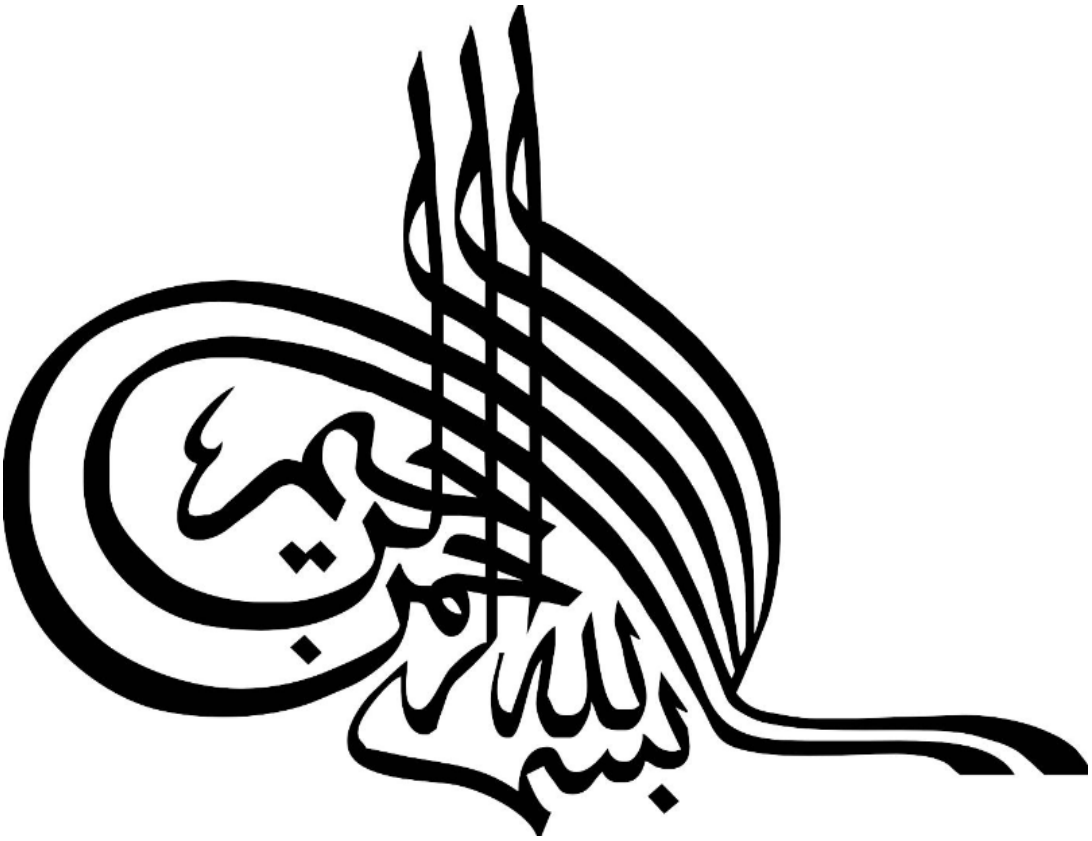

بسم الله الرحمن الرحيم

دانشکده فنی و مهندسی

گروه مهندسی شیمی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد رشته‌ی مهندسی شیمی

گرایش ترمودینامیک و سینتیک

تحت عنوان

تولید بیودیزل با استفاده از ترانس استریفیکاسیون روغن نباتي توسط کاتالیست‌هاي ناهمگن بازي

استاد راهنما

دکتر غلامرضا مرادی

نگارش

سحر دهقانی

بهمن ماه ۱۳۸۹

دانشگاه رازی

دانشکده فنی و مهندسی

گروه مهندسی شیمی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد رشته ی مهندسی شیمی

گرایش ترمودینامیک و سینتیک

نام دانشجو

سحر دهقانی

تحت عنوان

تولید بیو دیزل با استفاده از ترانس استریفیکاسیون روغن نباتی توسط کاتالیست‌های ناهمگن بازی

در تاریخ۸۹/۱۱/۲۵ توسط هیأت داوران زیر بررسی و با درجه عالی به تصویب نهایی رسید

۱- استاد راهنمای پایان نامه دکتر غلامرضا مرادی با مرتبه ی علمی دانشیار امضاء

۲- استاد داور داخل گروه دکتر جمشید بهین با مرتبه ی علمی دانشیار امضاء

۳- استاد داورخارج از گروه دکتر ماندانا اکیا با مرتبه ی علمی استادیار امضاء

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات و

نوآوری های ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه

متعلق به دانشگاه رازی است.

با عنایت به اینکه اگر موفقیتی در این پروژه حاصل گردیده در سایه راهنمایی‌های استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر مرادی بوده بدین وسیله از زحمات بی شائبه ایشان قدردانی می‌نمایم

از تمامی دوستان عزیزم در مرکز تحقیقات کاتالیست دانشگاه رازی که در انجام پروژه مرا یاری نمودند کمال تشکر وقدر دانی را دارم

تقدیم به

پدر صبور

و

مادرمهربانم

چکیده:

این مطالعه به بررسی گروه اکسیدهای قلیایی خاکی در تولید بیودیزل مورد بررسی قرار گرفت و سپس کاتالیست اکسید باریم به عنوان کاتالیست انتخابی برای تولید بیودیزل از روغن گیاهی سویا انتخاب شد. از روش طراحی آزمایش به منظور بهینه سازی شرایط آزمایش استفاده شده است. دما، نسبت مولی متانول به روغن و غلظت اولیه کاتالیست به عنوان متغیرها انتخاب شدند. ماکزیمم بازده تولید بیودیزل و ماکزیمم درصد خلوص بیودیزل به عنوان تابع هدف تعیین گردید. غلظت اولیه کاتالیست به عنوان فاکتوری مهم، دارای اثر منفی بر بازده تولید بیودیزل و اثر مثبت بر روی درصد خلوص بیودیزل می‌باشد. همچنین دما نیز دارای اثر منفی قابل توجهی بر بازده تولید بیودیزل دارد. نسبت مولی متانول به روغن همواره دارای اثر مثبت در افزایش بازده و افزایش درصد خلوص بیودیزل می‌باشد. جهت پیش بینی بازده تولید و درصد خلوص بیودیزل به صورت تابعی از این متغیرها از یک مدل درجه دوم استفاده شده است. حالت بهینه بازده تولید بیودیزل در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد، درصدوزنی کاتالیست ۱٪ و نسبت مولی متانول به روغن۱۲:۱ بدست آمد و حالت بهینه درصد خلوص بیودیزل در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد، درصدوزنی کاتالیست ۵٪ و نسبت مولی متانول به روغن۱۲:۱ بدست آمد. بر اساس مکانیسم ارائه شده یک مدل سینتیکی درجه دوم بدست آمد که به خوبی توانست داده های تجربی را پیش بینی کند.

واژه‌های کلیدی: بیودیزل، متیل استر اسید چرب، طراحی آزمایش، روغن سویا.

فهرست مطالب

فصل اول بیودیزل **۱**

۱-۱-تاریخچه بیودیزل ۲

۱-۲-بیودیزل چیست؟ ۳

۱-۳-مزایای استفاده از بیودیزل ۳

۱-۴-منابع موجود برای تولید بیودیزل ۵

۱-۴-۱- روغن سویا به عنوان منبعی برای تولید بیودیزل ۶

۱-۴-۲- خواص فیزیکی و شیمیایی روغن سویا ۶

۱-۵-تولید بیودیزل از واکنش ترانس استریفیکاسیون ۷

۱-۶-کاتالیست‌های مورد استفاده در تولید بیودیزل ۹

۱-۶-۱-کاتالیستهای همگن بازی ۹

۱-۶-۲- کاتالیستهای همگن اسیدی ۱۰

۱-۶-۳-کاتالیستهای ناهمگن ۱۱

۱-۶-۳-۱- کاتالیستهای ناهمگن اسیدی ۱۲

۱-۶-۳-۲- کاتالیستهای ناهمگن بازی ۱۴

۱-۷-پارامترهای موثر بر میزان تبدیل واکنش ترانس استریفیکاسیون ۱۷

۱-۸-عملکرد بیودیزل در موتورهای دیزلی ۲۰

۱-۹-روش‌های آنالیز متیل استر ۲۳

فصل دوم آزمایشات و مواد مورد استفاده **۲۴**

۲-۱-تعیین عدداسیدی و عدد صابونی ۲۴

۲-۱-۱-اندیس صابونی ۲۵

۲-۱-۲- اندیس اسیدی ۲۷

۲-۲-روند کلی انجام آزمایشات برای تهیه نمونهGC ۲۹

۲-۳-روند کلی انجام آزمایشات برای تهیه نمونه های سینتیکی و تعیین خواص فیزیکی ۳۱

۲-۴-روش طراحی آزمایشات ۳۱

۲-۴-۱-روش فاکتوریل ۳۱

۲-۴-۲-روشRSM ۳۲

۲-۴-۳- مدل های تجربی ۳۳

۲-۴-۴-قدرت پیشگویی مدل ۳۴

۲-۴-۵-آنالیز مدل با اسفاده از جدول ANOVA ۳۵

۲-۴-۶-بدست آوردن نقاط بهینه متغیرها ۳۷

۲-۵-آزمایشات تعیین شرایط بهینه ۳۷

۲-۶-کاتالیستهای مورد استفاده در این تحقیق ۳۷

۲-۶-۱- روش سنتز هیدروتالسیت ۳۸

۲-۶-۲- روش تهیه BaO/γ -Alumina ۳۸

۲-۷-مواد وتجهیزات مورد استفاده.....۳۸
فصل سوم نتایج و بحث ۴۱
۳-۱-نتایج آنالیزهای اولیه برای یافتن بهترین کاتالیست.....۴۲
۳-۲-بهینه سازی شرایط عملیاتی و پارامترهای موثر بر تولید بیودیزل ۴۳
۳-۲-۱- بازده تولید بیودیزل.....۴۴
۳-۲-۲- درصد خلوص بیودیزل.....۴۸
۳-۳-بررسی سینتیکی واکنش ترانس استریفیکاسیون روغن سویا.....۵۱
۳-۴-اثر استفاده از هیدروتالسیتهای Mg-Al و Ca-Al در تولید بیودیزل و اثر نشاندن BaO بر پایه γ – Alumina.....۵۴
۳-۵- مشخصات بیودیزل حاصل از روغن سویا.....۵۵
جمع بندی و پیشنهادات.....۵۷
مراجع و منابع.....۵۹

فهرست شکل ها

شکل ۱-۱- چرخه تولید بیو دیزل در جهان.....۴
شکل ۲-۱- شمایی از سیستم مورد استفاده.....۲۹
شکل ۲-۲- جداسازی فاز بیودیزل و گلیسرین.....۳۰
شکل ۳-۱- نمودار ستونی میزان بازده برای کاتالیست های مختلف.....۴۲
شکل ۳-۲- تاثیرات دما، غلظت کاتالیست و متانول بر بازده بیودیزل.....۴۵
شکل ۳-۳- تاثیرات برهمکنش متغیرها بر بازده بیودیزل.....۴۵
شکل ۳-۴- منحنی سه بعدی تغییرات بازده تولید بر اساس سه متغیر دما، درصد وزنی کاتالیست کاتالیست و نسبت مولی متانول.....۴۶
شکل ۳-۵- کانتورهای تغییرات بازده بر اساس سه متغیر دما، درصد وزنی کاتالیست کاتالیست و نسبت مولی متانول.....۴۷
شکل ۳-۶- تاثیرات دما، درصد وزنی کاتالیست و نسبت مولی متانول به روغن بر روی درصد خلوص بیودیزل ۴۸
شکل ۳-۷- تاثیرات برهمکنش متغیرها بر بازده بیودیزل.....۴۹
شکل ۳-۸- منحنی سه بعدی تغییرات بازده تولید بر اساس سه متغیر دما، درصد وزنی کاتالیست و نسبت مولی متانول.....۵۰
شکل ۳-۹-کانتورهای تغییرات بازده بر اساس سه متغیر دما، درصد وزنی کاتالیست و نسبت مولی متانول ۵۰
شکل۳-۱۰- روند پیشرفت واکنش ترانس‌استریفیکاسیون بر اساس تغییرات غلظت متیل استر.....۵۱
شکل۳-۱۱-تطبیق فرض واکنش درجه دوم با نتایج تجربی در دمای۵۵ درجه سانتیگراد.....۵۳
شکل۳-۱۲-تطبیق فرض واکنش درجه دوم با نتایج تجربی در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد.....۵۳
شکل۳-۱۳-تطبیق فرض واکنش درجه دوم با نتایج تجربی در دمای۶۵ درجه سانتیگراد.....۵۴
شکل۳-۱۴-نتایج استفاده از هیدروتالیست‌های سنتزی و کاتالیست‌های باپایه.....۵۵

فهرست جدول ها

جدول۱-۱-درصد ترکیب اسید چرب در روغن سویا.....۷
جدول۱-۲- خواص سوختی متیل استر های شکل گرفته از روغن های مختلف.....۹
جدول ۱-۳-کاتالیست های همگن که تا کنون در ترانس استریفیکاسیون مورد استفاده قرار گرفته اند.....۱۱
جدول۱-۴-مقایسه کاتالیست های همگن و ناهمگن در واکنش ترانس استریفیکاسیون.....۱۲
جدول۱-۵-کاتالیست های ناهمگن که تاکنون در ترانس استریفیکاسیون مورد استفاده قرار گرفته‌اند.....۱۶
جدول۱-۶-مقایسه استاندارد های دیزل و بیو دیزل.....۲۳
جدول ۲-۱- نتایج اندیس صابونی.....۲۶
جدول ۲-۲-نتایج درصد اسید های چرب.....۲۸
جدول ۲-۳- نتایج اندیس اسیدی روغن تصفیه شده ۲۸
جدول ۲-۴- نتایج اندیس اسیدی روغن مصرف شده.....۲۸
جدول۲-۵-جدول تحلیل ANOVA.....۳۵
جدول ۳-۶-متغیر ها و سطوح انتخاب شده در طراحی آزمایشات.....۳۷
جدول ۲-۷-مواد مورد استفاده.....۳۹
جدول ۲-۸-تجهیزات مورد استفاده.....۳۹
جدول ۲-۹ -مشخصات روغن خریداری شده از شرکت نازگل کرمانشاه.....۴۰
جدول۲-۱۰-مشخصات ستون دستگاه کروماتوگراف گازی.....۴۰
جدول۳-۱- نتایج استفاده از کاتالیست های مختلف در تولید بیودیزل.....۴۲
جدول۳-۲-جدول طراحی آزمایش و نتایج حاصله.....۴۳
جدول ۳-۳- نتایج حاصل از آنالیزکروماتوگراف‌گازی و روند پیشرفت واکنش.....۵۱
جدول ۳-۳-خصوصیات سوخت بیو دیزل بر اساس استاندارد ASTM D6751.....۵۵

فصل اول

بیودیزل

مقدمه

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 ارائهٔ منابع جدید و تجدیدپذیر انرژی کرده و اکنون این موضوع از اولویتهای ملل مختلف به شمار می آید[۶-۱]. مشکلات آلودگی محیط زیست، انتشار گازهای گلخانه ای و گازهای آلایندهٔ محیط زیست باعث گردیده تا جوامع مختلف در مورد پاک بودن و تجدید پذیر بودن منابع جدید انرژی دقت نظر کافی داشته باشند[۹-۳،۶]. بنابراین در مسیر مطرح کردن یک منبع جدید انرژی که هم پاک باشد، هم تجدید پذیر و باعث کاهش وابستگی به کشورهایی که دارای منابع انرژی فسیلی هستند باشد، به انواع سوختهای زیستی می‌رسیم که بیودیزل یکی از انواع آن است[۱۰،۹،۶]. گزینه های دیگر مثل بیوگاز با مشکلات محتوای پایین انرژی و مشکلات ذخیره سازی مواجه است. همینطور گزینهٔ بیواتانول نیز با مشکل محتوای پایین انرژی و عدد ستان کم مواجه است. علاوه بر این نمی‌توان آنها را مستقیماً در موتورهای موجود استفاده کرد و می‌بایست اصلاحات ساختاری روی موتورها صورت گیرد[۱۱].

۱-۱-تاریخچه بیودیزل:

سوخت بیودیزل از سالهای ۱۹۰۰ 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 سوختهای زیستی بیشتر شد. استفادهٔ مستقیم از روغنهای گیاهی در موتور دیزل به علت ویسکوزیتهٔ زیاد و فراریت کم موجب مشکلاتی از قبیل رسوب گرفتگی سیستم تزریق، شکستن رینگهای پیستون و ... می گردد. برای مقابله با این مشکل عموماً از پیرولیز استفاده می‌شد که باعث کاهش ارزش حرارتی و گاهاً تولید بنزین به جای دیزل می شد. سر انجام اصلاح ساختار شیمیایی روغنهای گیاهی توسط واکنش ترانس استریفیکاسیون موجب گردید تا محصولی دارای خواصی بسیار نزدیک و بعضاً بهتر از دیزل شود[۷].

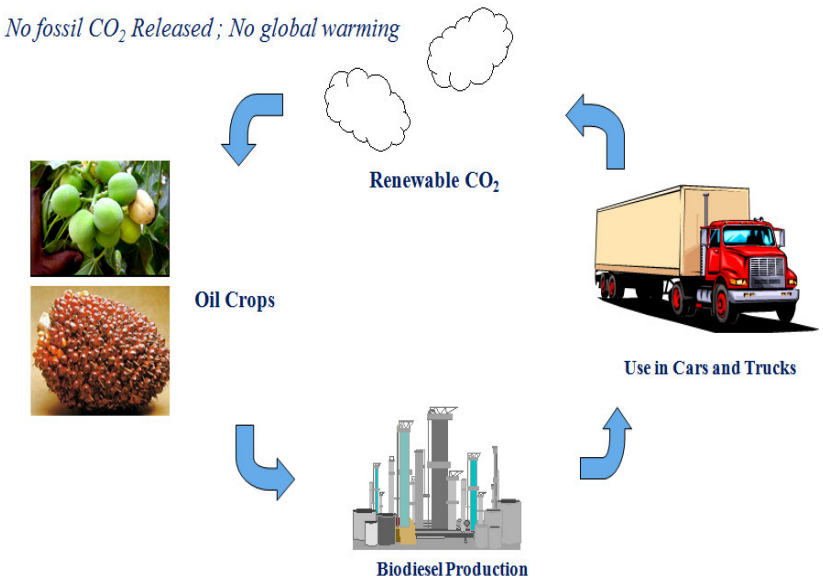
۱-۲- بیودیزل چیست؟

بیودیزل عبارتست از آلکیل استرهای اسید چرب با زنجیر خطی و طولانی که با انجام واکنش ترانس-استریفیکاسیون تری‌گلیسریدها با یک الکل در حضور کاتالیست مناسب حاصل می گردد[۱۰-۲،۳،۶]. این سوخت که دارای خواصی شبیه و به مراتب بهتر از دیزل فسیلی است می تواند مستقیماً و بدون ایجاد تغییرات در موتورهای دیزل استفاده شود[۱۲،۱۱،۹،۷،۳]. از مزایای آن می توان به روانسازی بهتر، انتشار کمتر آلاینده ها از قبیل دوده، منوکسیدکربن و دی اکسید گوگرد، دمای جوش بالا، تجدید پذیری و زیست تجزیه‌پذیری و از همه مهمتر کاهش تجمع گازهای گلخانه‌ای در جو و ... اشاره کرد[۱۳-۳،۱۱،۹-۱].

بیودیزل مخلوط آلکیل استرهای مشتق شده از ترانس استریفیکاسیون تری‌گلیسریدها و استری‌شدن اسیدهای چرب آزاد با یک الکل کوتاه زنجیر است[۱،۵،۶،۷]. بر اساس تعریف ASTM بیودیزل عبارتست از: «منوآلکیل استرهای اسیدهای چرب با زنجیرۀ بلند که از مواد خام چرب تجدیدپذیر مانند روغنهای گیاهی یا چربی های حیوانی تهیه می گردد». عبارت "Bio" نماد تجدیدپذیری و منشأ زیستی آن و عبارت "Diesel" نماد شباهت آن به سوخت دیزل و کاربرد آن در موتورهای دیزل است [۱۱،۱۲،۱۴]. متانول به دلیل ارزانی و فراوانی معمولاً بیشتر مورد استفاده است. لذا عبارت « متیل استرهای اسید چرب» یا "FAME" برای بیودیزل مصطلح می باشد در شکل مقابل چرخۀ تولید بیو دیزل دیده می شود. انرژی خورشیدی به همراه دی اکسید کربن در جو طی فرآیند فتوسنتز به کربوهیدارت تبدیل شده که تشکیل دهندۀ غذای انسانی و حیوانی است. از این میان بخشی می تواند به بیودیزل تبدیل شده که به مصرف صنعت و حمل و نقل می رسد. CO_2 و انرژی حاصل به همراه نور خورشید صرف تهیه گیاهان می‌گردد و این چرخه تکرار می گردد[۱۴،۱۲]. شکل ۱-۱ این چرخه را نشان می‌دهد.

۱-۳- مزایای استفاده از بیودیزل

در مراجع مختلف به مزایای ناشی از کاربرد بیودیزل اشاره شده است که از آن جمله انتشار کمتر آلودگی، زیست تجزیه‌پذیری ، عدم مسمومیت ، قدرت روانسازی بالاتر و فراریت کمتر است و بیودیزل تنها گزینه‌ای است که از دیدگاه لایحۀ Clean Air Act ۱۹۹۰ مورد تأیید است[۱،۲،۸،۹،۱۱]. اصولاً به دلیل عدم حضور ترکیبات گوگردی و آروماتیکی انتشار آلودگی های مربوطه منتفی است[۱۴،۱۲]. منبع گیاهی و حیوانی بیودیزل باعث تجدید پذیری و زیست تجزیه پذیر آن است[۱۱،۹،۸،۵،۳]. استخراج روغن از منابع گیاهی آسان است و محصولات جانبی استخراج بعنوان منابع غذایی سرشار حیوانی مطرح است.



شکل ۱-۱- چرخه تولید بیو دیزل در جهان[۱٤]

این روغنها دارای خواص نزدیک به دیزل فسیلی است و به دلیل مایع بودن نگهداری و حمل و نقل آن آسان است[۱۴]. به دلیل نزدیک بودن خواص بیودیزل به دیزل فسیلی، بیودیزل می تواند مستقیماً بدون تغییر در سیستم‌های احتراق موجود به جای دیزل فسیلی استفاده شود[۱۴،۹].

٪۸۸ از انرژی مورد نیاز دنیا از منابع تجدید ناپذیر هیدروکربنی تأمین می گردد که به ازای آن مقادیر زیادی از انواع گازهای گلخانه ای وارد اتمسفر می گردد که با جایگزین شدن بخشی از آن با بیودیزل می توان تا حدی آن را کنترل کرد[۱۴]. در صورتی که از بیودیزل به جای دیزل فسیلی استفاده شود به ازای هر کیلوگرم آن ۳/۲ کیلوگرم از میزان CO_2 جو کاسته می شود[۱۱،۹،۲]. در جایی دیگر کاهش ۴۵ درصدی گازهای گلخانه‌ای برای این مورد گزارش شده است[۱۵،۱۰]. دفع کمتر SO_x, CO , PM ، کاهش میزان CO_2 تجمع یافته در جو و زیست تجزیه پذیری بالا از عواملی است که به کاهش آلودگی های زیست محیطی کمک می‌کند[۹،۵]. سالانه مقادیر زیادی روغن پس مانده خوراکی از منازل و رستورانها جمع آوری شده و در محیط زیست رها می‌گردد[۱،۳،۱۴]. با استفاده از روغنهای پس مانده خوراکی مشکل دفع آنها به محیط زیست حل می شود[۱۱،۱۴]. استفاده از بیودیزل در کشورهایی که کشاورزی پررونق دارند باعث استقلال و کاهش وابستگی آنها به کشورهای دارای انرژی می‌شود[۱۰،۷].

۱-٤-منابع موجود برای تولید بیودیزل

هر گونه از انواع منابع گیاهی یا حیوانی تری‌گلیسرید می تواند به عنوان منبع تولید بیودیزل استفاده شود. بنابراین انواع دانه‌های روغنی گیاهی، انواع چربیهای حیوانی و انواع پسابهای چرب از منابع متصور در این خصوص می‌باشند[۳،۸]. مبنای انتخاب مادهٔ خام قیمت و موجودیت آن است[۷]. حدود ٪۸۰ از هزینهٔ تولید بیودیزل را مواد خام تشکیل می‌دهند[۱۴]. از دیدگاه واکنش شیمیایی روغن نباتی تصفیه شده بهترین خوراک است چون سریع و آسان به بیودیزل تبدیل می‌شود[۸]. مهمترین مانع بر سر راه تجاری شدن تهیهٔ بیودیزل هزینهٔ بالای تمام شدهٔ آن است. استفاده از منابع ارزان قیمت مثل روغنهای پس‌ماندهٔ خوراکی و چربیهای حیوانی به جای استفاده از روغنهای خوراکی تصفیه شده علاوه بر کاهش قیمت تمام شدهٔ بیودیزل سبب بازیابی و استفادهٔ مجدد از دورریزها است [۱،۳].

جستجو برای یافتن منابع ارزانتر برای تهیهٔ بیودیزل از مهمترین رویکردهایی است که محققان مختلفی به آن پرداخته اند. استفاده از انواع روغنهای غیر خوراکی مثل روغن کرچک، روغن پنبه دانه، روغن تخم کتان و ...، روغنهای خوراکی ارزان قیمت، روغنهای آشپزی مستعمل و چربیهای حیوانی برای کاهش قیمت بیودیزل پیشنهاد شده است[۱،۳،۷،۸،۱۱]. استفاده از روغنهای غیرخوراکی برای تهیهٔ بیودیزل دردست بررسی است[۳]. از منابع روغنی ارزان می توان به دانه های روغنی غیر خوراکی مثل : پنبه دانه، Linseed , Castor , Rubberseed , Neem , Nagchampa , Mahua , Karanja, Jatropha curcus , Cuphea, Bahapilu , Gold-of-Pleasure , Ethiopian mustard , Cardon ,Tonkabean و Tigernut اشاره کرد[۱۴]. دانه های روغنی مختلفی از جمله Jatropha و Karanja وجود دارند که به ترتیب دارای ٪۴۰ و ٪۳۳ روغن در دانه های آن است و به دلیل مسمومیت آنها خوراکی نیستند[۷]. در تحقیقی با کاتالیست KOH برای روغن Jatropha و Karanja به ترتیب تبدیل ۹۰ تا ٪۹۵ و ۸۰ تا ٪۸۵ به دست آمد[۱۶].تهیهٔ منابع ارزان و دارای محدودیت کمتر تولید بگونه‌ای که با تولید بیودیزل از منابع غذایی انسانی کم نشود، امری اجتناب ناپذیر است. در این خصوص استفاده از جلبک Microalga به دلیل رشد بالای آن، محتوای چربی بیشتر، کشت چند نوبته و استفاده از آبهای شور و پسابها و ... راهکاری مناسب به نظر می رسد[۱۴].جلبک‌ها منابعی هستند که اخیراً برای تولید چربی مورد توجه قرار گرفته‌اند. جلبکها با استفاده از CO_2 و نور خورشید، قند و پروتئین تولید می کنند. آنها هنگام خفگی با ازت مقدار زیادی روغن تولید می کنند[۷].

تهیه بیودیزل از روغنهای پس ماندهٔ خوراکی یک گزینهٔ نوید بخش است. چراکه این گونه روغنها با هزینهٔ خیلی کمتری نسبت به روغنهای تازه قابل تهیه هستند[۱۶]. روغنهای مستعمل خوراکی منبع عظیم چربی است که به محیط زیست تخلیه شده و موجب آلودگی محیط زیست می گردد[۸]. امروزه در دنیا سالانه حدود ۱۳۹,۰۰۰,۰۰۰تن دانه روغنی تولید می شود که مقدار زیادی از آن برای سرخ کردن مصرف می شود که پس از مصرف باید دفع شود. تخمین زده می شود سالیانه ۲۰ میلیون تن روغن و چربی برای سرخ کردن در

سراسر دنیا استفاده می شود[۱۴]. تخمین زده می شود روغن پس ماندهٔ جمع آوری شده در شهر گوانگجو، سومین شهر پرجمعیت چین سالانه حدود ۲۰۰۰۰ تن باشد. این منبع عظیم می تواند خوراک خوبی برای تهیهٔ بیودیزل باشد[۸]. تخمین زده می شود در اتحادیهٔ اروپا بتوان سالانه ۰/۷. تا ۱ میلیون تن روغن پس ماندهٔ خوراکی جمع آوری گردد[۱]. بر اساس تحقیقی در سال ۱۹۹۹ بطور متوسط در کانادا به ازای هر فرد ۹ پوند چربی زرد در پسابها تولید می گردد[۱۱].

۱-٤-۱-روغن سویا به عنوان منبعی برای تولید بیودیزل

قابلیت سوختن یک سوخت پیشنهادی بر این اساس است که این سوخت به راحتی در موتور مورد نظر می سوزد یا نه. در موتورهای دیزلی قابلیت سوختن بستگی به خواص سوخت نظیر ویسکوزیته دارد. ویسکوزیته یکی از مهمتری خواص بیودیزل است و بایستی بر طبق استانداردهای تعریف شده باشد. بیو دیزل حاصله از روغن سویا ویسکوزیته ای نزدیک به ویسکوزیته‌ی دیزل نفتی دارد و این می‌تواند یک دلیل خوب برای استفاده از روغن سویا باشد. در ایالات متحده نیز روغن سویا بهترین گزینه برای تولید بیو دیزل می باشد[۹]. استفاده از روغن سویا به دلیل واردات زیاد این روغن به کشور در حال حاضر ممکن‌ترین گزینه برای تولید بیودیزل می‌باشد.

۱-٤-۲-خواص فیزیکی و شیمیایی روغن سویا

کیفیت و کمیت ترکیبات اسید های چرب روغن سویا که توسط شرکت روغن نازگل کرمانشاه اعلام شده است در جدول ۱-۱ نشان داده شده است.

جدول۱-۱-درصد ترکیب اسید چرب در روغن سویا

اسید چرب	ترکیب درصد
اسید میریستیک	۰/۰۹
اسید پالمیتیک	۱۰/۶۳
اسید پالمیتولئیک	۰/۰۹
اسید مارگاریک	۰/۰۹
اسیدمارگارالوئک	۰/۰۵
اسید استئاریک	۵/۱۵
اسید اولئیک	۲۴/۵۳
اسید لینولئیک	۵۱/۸
اسید لینولنیک	۶/۴
اسید آراشیدیک	۰/۴
اسید بهنیک	۰/۴
اسید اروسیک	۰/۳۷

۱-۵-تولید بیودیزل از واکنش ترانس‌استریفیکاسیون

بیودیزل از ترانس استریفیکاسیون تری گلسیریدها با یک الکل که عمدتاً متانول است در حضور کاتالیست تهیه می شود. شرح واکنش آن بصورت زیر است[۱۵،۱۱،۹،۴،۲،۱] :

$$\begin{array}{lcl} R_1COOCH_2 & & HOCH_2 \quad R_1COOCH_3 \\ R_2COOCH & + 3CH_3OH \xleftrightarrow{catalyst} & HOCH \quad + \quad R_2COOCH_3 \\ R_3COOCH_2 & & HOCH_2 \quad R_3COOCH_3 \end{array}$$

$$Triglycerid \quad + \quad 3MeOH \xleftrightarrow{catalyst} Glyserol \quad + Methylesters(Biodiesel)$$

مقدار آب و اسیدهای چرب آزاد روغن در فرآیندهای کاتالیستی مهم بوده و باعث کاهش راندمان است[۱۷،۱۶]. در صورتی که روغن دارای اسیدهای چرب آزاد باشد، اسیدهای چرب آزاد در حضور کاتالیست اسیدی طی واکنش استری شدن به بیودیزل تبدیل می‌شوند[۲،۴،۶]:

$$\begin{array}{ccc} RCOOH + CH_3OH & \xleftrightarrow{Acid\ Cat.} & RCOOCH_3 + H_2O \\ FFA & & Biodiesel \end{array}$$

حضور آب در خوراک و محیط واکنش از سویی روی فعالیت کاتالیست اثر منفی داشته از سوی دیگر باعث افت تبدیل واکنش بالا و در نهایت افت بازده تولید بیودیزل می‌شود.هنگامی که در حضور اسید چرب آزاد (بیش از ۰/۵٪ وزنی) از کاتالیست قلیایی استفاده شود کاتالیست مصرف شده و صابون تشکیل می-شود[۱،۲،۳،۴،۵،۱۱] :

$$\underset{FFA}{RCOOH} + \underset{alkali}{KOH} \longrightarrow \underset{soap}{RCOOK} + H_2O$$

با انجام واکنش صابونی شدن از سویی کاتالیست مصرف می‌گردد و از سوی دیگر صابون ناخالصی است که باید حذف گردد. همچنین تشکیل آب باعث تضعیف واکنش استری شدن می شود[۱،۲]. انحلال صابون در فاز گلیسرول موجب افزایش انحلال بیودیزل در گلیسرول و دشواریهای جداسازی و خالص‌سازی محصول می‌شود[۴]. برای مقابله با مشکل اسیدهای‌چرب‌آزاد اخیراً فرآیندهای دو مرحله‌ای شامل یک مرحله استریفیکاسیون اسیدی برای حذف اسیدهای چرب آزاد و در ادامه یک مرحله ترانس استریفیکاسیون برای تبدیل تری گلسیریدها به بیودیزل پیشنهاد شده است[۱،۳،۸،۱۱].

افزایش دما ، غلظت کاتالیست و نسبت متانول به روغن موجب افزایش راندمان است[۲،۳،۱۱]. اختلاط شدید در طول واکنش لازم است چون واکنشگرها در دو فاز غیر ممزوج قرار دارند[۳،۹]. مهمترین عامل موثر در تولید بیودیزل غلظت کاتالیست است[۴]. جدول ۱-۲ خواص مربوط به متیل استر های شکل گرفته از روغن های مختلف را لیست کرده است[۱۸].

جدول۱-۲- خواص سوختی متیل استر های شکل گرفته از روغن های مختلف[۲۸]

Methyl ester of vegetables oil	Cetane number	Cloud point (°C)	Pour point (°C)	Flash point (°C)	Density Iodine(kg/l)	Value
Ground nut	۵۴	۵	–	۱۷۶	۰/۸۸۳	۱۰۶- ۸۰
Cotton	۵۱	–	۴-	۱۱۰	–	–
Soybean	۴۵	۱	۷-	۱۷۸	۰/۸۸۵	۱۴۳- ۱۷
Rapeseed	۵۴	۲-	۹-	۸۴	–	–
Babassu	۶۳	۴	–	۱۲۷	۰/۸۷۵	۱۰-۱۸
Palm	۶۲	۱۳	–	۱۶۴	۰/۸۸۰	۳۵-۶۱
Sunflower	۴۹	۱	–	۱۸۳	۰/۸۶۰	۱۴۵- ۱۱۰
Tallow	–	۱۲	۹	۹۶	–	۳۵-۴۸
B20 (blend)	۵۱	–	۱۶-	۱۲۸	۰/۸۵۹	–
Diesel	۵۰	–	۱۶-	۷۶	۰/۸۸۵	–

در ترانس‌استریفیکاسیون کاتالیستی که متانولیز هم گفته می شود از اسید ها و باز ها به عنوان کاتالیست استفاده می‌شود. کاتالیست های همگن بازی نظیر هیدروکسیدسدیم، هیدروکسیدپتاسیم و متوکسید پتاسیم و کاتالیست‌های همگن اسیدی نظیر اسیدسولفوریک، اسیدهیدروکلریک، اسید سولفونیک هستند. کاتالیست های ناهمگن، جامدات اسیدی یا بازی هستند که شامل سیلیکات های تیتانیم، ترکیبات فلزی قلیایی خاکی و رزین های تعویض آنیونی می باشند[۱۹]. با وجود کاربرد رو به رشد کاتالیست‌های ناهمگن، هنوز استفاده از کاتالیست های همگن در صنعت متداول‌تر است[۲۰،۲۱].

۱-۶-کاتالیست‌های مورد استفاده در تولید بیودیزل

۱-۶-۱- کاتالیست‌های همگن بازی

در واکنش های ترانس استریفیکاسیون توسط کاتالیست های همگن بازی، فرایند هایی که توسط آلکوکسیدها[۲۲،۲۳] و هیدروکسیدها[۲۰،۲۴-۲۶]و کربنات‌های[۲۷] فلزات قلیایی کاتالیز می‌شوند،