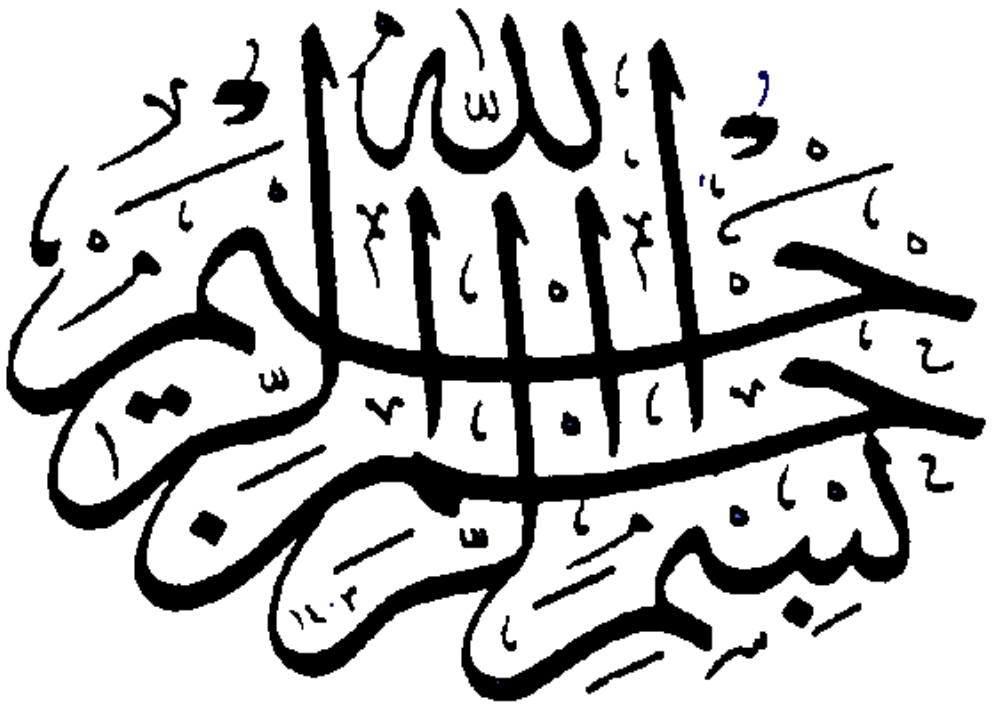

بسم الله الرحمن الرحيم

دانشکده فنی و مهندسی

گروه مهندسی شیمی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد رشته ی مهندسی شیمی گرایش ترمودینامیک و سینتیک

تحت عنوان

اثر روش تهیه بر عملکرد کاتالیست اکسید کلسیم در تولید بیودیزل از روغن نباتی

استاد راهنما

دکتر غلامرضا مرادی

دانشجو

فائزه محمدی

آبان ماه ۹۰

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات و

نوآوری های ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه

متعلق به دانشگاه رازی است.

تقدیر و سپاسگذاری

بدینوسیله از زحمات استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر مرادی که در راهنمایی و فراهم نمودن امکانات لازم از هیچ تلاشی فروگذار نکردند کمال تشکر را دارم.

سپاسی ویژه از شرکت کشت و صنعت ماهی دشت (روغن نباتی نازگل)و مسئول آزمایشگاه R&D این شرکت که در انجام آنالیز نمونه های این پروژه کمال همکاری و مساعدت را با من داشته‌اند را دارم.

چکیده

در این پایان نامه، ابتدا برای تولید بیودیزل توسط واکنش ترانس استری شدن از کاتالیست های ناهمگن بازی CaO ،CaO/TiO_2 ،$CaO/D10_21,BAS$ ،$CaO/D10_10,BASF$ ،$CaO/\gamma_Al_2O_3$ و سنگ مرجان استفاده شده اشت. شرایط واکنش در حضور این شش کاتالیست عبارت اند از: دمایی واکنش ۶۵ درجه سانتیگراد، زمان واکنش ۸ ساعت، نسبت مولی الکل به روغن ۱۲:۱ تا ۳۰:۱ و غلظت کاتالیست نسبت به وزن روغن اولیه ۵ درصد وزنی. بالاترین تبدیل برابر ۹۹ درصد برای کاتالیست سنگ مرجان بدست آمده است. با توجه به درصد خلوص بالای بیودیزل در حضور سنگ مرجان، این ماده به عنوان کاتالیست برای واکنش ترانس استریفیکاسیون انتخاب شد. جهت بررسی و بهینه سازی شرایط عملیاتی واکنش از روش طراحی آزمایش استفاده شده است. دمای کلسیناسیون کاتالیست، نسبت مولی متانول به روغن و غلظت اولیه کاتالیست به عنوان متغیر ها انتخاب شدند. ماکزیمم درصد خلوص بیو دیزل و بازده تولید بیودیزل به عنوان توابع هدف تعیین گردیدند. دمای کلسیناسیون کاتالیست به عنوان فاکتوری مهم، دارای اثر مثبت بر روی درصد خلوص و بازده تولید بیودیزل می‌باشد. همچنین غلظت کاتالیست نیز دارای اثر مثبت بر روی درصد خلوص بیودیزل می باشد. نسبت مولی متانول به روغن اثری منفی بر افزایش درصد خلوص دارد. افزایش نسبت مولی متانول به روغن در ابتدا تاثیر ناچیز مثبتی بر افزایش بازده تولید دارد و با افزایش از ۱۸:۱ تا ۲۴:۱ اثری منفی بر بازده تولید بیودیزل دارد. جهت پیش بینی درصد خلوص و بازده تولید بیودیزل به صورت توابعی از این متغیرها از مدل درجه دوم استفاده شده است. حالت بهینه درصد خلوص بیودیزل در دمای کلسیناسیون ۹۰۰ درجه سانتیگراد، درصدوزنی کاتالیست ٪ ۶ و نسبت مولی متانول به روغن ۱۲:۱ بدست آمد و حالت بهینه بازده تولید بیودیزل در دمای کلسیناسیون ۸۹۳/۵۳ درجه سانتیگراد، درصدوزنی کاتالیست ۶/۱٪ و نسبت مولی متانول به روغن ۱۵/۵۶:۱ بدست آمده است. درصد خلوص بیودیزل بعد از چهار بار استفاده مجدد از سنگ مرجان برابر ۷۸/۴۲٪ بدست آمد که این امر نشان می دهد که این کاتالیست تکرارپذیری خوبی دارد.

واژه های کلیدی: بیودیزل، ترانس استریفیکاسیون، اکسید کلسیم، مرجان.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول : مقدمه	۱۴
فصل دوم : روش‌های تولید بیودیزل و پارامترهای مؤثر بر آن	۱۷
۲- ۱- منابع گیاهی	۱۸
۲-۱-۱- روغن سویا به عنوان منبعی برای تولید بیو دیزل	۱۹
۲ -۱-۱-۱- خواص فیزیکی و شیمیایی روغن سویا	۱۹
۲-۲- روش های تولید بیودیزل	۲۰
۲-۲-۱- روش اختلاط مستقیم	۲۰
۲-۲-۲- روش میکروامولسیون	۲۰
۲-۲-۳- روش ترانس استری شدن	۲۰
۲-۲-۳-۱- کاتالیست های واکنش ترانس استری شدن	۲۱
۲-۲-۳-۲- پارامترهای مؤثر بر میزان تبدیل واکنش ترانس استری شدن	۲۴
۲-۲-۴- فرایند تبادل استری غیر کاتالیزوری با متانول فوق بحرانی	۲۷
۲-۳- روش های آنالیز متیل استر	۲۷
فصل سوم : نگاهی به کاربرد کاتالیست‌های ناهمگن در تولید بیودیزل	۲۹
۳-۱- معایب و مزایای کاتالیست های ناهمگن	۳۰
۳-۲- مکانیسم واکنش ترانس استری شدن در حضور کاتالیستهای ناهمگن	۳۱

۳-۳- کاتالیست های ناهمگن بازی ۳۱

۳-۳-۱-اکسید فلزات و پایه های کاتالیست ۳۲

۳-۳-۲- مخلوط اکسیدهای فلزی ۴۹

۳-۳-۳- استفاده از منابع طبیعی اکسید کلسیم به عنوان کاتالیست ۵۴

فصل چهارم : آزمایشات و مواد مورد استفاده ۵۶

۴-۱- مواد و تجهیزات آزمایشگاهی ۵۷

۴-۲- تعیین وزن مولکولی و میزان اسیدیته روغن ۵۷

۴-۲-۱- کاربرد عدد اسیدی و عدد صابونی ۵۸

۴-۳-آزمایشات بخش اول ۵۸

۴-۳-۱- تهیه کاتالیست های اکسید کلسیم روی پایه های مختلف ۵۸

۴-۳-۱-۱- آماده سازی کاتالیست $Ca(20\%wt)/\gamma_Al_2O_3$ ۵۸

۴-۳-۱-۲- آماده سازی کاتالیست اکسید کلسیم و مرجان ۵۹

۴-۳-۲- انجام آزمایشات بخش اول برای تهیه بیودیزل ۵۹

۴-۴- انجام آزمایشات بخش دوم برای تهیه بیودیزل ۶۰

۴-۴-1- روش طراحی آزمایشات ۶۲

۴-۴-۱-۱- روش فاکتوریل ۶۲

۴-۴-۱-۲- روش رویه پاسخ RSM ۶۳

۴-۴-۱-۳- مدلهای تجربی ۶۳

۴-۴-۱-۴- قدرت پیشگویی مدل ۶۴

۴-۴-۱-۵- آنالیز مدل با استفاده از آنالیز واریانس ۶۵

۴-۴-۱-۶- بدست آوردن نقاط بهینه متغیرها ۶۶

۴-۴-۲- آزمایشات تعیین شرایط بهینه ۶۷

فصل پنجم: نتایج و بحث ۶۸

۵-۱- شناسایی بیودیزل ۶۹

۵-۲- نتایج و بحث بر روی آزمایش های بخش اول ۷۰

۵-۳- نتایج و بحث بر روی آزمایش های بخش دوم ۷۲

۵-۳-۱- تست های شناسایی کاتالیست سنگ مرجان ۷۲

۵-۳-۲- بهینه سازی شرایط عملیاتی و پارامتر های موثر بر درصد خلوص دیزل در سنگ مرجان ۷۴

۵-۳-۲-۱- درصد خلوص بیو دیزل ۷۵

۵-۳-۲-۲- بازده تولید بیودیزل ۸۱

۵-۳-۳- تکرارپذیری و استفاده مجدد از کاتالیست سنگ مرجان ۸۶

فصل ششم : جمع بندی و پیشنهادات ۸۷

۶-۱- جمع بندی ۸۸

۶-۲- پیشنهادات ۸۹

مراجع و مآخذ ۹۰

فهرست شکل ها

عنوان **صفحه**

شکل (۳-۱): تاثیر حضور آب بر بازده بیودیزل در کاتالیست CaO. ۳۳

شکل (۳-۲): 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. ۳۴

شکل (۳-۳): تاثیر افزایش دمای کلسیناسیون بر درصد تبدیل بیودیزل ۳۷

شکل (۳-۴): تست XRD برای کاتالیست CaO که در دماهای مختلف کلسینه شده است ۳۸

شکل (۳-۵): درصد تبدیل را بر حسب نوع کاتالیست در دمای 333K، نسبت الکل به روغن برابر ۴:۱، زمان ۱ ساعت و مقدار کاتالیست 62 mg ۳۹

شکل (۳-۶): بازده تولید بیودیزل برای کاتالیست فعال شده و غیرفعال شده CaO ۴۰

شکل (۳-۷): نتایج تست XRD برای کاتالیست های 10-AL و19-AL ۴۴

شکل (۳-۸): درصد تبدیل متیل استر در حضور کاتالیست KI/mesoporous silica با درصد وزنی های مختلف KI ۴۶

شکل (۳-۹): تست XRD برای کاتالیست KI/mesoporous silica با درصد وزنی های مختلف KI ۴۷

شکل (۳-۱۰): درصد تبدیل بیودیزل بر حسب درصد وزنی KI بارگذاری شده بر Al_2O_3 ۴۷

شکل (۳-۱۱): درصد تبدیل بیودیزل بر حسب افزایش دمای کلسیناسیون ۴۸

شکل (۳-۱۲): درصد تبدیل بیودیزل بر حسب افزایش دمای کلسیناسیون ۵۰

شکل (۳-۱۳): درصد تبدیل بیودیزل بر حسب مقدار بارگذاری شده $Sr(NO_3)_2$ بر روی ZnO ۵۰

شکل (۳-۱۴): درصد تبدیل بیودیزل به عنوان تابعی از نوع حلال ۵۱

شکل (۳-۱۵): تست XRD را برای سه نوع کاتالیست MZ-3، MZ-2 و MZ-1 ۵۲

شکل (۳-۱۶): تاثیر نسبت Ca/Zn بر مقدار متیل استر ۵۳

شکل (۳-۱۷): سنگ مرجان و حالت پودر شده آن ۵۵

شکل (۴-۱): شمایی از سیستم مورد استفاده ۶۱

شکل (۴-۲): جداسازی فاز آبی و بیودیزل ۶۲

شکل (۵-۱): کروماتوگرام نمونه سنگ مرجان ۶۹

شکل (۵-۲): درصد خلوص بیودیزل در حضور کاتالیست های $CaO/\gamma_Al_2O_3$، $CaO/D10_10,BASF$، $CaO/D10_21,BAS$، CaO/TiO_2، CaO ۷۱

شکل (۵-۳): الگوی XRD برای کاتالیست سنگ مرجان در دمای ۷۰۰ درجه ی سانتیگراد: (■)CaO; (○)$CaCO_3$ ۷۲

شکل (۵-۴): الگوی XRD برای کاتالیست سنگ مرجان در دمای ۹۰۰ درجه ی سانتیگراد: (■) CaO ۷۳

شکل (۵-۵): تاثیرات دمای کلسیناسیون بر درصد خلوص بیو دیزل ۷۶

شکل (۵-۶): تاثیرات درصد وزنی کاتالیست بر درصد خلوص بیو دیزل ۷۷

شکل (۵-۷): تاثیرات درصد مولی متانول به روغن بر درصد خلوص بیو دیزل ۷۸

شکل (۵-۸): منحنی سه بعدی تغییرات درصد خلوص بیو دیزل بر اساس سه متغیر دمای کلسیناسیون، درصد وزنی کاتالیست و نسبت مولی متانول به روغن. ۷۹

شکل (۵-۹): کانتور های تغییرات درصد خلوص بیودیزل به تابعیت دو متغیر درصد وزنی کاتالیست و نسبت مولی متانول به روغن در دمای کلسیناسیون ثابت ۸۰۰ ^oC ۷۹

شکل (۵-۱۰): کانتور های تغییرات درصد خلوص بیودیزل به تابعیت دو متغیر دمای کلسیناسیون و نسبت مولی متانول به روغن، با درصد وزنی ثابت کاتالیست(۶٪) ۸۰

شکل (۵-۱۱): کانتور های تغییرات درصد خلوص بیودیزل به تابعیت دو متغیر دمای کلسیناسیون و درصد وزنی کاتالیست با نسبت مولی ثابت متانول به روغن (۱۸:۱) ۸۰

شکل (۵-۱۲): تاثیرات دمای کلسیناسیون، درصد وزنی کاتالیست و نسبت مولی متانول به روغن بر روی بازده تولید بیو دیزل. ۸۲

شکل (۵-۱۳): منحنی سه بعدی تغییرات بازده تولید بیو دیزل بر اساس سه متغیر دمای کلسیناسیون، درصد وزنی کاتالیست و نسبت مولی متانول به روغن ۸۳

شکل (۵-۱۴): کانتور های تغییرات بازده تولید بیودیزل به تابعیت دو متغیر درصد وزنی کاتالیست و نسبت مولی متانول به روغن در دمای کلسیناسیون ثابت ۸۰۰ ^oC ۸۴

شکل (۵-۱۵): کانتور های تغییرات بازده تولید بیودیزل به تابعیت دو متغیر دمای کلسیناسیون و نسبت مولی متانول به روغن، با درصد وزنی ثابت کاتالیست(۶٪) ۸۵

شکل (۵-۱۶): کانتور های تغییرات بازده تولید بیودیزل به تابعیت دو متغیر دمای کلسیناسیون و درصد وزنی کاتالیست با نسبت مولی ثابت متانول به روغن (۱۸:۱) ۸۵

شکل (۵-۱۷): تاثیر استفاده مجدد کاتالیست روی درصد خلوص بیودیزل تحت شرایط بهینه واکنش ۸۶

فهرست جداول

عنوان **صفحه**

جدول (۲-۱): خواص شیمیایی روغن های گیاهی ۱۸

جدول (۲-۲): درصد ترکیب اسید چرب معمول در منابع روغنی رایج ۱۸

جدول (۲-۳): درصد ترکیب اسید چرب در روغن سویا ۱۹

جدول (۴-۱): مشخصات روغن خریداری شده از شرکت نازگل کرمانشاه ۵۷

جدول (۴-۲): جدول تحلیل ANOVA ۶۶

جدول (۴-۳): متغیر ها و سطوح انتخاب شده در طراحی آزمایشات ۶۷

جدول(۵-۱): هویت پیک‌ها در کروماتوگرام نمونه سنگ مرجان ۶۸

جدول (۵-۲): درصد خلوص بیودیزل برای آزمایش های بخش اول ۷۱

جدول (۵-۳): مشخصات فیزیکی و شیمیایی سنگ مرجان کلسینه شده در دمای ۹۰۰ درجه ی سانتیگراد و مدت زمان ۲/۵ ساعت. ۷۳

جدول (۵-۴): جدول طراحی آزمایش و مقدار مواد مصرفی و نتایج بدست آمده ۷۴

جدول (۵-۵): ضرایب پیش بینی شده معادله درجه دوم برای درصد خلوص بیودیزل ۷۶

جدول (۵-۶): ضرایب پیش بینی شده معادله درجه دوم برای بازده تولید بیودیزل ۸۲

فصل اول

مقدمه

مقدمه

سوختهای 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 بیوسوختها شده است[۱]. مطالعات اخیر نشان می دهد که استفاده از بیودیزل به صورت ترکیب با سایر سوختهای نفتی تاثیر 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 سوختهای زیستی بیشتر شد[۲]. بیو دیزل [۱](FAME) عبارت است از مخلوط استرهای مونوآلکیلی زنجیره بلند اسیدهای چرب حاصل از واکنش الکل با روغن. سنتز بیودیزل شامل واکنش تری گلیسرید با الکل توسط واکنش ترانس استری شدن می باشد که منجر به تولید متیل استرهای چرب و گلیسیرین می شود. متانول رایج ترین الکلی است که استفاده می شود. 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].

بیودیزل درترکیب با سوختی مثل گازوئیل برای موتورهای احتراق تراکمی مناسبند و در خیلی از موارد نیاز به تغییر در ساختار موتور نیست. استفاده ازآن سبب روانتر شدن موتور می شود درحقیقت 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، بخصوص انتشار گوگرد را کاهش می دهد [۴].

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

۱- تولید آن بازاری بزرگ تر برای تولید روغن های گیاهی و چربی های حیوانی ایجاد می‌کند.

۲- اگرچه 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، تجدید پذیر بوده و اثری در گرم شدن جهان ندارد. آنالیز یک دوره‌ی طول عمر بیودیزل، نشان داده است که کل نشر CO_2 در مقایسه با دیزل فسیلی، ۷۸٪ کمتر بوده است .

---

[1]- Fatty Acid Methyl Ester

۴- موتورهای دیزلی که با بیودیزل کار می کنند، مونوکسیدکربن، هیدروکربن های نسوخته، ذرات ریز و مسموم کننده ی کمتری منتشر می کنند. متأسفانه، آزمایشات، مقدار کمی افزایش در نشر اکسیدهای نیتروژن (NO_X) گزارش داده اند.

۵- اگر حدود ۲-۱ ٪ بیودیزل به سوخت دیزل معمولی اضافه شود، می تواند روانکاری سوخت های جدیدی را که محتوای سولفورپایین و خواص روانکاری نامطلوب دارند، به مقدار قابل قبول برساند[۵].

جایگزینی دیزل نفتی یا سوخت های تجدید پذیر در کشورها، حتی برای کشورهای اصلی صادرکننده‌ی نفت، در تبادلات خارجی آنها صرفه جویی می کند. بنابراین کشورهای درحال توسعه می توانند از این نوع پروژه ها استفاده کنند نه برای اینکه تنها مشکلات بومی خود را حل کنند بلکه موجب رشد اقتصاد آنها خواهد شد[۶].

مشخصات استانداردی که محصول سوختی حاصل از واکنش الکل با تری گلیسیرید باید دارا باشد تا به عنوان بیودیزل شناخته شود، در ایالات متحده آمریکا توسط استاندارد ASTM 6751-02 و در اروپا تحت استاندارد EN 14214 سنجیده می شود. این مقررات، منتج از مذاکره و گفتگوی بسیار با سازندگان موتورهای دیزلی و تولید کنندگان بیودیزل می‌باشند. مقررات نهایی نه تنها به کیفیت بیودیزل و تکنولوژی استفاده از آن در موتورهای قدیمی و جدید می‌پردازد 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 می‌پردازد [۷]. در واقع ASTM عبارت است از شناسایی و تست خواص بیودیزل تولیدی. همه بیودیزل ها باید قبل از اینکه باسوخت دیزل ترکیب شوند تستهای ASTM روی آنها انجام گیرد زیرا سوخت بیودیزل از لحاظ ترکیباتی مثل اسیدهای آلی وغیرآلی، ترکیبات فسفردار، گلیسیریدها وآب دارای محدودیت است . بنابراین فرایند تولید بیودیزل نیاز به تستهای شناسایی دارد .

در این پایان نامه ، ابتدا انواع روش های تولید بیودیزل و به خصوص فرآیند ترانس استری شدن و همچنین پارامترهای مؤثر بر آن مورد بررسی قرار گرفته است. سپس به بررسی کاربرد کاتالیست های ناهمگن در تولید بیودیزل پرداخته شده و مطالعات انجام شده در این زمینه گردآوری شده است. در ادامه، چگونگی انجام آزمایشات و نتایج حاصله بررسی است . در انتها نیز اطلاعات حاصل از آزمایشات تجربی تحلیل شده و نتیجه گیری شده است. آنچه در این مجموعه خواهید دید، عبارتند از :

۱- نگاهی به تاریخچه و چگونگی پیدایش بیودیزل و کاربردهای کنونی آن در تأمین سوخت (فصل ۱)

۲- بررسی انواع روش های تولید بیودیزل و از جمله واکنش ترانس استری شدن و پارامترهای مؤثر (فصل ۲)

۳- نگاهی به مطالعات گذشته در ارتباط با کاربرد کاتالیست‌های ناهمگن در تولید بیودیزل (فصل ۳)

۴- ارائه روشهای انجام آزمایشات و مواد مورد نیاز (فصل ۴)

۵- بیان نتایج آزمایشات و بحث و بررسی بر روی اطلاعات تجربی (فصل ۵)

۶- جمع بندی و پیشنهادات (فصل ۶)

فصل دوم

روش‌های تولید بیودیزل و پارامترهای مؤثر بر آن

۲- ۱- منابع گیاهي

روغن های گیاهی ، انتخاب امید بخشی برای جایگزینی با سوخت های دیزلی می باشند. زیرا در طبیعت تجدید پذیرند، در محل، قابل تولیدند و با محیط زیست سازگاری دارند. در عمل محتوای سولفور ندارند، ذخیره سازی آنها مشکل نیست و خواص روان کنندگی خوبی دارند [۶]. تری گلیسریدها معمولا به چربی‌ها و روغن هایی گفته می شود که نامحلول در آب بوده و به عبارتی موادی آب گریز می‌باشند. اسیدهای چرب در طول زنجیر کربنی و تعداد باندهای غیر اشباع (دوگانه) با یکدیگر متفاوتند. اسیدهای چربی که در روغن های گیاهی یافت می‌شوند، در جدول ۲- ۱، لیست شده اند [۸].

جدول۲-۱- خواص شیمیایی روغن های گیاهی [۳و۹]

روغن گیاهی	ترکیب درصد وزنی اسید چرب					
	$C_{16:0}$	$C_{18:0}$	$C_{18:1}$	$C_{18:2}$	$C_{18:3}$	$C_{20:0}$
ذرت	۱۱/۶۷	۱/۸۵	۲۵/۱۶	۶۰/۶۰	۰/۴۸	۰/۲۴
پنبه دانه	۲۸/۳۳	۰/۸۹	۱۳/۲۷	۵۷/۵۱	۰/۰۰	۰/۰۰
سویا	۱۱/۷۵	۳/۱۵	۲۳/۲۶	۵۵/۵۳	۶/۳۱	۰/۰۰
آفتابگردان	۶/۰۸	۳/۲۶	۱۶/۹۳	۷۳/۷۳	۰/۰۰	۰/۰۰

روغن های گیاهی طبیعی و چربی های حیوانی، استخراج می شوند یا اینکه تحت فشار قرار می گیرند تا روغن خام یا چربی خام بدست آید. این مواد غالباً حاوی اسید های چرب آزاد، فسفولیپید، استرول، آب و سایر ناخالصی ها می باشد . حضور اسید چرب آزاد و آب به طور چشمگیری روی واکنش ترانس استری شدن روغن اثر می گذارد. این مواد در جداسازی استرهای اسید چرب و گلیسیرین نیز دخالت می کنند [۸].

جدول ۲-۲ ترکیب معمول اسیدهای چرب در منابع روغنی رایج را نشان می دهد.

جدول۲-۲- درصد ترکیب اسید چرب معمول در منابع روغنی رایج [۳و۹]

اسید چرب	سویا	پنبه دانه	نخل خرما	خوک	پیه	نارگیل
لوریک(Lauric)	۰/۱	۰/۱	۰/۱	۰/۱	۰/۱	۴۶/۵
میریستیک(Myristic)	۰/۱	۰/۷	۱/۰	۱/۴	۲/۸	۱۹/۲
پالمیتیک(Palmitic)	۱۰/۲	۲۰/۱	۴۲/۸	۲۳/۶	۲۳/۳	۹/۸
استئاریک(Stearic)	۳/۷	۲/۶	۴/۵	۱۴/۲	۱۹/۴	۳/۰
اولئیک(Oleic)	۲۲/۸	۱۹/۲	۴۰/۵	۴۴/۲	۴۲/۴	۶/۹
لینولئیک(Linoleic)	۵۳/۷	۵۵/۲	۱۰/۱	۱۰/۷	۲/۹	۲/۲
لینولنیک(Linolenic)	۸/۶	۰/۶	۰/۲	۰/۴	۰/۹	۰/۰

۲ -۱-۱- روغن سویا به عنوان منبعی برای تولید بیو دیزل

قابلیت سوختن یک سوخت پیشنهادی به این بر می گردد که این سوخت به راحتی در موتور مورد نظر می سوزد یا نه. در موتورهای دیزلی قابلیت سوختن بر می گردد به خواص سوخت نظیر ویسکوزیته. ویسکوزیته یکی از مهمترین خواص بیودیزل است و بایستی بر طبق استانداردهای تعریف شده باشد. بیو دیزل حاصله از روغن سویا، ویسکوزیته ای نزدیک به ویسکوزیته ی دیزل نفتی دارد. و این می‌تواند یک دلیل خوب برای استفاده از روغن سویا باشد. همانطور که در ایالات متحده روغن سویا بهترین گزینه ی تولید بیو دیزل می باشد[۶].

۲-۱-۱-۱- 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 ۲-۳ نشان داده شده است.

جدول ۲-۳- 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

۲- ۲ - روش های تولید بیودیزل

۲-۲-۱ - روش اختلاط مستقیم

استفاده مستقیم از روغن های گیاهی در موتور دیزلی مشکل و مسأله دار است. طی دو دهه گذشته، تحقیقات وسیعی در این زمینه انجام گرفته است. با وجودی که برخی از موتورهای دیزلی می توانند با روغن های گیاهی خالص عمل کنند ولی موتورهای احتراق مستقیم از قبیل کامیون ها برای بسیاری از مشکلات از این دست مستعد هستند. محتوای انرژی روغن های خالص گیاهی و سوخت دیزلی یکسان است [۱۰].

۲- ۲- ۲ - روش میکروامولسیون

میکروامولسیون ها ذرات معلق کلوئیدی نوری ایزوتروپی هستند که معمولاً ابعاد آنها در محدوده ی ۱۵۰- ۱ نانو متر است. میکروامولوسیون ها به منظور حل مشکلات ویسکوزیته بالای روغن های گیاهی خالص ، با کاهش دادن ویسکوزیته روغن ها با حلال هایی از قبیل الکل های ساده طراحی شده اند.

عملکرد یونی و غیر یونی میکروامولوسیون ها نزدیک به سوخت دیزلی است. و در یک مدت تست کوتاه آنها مشخصات پاششی خوبی را با تبخیر انفجاری که خصوصیات احتراق را بهبود بخشیده از خود نشان داده اند و در مدت زمان طولانی از تست، هیچ زوال قابل توجهی در عملکرد مشاهده نشد.

هر چند که چسبیدن قابل توجه سوزن انژکتور، رسوبات کربنی، احتراق ناقص و افزایش ویسکوزیته روغن گزارش شده بود [۱۱و۸].

۲- ۲- ۳ - روش ترانس استری شدن

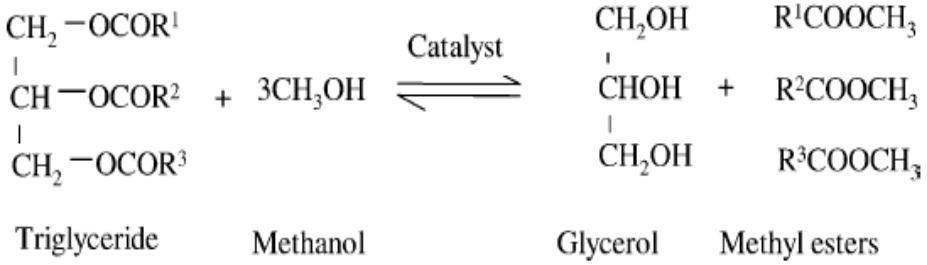
ترانس استری شدن یا الکلی شدن عبارت است از جایگزینی الکل از یک استر بوسیله ی دیگری در فرآیندی مشابه هیدرولیز به استثنای این که به جای آب، الکل استفاده می شود. این فرآیند به طور گسترده ای برای کاهش ویسکوزیته بالای تری گلیسرید ها استفاده می شود. واکنش ترانس استری شدن با معادله کلی ۲-۱ بیان می شود[۱۰]:

$$RCOOR^1 + R^2OH \underset{}{\overset{\text{Catalyst}}{\rightleftharpoons}} RCOOR^2 + R^1OH \qquad (۱-۲)$$

Ester Alcohol Ester Alcohol

اگر متانول در این فرآیند استفاده شود متانولیز نامیده می شود. متانولیز تری گیلیسرید ها در معادله واکنش ۲- ۲ ملاحظه می گردد[۱۲].

(۲-۲)



ترانس استری شدن، واکنش چربی یا روغن با یک الکل تا استر و گلیسرین تشکیل شود. یک کاتالیست معمولاً برای بهبود سرعت و بهره ی واکنش استفاده می شود. به جهت اینکه واکنش، برگشت پذیر است، الکل اضافی برای انتقال تعادل به سمت راست، استفاده می شود.

الکل‌های مورد استفاده، ساده و یا الکل های آلیفاتیک مونوهیدریک متوسط با اتمهای ۸-۱ می باشند. از میان الکل ها، متانول، اتانول، پروپانول، بوتانول و آمیل الکل قابل استفاده در واکنش ترانس استری شدن می باشند. متانول و اتانول، خصوصاً متانول به دلیل قیمت پایین آن مزایای فیزیکی و شیمیایی آن (قطبی و الکل کوتاه زنجیر) معمولاً بیشتر استفاده می شوند. متانول به سرعت با تری گلیسرید واکنش می دهد و به آسانی هم در NaOH حل می شود[۸].

ترانس استری شدن یکی از واکنش های بازگشت پذیر است که مخصوصاً با اختلاط واکنشگرها پیشرفت می کند همینطور حضور کاتالیست یک اسید یا باز قوی میزان تبدیل را شدت می بخشد[۸].

۲-۲-۳-۱- کاتالیست های واکنش ترانس استری شدن:

کاتالیست های مورد استفاده در واکنش ترانس استری شدن به گروهای اسیدی، آلکالی، آنزیمی و کاتالیست های هتروژنی تقسیم میشوند[۱۲].

کاتالیست اسیدی: اسیدهای مورد استفاده در واکنش ترانس استری شدن شامل اسید سولفوریک ، اسیدفسفریک ، اسیدهیدروکلریک و اسید سولفونیک آلی می باشد اگرچه واکنش ترانس استری شدن با کاتالیست اسیدی ، بسیار آهسته تر از کاتالیست بازی است اما برای گلیسریدهایی که حاوی مقدار زیادی اسید چرب آزاد و آب می باشند بسیار مناسب است [۱۳] .

در عمل ، محتوای اسید چرب آزاد موجود در خوراک اولیه ، نبایستی بیش از ۰/۵ ٪ وزنی باشد. از طرفی ، تشکیل صابون به طور جدی مانع از تولید بیودیزل مطلوب می گردد . زمانی که کاتالیست هیدروکسیدفلزی با اسید چرب آزاد واکنش می دهد ، صابون تشکیل می شود (معادله واکنش ۲- ۳) . تشکیل صابون ، باعث پیدایش ژل و بالا رفتن هزینه ی جداسازی می گردد. معادله واکنش ۲-۳ در قسمت(الف) واکنش کاتالیست بازی با اسید چرب آزاد و تولید صابون و آب(هر دو محصول نا مطلوب) را نشان می دهد، در قسمت (ب) معادله آب موجب پیشرفت تشکیل اسید چرب آزاد می شود، اینکار سبب غیر فعال شدن کاتالیست و تشکیل