون و کاتیون هستند. آن ها دارای فشار بخار ناچیزی هستند و حلالیت خوبی در مواد آلی و غیرآلی دارند. همچنین آن ها توانایی تشکیل سیستم های چندفازی را دارند. خواص فیزیکی و شیمیایی مایعات یونی تحت تاثیر یون های مورد استفاده برای سنتز آن، قرار می گیرد. این نمک ها می توانند به عنوان کاتالیست در واکنش های شیمیایی و حذف فلزات سنگین مورد استفاده قرار گیرند. اخیراً تمایل به استفاده از مایعات یونی در سنتز بیودیزل به عنوان کاتالیست یا حلال افزایش یافته است. شکل (۱-۳) برخی از کاربردهای مایعات یونی در سنتز بیودیزل را نشان می دهد [۱۲].



شکل (۱-۳)- کاربردهای مایعات یونی در تولید بیودیزل [۱۲]

مایعات یونی به عنوان کاتالیست های همگن در نظر گرفته می شوند. بازیافت این کاتالیست ها در پایان واکنش آسان است و جداسازی محصولات به آسانی صورت می گیرد [۱۲،۱۳]. علاوه بر موارد ذکر شده، این کاتالیست ها دارای فعالیت بالایی هستند، پایداری بالایی دارند و به محیط زیست آسیبی نمی رسانند [۱۲]. آن ها حداقل پساب ممکن را تولید می کنند [۱۳]. لذا این نوع کاتالیست به کاتالیست های جامد و مایع رایج ترجیح داده می شوند. اغلب مایعات یونی مورد استفاده در تولید بیودیزل از نوع برونستد[1] اسید می باشند. مایعات یونی می توانند برای فرایند ترانس استری شده برای خوراک های روغنی حاوی

[1] Tung oil

مقادیر بالای اسیدچرب مورد استفاده قرار گیرند و از مسائل مربوط به تشکیل صابون با استفاده از کاتالیست های بازی، جلوگیری کنند. با افزایش طول زنجیر کاتیون و خاصیت آبگریزی مایعات یونی، راندمان تولید بیودیزل افزایش می یابد [۱۳]. برخی از مایعات یونی به کار رفته در سنتز بیودیزل در جدول (۱-۲) گزارش شده است [۱۲].

جدول (۱-۲)- مایعات یونی مورد استفاده در تولید بیودیزل [۱۲]

کاتالیست	خوراک	زمان (h)	دمای واکنش (°C)	نسبت مولی الکل به روغن	بازده بیودیزل (٪)
$[BMIM][CH_3SO_3]$-$FeCl_3$	روغن جاتروفا	۵	۱۲۰	۲:۱	۹۹/۷
$[NMP][\ CH_3SO_3]$	اولئیک اسید	۸	۷۰	۲:۱	۹۶/۵
$[C_3SO_3HMIM][HSO_4]$	روغن چرب[۱]	۶	۱۵۰	۱۷:۱	۹۷/۷
IMC_2OH	روغن پنبه	۵	۶۰	۱۲:۱	۹۸/۶
$[BMIM][OH]$	گلایسرول تری اولئات	۸	۱۲۰	۹:۱	۸۷/۲
$ChCl.ZnCl_5.H_2SO_4$	روغن پالم	٤	٦٥	۱۵:۱	۹۲/۰
$[Et_3NH][Cl]$-$AlCl_3$	روغن سویا	۹	۷۰	۱۲:۱	۹۸/۵

- **مایعات یونی به عنوان حلال در واکنش ترانس استری شدن آنزیمی**

به دلیل افزایش پایداری و فعالیت آنزیم ها در مایعات یونی، این مایعات نسبت به سایر حلال های آلی برای فرایندهای آنزیمی ترجیح داده می شوند [۱۹،۲۰]. جدول (۱-۳) برخی مایعات یونی به کار رفته در تولید بیودیزل همراه با کاتالیست آنزیمی را بیان می کند.

جدول (۱-۳)- مایعات یونی به کار رفته در تولید بیودیزل به عنوان حلال همراه با کاتالیست آنزیمی [۱۹]

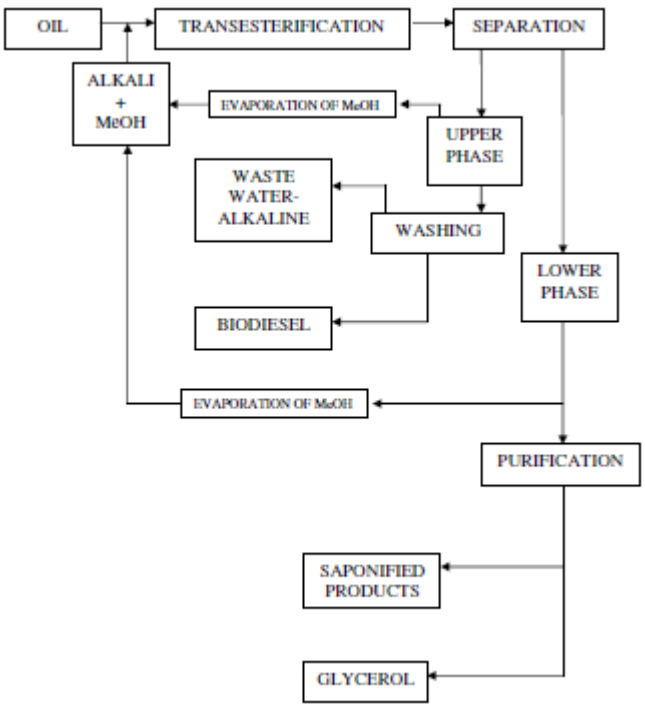
مایع یونی	خوراک	کاتالیست	الکل
$[BMIM][PF_6]$	روغن ذرت	پنیسیلیوم اکسپنسیوم لیپاز	متانول
$[BMIM][PF_6]$	روغن جلبک	کاندیدا آنتراکتیکا لیپاز B	متانول
$[BMIM][PF_4]$, $[BMP][PF_6]$	روغن آفتابگردان	کاندیدا آنتراکتیکا لیپاز B	متانول
$[OMIM][PF_6]$	روغن پسماند	کاندیدا آنتراکتیکا لیپاز B	متانول

استفاده از $[EMIM][TfO]$ برای سنتز بیودیزل از روغن سویا توسط آنزیم دارای راندمان ۸۰ درصد به مدت ۱۲ ساعت می باشد.

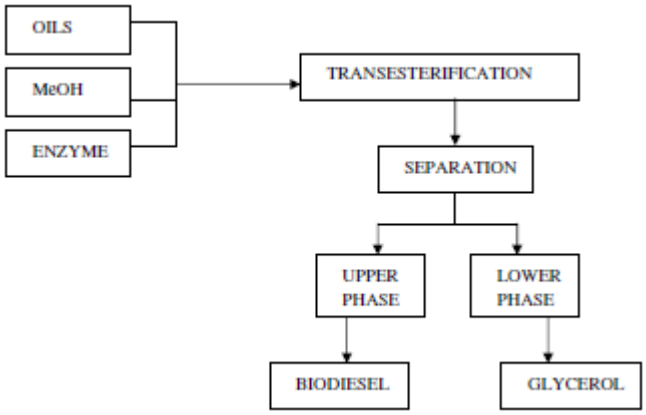
این کاتالیست ها می توانند انواع مختلف خوراک را به بیودیزل تبدیل کنند. دمای متوسط واکنش و راندمان بالای تولید بیودیزل از مزیت های دیگر این کاتالیست ها می باشد [۱۲]. وقتی مایعات یونی در ترانس استری شدن تری گلیسریدها مورد استفاده قرار می گیرند در پایان واکنش یک سیستم دوفازی به وجود می آید زیرا مایعات یونی در فاز آلی غیرمحلولند. فاز مایع یونی و گلایسرول، سه تا چهار بار با آب شسته می شود تا گلیسیرین با خلوص بالایی به دست آید. همچنین فاز آلی متشکل از بیودیزل می باشد [۱۳].

فرایند ترانس استری شدن می تواند بدون کاتالیست انجام شود اما نیازمند افزایش دما می باشد. راندمان این روش در دماهای زیر ۳۵ درجه سلسیوس بسیار پایین است و لذا دماهای بالاتری مورد نیاز است. الکل ها در حالت فوق بحرانی راندمان بهتری دارند. فرایند ترانس استری شدن با متانول در حالت فوق بحرانی توسط محققان گزارش شده است [۲].

از میان کاتالیست های ذکر شده، کاتالیست های بازی در مقیاس صنعتی استفاده می شوند. این کاتالیست ها از نظر هزینه مقرون به صرفه اند و راندمان بالایی دارند. هر چند استفاده از این کاتالیست ها مشکلات افزایش در عملیات پایین دستی شامل جداسازی کاتالیست و متانول واکنش نداده از بیودیزل را دارد. برای دستیابی به بیودیزل خالص باید از شست و شوی مکرر استفاده کرد. شکل های (۱-۴) و (۱-۵) اختلاف در عملیات پایین دستی برای تولید بیودیزل با استفاده از کاتالیست های بازی و آنزیمی را مقایسه می کند [۲].



شکل (۱-۴)- عملیات پایین دستی برای تولید بیودیزل با استفاده از روش بازی [۲]



شکل (۱-۵)- عملیات پایین دستی برای تولید بیودیزل با استفاده از روش آنزیمی [۲]

تولید بیودیزل با استفاده از بیوکاتالیست ها، معایب استفاده از کاتالیست های بازی را حذف می کند و محصول با خلوص بالا به دست می آید. در ضمن استفاده از آنزیم ها نیازمند هیچ گونه عملیات پایین دستی نمی باشد [۱]. تولید بیودیزل با استفاده از بیوکاتالیست ها در سال ۱۹۹۷ توسط هاس[1]، پتنت شد. برای ترانس استری شدن از الکل های مختلفی مانند متانول، اتانول، ایزوپروپانول و بوتانول استفاده می شود اما برای تولید صنعتی معمولاً از متانول به دلیل هزینه ی پایین و در دسترس بودن استفاده می شود [۲].

وانگ[2] تولید بیودیزل از روغن سویا بدون بو را با استفاده از نوزیم ۴۳۵ و لیپوزیم با حلال ترت بوتانول بررسی کرد. نتایج نشان داد راندمان بیودیزل در شرایط بهینه با دمای ۴۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۲ ساعت، ۹۷ درصد است [۲۰]. چن[3] تولید بیودیزل از روغن پسماند را در حضور لیپاز تثبیت یافته در راکتور بسترثابت بررسی کرد. بیش ترین راندمان ۹۱/۰۸ درصد بود که تحت شرایط بهینه در دمای ۴۵ درجه سلسیوس و دبی جریان ۲/۱ میلی لیتر بر دقیقه به دست آمد [۲۱].

۱-۳- منابع روغنی

استفاده از روغن های گیاهی به عنوان ماده ی خام برای تولید بیودیزل موجب افزایش قیمت غذا می شود. استفاده از چربی های حیوانی بازیافت شده و روغن های سرخ کردنی پسماند می تواند قیمت بیودیزل را کاهش دهد. هر چند مقدار روغن های پسماند محدود است و نمی تواند پاسخگوی افزایش نیازها برای سوخت پاک باشد [۲۲].

روغن های میکروبی یا تک سلولی توسط میکروارگانیسم های روغنی شامل باکتری، مخمر، کپک ها و جلبک ها تولید می شود. این روغن ها می توانند به عنوان خوراک برای تولید بیودیزل با توجه به ترکیبات مشابه با اسیدهای چرب روغن گیاهی استفاده شوند. در مقایسه با روغن های گیاهی، روغن های میکروبی

[1] Hass
[2] Wang
[3] Chen

تحت تأثیر فصول و آب هوا قرار نمی گیرند. میکروارگانیسم ها سریع رشد می کنند و برای رشد آن ها می توان از مواد بسیار ساده و ارزان قیمت مانند باقیمانده های غذایی در کشاورزی و صنعت استفاده کرد. همچنین هزینه ی روغن تولیدی بسیار پایین است. برای بهبود بازده تولید لیپید، ترکیبات محیط و شرایط کشت میکروارگانیسم ها مورد بررسی قرار گرفته است [۲۲].

۱-۳-۱- روغن های گیاهی خوراکی

این گروه از روغن ها به دو دسته ی روغن های اشباع مانند روغن های پالم و نارگیل و روغن های غیراشباع مانند کانولا، سویا و آفتابگردان تقسیم می شوند. اسیدهای چرب رایج در روغن های خوردنی شامل اسید لاریک (C12:0)، میریستیک اسید (C14:0)، پالمیتیک اسید (C16:0)، استئاریک اسید (C18:0)، اولئیک اسید (C18:1)، لینولئیک اسید (C18:2) و لینولنیک اسید (C18:3) می باشد.در CX:Y، X و Y به ترتیب بیانگر تعداد اتم های کربن و تعداد پیوندهای دوگانه در مولکول اسیدچرب می باشد. روغن های خوراکی به دلیل در دسترس بودن، نسل اول در تهیه ی سوخت هستند. درجه اشباع و طول زنجیر اسید چرب روی روش تولید و خواص محصولات اثر دارد [۲۳]. مقدار لیپید در روغن های گیاهی در جدول (۱-۴) آورده شده است [۲۴].

جدول (۱-۴)- مقدار لیپید موجود در روغن های گیاهی [۲٤]

روغن	مقدار لیپید (٪)	بازده روغن (kg/ha/yr)	قیمت (US$/kg)
دانه های روغنی			
کانولا	٤٠-٤٥	٥٩٠/٧-٦٦٣/٨	١/٢٣
ذرت	٣-٦	٢٤١/٩-٤٣٨/٨	١/٥٥
پنبه	١٨-٢٠	٢٠٨/١-٢٣٦/٣	١/٧٢
بادام زمینی	٤٥-٥٠	١٢٦٠/١-١٤٠٠/٨	٢/٢٦
سویا	١٨-٢٠	٤٥٠-٥٠٦/٣	١/١٤
آفتابگردان	٣٥-٤٥	٥١٧/٦-٦٦٣/٨	١/٥٢
میوه ها			
نارگیل	٦٥-٦٨	٧٣١/٣-٩٧٨/٨	٠/٨٩
زیتون	١٥-٣٥	١٠١/٣-٢٩٢/٥	٣/٥٨
پالم	٤٥-٥٠	٣٠٠٤-٥٠٠٦	٠/٨٢
هسته ی پالم	٤٥-٥٠	٣٠٠/٤-٥٠٠/٧	٠/٨٨

روغن پالم پتانسیل بالایی با توجه به تولید انبوه آن به عنوان خوراک بیوسوخت ها دارد. روغن نارگیل هم توانایی تولید روغن بالایی دارد اما نیازمند مقدار بارندگی زیادی می باشد [۲۴].