

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

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



دانشگاه رازی

دانشکده شیمی

گروه شیمی فیزیک

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

عنوان پایان نامه

تهیه و شناسایی نانوکاتالیست‌های اصلاح شده استرانسیم ساپورت شده بر روی زئولیت
ZSM-5 برای تبدیل روغن‌های خوراکی به بیودیزل

استاد راهنما:

دکتر مصطفی فیضی

نگارش:

گلاره خواجوی

اسفند ماه ۱۳۹۲



دانشگاه رازی

دانشکده شیمی

گروه شیمی فیزیک

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد رشته‌ی شیمی

گرایش شیمی فیزیک

نام دانشجو

گلاره خواجهی

تحت عنوان

تهیه و شناسایی نانوکاتالیست‌های اصلاح شده استرانسیم ساپورت شده بر روی زئولیت

ZSM-5 برای تبدیل روغن‌های خوراکی به بیودیزل

در تاریخ توسط هیأت داوران زیر بررسی و با درجه به تصویب نهایی رسید.

امضاء ۱- استاد راهنما دکتر مصطفی فیضی با مرتبه‌ی علمی استادیار

امضاء ۲- استاد داور داخل گروه دکتر حمیدرضا رفیعی با مرتبه‌ی علمی استادیار

امضاء ۳- استاد داور خارج گروه دکتر مسعود شریعتی راد با مرتبه‌ی علمی استادیار

ماحصل آموخته بایم را تقدیم می‌کنم:

به آنان که مهر آسمانی شان آرام بخش آلام زمینی ام است؛

به استوارترین تکیه گاهم، دستان پر مهر پدرم؛

به زیباترین نگاه زندگیم، چشمان مادرم؛

به مایه آرامشم، نازنین خواهرم؛

به همفران مهربان زندگیم، برادرانم؛

و به همراه همیشگی زندگیم، همسرم؛

که هرچه آموختم در مکتب عشق شما آموختم و هرچه بگو شتم قطره ای از دریای بی کران مهربانیتان را نتوانم پاس گویم.

بدینوسیله از زحمات جناب آقای دکتر فیضی استاد راهنمای گرانقدرم که در راهنمایی و فراهم نمودن امکانات

لازم از پیچ تلاشی فروگذار نکردند کمال تشکر را دارم.

از جناب آقای دکتر حمید رضا رفیعی به لحاظ حمایت‌های بی دریغ و زحمات بی‌شائبه ایشان و همچنین از سرکار

خانم فاطمه جعفری کمال تشکر و قدردانی را دارم و برای همه این عزیزان، موفقیت و طول عمر را از

خداوند منان خواستارم.

چکیده

در این کار تحقیقاتی، فعالیت نانوکاتالیست‌های استرانسیم محمل شده بر روی زئولیت ZSM-5 در واکنش ترانس‌استریفیکاسیون روغن آفتابگردان برای تولید بیودیزل مورد بررسی قرار گرفته است. کاتالیست‌ها با روش تلقیح مرطوب تهیه شده‌اند. اثر نسبت‌های وزنی مختلف Sr/ZSM-5، Ba-Sr/ZSM-5 و شرایط کلسیناسیون روی فعالیت کاتالیستی مورد بررسی قرار گرفته است. فعالیت کاتالیست $y\text{Ba}-x\text{Sr}/\text{ZSM}-5$ ($x = 6$) درصد وزنی استرانسیم نسبت به وزن پایه و $y = 4$ درصد وزنی باریم نسبت به فلز فعال) که در دمای 600°C ، به مدت زمان 6 ساعت، در شرایط مختلف عملیاتی مانند نسبت مولی متانول به روغن، درصد وزنی کاتالیست به روغن، زمان و دمای واکنش نیز مورد مطالعه قرار گرفته است. مطابق نتایج، این کاتالیست به عنوان کاتالیست بهینه برای تولید بیودیزل بدست آمده است. در شرایط عملیاتی بهینه شامل نسبت متانول به روغن 9:1، نسبت کاتالیست به روغن 3 درصد وزنی، دمای واکنش 60°C ، سرعت بهم خوردن 500 دور بر دقیقه و مدت زمان واکنش 3 ساعت، بیشترین درصد تبدیل بیودیزل (87/72 درصد) ایجاد شده است. کاتالیست‌های تهیه شده توسط روش‌های دستگاهی نظیر: XRD، FT-IR، SEM، TEM و BET مورد شناسایی قرار گرفته‌اند. در نهایت، سینتیک واکنش ترانس‌استریفیکاسیون روغن آفتابگردان و متانول در حضور نانوکاتالیست بهینه Ba-Sr/ZSM-5 مورد بررسی قرار گرفته است. واکنش‌های سینتیکی در شرایط عملیاتی بهینه شامل نسبت متانول به روغن 9:1، نسبت کاتالیست به روغن 3 درصد وزنی، سرعت بهم زدن 500 rpm، زمان واکنش 180-20 دقیقه و در دماهای 333-323 K انجام گرفته‌اند. مطابق نتایج بدست آمده، سینتیک شبه مرتبه دوم برگشت‌ناپذیر برای تبدیل تری‌گلیسرید، در بهترین تطابق با داده‌ها بدست آمده است. انرژی فعالسازی و ضریب پیش‌نمایی، با بکار بردن معادله آرنیوس به ترتیب برابر با $67 / 0.3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ و $9.29 \times 10^8 \text{ min}^{-1}$ بدست آمده‌اند.

واژه‌های کلیدی: نانوکاتالیست، بیودیزل، ترانس‌استریفیکاسیون، شرایط بهینه، سینتیک واکنش

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول: بیو دیزل

۲	مقدمه.....
۳	۱-۱- تاریخچه بیو دیزل.....
۴	۱-۲- تعریف بیو دیزل.....
۵	۱-۳- مزایا و معایب بیو دیزل.....
۹	۱-۴- منابع موجود برای تولید بیو دیزل.....
۹	۱-۴-۱- روغن های گیاهی (خوراکی و غیر خوراکی).....
۱۰	۱-۴-۲- چربی های حیوانی.....
۱۰	۱-۴-۳- روغن های پسماند خوراکی.....
۱۱	۱-۴-۴- روغن تولیدی با استفاده از جلبک ها.....
۱۱	۱-۵- ویژگی های فیزیکی و شیمیایی روغن های مورد استفاده برای تولید بیو دیزل.....
۱۲	۱-۵-۱- روغن آفتابگردان به عنوان منبعی برای تولید بیو دیزل.....
۱۳	۱-۶- روش های سنتز بیو دیزل.....
۱۳	۱-۶-۱- روش اختلاط مستقیم.....
۱۴	۱-۶-۲- روش میکروامولسیون.....
۱۴	۱-۶-۳- ترانس استریفیکاسیون کاتالیستی.....
۱۶	۱-۷- کاتالیست های مورد استفاده در تولید بیو دیزل.....
۱۶	۱-۷-۱- کاتالیست همگن.....
۱۶	۱-۷-۱-۱- کاتالیست همگن اسیدی.....
۱۷	۱-۷-۱-۲- کاتالیست همگن بازی.....
۱۸	۱-۷-۲- کاتالیست ناهمگن.....
۱۹	۱-۷-۳- آنزیم ها.....
۲۰	۱-۸- تولید بیو دیزل با استفاده از ترانس استریفیکاسیون غیر کاتالیستی.....
۲۰	۱-۸-۱- ترانس استریفیکاسیون با الکل فوق بحرانی.....
۲۱	۱-۸-۲- ترانس استریفیکاسیون با استفاده از کمک حلال.....
۲۲	۱-۹- ترانس استریفیکاسیون با استفاده از مایکروویو.....

- ۱۰-۱- ترانس استریفیکاسیون با استفاده از اولتراسونیک..... ۲۳
- ۱۱-۱- پارامترهای موثر بر درصد تبدیل بیودیزل در واکنش ترانس استریفیکاسیون..... ۲۴
- ۱-۱۱-۱- نوع روغن..... ۲۴
- ۲-۱۱-۱- اثر اسید چرب آزاد و آب..... ۲۵
- ۳-۱۱-۱- نوع کاتالیست..... ۲۷
- ۴-۱۱-۱- مقدار کاتالیست..... ۲۷
- ۵-۱۱-۱- نسبت مولاری الکل به روغن..... ۲۷
- ۶-۱۱-۱- دمای واکنش..... ۲۸
- ۷-۱۱-۱- زمان واکنش..... ۲۸
- ۸-۱۱-۱- سرعت هم زدن..... ۲۸
- ۹-۱۱-۱- استفاده از حلال‌های کمکی آلی..... ۲۹

فصل دوم: کاربردهای نانو تکنولوژی در ساخت کاتالیست ها

- ۱-۲- نانو تکنولوژی و روش‌های مختلف سنتز نانوذرات..... ۳۱
- ۱-۱-۲- تاریخچه فناوری نانو..... ۳۱
- ۲-۱-۲- کاربرد فناوری نانو در شیمی..... ۳۳
- ۳-۱-۲- نانو کاتالیست‌ها..... ۳۵
- ۲-۲- کاربرد کاتالیست‌های ناهمگن در واکنش ترانس استریفیکاسیون..... ۳۶
- ۱-۲-۲- اجزای کاتالیست..... ۳۶
- ۱-۱-۲-۲- فاز فعال..... ۳۷
- ۲-۱-۲-۲- پایه..... ۳۷
- ۳-۱-۲-۲- تقویت کننده..... ۳۹
- ۳-۲- روش‌های مختلف سنتز نانوذرات..... ۳۹
- ۱-۳-۲- روش تلقیح..... ۴۰
- ۱-۱-۳-۲- تلقیح مرطوب..... ۴۰
- ۲-۱-۳-۲- تلقیح خشک..... ۴۰
- ۲-۳-۲- روش هم‌رسوبی..... ۴۱
- ۳-۳-۲- روش سل-ژل..... ۴۲
- ۴-۳-۲- روش هیدروترمال..... ۴۳

۴۴۵-۳-۲- روش انباشت الکتروشیمیایی
۴۴۶-۳-۲- روش میکرواختلاط
۴۴۷-۳-۲- روش چگالش از بخار شیمیایی
۴۵۸-۳-۲- روش پلاسمای حرارتی با فرکانس رادیویی
۴۵۹-۳-۲- روش مکانوشیمیایی
۴۶۴-۲- کاتالیست‌های ناهمگن و واکنش ترانس‌استریفیکاسیون
۴۷۱-۴-۲- کاتالیست ناهمگن اسیدی
۴۸۲-۴-۲- کاتالیست ناهمگن بازی
۴۹۳-۴-۲- زئولیت‌ها
۵۳۴-۴-۲- هتروپلی‌اسیدها
۵۴۵-۴-۲- هیدروتالسیت‌ها
۵۴۶-۴-۲- اکسید فلزات قلیایی
۵۴۷-۴-۲- نمک فلزات قلیایی روی پایه متخلخل
۵۵۸-۴-۲- رزین‌های تبادل یونی
۵۶۵-۲- مکانیسم واکنش تبادل استری در حضور کاتالیست‌های همگن و ناهمگن
۵۸۶-۲- روش‌های شناسایی و آنالیز متیل‌استر
۵۹۱-۶-۲- کروماتوگرافی گازی
۶۰۲-۶-۲- طیف سنجی جرمی
۶۱۳-۶-۲- روش GC- MS
۶۲۷-۲- روش‌های شناسایی نانوکاتالیست‌ها و آشنایی با تجهیزات آزمایشگاهی فناوری نانو
۶۲۱-۷-۲- اندازه‌گیری مساحت ویژه کاتالیست‌ها (BET)
۶۴۲-۷-۲- طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)
۶۵۳-۷-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
۶۷۴-۷-۲- طیف سنجی پراش اشعه ایکس (XRD)
۷۱۸-۲- اهداف پایان نامه

فصل سوم: روش‌های آزمایشگاهی

۷۳۱-۳- انتخاب مواد مختلف در تولید بیودیزل
۷۳۱-۱-۳- انتخاب نوع روغن

۷۳	۲-۱-۳- انتخاب نوع الکل.....
۷۴	۳-۱-۳- انتخاب نوع کاتالیست.....
۷۴	۲-۳- سایر پارامترهای سینتیکی و ترمودینامیکی.....
۷۴	۳-۲-۱- نسبت مولاری الکل به روغن.....
۷۴	۳-۲-۲- دمای واکنش.....
۷۴	۳-۲-۳- زمان واکنش.....
۷۴	۳-۲-۴- غلظت کاتالیست.....
۷۵	۳-۲-۵- شدت هم‌زدن.....
۷۵	۳-۳- مواد و تجهیزات مورد استفاده.....
۷۷	۳-۴- محاسبات استوکیومتری برای تهیه کاتالیست.....
۸۰	۳-۵- روش سنتز نانو کاتالیست Sr/ZSM-5.....
۸۰	۳-۵-۱- بارگذاری استرانسیم روی پایه ZSM-5.....
۸۰	۳-۵-۲- فرآیند خشک کردن.....
۸۰	۳-۵-۳- فرآیند کلسیناسیون.....
۸۱	۳-۶- روش سنتز نانو کاتالیست Ba-Sr/ZSM-5.....
۸۱	۳-۷- تعیین وزن مولکولی و میزان اسیدیته روغن.....
۸۱	۳-۷-۱- اندیس صابونی.....
۸۳	۳-۷-۲- اندیس اسیدی.....
۸۵	۳-۸- روند کلی انجام آزمایشات برای تهیه نمونه بیودیزل.....
۸۷	۳-۹- آنالیز نمونه‌های بیودیزل.....
۸۷	۳-۹-۱- استفاده از دستگاه GC-MS.....
۸۷	۳-۹-۲- تعیین میزان ویسکوزیته نمونه بیودیزل.....
۸۹	۳-۹-۳- تعیین میزان ضریب شکست نمونه بیودیزل.....
۸۹	۳-۱۰- تهیه نمونه بیودیزل استاندارد.....
۸۹	۳-۱۰-۱- سنتز نانو کاتالیست NaOH/TiO ₂ -SiO ₂
۹۰	۳-۱۰-۲- واکنش استاندارد تولید بیودیزل با استفاده از نانو کاتالیست NaOH/TiO ₂ -SiO ₂
۹۱	۳-۱۰-۳- منحنی کالیبراسیون.....

فصل چهارم : نتایج و بحث

۹۵	۴-۱- مقدمه.....
----	-----------------

- ۹۵-۲-۴ بررسی اثر پارامترهای آزمایشگاهی در فرآیند تولید بیودیزل.....
- ۹۶-۲-۴ پارامترهای موثر بر عملکرد کاتالیست.....
- ۹۶-۱-۲-۴ اثر درصد وزنی فاز فعال استرانسیم.....
- ۹۸-۲-۱-۲-۴ اثر نسبت‌های وزنی تقویت‌کننده.....
- ۹۹-۳-۱-۲-۴ اثر دمای کلسیناسیون.....
- ۱۰۱-۴-۱-۲-۴ اثر زمان کلسیناسیون.....
- ۱۰۳-۲-۲-۴ پارامترهای موثر بر شرایط عملیاتی تولید بیودیزل.....
- ۱۰۳-۱-۲-۲-۴ اثر نسبت مولی متانول به روغن.....
- ۱۰۴-۲-۲-۲-۴ اثر درصد وزنی کاتالیست.....
- ۱۰۶-۳-۲-۲-۴ اثر زمان واکنش.....
- ۱۰۷-۴-۲-۲-۴ اثر دمای واکنش.....
- ۱۰۹-۳-۴ تعیین میزان درصد تبدیل نمونه بهینه بیودیزل بوسیله GC-MS.....
- ۱۰۹-۴-۴ بررسی خصوصیات کاتالیست.....
- ۱۱۰-۱-۴-۴ بررسی طیف FT-IR.....
- ۱۱۲-۲-۴-۴ بررسی طیف XRD.....
- ۱۱۳-۳-۴-۴ بررسی تصاویر SEM و TEM.....
- ۱۱۵-۴-۴-۴ اندازه‌گیری مساحت سطح، حجم و قطر حفره‌های نانوکاتالیست.....
- ۱۱۹-۵-۴ مطالعات سینتیکی واکنش ترانس‌استریفیکاسیون.....
- ۱۱۹-۱-۵-۴ مدل سینتیکی واکنش ترانس‌استریفیکاسیون.....
- ۱۲۰-۱-۱-۵-۴ مدل سینتیکی شبه مرتبه اول.....
- ۱۲۱-۲-۱-۵-۴ مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم.....
- ۱۲۲-۳-۱-۵-۴ نمونه‌گیری از مخلوط واکنش در بازه‌های زمانی مختلف.....
- ۱۲۳-۴-۱-۵-۴ تطابق سینتیک واکنش با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم.....
- ۱۲۵-۵-۱-۵-۴ محاسبه ثابت سرعت، انرژی فعالسازی و ضریب پیش‌نمایی.....

فصل پنجم: جمع‌بندی و پیشنهادات

- ۱۲۸-۱-۵ جمع‌بندی و نتیجه‌گیری.....
- ۱۲۹-۲-۵ پیشنهادات.....
- ۱۳۱- فهرست منابع.....

فهرست اشکال

صفحه	عنوان
۴	شکل ۱-۱- چرخه تولید بیودیزل.....
۱۵	شکل ۲-۱- معادله کلی واکنش ترانس استریفیکاسیون.....
۱۵	شکل ۳-۱- حضور آب در واکنش ترانس استریفیکاسیون.....
۱۶	شکل ۴-۱- اثر حضور اسید چرب آزاد بر واکنش ترانس استریفیکاسیون.....
۳۶	شکل ۱-۲- دسته‌بندی آیوپاک براساس اندازه حفره.....
۳۶	شکل ۲-۲- میزان فعالیت شیمیایی کاتالیست‌های ناهمگن نسبت به اندازه ساختار.....
۴۳	شکل ۳-۲- خلاصه واکنش‌های سل-ژل.....
۵۱	شکل ۴-۲- ژئولیت ZSM-5 با ساختار زیگزاکی.....
۵۱	شکل ۵-۲- کاتیون سایت α در ژئولیت ZSM-5.....
۵۲	شکل ۶-۲- کاتیون سایت β در ژئولیت ZSM-5.....
۵۲	شکل ۷-۲- کاتیون سایت γ در ژئولیت ZSM-5.....
۵۳	شکل ۸-۲- ساختار ژئولیت ZSM-5: (a) کانال سینوسی (b) کانال راست.....
۵۶	شکل ۹-۲- تشکیل کاتالیست آلکوکسید در حضور باز همگن برونستد.....
۵۶	شکل ۱۰-۲- تشکیل کاتالیست آلکوکسید در حضور باز ناهمگن برونستد.....
۵۷	شکل ۱۱-۲- واکنش متانول با کاتالیست رزینی دارای گروه آمونیوم چهارتایی.....
۵۷	شکل ۱۲-۲- مکانیسم Eley_Rideal.....
۵۷	شکل ۱۳-۲- مسیر مکانیسم برای کاتالیست‌های اسیدی همگن و ناهمگن برونستد.....
۵۸	شکل ۱۴-۲- مکانیسم واکنش ترانس استریفیکاسیون در حضور کاتالیست همگن و ناهمگن.....
۶۱	شکل ۱۵-۲- اجزای دستگاه طیف‌سنج جرمی.....
۶۲	شکل ۱۶-۲- دستگاه کروماتوگراف گازی - طیف‌سنج جرمی (GC-Mass Agilent (6890N/5973).....
۶۵	شکل ۱۷-۲- دستگاه طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR BRUKER (ALPHA).....
۶۶	شکل ۱۸-۲- برهمکنش پرتوی الکترونی و نمونه.....
۶۷	شکل ۱۹-۲- دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM).....
۶۹	شکل ۲۰-۲- دستگاه طیف‌سنج پراش اشعه ایکس (XRD inel, Model: EQUINOX3000).....
۷۰	شکل ۲۱-۲- نحوه تعیین پهنای پیک در نصف ارتفاع در الگوی XRD.....
۸۶	شکل ۱-۳- شمایی از سیستم رفلاکس تهیه شده برای تولید بیودیزل.....
۸۶	شکل ۲-۳- جداسازی فاز آبی و متیل استر.....

- شکل ۳-۳- کروماتوگرام نمونه بیودیزل تولید شده در حضور کاتالیست $\text{NaOH/TiO}_2\text{-SiO}_2$ ۹۰
- شکل ۴-۳- منحنی استاندارد ویسکوزیته- درصد متیل استر..... ۹۲
- شکل ۵-۳- منحنی استاندارد ضریب شکست- درصد متیل استر..... ۹۳
- شکل ۱-۴- اثر درصد وزنی فاز فعال برروی درصد تبدیل بیودیزل..... ۹۷
- شکل ۲-۴- اثر درصد وزنی تقویت کننده برروی درصد تبدیل بیودیزل..... ۹۹
- شکل ۳-۴- اثر دمای کلسیناسیون برروی درصد تبدیل بیودیزل..... ۱۰۰
- شکل ۴-۴- اثر زمان کلسیناسیون برروی درصد تبدیل بیودیزل..... ۱۰۲
- شکل ۵-۴- اثر نسبت مولی متانول به روغن برروی درصد تبدیل بیودیزل..... ۱۰۴
- شکل ۶-۴- اثر درصد وزنی کاتالیست برروی درصد تبدیل بیودیزل..... ۱۰۵
- شکل ۷-۴- اثر زمان واکنش برروی درصد تبدیل بیودیزل..... ۱۰۷
- شکل ۸-۴- اثر دمای واکنش برروی درصد تبدیل بیودیزل..... ۱۰۸
- شکل ۹-۴- کروماتوگرام نمونه بیودیزل بهینه سنتز شده توسط کاتالیست Ba-Sr/ZSM-5 ۱۰۹
- شکل ۱۰-۴- طیف FT-IR پیش ساز کاتالیست بهینه Ba-Sr/ZSM-5 ۱۱۱
- شکل ۱۱-۴- طیف FT-IR نانو کاتالیست بهینه Ba-Sr/ZSM-5 ۱۱۱
- شکل ۱۲-۴- مقایسه طیف FT-IR کاتالیست های Sr/ZSM-5 با درصد های وزنی مختلف از استرانسیم..... ۱۱۲
- شکل ۱۳-۴- طیف XRD پیش ساز کاتالیست بهینه Ba-Sr/ZSM-5 ۱۱۳
- شکل ۱۴-۴- طیف XRD نانو کاتالیست بهینه Ba-Sr/ZSM-5 ۱۱۳
- شکل ۱۵-۴- تصاویر SEM نانو کاتالیست بهینه Ba-Sr/ZSM-5 (a) نمونه پیش ساز (b) نانو کاتالیست کلسینه شده در دمای 600°C به مدت ۶ ساعت..... ۱۱۴
- شکل ۱۶-۴- تصویر TEM نانو کاتالیست بهینه Ba-Sr/ZSM-5 ، کلسینه شده در دمای 600°C به مدت ۶ ساعت..... ۱۱۴
- شکل ۱۷-۴- اثر دمای کلسیناسیون بر مساحت سطح نانو کاتالیست..... ۱۱۶
- شکل ۱۸-۴- اثر دمای کلسیناسیون بر حجم حفرات نانو کاتالیست..... ۱۱۶
- شکل ۱۹-۴- اثر دمای کلسیناسیون بر قطر حفرات نانو کاتالیست..... ۱۱۷
- شکل ۲۰-۴- اثر زمان کلسیناسیون بر مساحت سطح نانو کاتالیست..... ۱۱۷
- شکل ۲۱-۴- اثر زمان کلسیناسیون بر حجم حفرات نانو کاتالیست..... ۱۱۸
- شکل ۲۲-۴- اثر زمان کلسیناسیون بر قطر حفرات نانو کاتالیست..... ۱۱۸
- شکل ۲۳-۴- واکنش کلی متانولیز روغن گیاهی..... ۱۱۹
- شکل ۲۴-۴- مراحل واکنش ترانس استریفیکاسیون..... ۱۲۰

شکل ۴-۲۵- نمودار $-\ln(1-X_R)$ در مقابل زمان واکنش ترانس استریفیکاسیون روغن آفتابگردان در دمای $323K$ ، $328K$ ، $333K$ ؛ واکنش شبه مرتبه اول برگشت‌ناپذیر..... ۱۲۴

شکل ۴-۲۶- نمودار $1/1-X_R$ در مقابل زمان واکنش ترانس استریفیکاسیون روغن آفتابگردان در دمای $323K$ ، $328K$ ، $333K$ ؛ واکنش شبه مرتبه دوم برگشت‌ناپذیر..... ۱۲۴

شکل ۴-۲۷- نمودار $\ln k$ در مقابل $1/T$ برای واکنش ترانس استریفیکاسیون روغن آفتابگردان..... ۱۲۶

فهرست جداول

صفحه	عنوان
۸	جدول ۱-۱- استانداردهای ASTM برای دیزل و بیودیزل.....
۱۰	جدول ۲-۱- ترکیبات موجود در روغن‌های خوراکی و غیرخوراکی.....
۱۲	جدول ۳-۱- برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی روغن‌های گیاهی.....
۱۳	جدول ۴-۱- ویژگی‌های روغن آفتابگردان.....
۱۸	جدول ۵-۱- کاتالیست‌های همگن مورد استفاده در واکنش ترانس‌استریفیکاسیون.....
۱۹	جدول ۶-۱- مقایسه کاتالیست‌های همگن و ناهمگن در واکنش ترانس‌استریفیکاسیون.....
۲۴	جدول ۷-۱- عملکرد اولتراسونیک برای کمک به تولید بیودیزل در واکنش ترانس‌استریفیکاسیون با کاتالیست‌های ناهمگن.....
۲۶	جدول ۸-۱- تأثیر آب روی بازده تولید بیودیزل با استفاده از کاتالیست‌ها و روغن‌های مختلف.....
۱۶	جدول ۹-۱- تأثیر آب روی عملکرد کاتالیست‌های مختلف.....
۳۳	جدول ۱-۲- برخی از رویدادهای مهم تاریخی در شکل‌گیری فناوری و علوم نانو.....
۴۸	جدول ۲-۲- اثر غلظت سایت‌های فعال و سطح ویژه بر فعالیت کاتالیست.....
۷۵	جدول ۱-۳- مواد مورد استفاده.....
۷۶	جدول ۲-۳- تجهیزات مورد استفاده.....
۷۶	جدول ۳-۳- مشخصات ستون دستگاه کروماتوگراف گازی.....
۷۷	جدول ۴-۳- مشخصات روغن آفتابگردان.....
۷۸	جدول ۵-۳- جرم مولکولی ترکیبات استفاده شده.....
۷۹	جدول ۶-۳- مقدار $Sr(NO_3)_2$ در نمونه‌های سنتز شده.....
۷۹	جدول ۷-۳- مقدار نمک $Ba(NO_3)_2$ در نمونه‌های سنتز شده.....
۸۳	جدول ۸-۳- نتایج اندیس صابونی.....
۸۴	جدول ۹-۳- توزین.....
۸۵	جدول ۱۰-۳- نتایج تست اندیس اسیدی روغن آفتابگردان.....
۹۱	جدول ۱۱-۳- درصد بیودیزل در ۶ نمونه متفاوت.....
۹۲	جدول ۱۲-۳- نتایج حاصل از اندازه‌گیری ویسکوزیته و ضریب شکست ۶ نمونه متفاوت.....
۹۶	جدول ۱-۴- اثر درصد فاز فعال استرانسیم بر روی خواص فیزیکی و درصد تبدیل نمونه‌های بیودیزل.....
۹۸	جدول ۲-۴- اثر درصد وزنی تقویت‌کننده بر روی خواص فیزیکی و درصد تبدیل نمونه‌های بیودیزل.....
۱۰۰	جدول ۳-۴- اثر دمای کلسیناسیون بر روی خواص فیزیکی و درصد تبدیل نمونه‌های بیودیزل.....

- جدول ۴-۴- اثر زمان کلسیناسیون برروی خواص فیزیکی و درصد تبدیل نمونه‌های بیودیزل.....۱۰۱
- جدول ۴-۵- اثر نسبت متانول به روغن برروی خواص فیزیکی و درصد تبدیل نمونه‌های بیودیزل.....۱۰۳
- جدول ۴-۶- اثر درصد وزنی کاتالیست برروی خواص فیزیکی و درصد تبدیل نمونه‌های بیودیزل.....۱۰۵
- جدول ۴-۷- اثر زمان واکنش برروی خواص فیزیکی و درصد تبدیل نمونه‌های بیودیزل.....۱۰۶
- جدول ۴-۸- اثر دمای واکنش برروی خواص فیزیکی و درصد تبدیل نمونه‌های بیودیزل.....۱۰۸
- جدول ۴-۹- نتایج آزمون BET نانوکاتالیست‌های سنتز شده برای متغیر دمای کلسیناسیون.....۱۱۵
- جدول ۴-۱۰- نتایج آزمون BET نانوکاتالیست‌های سنتز شده برای متغیر زمان کلسیناسیون.....۱۱۵

فصل اول

بیودیزل

مقدمه

بطور کلی محیط زیست به تنهایی موادی را که قادر به تجزیه آن نباشد، تولید نمی‌کند. اما با توجه به آغاز تولید مواد آلی در قرن نوزدهم میلادی، به سرعت موادی تولید شدند که در طبیعت تجزیه‌ناپذیر بودند. به همین علت امروزه بسیاری از مسائل آلودگی محیط زیست وجود دارد و فرآیند هماهنگ نمودن این ترکیبات غیرطبیعی با محیط زیست در حال گسترش می‌باشد [۱]. از سوی دیگر، با توجه به کاهش ذخایر نفتی جهان و افزایش نگرانی‌های زیست محیطی، تقاضای زیادی برای منابع جایگزین بر پایه سوخت‌های فسیلی مانند بنزین و دیزل وجود دارد. سوخت‌های فسیلی نیروی محرکه صنعت و حمل‌ونقل جهان هستند که در حال حاضر میزان تقریبی حجم ذخایر نفتی محدود می‌باشد و چنانچه این روند استفاده از سوخت‌های فسیلی ادامه یابد در آینده‌ای نه چندان دور جهان با مشکلات زیادی، ناشی از اتمام این منابع مواجه خواهد شد. عمده‌ترین مصرف سوخت‌های فسیلی در موتورهای احتراق داخلی می‌باشد، که به دلیل خاصیت آلوده-کنندگی و به جا گذاشتن ذرات معلق و مضر همچون سرب در هوا باید به دنبال راه‌های بهینه‌سازی و جایگزین کردن سوخت‌های جدید بود. بنابراین، تحقیقات فراوانی در خصوص جایگزین کردن سوخت‌های جدید با ویژگی‌هایی مانند آلاینده‌گی کمتر، صرفه اقتصادی و تجدیدپذیر بودن انجام شده است [۲].

بیودیزل یک سوخت پاک، تجدیدپذیر و غیرسمی است که علاوه بر داشتن منبع زیستی دارای مزایای دیگری مانند کاهش تولید گازهای گلخانه‌ای و کاهش آلودگی هوا می‌باشد [۳]، که اخیراً به عنوان بهترین جایگزین برای سوخت‌های دیزلی در نظر گرفته شده است، زیرا می‌توان آن را در هر موتور احتراق تراکمی استفاده کرد. برای این کار اصولاً هیچ‌گونه تغییر یا اصلاحی در موتور لازم نیست [۴]، و استفاده از آن سبب روان‌تر شدن موتور می‌شود. همچنین می‌توان بیودیزل را با هر ترکیبی از سوخت دیزلی مخلوط کرد و با این روش در مقایسه با دیزل معمولی میزان انتشار هیدروکربن‌های نسوخته، کربن‌منوکسید، ذرات ریز و بخصوص انتشار گوگرد را کاهش داد [۵].

۱-۱- تاریخچه بیودیزل

فرآیند تولید بیودیزل از اواسط دهه اول سال ۱۸۰۰ میلادی آغاز شد. در آن زمان واکنش ترانس-استریفیکاسیون که منجر به تولید بیودیزل می‌شود برای جدا کردن گلیسرول از روغن مورد استفاده قرار می‌گرفت. گلیسرول یک محصول مفید است که بطور وسیع در صنایع غذایی، آرایشی بهداشتی و در مواد منفجره استفاده می‌شود. در اوایل قرن بیستم میلادی، سوخت‌های فسیلی بسیار در دسترس و ارزان بودند و به ندرت از روغن‌های گیاهی به عنوان سوخت استفاده می‌شد، اما در آن زمان رودلف دیزل^۱ از روغن بادام زمینی به عنوان سوخت در موتور دیزلی خود استفاده کرد [۶]. در سال ۱۹۷۰ میلادی، زمانی که بحران نفت و سوخت‌های فسیلی مطرح شد، و با توجه به افزایش قیمت نفت و ملاحظات زیست‌محیطی، توجه زیادی روی استفاده از روغن‌های گیاهی و چربی‌های حیوانی برای تولید سوخت بیودیزل انجام گرفت. در سال ۱۹۸۳ در اتریش، دکتر میتل‌بج^۲ تبدیل روغن‌های پسماند حاصل از پخت‌وپز را به صورت یک فرآیند تجاری برای تولید بیودیزل توسعه داد، و در سال ۱۹۸۹ میلادی، دکتر توماس رید^۳ در آمریکا بیودیزل را در مقیاس کم تولید کرد. در سال ۲۰۰۰ میلادی، زمانی که بهای نفت خام رو به افزایش گذاشت و با اطلاع از خطرات آلودگی محیط زیست و کاهش منابع فسیلی، اهمیت استفاده از سوخت‌های زیستی بیشتر شد، اما استفاده مستقیم از روغن‌های گیاهی در موتورهای دیزلی به علت ویسکوزیته بالا و فراریت کم موجب ایجاد مشکلاتی از قبیل چسبندگی روغن به رینگ، آلودگی روغن روان‌کننده و ایجاد رسوب کربن می‌شد. برای رفع مشکلاتی از این قبیل، روغن‌های گیاهی نیاز به اندکی اصلاح شیمیایی توسط فرآیندهای تبادل استری، پیرولیز حرارتی، اختلاط و یا میکروامولسیون دارند [۷].

امروزه برای تولید بیودیزل استانداردهایی در آیین نامه تکنیکی اتحادیه اروپا و آمریکا تحت عناوین ASTM 6751-02 و EN 14214 معرفی می‌شود. این استانداردها نه تنها به کیفیت بیودیزل و تکنولوژی استفاده از آن در انواع موتورها پرداخته، بلکه به پایداری اکسایشی، محتوای استر تولیدی حاصل از واکنش و بسیاری از فاکتورهای دیگر نیز می‌پردازد [۸، ۹].

1-Rudolf Diesel
2-Mittelbach
3-Thomas Reed