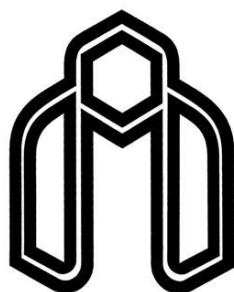


با نام خداوند جان و خرد

کزین برتر اند پیش بر ذکرت



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده : مهندسی مکانیک

گروه : مکانیک سیالات

پایان نامه کارشناسی ارشد

طراحی و ساخت نمونه آزمایشگاهی مولد سوخت بیودیزل

داریوش اویسی

استاد راهنما :

دکتر علی سررشته‌داری

استاد مشاور :

دکتر اسماعیل سلیمانی

دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده : مهندسی مکانیک

گروه : مکانیک سیالات

پایان نامه کارشناسی ارشد آقای داریوش اویسی

تحت عنوان:

طراحی و ساخت نمونه آزمایشگاهی مولد سوخت بیودیزل

در تاریخ توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد

مورد ارزیابی و با درجه مورد پذیرش قرار گرفت.

امضاء	استاد مشاور	امضاء	استاد راهنما
	دکتر اسماعیل سلیمانی		دکتر علی سررشته‌داری

امضاء	نماینده تحصیلات تکمیلی	امضاء	اساتید داور
	مهندس احمد مددی		دکتر محمود چهارطاقی
			دکتر مصطفی کاهانی

تقدیم بہ:

پدرم کہ عالمانہ بہ من آموخت تا چگونہ در عرصہ زندگی، ایستادگی را تجربہ نمایم

و بہ مادرم، دریای بی کران فداکاری و عشق کہ وجودم برایش ہمہ رنج بود و وجودش برایم ہمہ مہر

باتقدیر و تشکر شایسته از اساتید فریخته و فرزانه دکتر علی سررشته‌داری و دکتر اسماعیل سلیمانی که با

نکته‌های دلاویز و گفته‌های بلند، صحیفه‌های سخن را علم پرور نموده و همواره راهنما و راه‌گشای بنده در

اتمام و اكمال این پایان‌نامه بوده‌اند.

تعهد نامه

اینجانب **داریوش اویسی** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته مهندسی مکانیک-تبدیل انرژی دانشکده مهندسی مکانیک دانشگاه شاهرود نویسنده پایان نامه **طراحی و ساخت نمونه آزمایشگاهی مولد سوخت بیودیزل** تحت راهنمایی دکتر سررشته‌ادری (به‌عنوان استاد راهنما) و دکتر سلیمانی (به‌عنوان استاد مشاور) متعهد می‌شوم:

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

امضای

تاریخ

دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

سوخت‌های فسیلی از دیرباز منبع انرژی در موتورهای احتراق داخلی بوده‌اند. استفاده روز افزون از سوخت‌های فسیلی، افزایش قیمت محصولات نفتی و کاهش ذخایر موجود، محققان را در جهت یافتن منابع جدید انرژی ترغیب نموده‌است. از طرف دیگر تولید آلاینده‌های زیست محیطی مانند هیدروکربن‌های سوخته نشده (UHC)، ترکیبات نیتروژن (NO_x) و منواکسید کربن (CO) از عمده‌ترین معایب سوخت‌های فسیلی محسوب می‌گردند. به‌منظور حفظ منابع موجود و کاهش آلودگی‌های زیست‌محیطی، گرایش به سمت انرژی‌های نو و سوخت‌های جایگزین امری بدیهی به‌نظر می‌رسد. یکی از سوخت‌های تجدیدپذیر بیودیزل می‌باشد. بیودیزل اتیل‌استر یا متیل‌استری است که از روغن‌های گیاهی یا چربی‌های حیوانی تولید شده و به‌عنوان سوخت در موتورهای دیزل یا سیستم‌های حرارتی استفاده می‌گردد. سه روش مهم که برای جایگزین نمودن روغن‌های گیاهی به‌عنوان سوخت دیزل توسعه پیدا کرده‌است عبارت‌است از: پیرولیز، میکروامولسیون و ترانس‌استرافیکاسیون. در این تحقیق روش ترانس‌استرافیکاسیون برای تولید بیودیزل انتخاب گردید. این انتخاب بر اساس سه فاکتور سادگی تولید، وسایل مورد احتیاج کم و راندمان بالا صورت گرفت. در این روش متانول (به‌عنوان الکل) با نسبت الکل به روغن ۱:۶ و سدیم‌هیدروکسید (به‌عنوان کاتالیزور) به نسبت ۱٪ وزنی روغن استفاده شد. فرآیند ترانس‌استرافیکاسیون تولید بیودیزل با سه روش هم‌زن مکانیکی، آلتراسونیک هم‌زنایزر و کاویتاسیون هیدرودینامیک انجام شد و شرایط بهینه برای تولید بیودیزل به این سه روش تعیین گشت. در روش هم‌زن مکانیکی میزان دما در سه سطح 35°C ، 50°C و 65°C و شدت هم‌زنی در سه سطح 350 ، 500 ، 650 RPM و در مدت زمان ۶۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. در روش آلتراسونیک هم‌زنایزر میزان توان دستگاه در سه

سطح ۲۰۰W ، ۱۵۰ ، ۱۰۰ و میزان پالس فرکانس در سه سطح ۰.۴ ، ۰.۷ ، ۱.۰ و در مدت زمان ۱۵ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. در روش کاویتاسیون هیدرودینامیک از دو وسیله ونتوری شیاردار و صفحه سوراخدار استفاده شد و شرایط تولید سوخت بیودیزل در چهار سطح فشار داخلی ۵bar ، ۴ ، ۳ ، ۲ در مدت زمان ۶۰ دقیقه بررسی شد.

کلمات کلیدی: بیودیزل، ترانس استرافیکاسیون، همزن مکانیکی، التراسونیک هموژنایزر، کاویتاسیون هیدرودینامیک

فهرست مطالب

۱	فصل اول: مقدمه.....
۲	۱-۱ مقدمه.....
۶	۱-۲ بیودیزل.....
۹	۱-۳ تاریخچه بیودیزل.....
۱۰	۱-۴ جایگاه بیودیزل در جهان.....
۱۳	۱-۵ بیان مسئله و ضرورت انجام تحقیق.....
۱۷	فصل دوم: بررسی منابع، روش‌ها و تجهیزات تولید بیودیزل.....
۱۸	۲-۱ تولید بیودیزل.....
۱۸	۲-۱-۱ پیرولیز.....
۲۴	۲-۱-۲ میکروامولسیون‌سازی.....
۲۶	۲-۱-۳ ترانس‌استریفیکاسیون (الکولیز).....
۴۱	۲-۲ اصول طراحی رآکتور.....
۴۱	۲-۳ تقسیم‌بندی واکنش‌های شیمیایی موثر در طراحی رآکتور.....
۴۳	۲-۴ متغیرهای تاثیرگذار بر سرعت واکنش‌های شیمیایی.....
۴۳	۲-۴-۱ انتقال جرم (هم‌زنی).....
۵۱	۲-۴-۲ انتقال حرارت و دمای عملیاتی.....

- ۵۲..... ۳-۴-۲ زمان واکنش
- ۵۳..... ۴-۴-۲ بهگزینی محصول
- ۵۳..... ۵-۲ اکتورهای تولید بیودیزل
- ۵۵..... ۱-۵-۲ تولید آزمایشگاهی بیودیزل
- ۵۹..... ۲-۵-۲ اکتورهای تولید نیمه صنعتی بیودیزل
- ۶۵..... ۳-۵-۲ اکتورهای تولید صنعتی بیودیزل
- ۶۹..... ۳ فصل سوم: آزمایش‌های تجربی انجام شده
- ۷۰..... ۱-۳ تولید آزمایشگاهی بیودیزل
- ۷۱..... ۲-۲-۳ آزمایش‌های اولیه برای تولید بیودیزل
- ۷۱..... ۱-۲-۳ تجهیزات مورد نیاز
- ۷۲..... ۲-۲-۳ مواد مورد استفاده
- ۷۵..... ۳-۲-۳ روش انجام آزمایش‌ها
- ۸۷..... ۳-۳ تولید بیودیزل
- ۸۷..... ۱-۳-۳ مراحل تولید سوخت بیودیزل از روغن پسماند
- ۹۲..... ۲-۳-۳ شروع واکنش
- ۹۵..... ۴-۴-۳ آنالیز کیفیت و خصوصیات سوخت بیودیزل
- ۹۶..... ۱-۴-۳ روش آنالیز سوخت بیودیزل

- ۳-۴-۲ معرفی استاندارد ASTM و روش آزمایش خصوصیات بیودیزل ۹۶
- ۳-۵-۳ تعیین شرایط بهینه تولید سوخت بیودیزل به روش همزن مکانیکی ۱۰۴
- ۳-۵-۱ طرح آزمایش‌ها ۱۰۴
- ۳-۵-۲ بررسی اطلاعات به دست آمده از آزمایش‌های تولید بیودیزل به روش همزن مکانیکی ۱۰۸
- ۳-۵-۳ تعیین خواص سوخت بیودیزل تولید شده به روش همزن مکانیکی ۱۰۹
- ۳-۶-۲ تعیین شرایط بهینه تولید سوخت بیودیزل به روش کاویتاسیون هیدرودینامیک ۱۱۰
- ۳-۶-۱ طرح آزمایش‌ها ۱۱۰
- ۳-۶-۲ بررسی اطلاعات به دست آمده از آزمایش‌های تولید بیودیزل به روش کاویتاسیون ۱۱۵
- ۳-۶-۳ تعیین خواص سوخت بیودیزل تولید شده به روش کاویتاسیون هیدرودینامیک ۱۱۶
- ۳-۷-۳ تعیین شرایط بهینه تولید سوخت بیودیزل به روش التراسونیک ۱۱۸
- ۳-۷-۱ طرح آزمایش‌ها ۱۱۸
- ۳-۷-۲ بررسی اطلاعات به دست آمده از آزمایش‌های تولید بیودیزل به روش التراسونیک ۱۲۲
- ۳-۷-۳ تعیین خواص سوخت بیودیزل تولید شده به روش التراسونیک ۱۲۳
- ۴ فصل چهارم: بررسی نتایج ۱۲۵
- ۴-۱ نتایج ۱۲۶
- ۴-۲ پیشنهادات ۱۲۷
- منابع ۱۲۹

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱ فرایند بچ برای تولید بیودیزل ۶
- شکل ۲-۱ ساختار مولکولی بیودیزل ۶
- شکل ۳-۱ نمودار میزان انرژی تولیدی از بیومس و بیوفیول در آمریکا ۱۲
- شکل ۴-۱ نمودار میزان انرژی تولیدی از بیومس و بیوفیول در اتحادیه اروپا ۱۳
- شکل ۱-۲ مکانیسم تجزیه حرارتی تری‌گلیسیریدها ۲۱
- شکل ۲-۲ ترانساستریفیکاسیون تری‌گلیسیریدها با الکل ۲۷
- شکل ۳-۲ واکنش ترانساسترافیکاسیون با کاتالیزور اسیدی ۲۹
- شکل ۴-۲ تولید بیودیزل با فرایند قلیایی ۳۱
- شکل ۵-۲ فرایند ترانساسترافیکاسیون با کاتالیزور بازی ۳۱
- شکل ۶-۲ واکنش ترانساسترافیکاسیون با کاتالیزور آنزیمی ۳۵
- شکل ۷-۲ تولید آنزیمی بیودیزل ۳۶
- شکل ۸-۲ متانولیز روغن گیاهی با مقادیر متفاوت متانول با استفاده از لیپاز ۳۷
- شکل ۹-۲ همزن جریان محوری ۴۷
- شکل ۱۰-۲ همزن جریان شعاعی ۴۷
- شکل ۱۱-۲ ورتکس ایجاد شده توسط پره ملخی ۴۹
- شکل ۱۲-۲ هاتپلیت مگنت ۵۵
- شکل ۱۳-۲ طرح شماتیک حمام آلتراسونیک ۵۶
- شکل ۱۴-۲ طرح شماتیک آلتراسونیک هموزنیزه ۵۷
- شکل ۱۵-۲ مدار شماتیک کاپیتاسیون هیدرودینامیک ۵۸

- شکل ۱۶-۲ نمونیهایی از ونتوری (venturi) و صفحه سوراخ دار (Orifice plate)..... ۵۸
- شکل ۱۷-۲ رآکتور اولتراسونیک..... ۶۰
- شکل ۱۸-۲ مولد اولتراسونیک..... ۶۱
- شکل ۱۹-۲ رآکتور فوقبحرانی..... ۶۲
- شکل ۲۰-۲ همزن استاتیکی..... ۶۳
- شکل ۲۱-۲ رآکتور تقطیر واکنشی..... ۶۵
- شکل ۲۲-۲ رآکتور بچ..... ۶۶
- شکل ۲۳-۲ رآکتور جریان پیوسته..... ۶۸
- شکل ۱-۳ بشر درون حمام آب روی هاتپلیت..... ۷۸
- شکل ۲-۳ ترکیب اتانول و پتاسیم هیدروکسید..... ۷۸
- شکل ۳-۳ بالن حجمی دودهانه و شیشه رفلاکس متصل به بالای بالن حجمی..... ۸۳
- شکل ۴-۳ نمونه های بیودیزل و گلیسرین با میزان زمان واکنش متفاوت..... ۸۴
- شکل ۵-۳ نمونه های بهدست آمده از آزمایش پنجم..... ۸۵
- شکل ۶-۳ گلیسرین سمت چپ، بیودیزل سمت راست..... ۹۳
- شکل ۷-۳ روشهای مختلف آبشویی..... ۹۵
- شکل ۸-۳ طرح شماتیک روش پیاله باز و پیاله بسته..... ۹۷
- شکل ۹-۳ دستگاه اندازه گیری نقطه اشتعال (Mini Flash Point)..... ۹۸
- شکل ۱۰-۳ اندازه گیری مقدار آب بیودیزل با استفاده از سانتریفیوژ..... ۹۹
- شکل ۱۱-۳ ویسکومتر..... ۱۰۱
- شکل ۱۲-۳ دستگاه تست نقطه ابری شدن و نقطه ریزش (Cloud and pour Point Tester)..... ۱۰۲

- شکل ۳-۱۳ دستگاه کروماتوگرافی گازی..... ۱۰۴
- شکل ۳-۱۴ تاثیر شدت همزنی بر میزان تبدیل استر به بیودیزل در دمای 35°C ۱۰۵
- شکل ۳-۱۵ تاثیر شدت همزنی بر میزان تبدیل استر به بیودیزل در دمای 50°C ۱۰۶
- شکل ۳-۱۶ تاثیر شدت همزنی بر میزان تبدیل استر به بیودیزل در دمای 65°C ۱۰۶
- شکل ۳-۱۷ تاثیر میزان دمای واکنش بر میزان تبدیل استر به بیودیزل با سرعت همزن
..... ۳۵۰ RPM ۱۰۷
- شکل ۳-۱۸ تاثیر میزان دمای واکنش بر میزان تبدیل استر به بیودیزل با سرعت همزن
..... ۵۰۰ RPM ۱۰۷
- شکل ۳-۱۹ تاثیر میزان دمای واکنش بر میزان تبدیل استر به بیودیزل با سرعت همزن
..... ۶۵۰ RPM ۱۰۸
- شکل ۳-۲۰ طرح شماتیک پایلوت مولد بیودیزل به روش کاویتاسیون هیدرودینامیک ۱۱۰
- شکل ۳-۲۱ صفح سوراخ دار (Orifice Plate)..... ۱۱۲
- شکل ۳-۲۲ ونتوری شیاردار (Slit Venturi)..... ۱۱۲
- شکل ۳-۲۳ نمایی از پایلوت مولد بیودیزل به روش کاویتاسیون هیدرودینامیک ۱۱۳
- شکل ۳-۲۴ تاثیر میزان فشار داخلی بر میزان تبدیل استر به بیودیزل در پایلوت کاویتاسیون
هیدرودینامیک به وسیله ونتوری شیاردار ۱۱۴
- شکل ۳-۲۵ تاثیر میزان فشار داخلی بر میزان تبدیل استر به بیودیزل در پایلوت کاویتاسیون
هیدرودینامیک به وسیله صفحه سوراخ دار ۱۱۴
- شکل ۳-۲۶ مقایسه میزان تبدیل استر به بیودیزل به وسیله ونتوری شیاردار و صفحه سوراخ دار
در فشار ۳ bar ۱۱۵

- شکل ۳-۲۷ تولید بیودیزل به کمک دستگاه آلتراسونیک هموژنایزر ۱۱۸
- شکل ۳-۲۸ تاثیر میزان پالس فرکانس بر میزان تبدیل استر به بیودیزل در میزان توان ۱۰۰w ۱۱۹
- شکل ۳-۲۹ تاثیر میزان پالس فرکانس بر میزان تبدیل استر به بیودیزل در میزان توان ۱۵۰w ۱۲۰
- شکل ۳-۳۰ تاثیر میزان پالس فرکانس بر میزان تبدیل استر به بیودیزل در میزان توان ۲۰۰w ۱۲۰
- شکل ۳-۳۱ تاثیر میزان توان دستگاه التراسونیک هموژنایزر بر میزان تبدیل استر به بیودیزل با
پالس فرکانس ۰.۴ ۱۲۱
- شکل ۳-۳۲ تاثیر میزان توان دستگاه التراسونیک هموژنایزر بر میزان تبدیل استر به بیودیزل با
پالس فرکانس ۰.۷ ۱۲۱
- شکل ۳-۳۳ تاثیر میزان توان دستگاه التراسونیک هموژنایزر بر میزان تبدیل استر به بیودیزل با
پالس فرکانس ۱.۰ ۱۲۲

فهرست جداول

- جدول ۱-۱ مقایسه درصد غلظت آلاینده‌های ناشی از سوخت های B100 و B20 با سوخت دیزل ۸
- جدول ۱-۲ ترکیب درصد محصولات به دست آمده از پیرولیز روغن ها..... ۲۰
- جدول ۲-۲ درصد مولی اتم‌های کربن شکسته شده محصولات کراکینگ به عنوان تابعی از دما ۲۲
- جدول ۳-۲ خواص سوختی روغن دانه سویای پیرولیز شده ۲۳
- جدول ۴-۲ مقایسه بین روش‌های تولید سوخت بیودیزل با کاتالیست‌های قلیایی و آنزیمی ۳۴
- جدول ۵-۲ مقایسه تحقیقات مختلف در خصوص تولید آنزیمی بیودیزل ۳۸
- جدول ۶-۲ تقسیم‌بندی انواع واکنش‌های شیمیایی حائز اهمیت در طراحی رآکتور ۴۲
- جدول ۱-۳ خصوصیات متانول ۷۳
- جدول ۲-۳ خصوصیات اتانول ۷۴
- جدول ۳-۳ خصوصیات پتاسیم هیدروکسید ۷۴
- جدول ۴-۳ خصوصیات سدیم هیدروکسید ۷۵
- جدول ۵-۳ خصوصیات ایزو پروپانول ۹۱
- جدول ۶-۳ خصوصیات سوخت بیودیزل تولید شده به روش هم‌زن مکانیکی ۱۰۹
- جدول ۷-۳ مشخصات الکتروپمپ pentax pm80 ۱۱۱
- جدول ۸-۳ ابعاد ونتوری شیاردار مورد استفاده ۱۱۲
- جدول ۹-۳ خصوصیات سوخت دیزل تولید شده به روش کاویتاسیون هیدرودینامیک ۱۱۷
- جدول ۱۰-۳ خصوصیات سوخت دیزل تولید شده به روش التراسونیک ۱۲۴

۱ فصل اول: مقدمه

در این فصل نخست به مقدمه، تعریف و تاریخچه بیودیزل و همچنین به دلایل ضرورت این تحقیق می‌پردازیم. در فصل دوم روش‌های گوناگون تولید بیودیزل را به‌طور کامل شرح داده و پس از آن به انواع راکتورهای بیودیزل و اصول طراحی راکتور خواهیم پرداخت.

در فصل سوم آزمایشات انجام شده برای تولید بیودیزل و بهبود روش‌های تولید به‌سه‌روش هم‌زن مکانیکی، کاویتاسیون هیدرودینامیک و التراسونیک هموژنایزر را به‌طور کامل شرح می‌دهیم. در انتها نتایج حاصل شده از این تحقیق را مورد بررسی قرار خواهیم داد.

۱-۱ مقدمه

مفهوم استفاده بیوفیول^۱ها در موتورهای دیزل از نمایش اولین موتور دیزل به وسیله سازنده آن، رادلف دیزل در نمایشگاه جهانی پاریس در سال ۱۹۰۰ میلادی، نشأت گرفته است. در سوخت این موتور از روغن بادام زمینی استفاده شده بود. ولی به دلیل فراهم بودن پترو دیزل، فعالیت روی روغن‌های گیاهی به صورت جدی پیگیری نشد و زمانی توجه‌ها را به خود جلب کرد که مشخص شد سوخت‌های نفتی به سرعت در حال کم شدن هستند و مشکلات زیست محیطی بسیاری را پدید آورده‌اند [۱]. بیودیزل^۲ پس از این که سطح قابل توجهی از موفقیت در اروپا به دست آورد، در آمریکا نیز مورد توجه قرار گرفت.

به دلیل مصرف بالای سوخت‌های فسیلی در کشورهای صنعتی، دولت‌ها قوانین متعددی را برای کاهش آلودگی‌ها وضع کرده‌اند. به عنوان مثال در دسامبر ۱۹۹۷ در کنفرانس کیوتو، مقرر شد مقدار CO₂ ناشی از سوخت‌های فسیلی در اتحادیه اروپا تا سال ۲۰۱۰ نسبت

¹ Biofuel

² Biodiesel

به ۱۹۹۰ به میزان ۸/۱ درصد کاهش یابد [۲]. در اروپا به دو دلیل؛ وابستگی به واردات نفت و آلودگی‌های ناشی از گازهای گلخانه‌ای (پروتکل کیوتو)، باعث شده‌است بحث سوخت‌های جایگزین و منابع تجدیدپذیر از طرف اتحادیه اروپا مطرح شود. اتحادیه اروپا تقریباً تمام سوخت خود را وارد می‌کند [۳]. در ضمن کمبود ذخایر نفت خام و قوانین سخت‌گیرانه برای میزان آلاینده‌گی وسایل نقلیه، تولید سوخت‌های با آلودگی کمتر و دسترسی آسان به سوخت‌های تجدیدپذیر جهت استفاده در موتورهای احتراق داخلی را ضروری می‌سازد [۱]. با توجه به افزایش قیمت نفت خام و نگرانی‌های زیست‌محیطی در مورد آلودگی‌های ناشی از گازهای خروجی از وسایل نقلیه و تغییرات اقلیمی ناشی از آن در جو زمین و نیز افزایش استفاده از موتورهای دیزل به دلیل عملکرد بهتر آنها نسبت به موتورهای بنزینی، باعث شده‌است سوخت‌های جایگزین مانند بیودیزل بیش از پیش مورد توجه قرار گیرند [۵].

سوخت‌های حاصل از زیست‌توده را می‌توان در یک تقسیم‌بندی کلی به سوخت‌های مایع و گازی تقسیم‌بندی کرد. سوخت‌های مایع عبارت‌اند از بیواتانول، بیومتانول و بیودیزل که بیومتانول و بیواتانول از طریق تخمیر موادی مانند چغندر قند، سیب‌زمینی و یا غلات به دست می‌آیند [۵].

بیودیزل از نظر شیمیایی مونوآلکیل استرهای با زنجیره طولانی اسیدچرب است که از مواد خام تجزیه‌پذیر گرفته می‌شود و ویسکوزیته‌ای نزدیک به ویسکوزیته سوخت پترو دیزل دارد و توسط واکنش ترانس‌استرافیکاسیون تولید می‌شود. در این روش روغن یا چربی با یک الکل (متانول یا اتانول) در حضور کاتالیزور واکنش می‌دهند و عواملی مانند نسبت الکل به روغن، نوع و مقدار کاتالیزور، دمای واکنش، مدت زمان واکنش و درجه خلوص واکنش‌دهنده-

ها در انجام شدن این واکنش موثر است [۱]. بیودیزل را می توان از روغن های تازه (Vegetable oil) و یا روغن های پسماند (Waste vegetable oil) تولید نمود. بیودیزل می تواند از مواد خام تجدیدپذیر تهیه شود و باعث کاهش مصرف سوخت های فسیلی شوند. موتورهای دیزل مدرن نیازمند احتراق تمیز هستند، لذا استفاده از روغن های گیاهی به طور مستقیم بدون تغییر شیمیایی به علت گرانروی بالا و زنجیره مولکولی پیچیده می تواند مشکلات عملکردی متعددی را برای موتور ایجاد کند. راه حل عملی برای حل این مشکل واکنش روغن با الکل و تولید بیودیزل است.

واکنش هایی برای تبدیل روغن های گیاهی به متیل استر^۱ و گلیسرول^۲ از ۱۰۰ سال پیش شناخته شده است. با سابقه تولید و استفاده اقتصادی در اروپا، بیودیزل هم اکنون ارزش خود را به عنوان سوخت برای موتورهای دیزل ثابت کرده است. ماده تولید شده خالی از گوگرد و آروماتیک ها بوده و از آنجایی که از منابع تجدیدپذیر به دست می آید، باعث کاهش کربن دی-اکسید به میزان تقریبی ۷۰ درصد در مقایسه با سوخت پترو دیزل می شود [۶]. گوگرد به عنوان ماده ای که خاصیت روان کاری سوخت دیزل می شود شناخته شده است که با توجه به اجرا قانون اخیر کاهش خواهد یافت. افزودن بیودیزل به میزان ۱ تا ۲ درصد در مخلوط های سوخت دیزل دارای تاثیر افزایشی در روان کاری به جهت حفظ خاصیت ضد خوردگی بر روی سیستم پاشش می شود [۷]. مناسب ترین روش تولید بیودیزل از مواد پسماند، استفاده از روش دو مرحله ای استر افیکاسیون^۳ اسیدی و ترانس استر افیکاسیون^۴ بازی است. در این روش، در ابتدا اسیدهای چرب آزاد در حضور کاتالیزور اسیدی به بیودیزل تبدیل (مرحله

¹ Methyl Ester

² Glycerol

³ Esterification

⁴ Trans Esterification

استرافیکاسیون) و در مرحله بعد پس از کاهش اسیدهای چرب آزاد تا حداکثر مجاز (۵/۰ درصد وزنی)، تری گلیسریدهای موجود در حضور کاتالیزور قلیایی به بیودیزل تبدیل می‌شود (مرحله ترانس‌استرافیکاسیون). از بزرگ‌ترین مزایای این روش می‌توان به سرعت بالای واکنش ترانس‌استرافیکاسیون یک فرایند شناخته‌شده قدیمی در شیمی آلی می‌باشد. قبل از سال ۱۹۰۰ میلادی بیشتر صابون تولیدی با استفاده از فرایند تجاری صابونی کردن چربی‌ها با اضافه کردن هیدروکسید سدیم یا هیدروکسید پتاسیم و آب صورت می‌گرفت و گلیسرین آزاد شده توسط این فرایند اغلب با صابون تولیدی باقی‌مانده و به صابون خاصیت مرطوب‌کنندگی می‌داد. در طی جنگ جهانی دوم، به دلیل تقاضای فراوان گلیسرین جهت تولید مواد منفجره، یک انگیزه قوی جهت خارج‌سازی گلیسرین تولیدی در طی فرایند تولید صابون به‌وجود آمد [۸].

مواد خام اولیه در تولید بیودیزل شامل روغن‌های گیاهی خوراکی و غیرخوراکی مانند: سویا، نارگیل، پالم، کرچک، آفتابگردان، زیتون، ذرت، میکروجلبگ و ... و نیز چربی‌های حیوانی مانند چربی خوک، چربی ماکیان و همچنین روغن ضایعات آشپزخانه می‌باشد [۹].

یکی از مزایای اولیه بیودیزل خالص (B۱۰۰) به دلیل نداشتن ترکیبات آروماتیک (یا در صورت وجود به مقدار بسیار کم) دارای عدد ستان بالایی می‌باشد. این ترکیبات آروماتیک در سوخت پترودیزل وجود دارند و ترکیباتی نامطلوب محسوب‌شده و باعث پایین آمدن عدد ستان می‌شود [۶]. ساده‌ترین فرایند برای تولید بیودیزل، فرآیند ناپیوسته^۱ است که سایر فرایندها در واقع کامل شده این فرایند است (شکل ۱-۱).

^۱ Batch

می‌شود. میزان ترکیب تابعی از شرایط اقتصادی، قوانین زیست‌محیطی پذیرفته شده، توانایی و قابلیت مواد به کار برده شده و خصوصیات احتراق است. برای نشان دادن درصد بیودیزل استفاده شده از حرف BXX استفاده می‌شود که به جای XX درصد بیودیزل مخلوط شده با گازوئیل نوشته می‌شود. بنابراین B۱۰۰ و B۲۰ به ترتیب بیودیزل خالص و ۲۰ درصد همراه با گازوئیل را نشان می‌دهد (جدول ۱-۱). با توجه به این که برای استفاده از بیودیزل خالص باید تغییراتی در موتور ماشین داده شود، امروزه تاکید بسیاری بر استفاده از B۲۰ می‌باشد. استرالیا و آلمان از جمله کشورهایی هستند که بیودیزل را به صورت خالص مورد استفاده قرار می‌دهند [۱۰].

بیودیزل عملکرد بسیار مشابهی با سوخت دیزل (گازوئیل) معمولی دارد و برخی از تفاوت‌ها عبارت‌اند از:

- بیودیزل غیرسمی و سازگار با محیط‌زیست است.
- محتوای انرژی بیودیزل ۱۲ درصد پایین‌تر از گازوئیل (گازوئیل MJ/Kg ۴۲ و بیودیزل MJ/Kg ۳۷).
- بیودیزل از گازوئیل ایمن‌تر است و دارای نقطه اشتعال بالاتری است (نقطه اشتعال گازوئیل 52°C و نقطه اشتعال بیودیزل 150°C به بالا می‌باشد).
- عدد ستان بیودیزل بالاتر از گازوئیل بوده و در نتیجه احتراق آرام‌تری را سبب می‌شود.
- بیودیزل خالص، گر انرژی بیشتری نسبت به گازوئیل دارد.
- استفاده از بیودیزل انتشار اکثر آلاینده‌ها را کاهش می‌دهد. تنها انتشار اکسید-های نیتروژن افزایش می‌یابد. میزان افزایش گازهای نیتروژن رابطه خطی B۱۰۰،

انتشار اکسیدهای ازت ۱۰ درصد افزایش می‌یابد.

- میانگین گشتاور، توان و بازده احتراق بیودیزل ۵ درصد پایین‌تر از گازوئیل است.
- بیودیزل ترکیبات آروماتیک ندارد و ۱۱-۱۰ درصد وزنی اکسیژن دارد، این خصوصیات سبب کاهش انتشار کربن‌مونواکسید، هیدروکربن‌ها و ذرات ریز مضر نسبت به گازوئیل می‌گردد [۱۰].

جدول ۱-۱ مقایسه درصد غلظت آلاینده‌های محیط ناشی از سوخت‌های B100 و B20 در مقایسه با سوخت

دیزل [۱۲]

B20	B100	نام آلاینده
-٪۲۰	-٪۶۷	هیدروکربن‌های نسوخته
-٪۱۲	-٪۴۸	منوکسید کربن
-٪۱۲	-٪۴۷	ذرات ریز معلق
+٪۲	+٪۱۰	NO _x
-٪۲۰	-٪۱۰۰	سولفات‌ها
-٪۱۳	-٪۸۰	هیدروکربن‌های آروماتیکی چند حلقه‌ای PAH
-٪۵۰	-٪۹۰	nPAH

۳-۱ تاریخچه بیودیزل

استفاده از روغن‌های گیاهی به‌عنوان سوخت جایگزین، به سال‌های حدود ۱۹۰۰ میلادی برمی‌گردد که مخترع موتور دیزل، رادولف دیزل برای اولین بار در موتور احتراقی خود به کار برد. در نمونه‌های اولیه موتور، او از روغن بادام زمینی به‌عنوان اولین سوخت استفاده شده است [۱۱]. استفاده از روغن‌های گیاهی تا سال ۱۹۲۰ میلادی در موتورهای دیزل مرسوم بود ولی بعد از آن سوخت دیزل به‌خاطر قیمت پایین‌تر، حمایت دولت‌ها و دسترسی سریع به آن، جای روغن گیاهی به‌عنوان سوخت را گرفت. با این وجود بسیاری از کشورهای غربی، ژاپن، آرژانتین و برزیل تحقیقات زیادی را در این زمینه بعد از سال ۱۹۲۰ میلادی و در طی جنگ جهانی دوم انجام دادند. در آن زمان، عمده‌ترین مشکل در زیاد بودن ویسکوزیته سوخت گیاهی نسبت به سوخت دیزل بود که در نتیجه باعث پاشش ضعیف و احتراق ناقص سوخت بیودیزل می‌شد و مشکلاتی نظیر چسبندگی و رسوب دوده در قطعات داخلی را به وجود می‌آورد. چاوان (۱۹۳۷) از بلژیک توانست روش تولید بیودیزل با استفاده از روش ترانس‌استرافیکاسیون را به نام خودش ثبت کرده و سوختی را که با نام بیودیزل شناخته می‌شود، را تولید کند. تولید سوخت بیودیزل با استفاده از الکل اتانول و مطابق با استانداردهای جهانی، در سال ۱۹۷۷ میلادی توسط دانشمندان برزیلی انجام شد. از سال ۱۹۷۰ به بعد، به دلیل آلاینده‌های سوخت‌های فسیلی و نقشی که انرژی در برتری اقتصادی و سیاسی کشورهای جهان ایفا می‌کند، خیلی از کشورهای جهان را مجبور به توجه دوباره به سوخت‌های پاک و تجدیدپذیر کرده است. در سال‌های اخیر، نگرانی‌های زیادی که به خاطر تغییرات شدید آب و هوای جهان، افزایش گازهای گلخانه‌ای و گرم شدن زمین وجود دارد و همچنین خطرات ناشی از آن که سلامت انسان‌ها را تهدید می‌کند، کشورهای جهان را بیش از پیش تشویق به

استفاده از سوخت‌های تجدیدپذیر از جمله بیودیزل کرده‌است [۱۳]. کمبود ذخایر نفت و قوانین سخت‌گیرانه برای گازهای خروجی از وسایل نقلیه، لزوم تولید سوخت‌های فسیلی با آلودگی کمتر و دسترسی آسان به سوخت‌های تجدیدپذیر جهت استفاده در موتورهای احتراق داخلی را بیش از پیش نمایان می‌سازد [۱].

در اوایل سال ۱۹۸۰ بحث‌های بسیاری بر سر استفاده از روغن‌های گیاهی به‌عنوان سوخت صورت پذیرفت و اولین بار در کشور آمریکا در سال ۱۹۹۲ میلادی به وسیله موسسه NSBD تعیین شد، که هم‌اکنون به نام (National Biodiesel Board) نامیده می‌شود. این موسسه پیش‌قدم تجاری‌سازی بیودیزل در آمریکا بوده‌است [۱۰] و [۱۳].

تولید بیودیزل در ایران توسط شرکت بیودیزل ایران کیش انجام می‌شود که در سال ۱۳۸۸ در جزیره قشم با هدف تولید یک سوخت جایگزین تاسیس شده است [۱۳].

۴-۱ جایگاه بیودیزل در جهان

در بسیاری از کشورها برای بهره‌مندی از مزایای بیودیزل و به حداقل رساندن نواقص آن، بیودیزل را به‌صورت مخلوط با سوخت دیزل به مصرف موتورهای دیزلی می‌رسانند. مخلوط سوختی B20، که متشکل از ۲۰ درصد بیودیزل و ۸۰ درصد سوخت پترو دیزل است، مرسوم‌ترین و بهینه‌ترین ترکیب سوختی بیودیزل-پترو دیزل به‌شمار می‌رود که در اکثر کشور-های توسعه یافته، استفاده می‌شود. تزریق سوخت B20 به موتور، نیاز به اصلاح سیستم سوخت‌رسانی را مرتفع ساخته و ضمن اعمال تاثیرات مثبت، بیودیزل توجیه اقتصادی نیز خواهد داشت [۱۰]. به‌دلیل اهمیت روز افزون نقش انرژی در جهان از یک‌طرف و تجدیدنا-

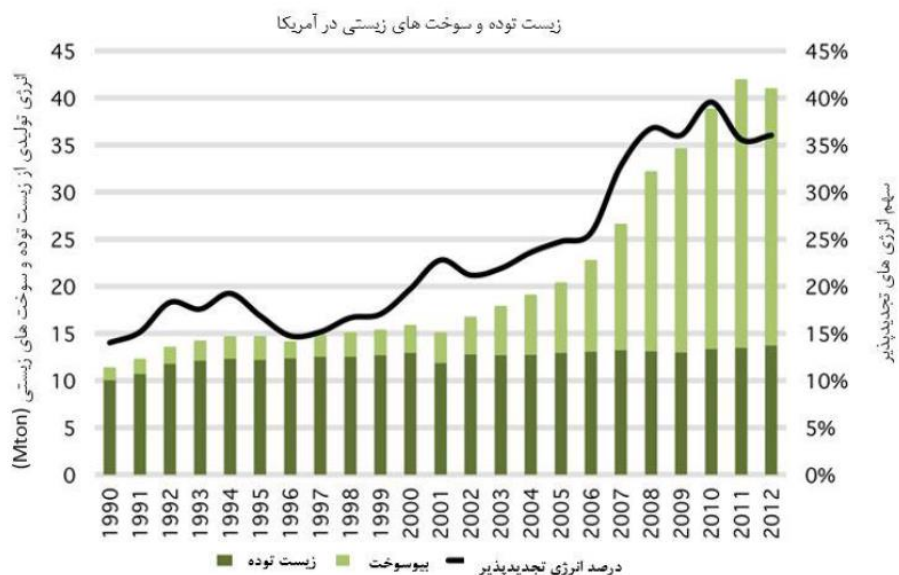
پذیری سوخت‌های فسیلی و مسائل زیست‌محیطی ناشی از این دسته از سوخت‌ها از طرف دیگر، در سال‌های اخیر سرمایه‌گذاری و مطالعات چشم‌گیری به‌منظور تامین منابع مناسب از سوخت‌های جایگزین در کشورهای مختلف صورت گرفته‌است. در این میان سوخت‌های زیستی (بیودیزل، بیواتانول) یکی از مطلوب‌ترین مواد جایگزین معرفی شده‌است. به‌عنوان نمونه، با- توجه به قوانین موجود، اتحادیه اروپا موظف شده‌است تا سال ۲۰۲۰ میلادی در حدود ۲۰ درصد از سوخت‌های مصرفی در موتور خودروهای خود را از طریق سوخت‌های زیستی تامین کند [۱۴].

بیشتر مخلوط‌های بیودیزل که به‌صورت ترکیب با سوخت دیزل به‌کار برده می‌شود با نسبت‌های B5، B20 به‌کار برده می‌شود. هر نوع موتور دیزلی هنگامی که از نسبت B5 استفاده کند، می‌تواند بدون تغییر یا با تغییر جزئی با این مخلوط به‌خوبی کار کند و تغییرات ایجاد شده برای استفاده‌کننده محسوس نیست، ولی وقتی که از مخلوط B20 استفاده شود کاهش در حدود ۱ تا ۲ درصد در توان و گشتاور موتور ایجاد خواهدشد. بیودیزل معمولاً به‌صورت B20 مصرف می‌شود و وقتی نسبت‌های بیشتر از آن مثل B۵۰ یا B۱۰۰ مورد استفاده قرار می‌گیرد، حتماً باید تغییراتی در وسایل آب‌بندی و گازبندی آن مثل واشرها و کاسه‌نمدهای پلاستیکی صورت بگیرد. به‌خاطر عدد ستان بالای سوخت بیودیزل، معمولاً ریتارد ۲ تا ۳ درجه پاشش سوخت، عدد ستان را جبران خواهدکرد (هرچه عدد ستان در سوخت دیزل بالاتر باشد، تاخیر احتراق کمتر بوده و سوخت با سرعت بیشتری مشتعل می‌گردد و احتراق در سیلندر سریع‌تر رخ خواهد داد) [۱۵].

طبق قانونی که از سال ۲۰۰۶ میلادی در کشور ایالات متحده آمریکا به اجرا درآمده،

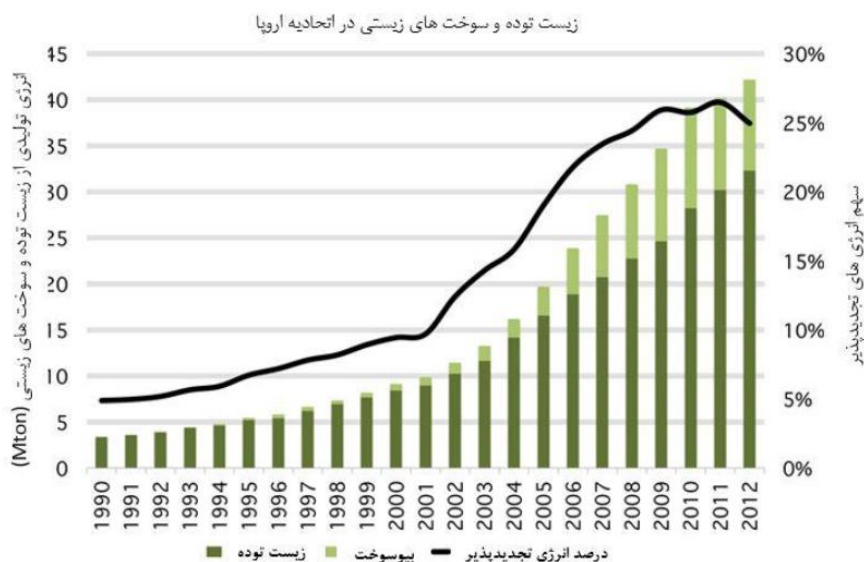
کلیه سوخت‌های دیزل مصرفی باید میزان گوگرد کمتر از ۱۵ppm داشته‌باشند. درحالی‌که میزان گوگرد سوخت‌های دیزل، در حدود ۵۰۰ppm است و از طرفی حذف گوگرد باعث کاهش شدید خاصیت روانکاری سوخت شده و این امر نیز باعث سایش قطعات حساس موتور از جمله پمپ سوخت خواهدشد. با توجه به این‌که بیودیزل میزان گوگرد بسیار کمی در ترکیب خود دارد (کمتر از ۱۵ppm و نزدیک به صفر)، بنابراین اضافه‌کردن ۱ تا ۲ درصد از آن در سوخت دیزل باعث بهبود روند روانکاری سوخت دیزل خواهدشد [۱۵].

وضعیت تولید انرژی از منابع تجدیدپذیر بیومس^۱ و بیوفیول‌ها در آمریکا و اتحادیه اروپا به‌ترتیب در شکل‌های شکل ۳-۱ و شکل ۴-۱ نشان داده شده‌است.



شکل ۳-۱ نمودار میزان انرژی تولیدی از بیومس و بیوفیول در آمریکا (بررسی آماری انرژی در جهان، ۲۰۱۳)

¹ Biomass



شکل ۴-۱ نمودار میزان انرژی تولیدی از بیومس و بیوفیول در اتحادیه اروپا (بررسی آماری انرژی در جهان،

۲۰۱۳)

۵-۱ بیان مسئله و ضرورت انجام تحقیق

با توجه به این که سوخت های فسیلی روزبه روز در حال کاهش هستند، یک نیاز جهانی برای یافتن جایگزین برای برطرف کردن تقاضای انرژی جهان وجود دارد. بیودیزل یکی از بهترین منابع قابل دسترس برای تامین این نیاز است. سوخت های نفتی، نقش مهمی را در توسعه رشد صنعتی، حمل و نقل، بخش های کشاورزی و تامین سایر نیازهای ابتدایی بشر دارند. هرچند، این سوخت ها محدود بوده و روزبه روز در حال کاهش هستند و مصرف آن ها بسیار سریع افزایش می یابد. مصرف بیش از حد سوخت های فسیلی مشکلات زیست محیطی را به جامعه هشدار می دهد. از این رو دانشمندان به دنبال سوخت های جایگزین هستند. اصلی ترین مشکل روغن های گیاهی گرانبوی بالا و فراریت پایین آن ها است که احتراق ضعیف در موتور های دیزل را سبب می شود. ترانس استر افیکاسیون فرآیندی برای از بین بردن گلیسریدها و

مخلوط کردن استرهای روغنی، روغن گیاهان با الکل است. این فرایند گرانی را تا مقدار قابل مقایسه با پترودیزل کاهش می‌دهد و از این رو احتراق را بهبود می‌بخشد [۱۶].

در دهه‌های اخیر بیودیزل به عنوان یک منبع سوخت تجدیدپذیر و زیستی به‌منظور تسهیل کارکرد موتور، ارتقا بهسوزی سوخت و کاهش آلاینده‌های حاصل از احتراق به‌عنوان جایگزینی برای سوخت دیزل معرفی شده‌است. همچنین این سوخت بر روی آلاینده‌های ناشی از احتراق موتور شامل ذرات معلق، کربن مونواکسید، هیدروکربن‌های نسوخته و سایر آلاینده‌های منتشر شده، تاثیر بسزایی دارد [۱۷] و [۱۸].

بخش حمل‌ونقل عمدتاً اولین مصرف‌کننده سوخت‌های فسیلی مایع در کشور است. در سال ۱۳۹۲ مصرف بنزین ۲۴۹۶۶ میلیون لیتر و گازوئیل ۳۸۴۷۱ میلیون لیتر بوده است. به عبارتی از کل سوخت مایع سهم بنزین ۲۹ درصد و سهم گازوئیل ۴۴.۵ درصد است [۱۹]. بر اساس تحقیقی که در سطح شهر تهران انجام شده‌است، روزانه ۵۵۰۹ کیلوگرم روغن پسماند از رستوران‌های شهر تهران دور ریخته می‌شود و با استفاده از روش ترانس‌استرافیکاسیون می‌توان ۴۸۳۶ کیلوگرم بیودیزل تهیه نمود [۱۳].

۶-۱ اهداف تحقیق

بررسی شرایط مناسب جهت تولید سوخت بیودیزل از روغن پسماند آشپزخانه بر مبنای واکنش ترانس‌استرافیکاسیون به سه روش هم‌زن مکانیکی، التراسونیک هم‌زن‌ایزر و کلویتاسیون هیدرودینامیکی از اهداف این تحقیق می‌باشد.

در این تحقیق میزان دما و شدت هم‌زنی برای روش هم‌زن مکانیکی، میزان توان و

پالس فرکانس برای روش التراسونیک هموژنایزر و میزان فشار داخلی و نوع وسیله کاویتاسیون برای روش کاویتاسیون هیدرودینامیک مورد ارزیابی قرار گرفت و همچنین در هر سه روش زمان مناسب برای رسیدن به بیشترین درصد تبدیل روغن به بیودیزل بررسی شد.

۲ فصل دوم: بررسی منابع، روش‌ها و تجهیزات تولید بیودیزل

در این فصل ابتدا روش‌های مختلف تولید سوخت بیودیزل از روغن‌های گیاهی و تحقیقات انجام گرفته برای هر روش را به‌طور مفصل شرح می‌دهیم. پس از آن به چگونگی اصول طراحی راکتور و انواع راکتورهای تولید سوخت بیودیزل در مقیاس آزمایشگاهی، نیمه صنعتی و صنعتی خواهیم پرداخت.

۱-۲ تولید بیودیزل

سه روش مهم برای جایگزین نمودن روغن‌های گیاهی به عنوان سوخت دیزل توسعه پیدا کرده‌است، عبارت‌اند از:

- پیرولیز (Pyrolysis)
- میکروامولسیون (Micro-Emulsification)
- ترانس استرافیکاسیون (Trans esterification)

۱-۱-۲ پیرولیز

پیرولیز عبارت‌است از تبدیل یک ماده به ماده دیگر با استفاده از حرارت یا با استفاده از حرارت و کاتالیست. این فرایند شامل حرارت‌دهی در غیاب هوا و اکسیژن است که طی آن پیوندهای شیمیایی شکسته و منجر به تولید مولکول‌های کوچک‌تر می‌شود [۲۰]. مشخصه-سازی شیمیایی پیرولیز به علت تنوع مسیرهای واکنش و محصولاتی که ممکن است از واکنش‌ها حاصل شود، مشکل است. مواد پیرولیز شونده اغلب روغن‌های گیاهی، چربی‌های حیوانی، اسیدهای چرب طبیعی، و متیل استر اسیدهای چرب است. پیرولیز چربی‌ها به‌ویژه در بخش‌هایی از جهان که منابع نفتی ندارند، بیش از ۱۰۰ سال است که مطالعه می‌شود. تجزیه

حرارتی تری گلیسیریدها ترکیبات مختلفی تولید می کند که شامل آلکانها، آلکنها، آلكادین-ها، آروماتیکها و کربوکسیلیک اسیدها می شود. اولین مطالعات پیرولیز روغن های گیاهی به- منظور سنتز نفت از آنها به انجام رسید. از زمان جنگ جهانی اول، بسیاری از محققان پیرولیز، این مواد را برای به دست آوردن محصولات مناسب به عنوان سوخت مورد مطالعه قرار دادند. در سال ۱۹۴۷ احداث یک واحد بزرگ کراکینگ حرارتی صابون های کلسیمی روغن گزارش شد. روغن ابتدا با آهک صابونی شده و سپس به صورت حرارتی شکست می یافت تا نفت خام تولید کند و پس از تصفیه، منجر به تولید مقادیر کمی نفت گاز و نفت سفید می شد. در سال ۱۹۶۲ مطالعاتی درباره اثر دما بر نوع محصولات به دست آمده از گلیسیریدهای حرارت داده- شده به انجام رسید. در بسیاری از مطالعات، از کاتالیست ها (عمدتا نمک های فلزی) استفاده- شد تا پارافین ها و اولفین های مشابه با منابع نفتی به دست آیند [۲۱].

در تحقیقی، روغن دانه سویا به صورت حرارتی در هوا یا تزریق نیتروژن تجزیه شده و در یک برج تقطیر جداسازی شد. در همین فرایند، از روغن گلرنگ به عنوان روغنی با اولئیک بالا استفاده شد. کل هیدروکربن های شناسایی شده حاصل از پیرولیز و تقطیر روغن های دانه سویا و گلرنگ به ترتیب ۷۷-۷۳ و ۸۸-۸۰ درصد بود. در جدول ۱-۲ ترکیب درصد روغن های پیرولیز شده ارائه شده است. اجزای اصلی به دست آمده، آلکانها و آلکنها بودند که تقریباً ۶۰ درصد کل وزن را تشکیل داده، همچنین اسیدهای کربوکسیلیک ۱۶/۱-۹/۶ درصد محصول را شامل می شد. روغن سویای پیرولیز شده در مقایسه با روغن های گیاهی خالص، دارای ویسکوزیته پایین و عدد ستان بالا است [۲۲].

جدول ۱-۲ ترکیب درصد محصولات به دست آمده از پیرولیز روغن‌ها [۲۳]

درصد وزنی				
سویا		گلرنگ با اولئیک بالا		
هوادهی	پاشش نیتروژن	هوادهی	پاشش نیتروژن	
۲۹.۹	۳۱.۱	۴۰.۹	۳۷.۵	آلکان‌ها
۲۴.۹	۲۸.۳	۲۲.۰	۲۲.۲	آلکن‌ها
۱۰.۹	۹.۴	۱۳.۰	۸.۱	آلکادین‌ها
۱.۹	۲.۳	۲.۲	۲.۳	آروماتیک‌ها
۵.۱	۵.۵	۱۰.۱	۹.۷	غیر اشباع‌های نامحلول
۹.۶	۱۲.۲	۱۶.۱	۱۱.۵	کربوکسیلیک اسیدها
۱۲.۶	۱۰.۹	۱۲.۷	۸.۷	شناسایی نشده

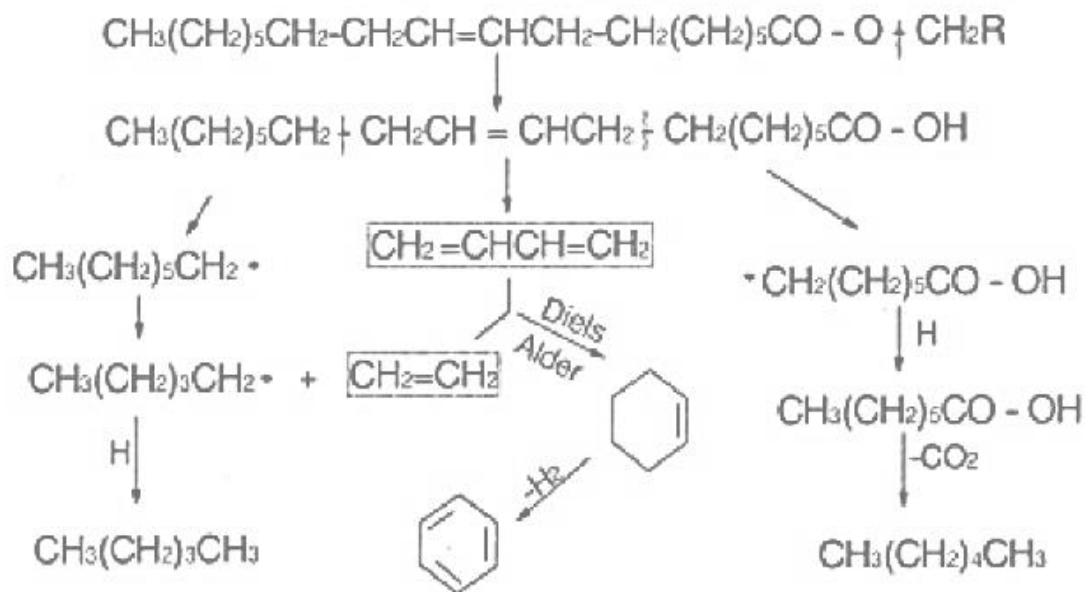
روغن شلغم روغنی نیز، در یک رآکتور لوله‌ای در دمای بین ۵۵۰ تا ۸۵۰ درجه سلسیوس و با وجود نیتروژن، پیرولیز شد تا تولید مخلوطی از متیل‌استرها کند. میزان تبدیل متیل‌کلزات^۱ با افزایش دمای پیرولیز افزایش یافت. به‌منظور نشان دادن توزیع محصولات کراکینگ، به‌عنوان تابعی از دمای پیرولیز، درصد مولی اتم‌های کربن شکسته شده محصولات

¹ Methyl olzate

هیدروکربن‌ها CO_2 ، CO و H_2 در دمای ۵۵۰ تا ۸۵۰ درجه سلسیوس با زمان ماند ثابت ۳۲۰ دقیقه به دست آمد که نتایج آن در جدول ۲-۲ ارائه شده است. محصولات عمده عبارت بود از: اولفین‌های خطی، نرمال پارافین‌ها و متیل‌استرهای غیراشباع. نتایج نشان داد، که بازده بالاتری از هیدروکربن‌های سبک در دماهای بالا به دست می‌آید (۶۶ درصد نسبت مولی در ۸۵۰ درجه سلسیوس) [۲۴].

مکانیسم تجزیه حرارتی یک تری‌گلیسیرید و خواص سوختی آن به ترتیب در شکل ۱-۲ و

جدول ۳-۲ ارائه شده است.



شکل ۱-۲ مکانیسم تجزیه حرارتی تری‌گلیسیریدها [12]

جدول ۲-۲ درصد مولی اتم‌های کربن شکسته شده محصولات کراکینگ به‌عنوان تابعی از دمای پیرولیز شلغم

روغنی [۲۴].

درصد مولی اتم‌های کربن شکسته شده							
۸۵۰°C	۸۰۰°C	۷۵۰°C	۷۰۰°C	۶۵۰°C	۶۰۰°C	۵۵۰°C	
۶۶.۱	۴۵.۱	۳۵.۱	۳۸.۷	۲۸.۲	۱۸.۶	۱۰.۰	برش C ₁ -C ₄
۳.۶	۱۲.۶	۱۷.۵	۱۳.۲	۱۷.۶	۱۹.۶	۳۶.۰	برش C ₅ -C ₉
۰.۳	۱.۰	۱.۷	۲.۷	۳.۵	۳.۵	۳.۰	برش C ₁₀ -C ₁₄
۰.۳	۰.۱	۰.۳	۱.۱	۰.۳	۰.۷	۰.۹	برش C ₁₅ -C ₁₈
۸.۹	۱۱.۶	۷.۲	۳.۹	۲.۷	۲.۰	۵.۲	آروماتیک‌ها
۰.۹	۴.۱	۵.۹	۷.۲	۱۰.۳	۱۸.۶	۸.۵	استرهای C _{3:1} -C _{8:1}
۰.۳	۰.۵	۰.۹	۲.۳	۳.۴	۳.۲	۲.۳	استرهای C _{9:1} -C _{16:1}
۲.۶	۳.۱	۳.۷	۲.۴	۱.۶	۱.۲	۲.۰	استرهای اشباع شده
۵.۳	۳.۸	۲.۷	۲.۳	۱.۳	۱.۲	۰.۵	CO
۲.۱	۱.۶	۱.۵	۱.۱	۰.۶	۰.۶	۰.۳	CO ₂
۴.۵	۳.۱	۲.۲	۴.۷	۴.۲	۳.۸	۶.۱	کک
۵.۱	۱۳.۳	۲۱.۳	۲۴.۳	۲۵.۳	۲۹.۲	۲۵.۲	محصولات دیگر

جدول ۲-۳ خواص سوختی روغن دانه سویای پیرولیز شده [۲۳]

سوخت دیزل		روغن سویای پیرولیز شده		روغن سویا		عدد ستان
ب	الف	ب	الف	ب	الف	
۴۰.۰	۵۱.۰	۴۳.۰	۴۳.۰	۳۷.۹	۳۸.۰	عدد ستان
۴۵.۵	۴۵.۶	۴۰.۳	۴۰.۶	۳۹.۶	۳۹.۳	ارزش حرارتی (MJ/Kg)
۶.۷	۶.۷	۷.۲	۴.۴	۱۲.۲	۱۲.۲	نقطه ریزش (°C)
۱.۹	۲.۸۲	۱۰.۲	۷.۷۴	۳۲.۶	۳۲.۶	ویسکوزیته در 37.8 °C (Pa) s

ب: داده‌های مربوط به Schwab et al.(1988)

الف: داده‌های مربوط به Niehaus et al.(1986)

کراکینگ کاتالیستی (فرآیندی است که در صنایع پتروشیمی کاربرد داشته و برای کاهش وزن مولکولی هیدروکربن‌ها به وسیله شکستن پیوندهای آنها استفاده می‌شود. این فرآیند از روش‌های اصلی در تبدیل نفت خام به سوخت‌های مفید مانند بنزین، گازوییل، سوخت جت و نفت سفید است. کراکینگ گرمایی، کراکینگ کاتالیستی، هیدروکراکینگ و کراکینگ با بخار آب از متداول‌ترین انواع روش‌های کراکینگ در صنایع هستند) روغن‌های گیاهی نیز برای تولید سوخت‌های زیستی مطالعه شده‌است. در تحقیقی روغن‌های نخل و نارگیل بر کاتالیست $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ در ۴۵۰ درجه سلسیوس تحت کراکینگ قرار گرفتند تا گازها، مایعات و جامداتی با وزن مولکولی کمتر تولید کنند. ترکیبات فاز آلی میعان یافته، جداسازی شدند تا سوخت‌های بنزین زیستی و بیودیزل تولید کنند. در این روش، ترکیب درصد شیمیایی (هیدروکربن‌های سنگین) برش‌های دیزل، مشابه با سوخت‌های فسیلی به‌دست-

آمد [۲۵].

به طور کلی تجهیزات مورد نیاز برای کراکینگ حرارتی و پیرولیز روغن‌ها برای ظرفیت‌های پایین گران‌قیمت است [۲۱]. علاوه بر آن، از آنجا که محصولات به دست آمده از نظر شیمیایی مشابه با سوخت‌های بنزین^۱ و دیزل نفتی است، خارج‌سازی اکسیژن روغن‌ها طی فرآیند حرارتی، هر گونه منفعت زیست‌محیطی استفاده از سوخت‌های اکسیژن‌دار را از بین می‌برد.

۲-۱-۲ میکروامولسیون‌سازی

به منظور حل مشکل ویسکوزیته بالای روغن‌های گیاهی، تهیه میکروامولسیون از روغن‌ها با استفاده از حلال‌هایی چون متانول، اتانول و ۱-بوتانول مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. میکروامولسیون به صورت توزیع تعادلی ریزساختارهای ایزوتروپیک سیال با ابعادی در ناحیه ۵۰-۱ نانومتر تعریف می‌شود که از اختلاط دو سیال نامحلول و یک یا چند مواد آمی-فیلیک یونی یا غیر یونی به وجود می‌آید [۲۶]. این مواد می‌تواند خواص پاشش سوخت را اصلاح کند. عملکرد هر دو میکروامولسیون یونی و غیر یونی محلول آبی اتانول در روغن دانه سویا مورد آزمون قرار گرفته و در کوتاه مدت عملکرد آن تقریباً به خوبی سوخت دیزل بوده، در حالی که عدد ستان و محتوای انرژی آن کمتر بوده است.

زیجیوسکی و همکاران [۲۷]، امولسیون‌های ۵۳ درصد حجمی روغن آفتابگردان تصفیه قلیایی شده و ۱۳/۳ درصد اتانول و ۳۳/۴ درصد ۱-بوتانول را تهیه کردند. این امولسیون غیر یونی دارای ویسکوزیته $6/31 \times 10^{-6}$ مترمکعب بر ثانیه در دمای ۴۰ درجه سلسیوس و عدد

¹ Biogasoline

ستان ۲۵ بوده است. با افزایش مقدار ۱-بوتانول کاهش ویسکوزیته و خواص پاششی بهتر مشاهده شد. در تست عملکرد ۲۰۰ ساعته آزمایشگاهی، هیچ تغییراتی در عملکرد امولسیون به وجود نیامد، ولی موارد زیر گزارش شد:

- چسبندگی سوزن انژکتور
- رسوبهای کربن
- احتراق ناقص
- افزایش ویسکوزیته روغن روان کننده

سوختی شامل ۵۰ درصد دیزل، ۲۵ درصد روغن دانه سویای تصفیه قلیایی شده، ۵ درصد اتانول و ۲۰ درصد ۱-بوتانول در موتور بررسی شد. سوخت، آزمایش را با موفقیت پشت سر گذاشت، ولی مهم ترین مشکلات ایجاد شده، رسوبهای کربن و لاک بر نوک انژکتورها، شیرها و پوشش های سیلندر بود. این سوخت عملکردی بهتر از مخلوط ۲۵ درصدی روغن آفتابگردان در دیزل نشان داد. عملکرد موتور برای میکروامولسیون هایی با ۵۳ درصد روغن آفتابگردان و مخلوط ۲۵ درصد روغن آفتابگردان در دیزل، مشابه بود [۲۷]. یک میکروامولسیون تهیه شده از اختلاط روغن دانه سویا، متانول، ۲-اکتانول و اصلاح کننده ستان به نسبت ۳ : ۳۳/۳ : ۱۳/۳ : ۵۲/۷ نیز تست موتوری را با موفقیت پشت سر گذاشت [۲۸].

در مطالعه دیگر، دیاگرام تعادل فاز سه جزئی و منحنی ویسکوزیته بر حسب جزء حلال برای تعیین فرمولاسیون سوخت امولسیون شده، استفاده شد. کلیه میکروامولسیون های با بوتانول، هگزانول و اکتانول حداکثر ویسکوزیته مورد نیاز را برای سوخت دیزل احراز کردند. نشان داده شد که ۲-اکتانول، حلال آمفی فیل مؤثر در حلالیت متانول در تری اولئین و روغن

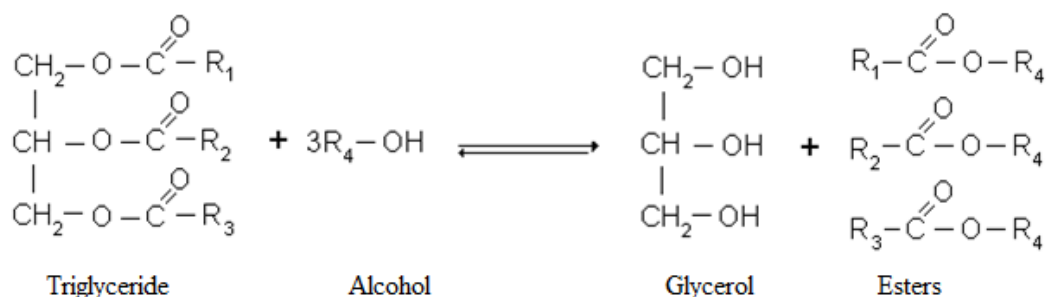
دانه سویا است. به دلیل ارزان بودن متانول نسبت به اتانول اغلب از این حلال استفاده شده- است [۲۶].

۳-۱-۲ ترانس استریفیکاسیون (الکولیز)^۱

ترانس استریفیکاسیون (که الکولیز نیز نامیده می شود) واکنش یک چربی یا روغن با یک الکل برای تشکیل استرها و گلیسرول است. این واکنش در شکل ۲-۲ نشان داده شده- است.

معمولاً از یک کاتالیست برای بهبود سرعت و بازده واکنش استفاده می شود. به دلیل برگشت پذیر بودن واکنش، الکل اضافی به کار برده می شود تا تعادل را به سمت محصولات سوق دهد. بدین منظور الکل های آلیفاتیک (ترکیباتی که شامل کربن و هیدروژن بوده و در آن حلقه ای وجود نداشته باشد) اولیه و ثانویه دارای یک تا هشت کربن به کار می روند. از میان این الکل ها می توان به متانول، اتانول، پروپانول، بوتانول و آمیل الکل اشاره کرد. متانول و اتانول، به ویژه متانول به دلیل قیمت ارزان و مزایای شیمیایی و فیزیکی (قطبی بودن و طول زنجیره کوتاه) بیشترین کاربرد را داشته اند.

¹ Alcoholysis



شکل ۲-۲ ترانس استریفیکاسیون تری گلیسیریدها با الکل [۲۱]

محصول جانبی واکنش ترانس استریفیکاسیون (گلیسرول) به دلیل ارزش صنعتی آن باید از مخلوط واکنش جدا شود. این واکنش می تواند به وسیله قلیاها، اسیدها یا آنزیمها کاتالیز شود. قلیاهای به کار برده شده هیدروکسیدهای سدیم و پتاسیم، کربناتها و الکوکسایدهای سدیم و پتاسیم نظیر سدیم متوکساید، سدیم اتوکساید، سدیم پروپوکساید و سدیم بوتوکساید است. سولفوریک اسید، سولفونیک اسید و هیدروکلریک اسید به عنوان کاتالیست اسیدی به کار برده شده است. از انواع لیپازها نیز به عنوان بیوکاتالیست استفاده شده است [۲۰]. کاتالیستهای هتروژن نظیر زیرکونیم آمرف و زیرکونیمهای جفت شده^۱ با تیتانیم، آلومینیوم و پتاسیم نیز برای ترانس استریفیکاسیون روغنهای گیاهی استفاده شده است. تحقیقات متعددی در زمینه استفاده از کاتالیستهای مختلف ادامه دارد تا مشکلات موجود در این فرایند نظیر مصرف کاتالیست و دستیابی به میزان تبدیل بالاتر برطرف شود [۲۹].

فرایند ترانس استریفیکاسیون بدون استفاده از کاتالیست نیز انجام می شود. بازده واکنش در دماهای پایین تر از ۳۵۰ درجه سلسیوس کم بوده و نیاز به دماهای بالاتر است، اگرچه در دمای بالاتر از ۴۰۰ درجه سلسیوس تجزیه حرارتی استرها رخ می دهد. محققان

¹ Doped

اخیرا دریافته‌اند که استفاده از الکل‌ها در حالت فوق بحرانی بازده واکنش را افزایش می‌دهد و به کارگیری متانول در حالت فوق بحرانی در دست تحقیق است [۲۹].

پس از انجام واکنش، مخلوطی از استرها، گلیسرول، الکل، کاتالیست و منو، دی و تری-گلیسیریدها به‌عنوان محصول تولید می‌شود. به‌دست آوردن استرهای خالص، به‌علت وجود ناخالصی‌هایی چون منو و دی‌گلیسیریدها آسان نیست [۲۰]. منوگلیسیریدها باعث ایجاد کدورت در مخلوط استرها می‌شود. این مشکل به‌ویژه برای ترانس‌استریفیکاسیون چربی‌های حیوانی مطرح است. از طرف دیگر، نسبت بزرگی از استرهای اسیدهای چرب اشباع‌شده در استرهای پیه گوساله (حدود ۵۰ درصد وزنی) وجود دارد که باعث می‌شود نقاط ابری‌شدن و ریزش^۱ آن بیشتر از استرهای روغن‌های گیاهی شود.

سوخت‌های بیودیزل تولید شده از روغن‌های گیاهی مختلف دارای ویسکوزیته نزدیک به دیزل است. ارزش حرارتی حجمی آن‌ها کمی پایین‌تر بوده، ولی دارای عدد ستان و نقطه اشتعال بالاست [۲۲]. در حال حاضر فرایند ترانس‌استریفیکاسیون برای تولید بیودیزل در اروپا و آمریکا به‌کار گرفته می‌شود و در این زمینه مقالات و پتنت‌های متعددی به چاپ رسیده است [۳۰].

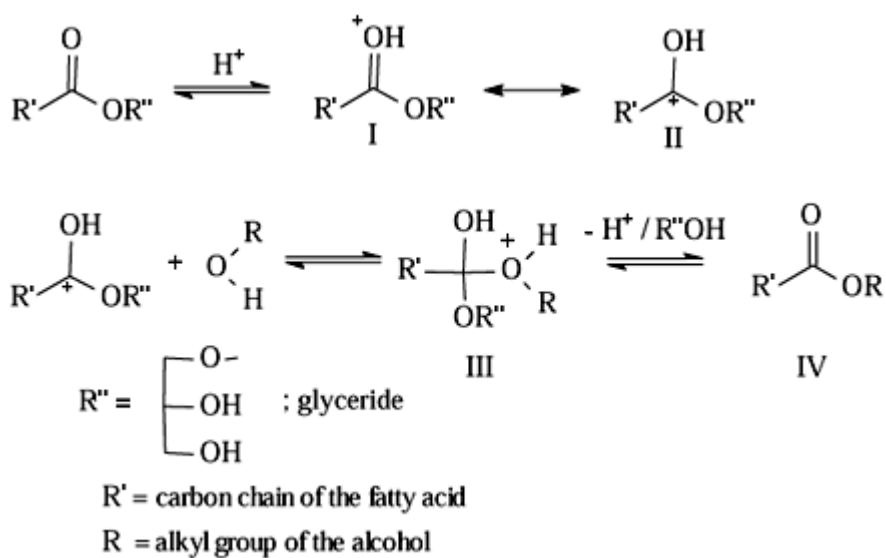
۱-۳-۱-۲ ترانس‌استریفیکاسیون با کاتالیست اسیدی

اسیدهای مورد استفاده در این فرایند مشتمل بر سولفوریک، فسفریک، هیدروکلریک و اسیدهای آلی سولفونیک است. گرچه ترانس‌استریفیکاسیون با کاتالیست اسیدی بسیار آهسته‌تر از کاتالیست قلیایی است، این فرایند برای گلیسیریدهایی مناسب‌تر است که دارای

¹ Cloud and pour points

محتوای اسیدهای چرب آزاد و آب نسبتا بالایی بوده یا هنگامی که جزء روغنی ماده‌ای با خلوص پایین باشد [۲۹].

ترانس‌استریفیکاسیون اسیدی با واکنش‌های متداول کمی تفاوت دارد و در آن به‌جای واکنش روغن خالص شده و الکل، مواد حاوی روغن به‌طور مستقیم با الکل اسیدی شده در تماس قرار می‌گیرد. بنابراین، استخراج و ترانس‌استریفیکاسیون در یک مرحله به انجام می‌رسد و الکل به‌عنوان حلال استخراج و واکنش‌گر ترانس‌استریفیکاسیون عمل می‌کند. این واکنش شکل ۲-۳ در نشان داده شده‌است.

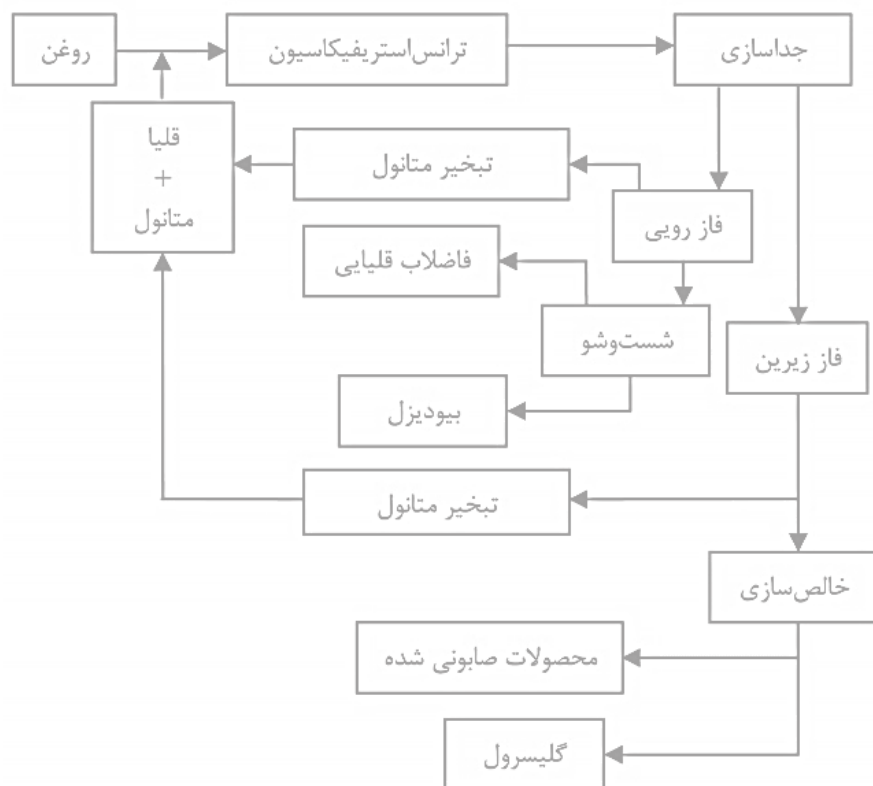


شکل ۲-۳ واکنش ترانس‌استرافیکاسیون با کاتالیزور اسیدی

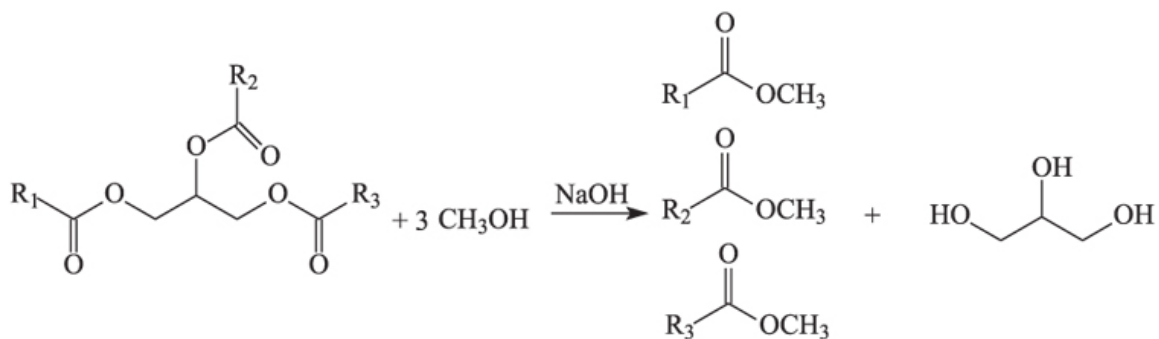
۲-۳-۱-۲ ترانس‌استریفیکاسیون با کاتالیست قلیایی

واکنش ترانس‌استریفیکاسیون کاتالیز شده با قلیا تقریبا ۴۰۰۰ برابر سریع‌تر از واکنش با مقدار مشابه اسید به‌کار رفته‌است، به‌همین دلیل، تولید بیودیزل به‌روش صنعتی، اغلب با

فرایند قلیایی به انجام می‌رسد (شکل ۲-۴). در شکل ۲-۵ این فرایند نشان داده شده است [۳۱]. برای این فرایند، گلیسیریدها و الکل باید بی‌آب باشند، زیرا آب باعث تغییر جزئی واکنش به سمت صابونی شدن شده و تولید صابون می‌کند. تشکیل صابون باعث مصرف کاتالیست شده و بازده کاتالیستی آن را کاهش می‌دهد، همچنین باعث افزایش در ویسکوزیته، تشکیل ژل و اشکال در جداسازی گلیسرول می‌شود. چنین پیشنهاد شده است، که میزان اسیدهای چرب آزاد روغن تصفیه شده نیز باید در کمترین حد ممکن (زیر ۰/۵ درصد) باشد [۲۰]. عامل مهم دیگر تاثیرگذار بر بازده استر، نسبت مولی الکل به روغن گیاهی است. از نظر استوکیومتری به سه مول الکل، به ازای هر مول تری‌گلیسیرید، لازم است تا سه مول استرهای چرب و یک مول گلیسرول تولید شود. نسبت‌های مولی بیشتر باعث تبدیل بالاتر استر در زمان کوتاه‌تر می‌شود. در ترانس‌استریفیکاسیون روغن نارگیل با اتانول، در نسبت مولی ۶:۱ گلیسرول بیشتری به نسبت ۳:۱ آزاد شده است. اثر نسبت مولی (از ۱:۱ تا ۶:۱) بر میزان تبدیل استر از انواع روغن‌های گیاهی مطالعه شده و در خصوص روغن دانه سویا، آفتابگردان، نارگیل و پنبه‌دانه بیشترین میزان تبدیل در نسبت مولی ۶:۱ به دست آمده است [۳۲]. بنابراین، نسبت مولی الکل به روغن (۶:۱) به طور معمول در فرایندهای صنعتی برای به دست آوردن بازده واکنش بالاتر از ۹۸ درصد (بر مبنای وزنی) استفاده می‌شود.



شکل ۲-۴ تولید بیودیزل با فرایند قلیایی [۲۱] (در این فرایند متانول و قلیا از قبل مخلوط شده و با روغن ترکیب می‌شود تا واکنش ترانس استریفیکاسیون انجام شود. پس از مدتی دو فاز تشکیل می‌شود؛ فاز رویی که شامل بیودیزل است و فاز زیرین که گلیسرول می‌باشد. متانول اضافی درون هر دو ماده تبخیر می‌شود؛ در انتها بیودیزل آب‌شویی و گلیسرول خالص سازی خواهد شد.)



شکل ۲-۵ فرایند ترانس استریفیکاسیون با کاتالیزور بازی

باتوجه به نوع روغن مورد استفاده، واکنش در دماهای متفاوت انجام می‌شود. در متانولیز^۱ (ترانس استریفیکاسیون روغن‌ها با متانول) روغن کرچک به متیل ریسینولات، واکنش به‌طور مناسب در دمای ۲۰-۳۵ درجه سلسیوس با نسبت مولی ۱:۱۲-۱:۶ و درصد وزنی ۰/۰۰۰۵-۰/۳۵ کاتالیست هیدروکسید سدیم نسبت به روغن پیش می‌رود. برای ترانس- استریفیکاسیون روغن دانه سویای تصفیه شده با متانول (۶:۱) با استفاده از یک درصد هیدروکسید سدیم در دماهای متفاوتی بررسی شد. برای دماهای ۳۲، ۴۵ و ۶۰ درجه سلسیوس پس از ۰/۱ ساعت، بازده استر به ترتیب برابر با ۶۴، ۸۷ و ۹۴ درصد به دست آمد. این تحقیق به وضوح تاثیر دما را بر سرعت و بازده واکنش نشان می‌دهد [۳۲].

۲-۱-۳-۳ ترانس استریفیکاسیون با آنزیم لیپاز

اگرچه میزان تبدیل تری گلیسیریدها به متیل استرهای مربوطه در ترانس- استریفیکاسیون با فرایند کاتالیست قلیایی در زمان‌های واکنش کوتاه به دست می‌آید، فرایند دارای چندین نقطه ضعف است، که عبارتند از این که این روش:

- به انرژی زیادی نیاز دارد
- بازیابی گلیسرول مشکل است
- کاتالیست‌های اسیدی و قلیایی باید از محصول خارج شود
- پساب قلیایی به وجود آمده نیاز به تصفیه دارد
- اسیدهای چرب آزاد و آب در واکنش تداخل می‌کنند

در سال‌های اخیر، به استفاده از آنزیم‌هایی نظیر لیپاز به‌عنوان کاتالیست در فرایند

¹ Methanolysis

ترانس استریفیکاسیون توجه شده است (شکل ۲-۷). با استفاده از آنزیم‌های تثبیت شده، می‌توان آن‌ها را بدون نیاز به جداسازی چندین بار استفاده کرد. همچنین، دمای عملیاتی فرایند نسبت به سایر فرایندها پایین است. از معایب این فرایند می‌توان به اثرات بازدارندگی مواد بر آنزیم (به‌ویژه در شرایطی که از متانول استفاده می‌شود) و نیز گران بودن آنزیم‌ها اشاره کرد.

در

جدول ۲-۴ فرآیندهای ترانس استریفیکاسیون قلیایی و آنزیمی با یکدیگر مقایسه شده است. همان گونه که در جدول نشان داده شده، روش‌های ترانس استریفیکاسیون آنزیمی می‌تواند بر مشکلات اشاره شده غلبه یابد. به‌ویژه، باید توجه داشت که در این فرایند محصول جانبی (گلیسرول) به‌سادگی بازیابی شده و نیز اسیدهای چرب آزاد موجود در روغن‌های ضایعاتی و چربی‌ها می‌تواند به‌طور کامل به متیل استرها تبدیل شود. ولی از سوی دیگر، هزینه تولید کاتالیست لیپاز بسیار بیشتر از کاتالیست قلیایی است [۲۲].

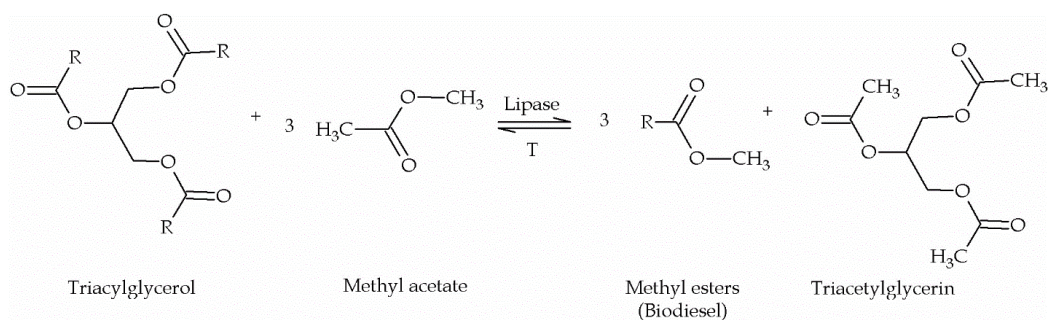
جدول ۴-۲ مقایسه بین روش‌های تولید سوخت بیودیزل با کاتالیست‌های قلیایی و آنزیمی در فرایند ترانس-

استریفیکاسیون [۲۲]

فرایند کاتالیز شده با لیپاز	فرایند کاتالیز شده با قلیا	
۳۰-۴۰°C	۶۰-۷۰°C	دمای واکنش
متیل استرها	محصولات صابونی شده	اسیدهای چرب آزاد در مواد خام
بدون تاثیر	مداخله با واکنش	وجود آب در مواد خام
بالا	معمولی	بازده متیل استر
آسان	مشکل	بازبایی گلیسرول

بدون نیاز	شست‌وشوی مکرر	خالص‌سازی متیل استر
نسبتا گران	ارزان	هزینه تولید کاتالیست

تولید آنزیمی بیودیزل با استفاده از آنزیم برون سلولی و درون سلولی (استفاده از سلول میکروبی زنده) امکان پذیر است. در هر دو حالت، آنزیم تثبیت می‌شود تا مشکلات فرایندهای پایین دستی از جمله جداسازی و برگشت مجدد به حداقل برسد. در هر دو مورد، استفاده از آنزیم تثبیت شده نسبت به آنزیم آزاد، دارای بازده بیشتری است [۳۳]. اغلب تحقیقات انجام شده درباره آنزیم برون سلولی به انجام رسیده است. در مطالعات تهیه آنزیمی بیودیزل، انواع آنزیم‌ها با منابع میکروبی مختلف استفاده شده‌است که از آن جمله می‌توان به آنزیم‌های تولید شده از موکور میهی^۱، کاندیدا آنتارکتیکا^۲ و رایزوپوس^۳ اوریزا اشاره کرد. در این فرایند انواع الکل‌های اولیه، ثانویه و با زنجیره مستقیم و شاخه‌دار می‌تواند به کار گرفته شود. از این میان متانول به‌عنوان الکل ارزان قیمت مورد توجه بیشتری قرار گرفته است.

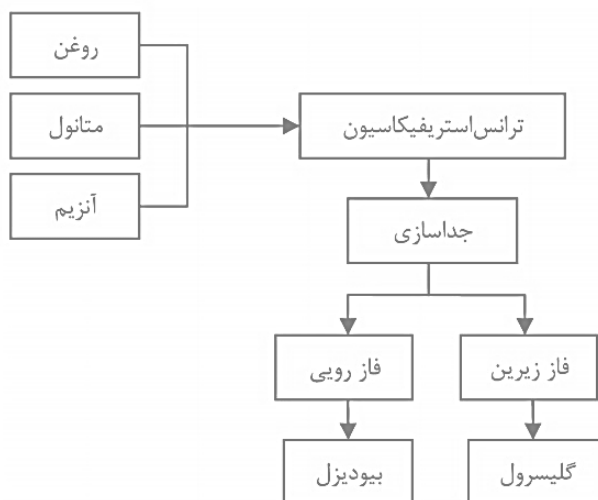


شکل ۲-۶ واکنش ترانس‌استرافیکاسیون با کاتالیزور آنزیمی

¹ Mucor miehei

² Candida antarctica

³ Rizopus oryzae

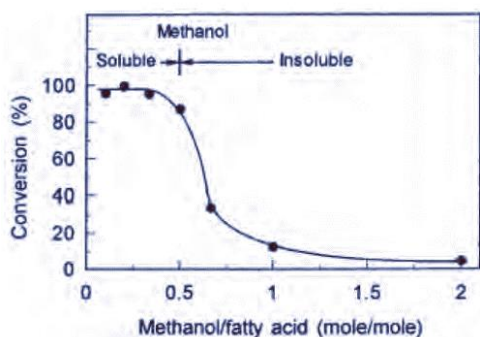


شکل ۲-۷ تولید آنزیمی بیودیزل [۲۱] (در این فرایند روغن و متانول و آنزیم را باهم ترکیب می‌کنند تا واکنش ترانس‌استرافیکاسیون انجام شود. بعد از انجام واکنش، گلیسرول ته‌نشین شده و بیودیزل فاز بالایی را تشکیل می‌دهد.)

به‌طور کلی، لیپازها هنگامی به‌صورت مؤثر واکنش را کاتالیز می‌کنند که سوبستراها در یکدیگر محلول باشند. الکل‌های با طول زنجیر بیش از سه کربن (الکل‌های چرب) کاملاً در روغن حل شده ولی حلالیت متانول و اتانول در روغن کم است. بازده واکنش متانولیز نسبت به واکنش با سایر الکل‌ها پایین‌تر گزارش شده و اغلب الکل‌های تری‌گلیسیریدها که تاکنون گزارش شده، با بیش از مقدار استوکیومتری متانول و اتانول به‌انجام رسیده است. باید توجه داشت که پروتئین‌ها به‌طور کلی در الکل‌های با زنجیره کوتاه، مانند متانول و اتانول ناپایدار است.

شیمادا و همکاران [۳۴]، فرض کرده‌اند که بازده پایین متانولیز به‌دلیل غیر فعال شدن لیپازها به‌وسیله تماس با متانول نامحلول است که به‌صورت قطرات نامحلول در روغن قرا می‌گیرد. نشان داده شده‌است که در متانولیز روغن‌های گیاهی با استفاده از لیپاز کاندیدا

آنتارکتیکای تثبیت شده با مقادیر کمتر از یک سوم میزان استوکیومتری متانول کاملاً مصرف می‌شود، ولی متانولیز به مقدار زیادی به وسیله افزودن بیشتر از معادل یک دوم مولی متانول، به مقدار قابل ملاحظه‌ای کاهش پیدا می‌کند (شکل ۲-۸).



شکل ۲-۸ متانولیز روغن گیاهی با مقادیر متفاوت متانول با استفاده از لیپاز کاندیدا آنتارکتیکا در دمای ۳۰°C

[۳۴]

به منظور دستیابی به ضرایب تبدیل بالا با متانول، تلاش‌هایی صورت گرفته تا اثرات بازدارندگی متانول را کاهش دهند. یکی از راه‌حل‌های پیشنهاد شده، استفاده از یک حلال مشترک روغن و متانول است. واکنش ترانس‌استریفیکاسیون روغن آفتابگردان با الکل‌های اولیه نظیر متانول، اتانول و بوتانول با استفاده از لیپازهای موکور میهی و کاندیدا آنتارکتیکا (نووزیم ۴۳۵) با وجود و غیاب حلال پترولیوم اثر گزارش شد. بازده‌های به دست آمده برای اتانول و بوتانول، حتی در غیاب حلال بالا بود در حالی که متانول بدون وجود حلال، مقادیر کمی متیل استر تولید کرد [۳۵]. حلال‌های ۱ و ۴-دی‌اکسان، هگزان، بوتانل و اخیراً ترشیوبوتانول پیشنهاد شده است [۳۶].

جدول ۲-۵ مقایسه تحقیقات مختلف در خصوص تولید آنزیمی بیودیزل [۳۳]

هزینه تولید	روش به کار گرفته شده	درصد تبدیل	پذیرنده گروه آسیل	روغن/آنزیم
متوسط	اضافه کردن مرحله‌ای متانول	۹۰-۹۳	متانول	روغن گیاهی، نووزیم ۴۳۵
بالا	اضافه کردن مرحله‌ای متانول و پیش‌انکوبه‌سازی آنزیم در متیل اولئات و روغن سویا	۹۷	متانول	روغن سویا، نووزیم ۴۳۵
پایین	اضافه کردن مرحله‌ای متانول و به‌کاربردن گلوکار آلدهید برای پایداری آنزیم	۹۰	متانول	روغن گیاهی، رایزوپوس اوریزا
متوسط	استفاده از بوتانول به‌عنوان یک گروه پذیرنده آسیل و عدم استفاده از حلال	۹۰	بوتانول	تری اولئین، سودوموناس فلوتورسانس
پایین	اضافه کردن مرحله‌ای متانول	۹۰	متانول	روغن ضایعاتی پخت‌وپز، نووزیم ۴۳۵
بالا	اضافه کردن مرحله‌ای متانول و جداسازی گلیسرول با دیالیز	۹۷	متانول	روغن آفتابگردان، نووزیم ۴۳۵
بالا	استفاده از متیل استات به‌عنوان یک گروه پذیرنده آسیل جدید و بدون اثرات بازدارندگی	۹۲	متیل استات	روغن سویا، نووزیم ۴۳۵
بالا	اضافه کردن مرحله‌ای متانول و جداسازی گلیسرول با استفاده از حلال ایزوپروپانول	۹۸	متانول	روغن سویا، نووزیم ۴۳۵

بالا	استفاده از مخلوط نوزیم ۴۳۵ و لیپوزیم TL IM به همراه حلال ترشیبوتانول به عنوان حلال	۹۵	متانول	روغن شلغم روغنی، نوزیم ۴۳۵ و لیپوزیم TL IM
بالا	استفاده از ترشیبوتانول به عنوان حلال	۹۷	متانول	روغن تخم پنبه، نوزیم ۴۳۵
بالا	استفاده از اتیل استات بدون اثرات بازدارندگی	۹۱.۳	اتیل استات	روغن جتروفا، نوزیم ۴۳۵
پایین	اضافه کردن مرحله‌ای در یک راکتور با بستر پر شده	۹۰	متانول	روغن سویا، رایزوپوس

از دیگر راه‌حل‌های ارائه شده برای افزایش میزان تبدیل متانولیز تری‌گلیسیریدها بدون وجود حلال، افزایش مرحله به مرحله متانول به محیط واکنش است. بر طبق واکنش، حداقل سه مول متانول برای تبدیل کامل تری‌گلیسیرید موجود در روغن به متیل‌استرهای مربوطه مورد نیاز است. نشان داده شده است که لیپاز کاندیدا آنتارکتیکا با افزودن یک دوم این مقدار غیرفعال شده و متانولیز متوقف می‌شود. بنابراین، افزودن سه مرحله‌ای متانول و هر بار یک سوم مقدار معادل استوکیومتری به منظور دستیابی به میزان تبدیل بالاتر پیشنهاد شده که منجر به دست‌یابی به تبدیل ۹۷/۳ درصد شده است [۳۴].

جدول ۲-۵، تحقیقات مهم گزارش شده در منابع علمی را در خصوص تولید آنزیمی بیودیزل با یکدیگر مقایسه کرده است.

تولید سوخت بیودیزل، به دلیل فواید زیست‌محیطی و به عنوان منبع انرژی تجدیدپذیر، اهمیت یافته است. از آنجا که استفاده مستقیم از روغن‌ها به عنوان بیودیزل غیر عملی است، فرایندهای بسیاری برای تبدیل آنها به مواد مناسب توسعه یافته است. نتایج حاصل از فرایند-

های پیرولیز و میکرومولسیون‌سازی چندان مناسب نبوده و در نتیجه تنها فرایند ترانس-استریفیکاسیون برای تولید صنعتی بیودیزل بهره‌برداری شده‌است. مشکلات تولید بیودیزل، قیمت آن و دسترسی محدود به منابع روغن و چربی است. دو وجه مختلف هزینه‌های تولید بیودیزل، قیمت مواد اولیه (چربی‌ها و روغن‌ها) و هزینه‌های فرایند است. با افزایش جمعیت، زمین بیشتری برای تولید غذا برای مصرف انسان مورد نیاز است، اگرچه این مشکل پیش‌تر در آسیا وجود داشته‌است. به همین علت، قیمت روغن‌های گیاهی در این مناطق بالاتر است و به‌نظر می‌رسد همین وضعیت در سایر نقاط جهان رخ دهد.

استفاده از روغن ضایعاتی (استفاده شده)، اگرچه کیفیت آن پایین است، می‌تواند هزینه‌های تولید را به‌مقدار قابل ملاحظه‌ای کاهش دهد. فرایند ترانس‌استریفیکاسیون پیوسته یکی از انتخاب‌ها برای کاهش هزینه‌های تولید است که می‌تواند زمان واکنش را کوتاه‌تر و ظرفیت تولید را بیشتر کند. بازیابی گلیسرول با کیفیت بالا نیز به اقتصادی شدن طرح کمک می‌کند.

فرایند ترانس‌استریفیکاسیون قلیایی پیش‌تر در مقیاس صنعتی به‌کار گرفته شده و ضرایب تبدیل بالایی را می‌دهد. این فرایند دارای مشکلاتی از جمله بازیابی کاتالیست و نیاز به جداسازی گلیسرول است. به‌منظور غلبه بر این مشکلات، اخیراً به فرایندهای آنزیمی با استفاده از لیپازها توجه شده‌است. از آنجا که قیمت بالای آنزیم، استفاده از حلال آلی و مشکل بازدارندگی فعالیت لیپاز با به‌کار بردن الکل ارزان قیمت متانول مشکلات موجود در تجاری شدن این فرایند است، محققان تلاش‌هایی انجام داده‌اند تا به نوعی باعث اقتصادی شدن این سامانه‌ها شود.

۲-۲ اصول طراحی رآکتور

کلیه فرایندهای صنعتی برای تولید اقتصادی فرآورده‌های مورد نظر از مواد اولیه به صورت یک دسته مراحل پشت سر هم طراحی می‌شود. مواد خام ابتدا از یک رشته مراحل تغییر فیزیکی می‌گذرند تا به شکل قابل ترکیب درآیند، سپس آن‌ها را وارد رآکتور می‌کنند. محصولات واکنش باید مجدداً از مراحل تغییر فیزیکی مثل جداسازی، خالص‌سازی و... بگذرند تا فرآورده نهایی مورد نظر حاصل شود. از نظر اقتصادی مرحله تغییر شیمیایی ممکن است فاقد اهمیت باشد. مثلاً از یک مخزن اختلاط تشکیل می‌شود. ولی اغلب، مرحله تغییر شیمیایی نبض فرایند محسوب می‌شود، یعنی مرحله‌ای که یک تحول را از نظر اقتصادی موجه یا مردود می‌کند [۳۷].

طرح رآکتور یک مساله ساده و معمولی نمی‌باشد بلکه برای هر فرایند طرح‌های متعددی می‌توان در نظر گرفت. در یک طرح اقتصادی فقط بهای رآکتور نیست که باید به حداقل برسد، زیرا در یک طرح پیشنهادی ممکن است بهای رآکتور اندک فرض شود ولی محصولات حاصل از آن به گونه‌ای باشد که خالص‌سازی فرایند هزینه بیشتری از یک طرح ثانوی در بر داشته باشد. بنابراین برای یک طرح صحیح، تمام فرایند را از نظر اقتصادی باید مورد توجه قرار داد.

۳-۲ تقسیم‌بندی واکنش‌های شیمیایی موثر در طراحی رآکتور

راه‌های متعددی برای تقسیم‌بندی واکنش‌ها وجود دارد. از نظر مهندسی فعل‌وانفعالات شیمیایی، بهترین روش تقسیم‌بندی بر اساس تعداد فازهای موجود می‌باشد. به‌طور کلی

واکنش‌ها را به دو دسته همگون (متجانس) و غیرهمگون (نامتجانس) تقسیم می‌نمایند. واکنشی را غیرهمگون گویند که برای انجام آن حداقل دو فاز لازم است. بدیهی است در این تقسیم‌بندی تنها وجود دو فاز کافی است و اینکه واکنش تنها در یک فاز یا در هر دو فاز و یا در سطح مشترک صورت می‌گیرد و یا ترکیب‌شوندگان و محصولات واکنش بین فازها تقسیم شده و یا یک فاز باقی بماند بدون اهمیت است. گاهی این تقسیم‌بندی‌ها کاملاً گویا نیست، برای مثال واکنش‌های کاتالیزوری که سرعت آن‌ها در اثر حضور موادی که جز ترکیب-شوندگان و یا محصولات واکنش نیستند تغییر می‌نمایند. غلظت این مواد خارجی که آن‌ها را کاتالیزور می‌نامند لازم نیست زیاد باشد. کاتالیزورها به صورت واسطه عمل می‌کنند و باعث نقصان و یا افزایش سرعت واکنش شده و خود بدون تغییر یا با تغییری مختصر باقی می‌ماند (جدول ۲-۶) [۳۷].

جدول ۲-۶ تقسیم‌بندی انواع واکنش‌های شیمیایی حائز اهمیت در طراحی راکتور [۳۷]

کاتالیزوری	غیر کاتالیزوری	
بیشتر واکنش‌هایی که در فاز مایع صورت می‌گیرند واکنش‌هایی که در سیستم‌های کلوئیدی انجام می‌گیرد	بیشتر واکنش‌هایی که در فاز گاز انجام می‌گیرند واکنش‌های سریع مثل احتراق	همگن
تولید آمونیاک، اکسید کردن آمونیاک به منظور تهیه اسید نیتریک، شکستن کاتالیزوری مواد نفتی، تولید	احتراق ذغال سنگ، اثر اسید بر اجسام جامد، جذب همراه با واکنش در سیستم	غیرهمگن

متانول	گاز-مایع	
--------	----------	--

۴-۲ متغیرهای تاثیرگذار بر سرعت واکنش‌های شیمیایی

متغیرهای زیادی سرعت واکنش را تغییر می‌دهد. در سیستم همگون، دما، فشار و غلظت متغیرهای واضحی هستند. در سیستم‌های غیرهمگون به دلیل آن که بیش از یک فاز وجود دارد، مسئله پیچیده‌تر است. هرچه واکنش سریع‌تر باشد مسائل انتقال جرم و حرارت مهم‌تر بوده و در فعل‌وانفعالات بسیار سریع حتی ممکن است از جمله عوامل محدودکننده باشد. کندترین آن‌ها مهم‌ترین اثر را داشته و می‌توان گفت عامل کنترل‌کننده فعل‌وانفعالات می‌باشد.

عوامل مهم در طراحی رآکتورهای تولید بیودیزل

- انتقال جرم (هم‌زنی) (Mass Transfer (stirring)
- انتقال حرارت و دمای عملیاتی (Heat Transfer and Operating Temperature)
- زمان واکنش (Residence Time or Reaction Time)
- به‌گزینی محصول (Selectivity)

۱-۴-۲ انتقال جرم (هم‌زنی)

عموما طراحی یک رآکتور پیوسته برمبنای عملکرد هم‌زنی آن تا اندازه‌ای که هم‌زنی

بیشتر دیگر بازده تولید را بالا نبرد انجام می‌گیرد [۷]. میکسرهای استاتیکی که اغلب در تولید بیودیزل استفاده می‌شوند، می‌توان به‌عنوان یک سیستم رآکتور مستقل مورد استفاده قرار گیرد [۳۷]. نرخ تولید بیودیزل در رآکتور، به‌مقدار زیادی به درجه توربولانس بستگی دارد [۳۹]. رآکتورهای با درجه اختلاط بالا به‌دلیل شرایط سخت عملیاتی و کنترلی و نیاز به تجهیزات اضافی و شکل پیچیده، نسبت به رآکتورهای مرسوم با درجه اختلاط پایین، قیمت بالایی دارند. فراهم‌سازی اختلاط کافی موجب ایجاد یک غلظت همگن و یکنواخت در سرتاسر محلول واکنشی می‌شود [۴۰]. بسیاری از تحقیقات قبلی برای تولید آنزیمی بیودیزل در رآکتور بچ مجهز به هم‌زن انجام شده‌است. در محدوده سرعت هم‌زنی مورد بررسی (۱۰۰۰-۲۰۰ RPM)، تبدیل و به‌دام‌انداختن فاز پراکنده با سرعت هم‌زنی افزایش یافته‌است و حاکی از اثرات سودمند حرکت گریز از مرکز در رآکتورهای مایع-مایع است [۴۱]. هم‌زن باعث کوتاه‌شدن زمان واکنش برای رسیدن به عملکرد بالای تبدیل متیل‌استرهای اسیده‌ای-چرب آزاد (FAMES) می‌شود. هم‌زدن به‌طور قابل توجهی باعث افزایش میزان تولید بیودیزل توسط کاتالیزور با پایه اسیدی از لیپید جلبک می‌شود. زمانی که واکنش ترانس‌استرافیکاسیون بدون هم‌زدن انجام شد، تبدیل روغن جلبک به بیودیزل کمتر از زمانی بود که از هم‌زن استفاده شده‌است [۴۲]. با استفاده از هم‌زن اولتراسوند و مغناطیسی ترانس‌استرافیکاسیون متیل‌استرها پس از حدود ۱۰ دقیقه به بازده بالای ۹۰ درصد رسیده‌است [۴۳]. هم‌زن مکانیکی، نتایج بهتری از هم‌زن مغناطیسی نشان‌داده که منجر به عملکرد بالاتر از ۸۹/۵ درصد شده‌است. هم‌زن می‌تواند نقش مهمی را در عملکرد تولید بیودیزل ایفا کند. واکنش کامل تبادل استری با سرعت ۶۰۰ RPM بوده‌است و واکنش ناقص با سرعت ۱۸۰ RPM انجام شده‌است. عملکرد بهینه متیل‌استر با سرعت ۶۰۰ RPM بوده‌است. گزارش شده‌است که

نحوه هم‌زدن بیش از حد نقش حیاتی در واکنش استرافیکاسیون دارد. عملکرد بیودیزل از ۸۵ درصد به ۸۹/۵ افزایش یافته‌است [۴۴]. هم‌زن به‌منظور کاهش مقاومت انتقال جرم و به‌منظور افزایش سطح تماس واکنش‌دهنده‌ها با کاتالیزور باید مورد استفاده قرار گیرد در غیر این صورت، واکنش تنها در مرز بین دو فاز انجام می‌شود. زمانی که واکنش ناهمگن تبادل استری (استرتفیکاسیون) در میان سیستم سه فاز انجام می‌شود، واکنش ممکن است زمانی که هم‌زدن به میزان کافی وجود ندارد به‌صورت کنترل‌شده درآید. با افزایش هم‌زدن، مقاومت انتقال جرم را می‌توان کاهش و سطح تماس را افزایش داد [۴۵].

هم‌زن در واقع قلب یک رآکتور را تشکیل می‌دهد و عملکرد رآکتور تا حد زیادی بستگی به عملکرد هم‌زن دارد. عمل اختلاط به توزیع تصادفی چند فاز در هم اطلاق می‌شود و همیشه با ایجاد اغتشاش در مایع همراه است که این عمل هم‌زدن نام دارد و توسط وسیله‌ای به نام پره انجام می‌شود. پره‌ها با وارد کردن نیروی مماسی باعث ایجاد حرکت گردابی در سیال می‌شود که در نهایت عمل اختلاط را مطابق با شرایطی که مدنظر است پیش خواهد برد [۴۶].

در اغلب واکنش‌های شیمیایی، به‌خصوص واکنش‌های چندفازی، نحوه، شدت و مدت زمان اختلاط مواد در بازده واکنش تاثیر چشم‌گیری دارد. اگر اختلاط در حد مطلوبی انجام نگیرد، مولکول‌های واکنش‌دهنده‌ها برخورد کافی با یکدیگر نخواهند داشت؛ در نتیجه بازده از حد انتظار کمتر خواهد بود. متانول قابلیت حلالیت کمتری در روغن دارد و وقتی دو مایع در داخل یک ظرف قرار گیرند، این دو مایع به‌صورت کاملاً مجزا به دو بخش بالایی متانول و پایینی روغن تقسیم خواهند شد. به‌همین خاطر، جهت افزایش سطح تماس و برخورد

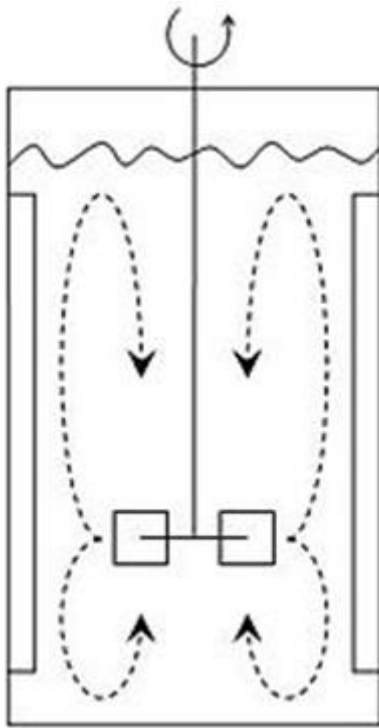
مولکول‌های این دو ماده و انجام واکنش، لازم است این دو ماده به صورت مکانیکی (هم‌زن) با هم مخلوط شوند. باید توجه داشت که زمان اختلاط بیش از حد نباشد، به دلیل آن که در بسیاری از واکنش‌های شیمیایی منجر به تجزیه و تولید مواد ناخواسته می‌شود. دلیل دیگر استفاده از هم‌زن در رآکتور، بهبود در وضعیت انتقال حرارت می‌باشد [۴۷].

عمل اختلاط می‌تواند به دو صورت سیرکولاسیون و یا اختلاط با هم‌زن انجام گیرد. در نوع سیرکولاسیون، مایع به وسیله پمپ از قسمت زیرین مخزن به قسمت بالایی آن انتقال داده می‌شود که بدین وسیله عمل اختلاط تا حدودی در داخل پمپ و مقداری هم در حین ریزش از بالای مخزن به داخل مایع داخل مخزن انجام می‌شود. در مخازنی که عمل اختلاط به وسیله هم‌زن انجام می‌شود، می‌توان شدت هم‌زنی و شکل اختلاط مایع داخل مخزن را کنترل و بهینه کرد و همچنین سرعت کار را افزایش داد [۴۶].

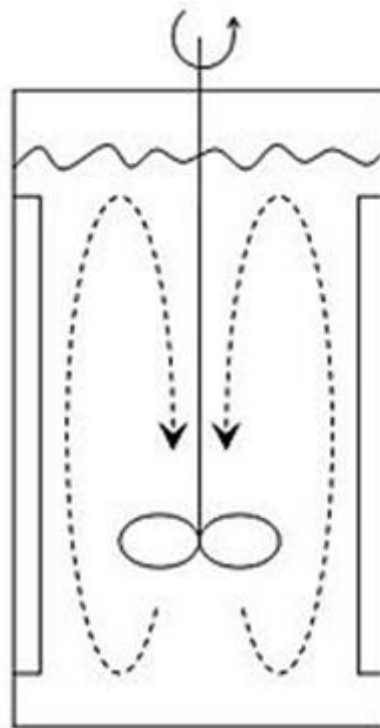
دو روش جهت هم‌زنی بسته به نوع رژیم جریان مواد داخل مخزن طراحی شده وجود

دارد (شکل ۲-۹ و شکل ۲-۱۰):

- هم‌زن جریان محوری Axial Flow Impeller
- هم‌زن جریان شعاعی Radial Flow Impeller



شکل ۱۰-۲ همزن جریان شعاعی



شکل ۹-۲ همزن جریان محوری

همزن‌های جریان شعاعی، نیروی برشی به سیال تحمیل می‌کند و برای مخلوط کردن مایعات مخلوط‌نشده و به‌طور کلی زمانی که یک رابط تغییر شکل‌پذیر برای شکستن وجود دارد به کار می‌رود. کاربرد دیگر همزن‌های جریان شعاعی، مخلوط کردن مایعات با ویسکوزیته بسیار بالا است.

همزن‌های جریان محوری، که برای ایجاد حرکت توده‌ای جهت افزایش در نرخ جریان حجمی مهم است، به کار می‌رود.

عملیات همزنی معمولاً به‌منظور:

- اختلاط یک حجم از سیال

- واکنش شیمیایی

- انتقال حرارت

- انتقال جرم

- اختلاط چند فاز با هم (سوسپانسیون و تعلیق)

مناسب‌ترین پره باید با توجه به شرایط زیر انتخاب شود:

۱. مکانیزم اختلاط مورد نیاز

۲. خواص فیزیکی (مهم‌ترین عامل ویسکوزیته می‌باشد)

۳. ظرفیت مخزن (با تغییر ظرفیت، نوع هم‌زن عوض می‌شود)

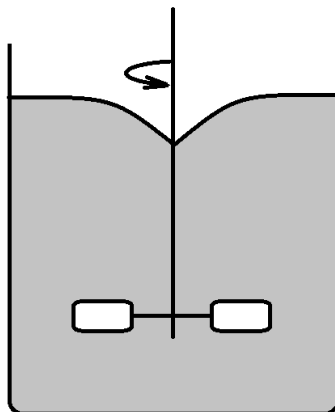
پره‌هایی که در هم‌زن‌ها به کار می‌رود سه نوع کلی دارد که ۹۵ درصد کل پره‌ها را تشکیل می‌دهد. پره‌های ملخی (Propeller)، توربینی (Turbine)، و پارویی (Paddle) از مهم‌ترین انواع پره‌ها برای هم‌زدن مایعات پایین می‌باشد. از این پره‌ها جهت پخش گاز در داخل مایع با گرانروی پایین، تعلیق جامد در مایع با گرانروی پایین و اختلاط دو فاز مایع نامحلول بهره گرفته می‌شود. این هم‌زن‌ها با سرعت زیاد دوران می‌کنند. همچنین از پره‌های لنگری و حلزونی (Anchor and Helical) در هم‌زدن مایعات با گرانروی زیاد استفاده می‌شود که سرعت دوران آن‌ها پایین است [۴۸].

۲-۴-۱-۱ پره ملخی Propeller Blades

پروانه‌های ملخی به دو نوع دریایی و تیغه‌ای مسطح شیب‌دار، تقسیم‌بندی می‌شوند.

این نوع همزن‌ها جریان محوری ایجاد می‌کنند که جهت آن بستگی به چرخش همزن داشته و به سمت بالا یا پایین می‌باشد. قطر پروانه (DA) معمولا معادل $0/3$ و یا در غیراین صورت بین $0/2$ تا $0/6$ قطر مخزن (DT) می‌باشد. هر چه نسبت $\frac{DA}{DT}$ بیشتر باشد، شدت جریان محوری بیشتر شده و باعث افزایش یکنواختی و میزان انتقال حرارت می‌شود. در نسبت‌های کمتر مربوط به سرعت‌های بیشتر می‌باشد، توربولانس بیشتری حاصل می‌شود [۴۸].

در پروانه‌های نوع ملخی در سرعت‌های بالا احتمال ایجاد ورتکس (Vortex) وجود دارد. ورتکس ممکن است باعث رسیدن گرداب به پره‌ها شود که در نتیجه هوا به داخل مایع کشیده خواهد شد و کشیده شدن هوا به درون مایع عموما نامطلوب است (شکل ۲-۱۱).



شکل ۲-۱۱ ورتکس ایجاد شده توسط پره ملخی

ویژگی‌های پره‌های ملخی

- جریان محوری ایجاد می‌کند.
- در رنج سرعت وسیعی کاربرد دارد.
- در سرعت‌های پایین به ندرت خراب می‌شود.

- برای مایعات با ویسکوزیته بالا اقتصادی نیست.
- قیمتی مناسب دارد و توان مصرفی‌شان اقتصادی است.

۲-۴-۱-۲ پره پارویی Paddle Blade

این نوع پره از یک محور و یک پره به شکل پارو تشکیل شده‌است. معمولاً پره‌ها به صورت تیغه‌های ۲ تایی یا ۴ تایی است. این نوع پره‌ها معمولاً به سه صورت زیر می‌باشد:

الف) پره پارویی دوتیغه دوتایی جهت جریان محوری

ب) پره پارویی دروازه‌ای (نوع خاص) مخصوص سیالات ویسکوز

ج) پره پارویی با لبه تیز و جریان محوری

انواع پره‌های پارویی نیز عبارت‌انداز:

- پارویی صفحه‌ای
- پارویی دوتایی
- لنگری

سرعت این نوع همزن‌ها کم تا متوسط می‌باشد. اگر تیغه همزن پارویی کاملاً عمود باشد جریان مماسی یا شعاعی ایجاد می‌کند ولی اگر زاویه‌دار باشد جریان محوری ایجاد می‌کند. در ظرف‌های عمیق چند پارو روی یک محور نصب می‌شود. یکی از مهم‌ترین کاربردهای این نوع از همزن‌ها، استفاده جهت انتقال حرارت می‌باشد [۴۸].

۲-۴-۲ انتقال حرارت و دمای عملیاتی

دمای عملیاتی یک فاکتور مهم در تولید بیودیزل می‌باشد، به طوری که استفاده از دمای بهینه در طول واکنش تاثیر مثبتی در هدایت واکنش دارد. بنابراین ثابت نگه‌داشتن دما در مقدار مطلوب یکی از مواردی است که بایستی در طراحی رآکتور برای تولید بیودیزل مدنظر قرار گیرد. به عنوان مثال: استفاده از کویل‌های حرارتی، حمام بچ و رآکتورهای پوششی (رآکتورهای دوجداره که دمای درون رآکتور با استفاده از سیرکولاسیون آب گرم از میان دیواره‌ها ثابت نگه‌داشته می‌شود.) نمونه‌هایی از سیستم‌هایی هستند که برای کنترل دمای درون رآکتور استفاده می‌شود [۴۶].

بسیاری از محققان ثابت کرده‌اند که در تولید بیودیزل با استفاده از رآکتورهای مرسوم، دمای بهینه نزدیک نقطه جوش الکل می‌باشد. نکته قابل توجه این است که در طی فرایند، الکل نباید تبخیر شود، زیرا در این صورت واکنش ترانس‌استرافیکاسیون متوقف می‌شود [۴۰]. محققان از هم‌زن‌های استاتیکی در تولید بیودیزل استفاده کردند و دریافتند که دمای بالاتر و غلظت بیشتر کاتالیزور در مقایسه با شدت اختلاط و زمان واکنش تاثیر معنی‌دارتری روی فرایند تبدیل تری‌گلیسرید دارد [۳۸]. حرارت‌دهی ماکروویو سیستم جدیدی است که برای تولید بیودیزل استفاده شده است، که یک روش حرارت‌دهی آسان و موثر در فرایند تولید بیودیزل است [۴۹]. استفاده از تشعشعات ماکروویو اجازه می‌دهد ترانس‌استرافیکاسیون با استفاده از کاتالیزور جامد، در زمان کمتری انجام شود (۱ تا ۲ دقیقه) [۵۰]. روش ماکروویو می‌تواند برای هر دو فرایند بچ و پیوسته در حضور هر دو نوع کاتالیزور همگن اسیدی و بازی، استفاده شود [49]. بالاترین عملکرد تولید بیودیزل حدود ۹۹.۵٪ تحت شرایط مطلوب نسبت

حجمی ۱:۶ روغن به متانول، ۱٪ KOH به عنوان کاتالیزور و درجه حرارت واکنش 40°C و سرعت هم‌زدن 320RPM به دست آمده است [۵۱].

پارامترهای موثر در درجه خلوص بیودیزل تولیدی و هزینه‌های عملیاتی تولید بیودیزل عبارت‌اند از: زمان واکنش (۶۰-۲ دقیقه)، درجه حرارت واکنش ($55-65^{\circ}\text{C}$) و نسبت مولی الکل به روغن (۱:۶-۱:۱۰). دمای واکنش نقش مهمی در کیفیت محصولات تولیدی دارد. حرارت بالاتر از نقطه جوش عادی متانول (68°C) باعث تبخیر بیشتر متانول و از دسترس خارج شدن آن می‌شود. از سوی دیگر، درجه حرارت کمتر از 50°C باعث بالاتر رفتن ویسکوزیته بیودیزل می‌شود. در یک زمان ثابت واکنش، افزایش درجه حرارت باعث افزایش تولید محصول شده است. محتوای اسید چرب، غلظت کاتالیزور، نسبت مولی الکل به روغن دمای واکنش و زمان واکنش پارامترهای موثر بر فرایند تولید بیودیزل است [۵۲]. بالاترین عملکرد بیودیزل در محدوده دمایی ($60-65^{\circ}\text{C}$) به دست آمده است. دمای بهینه برای بهترین عملکرد تولید بیودیزل دمای 65°C به دست آمده است. از آنجایی که نقطه جوش متانول 68°C است، بیشترین دمای واکنش نمی‌تواند مورد استفاده قرار گیرد (به علت تبخیر متانول)، بنابراین بهترین محدوده دمایی برای تولید بیودیزل بین ($60-65^{\circ}\text{C}$) قرار دارد [۵۲].

۳-۴-۲ زمان واکنش

زمان واکنش برابر حجم رآکتور تقسیم بر دبی جریان تعریف می‌شود و یا زمان واکنش برابر مدت زمان مورد نیازی است که مولکول‌های مواد برای عبور از داخل رآکتور برای تبدیل

به محصولات نیاز دارند [۵۳]. زمان واکنش مورد نیاز به دو فاکتور توزیع زمان واکنش و شرایط واکنش بستگی دارد. محققان ادعا کردند که زمان واکنش بالاتر، موجب انتقال واکنش در جهت عکس شده و تبدیل کلی را کاهش می‌دهد [۴۰].

۴-۴-۲ به‌گزینی محصول

به‌گزینی عبارت‌است از مقدار محصول مورد نظر تقسیم بر مقدار واکنش دهنده‌ای که مصرف می‌شود. این نسبت اغلب با پیشرفت واکنش تغییر می‌کند، و به‌گزینی بر مبنای ترکیب مخلوط نهایی، به‌گزینی متوسط نامیده می‌شود. به‌گزینی پارامتر مهمی برای بسیاری از سیستم‌های واکنشی است. در مقیاس تولید از راکتورهای آزمایشگاهی به واحدهای تولید آزمایشی کارخانه‌ای، اغلب کاهش ناچیزی در میزان به‌گزینی صورت می‌پذیرد و عموماً مهم‌تر از تغییرات میزان تبدیل می‌باشد. چند درصد کاهش در میزان به‌گزینی می‌تواند برای اقتصادی کردن فرآیند کافی باشد. عواملی که بر تغییرات به‌گزینی تاثیر می‌گذارد شامل حرارت، انتقال جرم و روش هم‌زنی می‌باشد [۵۳].

۵-۲ راکتورهای تولید بیودیزل

سامانه تبدیل شیمیایی بیودیزل را راکتور می‌گویند. راکتور تنها جایی است که در آن تمام فرایند تبدیل شیمیایی رخ می‌دهد. راکتورهای شیمیایی به دو دسته ناپیوسته (Batch) و پیوسته (Continuous) تقسیم می‌شوند. یک راکتور ناپیوسته شامل ظرفی است که مواد ترکیب شونده را در آن می‌ریزند. در این قبیل راکتورها فقط باید میزان انجام واکنش را در زمان‌های مختلف اندازه‌گیری کرد.

عوامل موثر بر میزان تبدیل واکنش و همچنین سایر مشخصه‌های موردنظر مثل میزان ورودی و خروجی، اندازه رآکتور، شرایط واکنش و غیره عبارت‌اند از: دما، فشار، مدت زمان واکنش و شدت هم‌زنی.

افزایش دما به‌طور معمول باعث افزایش سرعت واکنش و در نتیجه باعث تبدیل بیشتر، در زمان واکنش خواهد شد. اگر با افزایش دما از یک مقدار مشخص، فشار نیز افزایش پیدا کند، افزایش دما اثرات منفی بر سایر مشخصه‌های داخل رآکتور نخواهد داشت چرا که متانول همیشه در حالت مایع باقی می‌ماند. مدت زمان نیز یکی از عوامل تاثیرگذار بر میزان تبدیل است که افزایش آن باعث افزایش میزان تبدیل خواهد شد. به‌علت برگشت‌پذیر بودن واکنش، افزایش بیش از حد زمان واکنش، اثرات منفی بر روی میزان خروجی رآکتور دارد و باعث کاهش بازده واکنش می‌شود. افزایش سرعت هم‌زنی باعث بهبود عمل تبدیل واکنش خواهد شد ولی وقتی که سرعت از یک مقدار معین فراتر رود، افزایش آن تاثیری بر راندمان تولید نداشته و در برخی مواقع باعث برگشت واکنش می‌شود [۴].

بیودیزل را می‌توان در سه مقیاس آزمایشگاهی، نیمه صنعتی و صنعتی تولید کرد.

۱-۵-۲ تولید آزمایشگاهی بیودیزل

۱-۱-۵-۲ تولید بیودیزل با استفاده از هات پلیت (Hot Plate)

ساده‌ترین روش برای تولید بیودیزل، تولید در آزمایشگاه با استفاده از ظروف و لوازم ابتدایی آزمایشگاهی شامل هات پلیت مجهز به همزن مغنتی می‌باشد (شکل ۲-۱۲). در این روش مواد اولیه را می‌توان درون بشر با یکدیگر ترکیب کرده و با استفاده از هات پلیت دما را افزایش داده و با سرعت مورد نظر به هم بزنیم.

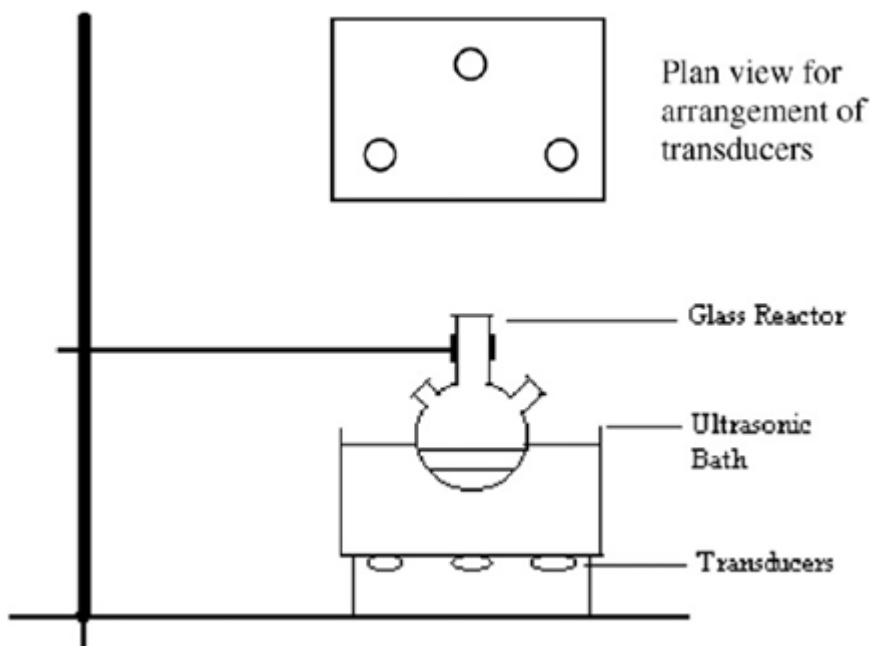
ارزان و در دسترس بودن مهم‌ترین مزیت این روش است. با استفاده از هات پلیت می‌توان واکنش را در دما و میزان سرعت‌های متفاوت انجام داد.



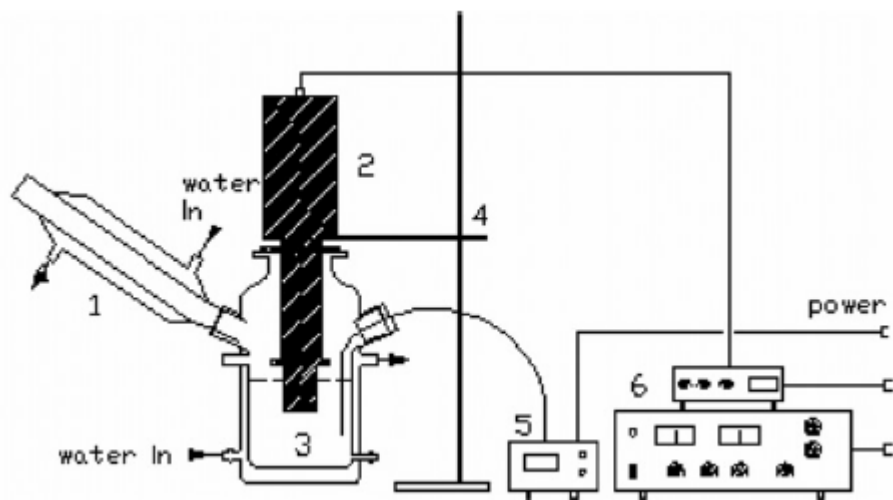
شکل ۲-۱۲ هات پلیت مغنت

۲-۱-۵-۲ تولید بیودیزل با استفاده از آلتراسونیک (Ultrasonic)

بیودیزل را می‌توان به کمک امواج آلتراسونیک نیز تولید کرد. از ابزارهای آزمایشگاهی آلتراسونیک می‌توان به حمام آلتراسونیک و آلتراسونیک هموژنیزه اشاره کرد. در این روش نیازی به حرارت دادن و بالا بردن دمای روغن نیست. فقط کافی است که مواد را با نسبت مناسب ترکیب کرده و در معرض امواج آلتراسونیک قرار دهیم [۵۴]. استفاده از آلتراسونیک زمان تولید را به شدت کاهش می‌دهد (شکل ۱۳-۲ و شکل ۱۴-۲ تصویر شماتیک حمام آلتراسونیک و آلتراسونیک هموژنیزه).



شکل ۱۳-۲ طرح شماتیک حمام آلتراسونیک

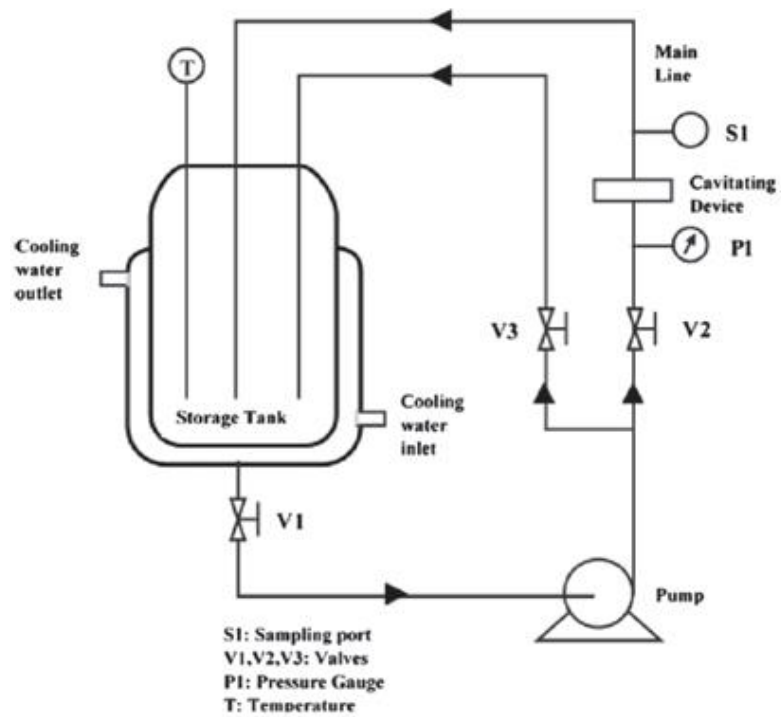


شکل ۱۴-۲ طرح شماتیک آلتراسونیک هموژنیزه (۱-چگالنده ۲-ترانسفورماتور ۳-راکتور آلتراسونیک ۴-پایه نگه-دارنده ۵-دماسنج ۶-مولد آلتراسونیک)

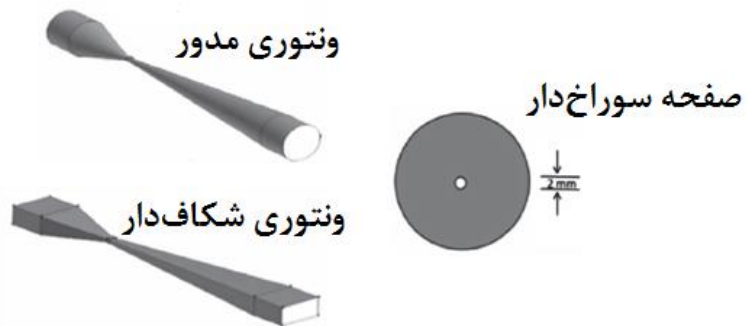
۳-۱-۵-۲ تولید بیودیزل با ایجاد کاویتاسیون

هیدرودینامیک (Hydrodynamic Cavitation)

به طور کلی ایجاد کاویتاسیون و از بین رفتن حبابها باعث افزایش انتقال جرم می شود و در نتیجه افزایش سرعت واکنش را در پی دارد. یکی از روش های موثر در تولید بیودیزل عبور دادن مواد اولیه از ونتوری و یا صفحه سوراخ دار است (شکل ۱۵-۲ شکل ۱۶-۲). در این روش روغن و ترکیب متانول-کاتالیزور به وسیله پمپ با یکدیگر ترکیب شده و با فشار زیاد از مجرای تنگی عبور داده می شود. کاهش سطح مقطع باعث افزایش سرعت، افت فشار و در نتیجه ایجاد کاویتاسیون می شود [۵۵] و [۵۶].



شکل ۱۵-۲ مدار شماتیک کائیتاسیون هیدرودینامیک [۵۶] (محلول به وسیله پمپ از مخزن مکیده می شود و از ونتوری یا صفحه سوراخ دار عبور می کند و دوباره به مخزن باز می گردد)



شکل ۱۶-۲ نمونه هایی از ونتوری (venturi) و صفحه سوراخ دار (Orifice plate)

۲-۵-۱-۴ تولید بیودیزل در حالت فوق بحرانی

به منظور حذف کاتالیزور در فرایند تولید بیودیزل باید واکنش را در دما بالا انجام داد. با توجه به مقدمه‌ای بر ترمودینامیک مهندسی شیمی، نقطه بحرانی یک مایع با دمای بحرانی و فشار بحرانی شناخته می‌شود، که بالاترین درجه حرارت و بالاترین فشاری است که در آن یک گونه شیمیایی خالص در تعادل بخار-مایع وجود داشته باشد. در حالت فوق بحرانی، مرز بین فاز مایع و فاز بخار شروع به ناپدید شدن می‌کند و این ماده دارای ویژگی‌های مایع و بخار است.

وقتی استرافیکاسیون در حالت فوق بحرانی از متانول رخ می‌دهد (معمولاً 300°C و 40 MPa یا 5800 PSI یا بالاتر)، روغن گیاهی یا چربی حیوانی در متانول حل شده تا به صورت یک فاز درآید. این واکنش سپس در عرض چند دقیقه بدون هیچ کاتالیزوری به اتمام می‌رسد. فرایند فوق بحرانی، آب و اسیدهای چرب آزاد در سیستم را به خوبی تحمل کرده و تشکیل صابون، که نتیجه فرایند سنتی است را حذف می‌کند [۵۷] و [۵۸].

۲-۵-۲ رآکتورهای تولید نیمه صنعتی بیودیزل

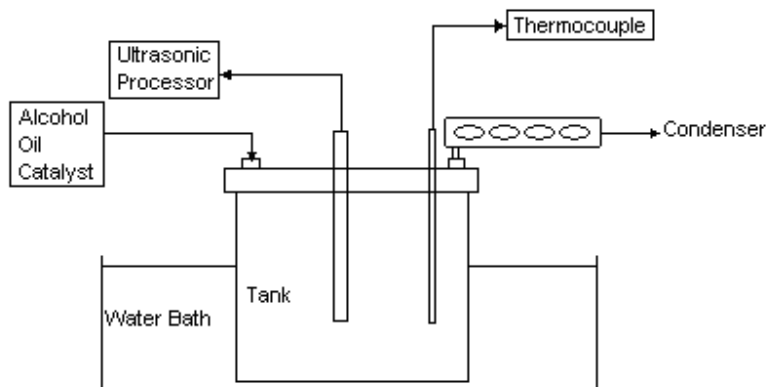
۱-۲-۵-۲ رآکتورهای بیودیزل آلتراسونیک (Ultrasonic Biodiesel

Reactors)

آلتراسونیک ابزاری مفید برای مخلوط کردن مایعاتی است که تمایلی به ترکیب با هم ندارند. در تولید بیودیزل، اختلاط مناسب برای ایجاد تماس کافی بین روغن گیاهی یا چربی حیوانی و الکل، به خصوص در شروع واکنش مورد نیاز است. امواج مافوق صوت باعث اختلاط

شدید شده و به‌طور کلی واکنش می‌تواند در یک نرخ بسیار سریع‌تر ادامه یابد(شکل ۱۷-۲ شکل ۱۸-۲).

انتقال انرژی اولتراسوند به سیال و اعمال ارتعاش‌های شدید، باعث ایجاد حباب‌های کاویتاسیون می‌شود. همان‌طور که حباب‌ها به‌صورت پیوسته منفجر می‌شوند، یک انقباض ناگهانی مایع رخ می‌دهد و مواد تشکیل‌دهنده در این واکنش را می‌توان در دمای محیط یا کمی بالاتر از دمای محیط به‌دست آورد. از آن‌جا که هیچ نیازی به حرارت‌دادن مخلوط وجود ندارد، در مصرف انرژی صرفه‌جویی می‌شود. تحقیقات نشان داده‌است که آلتراسوند می‌تواند به‌طور موثر در تولید بیودیزل استفاده شود [۵۹].



شکل ۱۷-۲ رآکتور اولتراسونیک



شکل ۲-۱۸ مولد اولتراسونیک

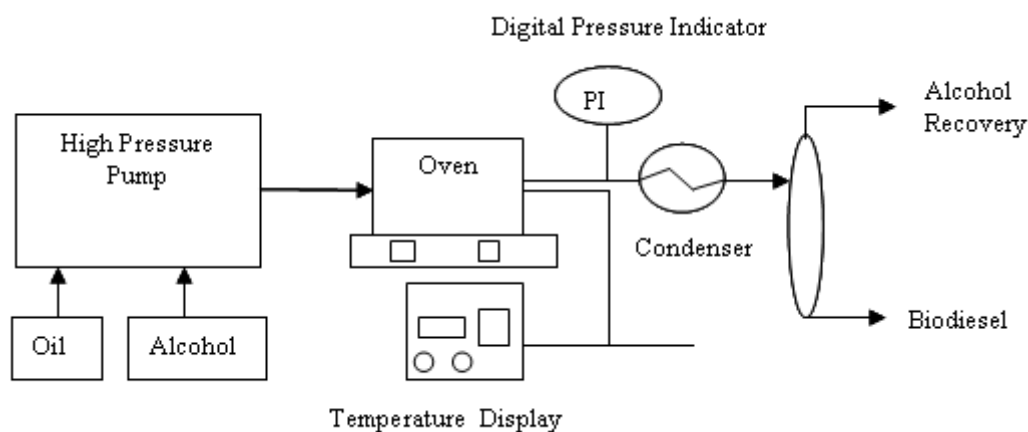
آلتراسوند می‌تواند یک انتخاب خوب برای تولیدکنندگان کوچک با (ظرفیت تا ۲ میلیون گالن در هر سال) باشد که ممکن است تنها نیازمند به یک یا دو میله (Probes) اولتراسوند در مخزن رآکتور باشد. با این حال، استفاده از آلتراسوند در مقیاس بزرگ می‌تواند چالش برانگیز باشد، زیرا تعداد میله‌های آلتراسوند زیادی برای رسیدن به هر منطقه از واکنش‌دهنده‌ها نیاز خواهد بود.

۲-۲-۵-۲ رآکتورهای فوق‌بحرانی (Supercritical Reactors)

تولید بیودیزل به روش سنتی نیازمند یک کاتالیزور (معمولاً هیدروکسید سدیم یا پتاسیم) برای تکمیل واکنش تبادل استری می‌باشد. پس از واکنش، برای اطمینان از کیفیت سوخت، کاتالیزور حذف می‌شود. که گاهی اوقات می‌تواند مشکل ساز باشد. برای اجتناب از نیاز به کاتالیزور، تبادل استری می‌توان به روش بدون کاتالیزور با استفاده از فرایند "فوق-بحرانی" انجام شود (شکل ۲-۱۹).

از آنجا که حالت فوق‌بحرانی مستلزم درجه حرارت و فشار بسیار بالا است، این فرآیند

می تواند پرهزینه باشد. با این حال، ممکن است این فرایند برای تولیدکنندگان بزرگ بیودیزل، مقرون به صرفه باشد، زیرا از آن جا که واکنش سریع اتفاق می افتد، تولیدکنندگان می توانند مقدار زیادی بیودیزل را با یک راکتور نسبتاً کوچک و در فضای محدود تولید کنند [۶۰] و [۶۱].



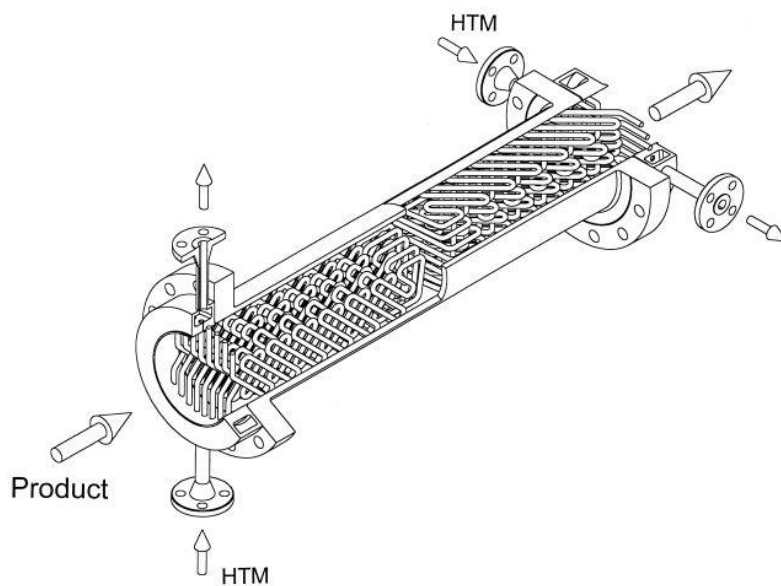
شکل ۲-۱۹ راکتور فوق بحرانی

۲-۵-۳ همزن استاتیکی به عنوان راکتورهای تولید بیودیزل (Static)

Mixers as Biodiesel Production Reactors)

میکسرهای استاتیکی، دستگاه‌های ساده و متشکل از قطعات داخلی مارپیچ شکل، مانند یک لوله و یا تیوب است که جریان متلاطم ایجاد می کند و در مخلوط کردن مایعاتی که تحت شرایط عادی به آسانی قابل حل نیستند بسیار موثر است (شکل ۲-۲۰). تولید بیودیزل از روغن‌های گیاهی و الکل توسط حلالیت الکل در روغن‌های گیاهی محدود می شود. میکسر استاتیک را می توان برای مخلوط کردن واکنش دهنده‌ها قبل از این که آن‌ها را وارد لوله‌های راکتور شوند، مورد استفاده قرار داد [۴۷].

نتایج نشان داده است که رآکتور میکسر استاتیکی برای تولید بیودیزل موثر بوده و محصولات با مشخصات با استاندارد ASTM D6584 به دست آمده است. همانند سایر رآکتور-ها، دما و غلظت کاتالیزور عملکرد محصول را تحت تاثیر قرار می دهد. مطلوب ترین شرایط برای تبادل استری 60°C و کاتالیزور $1/5$ درصد به مدت ۳۰ دقیقه است. استفاده از یک میکسر استاتیکی به تنهایی به عنوان رآکتور برای تهیه بیودیزل از روغن های گیاهی و الکل امکان پذیر است.



شکل ۲-۲۰ همزن استاتیکی

۴-۲-۵-۲ تقطیر واکنشی برای تولید بیودیزل (Reactive Distillation for Biodiesel Production)

تقطیر واکنشی (RD) یک واحد عمل کننده شیمیایی است که در آن واکنش های شیمیایی و جداسازی محصولات به طور همزمان در یک واحد رخ می دهد. این روش جایگزین مناسبی برای ترکیب رآکتور کلاسیک و واحدهای جداسازی است. تقطیر واکنشی، یک فرایند

شیمیایی معمول است که در آن شرایط ممکن است خود را به راحتی معکوس کند. روش RD محصولات واکنش را از منطقه واکنش حذف می‌کند، در نتیجه از معکوس شدن واکنش جلوگیری کرده و نرخ تبدیل کلی بهبود می‌یابد (شکل ۲-۲۱).

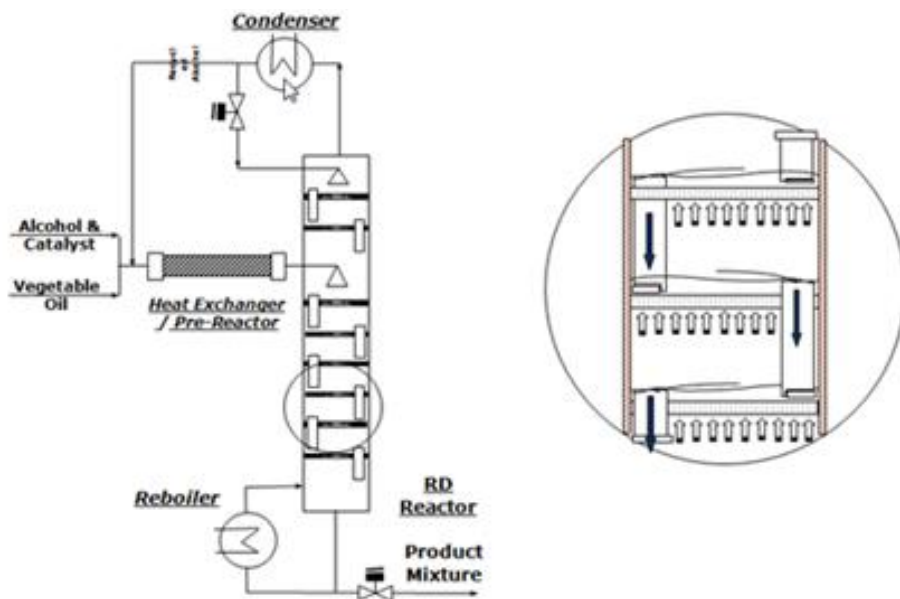
سیستم RD از محفظه‌های متعدد با دهانه‌های مرتبط با هم تشکیل یافته‌است. مواد تشکیل دهنده به محفظه اول اضافه می‌شود، و به‌عنوان مخلوط وارد هر یک از محفظه‌های پی‌درپی شده و با پیشرفت واکنش، به‌طوری که در محفظه آخر، واکنش به اتمام می‌رسد.

سیستم تقطیر واکنشی، به‌صورت تجاری در تولید بیودیزل مورد استفاده قرار نگرفته است، زیرا RD نیازمند یک فرایند پیچیده است. با این حال پیچیدگی، زمانی که به تولید بیودیزل منجر می‌شود، به چند دلیل حداقل شده است. تفاوت بین دمای جوش متانول و اسیدچرب‌استر (بیودیزل) آن قدر زیاد است که جدایی دو جریان بسیار آسان می‌شود. از آنجا که واکنش استراییکاسیون فقط در فاز مایع رخ می‌دهد، زمان کل واکنش توسط توقف مایع و میزان تغذیه واکنش‌دهنده‌ها تعیین می‌شود [۴۶].

با توجه به تحقیقات انجام‌شده در دانشگاه آیداهو با حمایت موسسه ملی فناوری‌های پیشرفته حمل‌ونقل، سیستم راکتور RD سه مزیت عمده نسبت به فرایند بیچ و فرایند سنتی جریان پیوسته را نشان می‌دهد؛ [۴۷]

- زمان واکنش کوتاه‌تر (۱۵-۱۰ دقیقه) و نرخ بهره‌وری بالاتر (۹-۷ گالن در هر ساعت) است که در واحدهای تولیدی تجاری بسیار مطلوب است.
- پایین بودن بیش از حد الکل مورد نیاز (تقریباً با نسبت ۱/۵-۱:۱ الکل به روغن)، که تا حد زیادی نیاز به بازیابی الکل و هزینه‌های عملیاتی را کاهش می‌دهد.

- کمتر بودن سرمایه مورد نیاز با توجه به اندازه کوچک تر آن و کاهش نیاز برای تجهیزات بازیابی الکل.



شکل ۲-۲۱ رآکتور تقطیر واکنشی

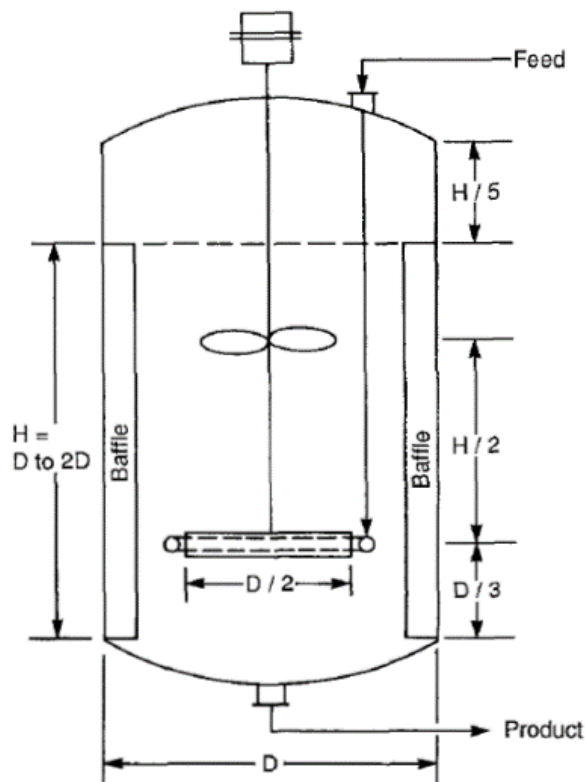
۳-۵-۲ رآکتورهای تولید صنعتی بیودیزل

۱-۳-۵-۲ رآکتور بچ (Batch reactors)

رآکتورهای بچ به سادگی با تجهیز یکی از انواع مخزن‌ها، ساخته می‌یابد. مخزن با واکنش‌دهنده‌های فرآیند (در این مثال روغن، الکل و کاتالیزور) پر شده و پس از آن هم‌زن برای مدتی عمل می‌کند. بعد از اینکه زمان مورد نیاز سپری شد، محتویات رآکتور تخلیه و سپس فرآوری می‌شود (شکل ۲-۲۲).

مشخصه اصلی در رآکتورهای بچ این است که فرآیند با مواد واکنش نکرده (Unreacted) شروع شده، موجب واکنش مواد شده و بعد از مدتی با مواد واکنش داده‌شده

(Reacted) به پایان می‌رسد. رآکتور بیج به‌طور کلی برای تولید بیودیزل در مقیاس کوچک استفاده می‌شود. فرآیند بیج به‌دلیل نیاز به سرمایه اولیه و سرمایه‌گذاری کمتر در زیرساخت‌ها، بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرد. فرآیند انعطاف‌پذیر است و به کاربر اجازه می‌دهد که مواد اولیه، ترکیب و مقدار آن‌ها را تغییر دهد.



شکل ۲-۲۲ رآکتور بیج

۲-۳-۵-۲ رآکتورهای جریان نیمه‌پیوسته (Semi-continuous-flow reactors)

فرآیند جریان نیمه‌پیوسته شبیه به فرآیند بیج است با این تفاوت که تولیدکنندگان واکنش را در یک حجم کوچک‌تر شروع کرده و پس از آن، اضافه کردن مواد را تا زمانی که

ظرف پر شود ادامه می‌دهند. این فرآیند، نیازمند کار فشرده بوده و معمولاً استفاده نمی‌شود.

۲-۵-۳-۳ رآکتورهای جریان پیوسته (Continuous-flow reactors)

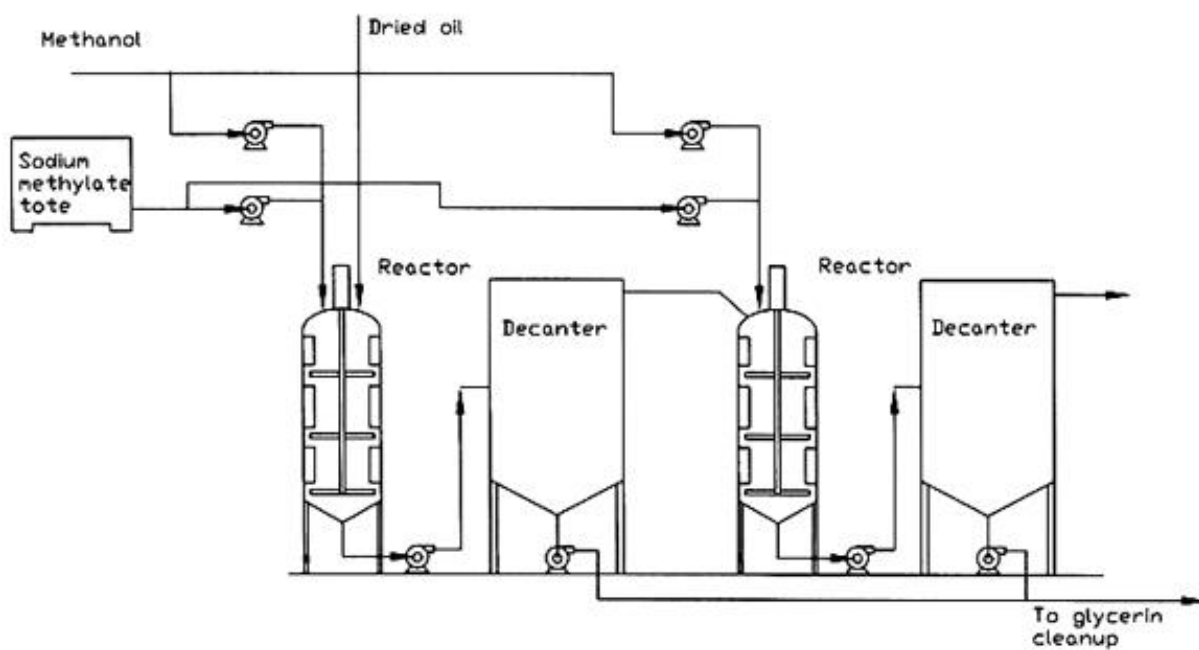
رایج‌ترین سیستم جریان پیوسته در تولید بیودیزل رآکتور مجهز به مخزن با همزن دائم (CSTR) Continuous stirred tank reactor است. در نگاه اول مشابه رآکتور بیج به نظر می‌رسد. در واقع اغلب، رآکتور واقعی ممکن است این‌گونه باشد، اما کنترل‌های اضافی برای این‌که رآکتور را در یک سیستم جریان پیوسته قرار دهد، مورد نیاز است. ممکن است برخی از مدل‌ها توانایی فعالیت در هر دو حالت بیج یا جریان پیوسته را داشته باشد.

در CSTR، واکنش‌دهنده‌ها به‌طور مداوم اضافه‌شده و محصول (مخلوطی از مواد شیمیایی مختلف، از جمله واکنش‌دهنده عمل‌نکرده) به‌طور مداوم خارج می‌شود. هم‌زن کافی برای حصول اطمینان از یکنواختی ترکیب شیمیایی و درجه حرارت مورد نیاز است. فرآیند جریان پیوسته به‌طور معمول نیازمند کنترل مداوم فرآیند و نظرات آنلاین بر کیفیت محصول می‌باشد. وقتی که CSTR به‌طور مداوم در یک وضعیت ثابت عمل می‌کند، به‌طور ایده‌آل غلظت هر نوع مواد شیمیایی درگیر در واکنش باید تقریباً در هر نقطه از رآکتور و در همه زمان‌ها ثابت باشد. در واقع این حالت ایده‌آل است و به‌ندرت به‌دست می‌آید، در نتیجه برای حصول از اطمینان واکنش کامل باید تنظیمات لازم به پارامترهای درگیر اعمال شود (شکل ۲-۲۳).

برخی مواقع در این سیستم بیش از یک رآکتور استفاده می‌شود، در حدود ۸۰ درصد از الکل و کاتالیزور در مرحله اول به روغن (موجود در CSTR) افزوده می‌شود. سپس، جریان

مواد عمل کرده (واکنش داده) قبل از ورود به CSTR دوم به مرحله حذف گلیسرول وارد می‌شود. ۲۰ درصد باقی مانده از الکل و کاتالیزور به این رآکتور اضافه می‌شود. این سیستم یک واکنش بسیار کامل با قابلیت استفاده از الکل کمتر از سیستم‌های تک مرحله‌ای فراهم می‌کند. هنگام استفاده از یک رآکتور جریان پیوسته، این امکان وجود دارد که با افزایش نرخ تغذیه یا کوتاه شدن زمان واکنش، میزان تولید را افزایش داد [۶۲].

فرآیندهای تبادل استری (ترانس استرافیکاسیون) جریان پیوسته در طول فرآیندهای با ظرفیت تولید تجاری بزرگ به فرآیند بچ ترجیح داده می‌شود. زیرا در نتیجه این فرآیند، کیفیت محصول سازگار و سرمایه کم و هزینه‌های عملیاتی به ازای هر واحد محصول، کمتر است. متداول‌ترین نوع از رآکتورهای جریان پیوسته، رآکتورهای با مجهز به هم‌زن می‌باشد.



شکل ۲-۲۳ رآکتور جریان پیوسته

۳ فصل سوم: آزمایش‌های تجربی انجام‌شده

در این فصل ابتدا آزمایش تولید بیودیزل را به ساده‌ترین شکل انجام می‌دهیم. برای این منظور از روغن گیاهی تازه استفاده می‌کنیم تا مراحل پیش تصفیه روغن حذف شود. پس از آن برای جلوگیری از تکرار، تمامی مراحل آزمایش تولید بیودیزل از روغن پسماند و آزمایش‌های آنالیز کیفیت سوخت بیودیزل و مشخصات آن، یکبار به طور مفصل توضیح داده خواهد شد. در ادامه به طرح آزمایش‌های مختلف تولید بیودیزل به روش‌های هم‌زن مکانیکی، کاویتاسیون هیدرودینامیک و التراسونیک پرداخته و شرایط بهینه برای هر کدام را مورد بررسی قرار خواهیم داد.

۳-۱ تولید آزمایشگاهی بیودیزل

با توجه به مطالب گفته شده در مورد روش‌های تولید بیودیزل (در فصل دوم)، روش ترانس‌استرافیکاسیون را برای تولید بیودیزل انتخاب می‌کنیم. این انتخاب به این دلیل صورت پذیرفت که، تولید بیودیزل به این روش موجب حفظ اکسیژن در ساختار مولکولی بیودیزل شده و آن را به یک ترکیب سوختی اکسیژن‌دار مبدل می‌سازد. همچنین این روش پربازده‌ترین و متداول‌ترین روش در کارخانه‌های تولید بیودیزل بوده و به تجهیزات کمتری نیاز دارد.

مراحل تولید بیودیزل به روش ترانس‌استرافیکاسیون با کاتالیست قلیایی به شرح زیر است (توضیحات کامل در مورد این روش در فصل دوم آمده است). در ابتدا اگر میزان اسیدهای چرب آزاد موجود در ترکیب بالا باشد (بیش از ۰.۵٪) مرحله تیتراسیون انجام می‌شود تا از میزان اسیدهای چرب روغن کاسته شود [۶۳]. این مرحله اغلب برای روغن‌های پسماند استفاده می‌شود.

در مرحله‌ی بعد الکل و کاتالیزور با هم ترکیب شده و سپس با نسبت مولاریته ۶:۱ با روغن مخلوط می‌شود. از لحظه اختلاط روغن و ترکیب الکل و کاتالیزور ترانس‌استرافیکاسیون آغاز شده و پس از مدتی به تعادل می‌رسد. سپس بیودیزل و گلیسرین تولید شده را از یکدیگر جدا می‌کنیم. بیودیزل را چند بار آب‌شویی نموده تا ناخالصی‌ها از ترکیب آن خارج شود. در انتها آب موجود در بیودیزل تبخیر می‌شود.

۲-۳ آزمایش‌های اولیه برای تولید بیودیزل

در ابتدا می‌خواهیم صرفاً به محصول بیودیزل برسیم. به همین سبب در اولین سری از بررسی‌ها، آزمایش را به ساده‌ترین شکل ممکن پیش برده تا بیودیزل تولید شود. شایان ذکر است که در آزمایش‌های بعدی کمیت‌هایی مانند میزان دمای واکنش، زمان مورد نیاز بهینه، شدت هم‌زنی، فشار داخلی و... در هر روش مورد بررسی قرار گرفته و شرایط بهینه برای تولید سوخت بیودیزل بررسی می‌شود.

۱-۲-۳ تجهیزات مورد نیاز

برای انجام آزمایش‌های تولید سوخت بیودیزل به روش ترانس‌استرافیکاسیون با کاتالیست قلیایی از تجهیزات موجود در آزمایشگاه شیمی استفاده گردید. مناسب‌ترین و ساده‌ترین وسیله جهت تولید بیودیزل در مقیاس آزمایشگاهی، هات‌پلیت‌مگنت می‌باشد. هات‌پلیت‌مگنت دارای قابلیت تنظیم دمای محلول و به‌طور هم‌زمان هم‌زدن محلول با سرعت مورد نظر می‌باشد.

تجهیزات مورد استفاده عبارت‌اند از:

- هات‌پلیت مگنت (توان ۶۰۰w، تنظیم دما تا ۳۰۰°C و تنظیم دور تا ۱۸۰۰RPM)
- ترازوی دیجیتال آزمایشگاهی (با دقت ۰.۰۱ گرم)
- دماسنج جیوه‌ای
- بشر در اندازه‌های مناسب
- بالن حجمی دو دهانه
- شیشه رفلاکس

۲-۲-۳ مواد مورد استفاده

برای انجام آزمایش‌های اولیه از روغن آفتاب‌گردان موجود در بازار استفاده شد. روغنی که حرارت ندیده باشد دارای اسید چرب کم‌تر از ۰.۵٪ بوده و هم‌چنین نیازی به مرحله تصفیه و خروج آب احتمالی از روغن ندارد. بنابراین آزمایش‌ها ساده‌تر انجام می‌شود. برای تولید بیودیزل به روش ترانس‌استرافیکاسیون با کاتالیست قلیایی از دو نوع الکل و دو نوع کاتالیزور استفاده شد. لازم به ذکر است که مواد مصرفی تهیه شده تولید شرکت داخلی می‌باشد.

مواد مورد استفاده عبارت‌اند از:

- روغن آفتابگردان
- متانول با خلوص ۹۹.۵ درصد (خصوصیات متانول مورد استفاده قرار گرفته

در جدول ۱-۳ آمده است)

- اتانول با خلوص ۹۹.۷ درصد (خصوصیات اتانول مورد استفاده قرار گرفته در

-

- جدول ۲-۳ آمده است)

- پتاسیم هیدروکسید با خلوص ۸۵ درصد (خصوصیات پتاسیم هیدروکسید مورد

استفاده قرار گرفته در جدول ۳-۳ آمده است)

- سدیم هیدروکسید با خلوص ۹۹ درصد (خصوصیات سدیم هیدروکسید مورد

استفاده قرار گرفته در جدول ۴-۳ آمده است)

جدول ۱-۳ خصوصیات متانول

CH ₄ O	فرمول مولکولی
۳۲.۰۴ g mol ⁻¹	جرم مولی
۰.۷۹۱۸g cm ⁻³ (در ۲۵ °C)	چگالی
-۹۷°C تا -۹۸	دمای ذوب
۶۵ °C	دمای جوش
۱۳.۰۲KPa (در ۲۰ °C)	فشار بخار
۵.۹×۱۰ ^{-۴} Pa s (در ۲۰ °C)	گرانروی

جدول ۲-۳ خصوصیات اتانول

C_2H_6O	فرمول مولکولی
46.07 g mol^{-1}	جرم مولی
0.789 g cm^{-3} (در $25^\circ C$)	چگالی
$-114^\circ C$	دمای ذوب
$78.37^\circ C$	دمای جوش

جدول ۳-۳ خصوصیات پتاسیم هیدروکسید

KOH	فرمول مولکولی
$56.1056 \text{ g mol}^{-1}$	جرم مولی
2.044 g cm^{-3} (در $25^\circ C$)	چگالی
$36.0^\circ C$	دمای ذوب
$1327^\circ C$	دمای جوش
121g/100ml (در $25^\circ C$)	انحلال پذیری در آب
178g/100ml (در $100^\circ C$)	

جدول ۳-۴ خصوصیات سدیم هیدروکسید

NaOH	فرمول مولکولی
$39.9971 \text{ g mol}^{-1}$	جرم مولی
2.13 g cm^{-3} (در 25°C)	چگالی
318°C	دمای ذوب
1388°C	دمای جوش
1110 g/dm^{-3} (در 25°C)	انحلال پذیری در آب

۳-۲-۳ روش انجام آزمایش‌ها

برای کاهش هزینه‌ها و جلوگیری از هدر رفت مواد مصرفی سعی بر این است تا آزمایش‌ها با میزان کمتری از مواد انجام شود. بنابراین برای انجام آزمایش‌های اولیه از ۲۰۰ گرم روغن استفاده شد. با توجه به روش ترانس استرافیکاسیون با کاتالیست قلیایی که مبنای آزمایش‌های این تحقیق می‌باشد، میزان الکل و کاتالیزور مورد استفاده بر پایه میزان روغن مصرفی است [۶۳]. مقدار الکل مورد نیاز با نسبت مولی ۶ به ۱ الکل به روغن محاسبه می‌شود. همچنین میزان کاتالیزور برای هر آزمایش به میزان ۱٪ وزنی روغن می‌باشد.

بنابراین شرح آزمایش به این صورت می‌باشد:

ابتدا ۲۰۰ گرم روغن در داخل بشر استوانه ای با ظرفیت ۱۰۰۰ میلی لیتر ریخته و

دمای آن را به کمک دستگاه گرم کننده تا ۷۰ درجه سانتیگراد بالا می‌بریم. با توجه به اینکه متوسط جرم مولی تری گلیسریدهای موجود در روغن برابر 885 g/mol و جرم مولی الکل اتانول 46 g/mol می‌باشد، در نتیجه مقدار الکل مورد نیاز برای برقراری نسبت مولی ۶ به ۱ (الکل به روغن) برابر 62.37 gr می‌باشد.

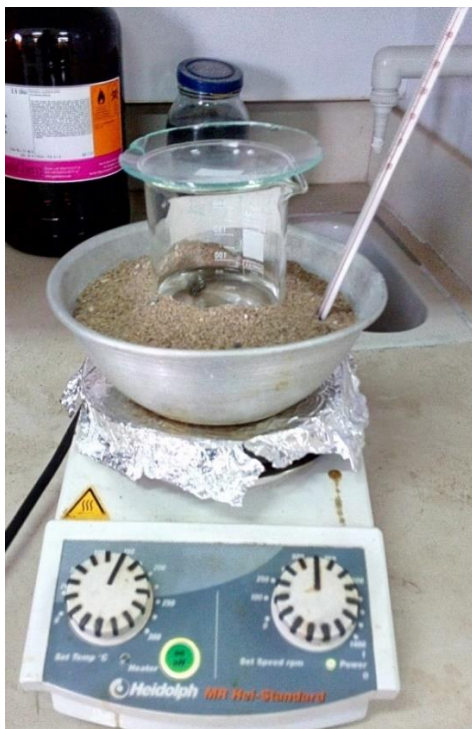
سپس، ۶۲.۴ گرم اتانول اندازه‌گیری شده و در بشر استوانه ای دیگری با ظرفیت ۲۰۰ میلی لیتر ریخته شود. مقدار کاتالیست (KOH) نیز به اندازه ۱٪ وزنی روغن اولیه برابر 2 gr اندازه گیری شده و به ظرف دارای اتانول اضافه شود. ظرف دارای الکل و کاتالیست نیز به صورت جداگانه و به کمک دستگاه گرم کننده دیگری تا دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد گرم شود، تا تشکیل پتاسیم اتوکسید بدهد. بعد از اینکه دمای هر دو ظرف به حالت ثابت و مورد نظر رسید، محتوای ظرف الکل و کاتالیست به داخل ظرف حاوی روغن افزوده شود و بلافاصله دستگاه هم‌زن روشن شده و مخلوط با دور 600 rpm به هم زده شود. لحظه اضافه کردن پتاسیم اتوکسید به روغن، زمان شروع واکنش است. پس از اتمام واکنش مخلوط را ساکن می‌کنیم تا دو فاز بیودیزل و گلیسرین تولیدی از هم جدا شوند.

با توجه به گزارشات باقرپور وهمکاران [۶۳] و همچنین تمامی مقالاتی که در زمینه تولید بیودیزل نوشته شده است، در ۳۰ دقیقه ابتدایی بعد از انجام واکنش تولید بیودیزل، حدود ۹۰٪ گلیسرین (محصول دیگر واکنش تولید بیودیزل) تولید شده، ته‌نشین خواهد شد (ته-نشینی کامل گلیسرین حدود یک هفته زمان می‌برد). گلیسرین رسوب کرده به رنگ قهوه‌ای تیره می‌باشد و بیودیزل با رنگ زرد روشن در لایه‌ی بالایی قرار می‌گیرد. رنگ رسوب ایجاد شده و لایه‌ی بالایی معیار اولیه‌ی مناسبی برای شناسایی موفقیت آزمایش است.

مرحله بعد جهت اطمینان از موفقیت در آزمایش تولید بیودیزل اندازه‌گیری ویسکوزیته سینماتیک فاز روپی محصولات آزمایش (بیودیزل) است. اگر مقدار ویسکوزیته $1.9-6 \text{ mm}^2/\text{s}$ باشد قطعاً واکنش با موفقیت انجام شده است [۶۶].

۱-۳-۲-۳ سناریو اول

مقدار 200 gr روغن آفتابگردان را درون بشر استوانه ای 1000 ml ریخته و با هات‌پلیت دمای آن را به 70°C رساندیم. هم‌زمان 62.4 gr اتانول را در یک بشر 200 ml ریخته و 2 gr پتاسیم هیدروکسید را به آن اضافه کردیم. بشر حاوی الکل و پتاسیم هیدروکسید را روی هات‌پلیت قرار داده و با دور 600 rpm آن را به هم زدیم (شکل ۲-۳).



شکل ۲-۳ ترکیب اتانول و پتاسیم هیدروکسید



شکل ۱-۳ بشر درون حمام آب روی هات پلیت

وقتی دمای محتوای هر دو بشر به 70°C رسید و پتاسیم هیدروکسید به طور کامل درون الکل حل شد، اتوکسید (الکل+پتاسیم هیدروکسید) را به آرامی وارد روغن کرده و مخلوط را با دور 600 rpm به هم زدیم (شکل ۱-۳). در طول آزمایش دمای محلول توسط گرم-کن روی 70°C ثابت بود (به طور تقریبی).

بعد از گذشت ۳۰ دقیقه یک نمونه 10 ml از بشر استخراج می کنیم و برای تسریع در عمل جداسازی محصولات، به مدت ۱۰ دقیقه با دور 3300 rpm سانتریفیوژ کردیم. هیچ رسوبی دیده نشد. بعد از گذشت ۷۵ دقیقه محلول را از روی هات پلیت برداشته تا به آرامی سرد شود. نمونه دیگری را با شرایط مشابه قبل سانتریفیوژ کردیم، ته نشینی مشاهده نشد.

محلول درون بشر به مدت ۳ روز ساکن بود و در این مدت ذراتی شبیه روغن جامد روی محلول تشکیل شده بود که ظاهرا به خاطر دمای سرد سالن ایجاد شده بود.

با توجه به موارد ذکر شده جهت اطمینان از انجام واکنش، این آزمایش با شکست روبرو شد. زیرا فاز بیودیزل و گلیسرین تشکیل نشد.

۳-۲-۱-۱-۱ فرضیه‌های انجام نشدن واکنش در سناریو اول

مواردی که احتمال داده می‌شود باعث عدم موفقیت در واکنش باشد عبارت‌است از:

- وجود آب باعث سوق دادن واکنش به سمت صابونی شدن می‌شود. ممکن است بشرها خیس بوده یا در طول واکنش آب وارد بشرها شده، زیرا بشرها مستقیم روی هات‌پلیت نبوده بلکه درون حمام آب قرار گرفته بود.
- خلوص پتاسیم هیدروکسید پایین بوده باشد
- واکنش به زمان بیشتری نیاز داشت
- برای جدایش دو فاز تشکیل شده بعد از واکنش نیاز بوده الکل اضافی خارج شود

۳-۲-۲-۲ سناریو دوم

در این آزمایش سعی شد که مواردی که حدس زدیم مانع انجام واکنش شده است را برطرف کنیم. این بار تمام لوازم مورد استفاده به صورت کاملا تمیز شسته و با آب مقطر آبشویی شد. سپس آنها را به مدت ۵ دقیقه درون گرم‌کن قرار دادیم تا در دمای 100°C کاملا خشک شود. آزمایش را دقیقا مثل قبل تکرار کردیم.

- بعد از ۴۰ دقیقه از شروع انجام واکنش دو نمونه ۱۰ ml را از بشر استخراج کردیم. نمونه‌ها را به مدت ۱۰ دقیقه با دور ۳۳۰۰ rpm سانتریفیوژ کردیم. در نمونه هیچ رسوبی دیده نشد.
- بعد از ۶۰ دقیقه نمونه دیگری مشابه قبل سانتریفیوژ شد و باز هم رسوبی مشاهده نشد. بعد از ۹۰ دقیقه بشر را از روی هات‌پلیت برداشته و نمونه دیگری را سانتریفیوژ کردیم، بدون رسوب!
- محلول بعد از گذشت ۳ روز مشاهده شد، بدون رسوب (مانند نمونه قبل که روغن جامد روی محلول بود). بنابراین باز هم با عدم موفقیت در آزمایش روبرو شدیم.

۳-۲-۳-۱- فرضیه‌های انجام نشدن واکنش در سناریو دوم

مواردی که احتمال داده می‌شود باعث عدم موفقیت در واکنش باشد عبارت‌است از:

- در روغن ذرات احتمالی آب وجود داشته که باعث عدم واکنش شده است
- الکل موجود احتمالی درون محلول بعد از آزمایش، مانع تجزیه دو فاز شده است

۳-۲-۳-۲ سناریو سوم

ابتدا روغن را به مدت ۱۵ دقیقه روی حرارت مستقیم قرار دادیم تا آب موجود احتمالی در ترکیب روغن تبخیر شود. مانند آزمایش‌های قبل در زمان‌های ۴۰، ۵۰ و ۶۰ دقیقه بعد از شروع واکنش نمونه‌های ۹۰ ml استخراج کرده و با دور ۳۰۰۰ rpm سانتریفیوژ کردیم، ولی باز هم رسوبی دیده نشد.

بعد از ۹۰ دقیقه نیمی از محلول را از بشر خارج کرده و درون بشر دیگری ریختیم. باقیمانده محلول را به مدت ۱۵ دقیقه در دمای 90°C حرارت داده تا الکل اضافی بخار شود. نمونه‌ای از محلول با الکل بخار شده سانتریفیوژ شد ولی رسوبی نداد.

پس از ۳ روز دو ظرف را مورد بازبینی قرار دادیم. ظرفی که حاوی محلول با الکل بخار شده بود نه رسوبی داده بود و نه انجماد روغنی در آن مشاهده می‌شد. در ظرف دیگر مقداری ته‌نشینی داشتیم که به روغن جامد شباهت داشت، ولی ظاهری بلوری داشت.

۳-۲-۳-۱ فرضیه های انجام نشدن واکنش در سناریو سوم

مواردی که احتمال داده می‌شود باعث عدم موفقیت در واکنش باشد عبارت‌است از:

- واکنش به زمان بیشتری نیاز دارد.
- دمای انجام واکنش باید بیشتر باشد.
- واکنش باید درون ظرف بسته انجام شود.

۳-۲-۳-۴ سناریو چهارم

در این آزمایش برای اینکه واکنش را در دمای بالاتری انجام دهیم و واکنش در فضای بسته انجام شود، از بالن حجمی دودهانه و سیستم رفلاکس استفاده کردیم (شکل ۳-۳). مقدار مواد اولیه با توجه به اندازه بالن (۵۰ ml) به نسبت مساوی کاهش دادیم. (۲۵ gr روغن، ۸ gr اتانول، ۰.۳ gr پتاسیم هیدروکسید)

فرایند را مانند قبل طی کردیم با این تفاوت که دمای واکنش را در حدود 82°C نگه



شکل ۳-۳ بالن حجمی دودهانه و شیشه رفلاکس متصل به بالای بالن حجمی (بالن درون حمام روغن قرار گرفت)

سناریو پنجم ۵-۳-۲-۳

در این آزمایش از مواد اولیه با مقادیر زیر استفاده شد:

۱۶۰ ml روغن، ۳۵ml متانول، ۲ gr پتاسیم هیدروکسید

این بار بشر را بدون استفاده از حمام آب، به طور مستقیم روی هات پلیت قرار دادیم و

آزمایش را در دمای 60°C و دور 1000rpm انجام دادیم.

- بعد از ۱۷ دقیقه ۲۵ml از محلول را استخراج کردیم. بعد از حدود ۱ دقیقه

رسوب گلیسرین دیده شد(ظرف ۱ شکل ۴-۳)

- بعد از ۲۵ دقیقه ۲۵ml از محلول را استخراج کردیم. بعد از حدود ۳ دقیقه

رسوب گلیسرین دیده شد(ظرف ۲ شکل ۴-۳)

- بعد از ۳۰ دقیقه ۲۵ml از محلول را استخراج کردیم. بعد از حدود ۵ دقیقه

رسوب گلیسرین دیده شد(ظرف ۳ شکل ۴-۳)

- بعد از ۳۵ دقیقه ۲۵ml از محلول را استخراج کردیم. بعد از حدود ۵ دقیقه

رسوب گلیسرین دیده شد(ظرف ۴ شکل ۴-۳)

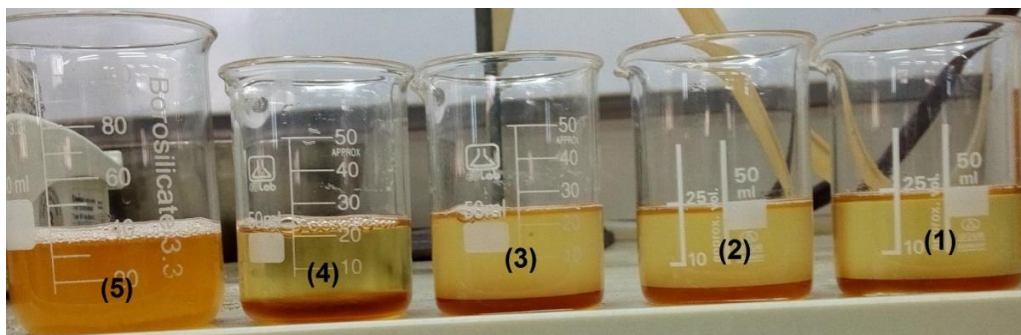
- بعد از ۴۰ دقیقه رنگ محلول درون بشر به صورت آبی تغییر کرد. نمونه ۲۵ml از

محلول را استخراج کردیم. رسوبی مشاهده نشد(ظرف ۵ شکل ۴-۳).

با توجه به اینکه واکنش ترانس استرافیکاسیون با کاتالیست قلیایی یک واکنش تعادلی

است، به نظر می‌رسد که بعد از ۴۰ دقیقه از آغاز فرایند واکنش بطور کامل انجام شده و از این

زمان به بعد دوباره به مواد اولیه رسیده‌ایم.



شکل ۴-۳ نمونه‌های بیودیزل و گلیسرین با میزان زمان واکنش متفاوت (در ظرف ۴ میزان گلیسرین ته‌نشین

شده بیشتر از ظروف دیگر است و رنگ بیودیزل شفاف‌تر است. هرچه از زمان واکنش می‌گذرد زمان نیاز برای

ته‌نشینی بیشتر می‌شود)

بیودیزل نمونه آخر را از گلیسرین جدا می‌کنیم و آن را درون بشر دیگری می‌ریزیم (شکل ۳-۵). حدود ۱۵ml آب با دمای 50°C درون بشر حاوی بیودیزل می‌ریزیم و آن را به هم می‌زنیم. بعد از ته‌نشینی آب بیودیزل را جدا می‌کنیم. این عمل را ۳ بار انجام دادیم تا بیودیزل شفاف شد. بعد بشر حاوی بیودیزل را حرارت می‌دهیم تا آبی که احتمالاً باقی مانده تبخیر شود، حال رنگ بیودیزل کاملاً شفاف شده است. (عمل آب شویی بیودیزل به خاطر حذف صابون و گلیسرین احتمالی انجام می‌شود)



شکل ۳-۵ نمونه‌های به‌دست آمده از آزمایش پنجم (بشر وسط گلیسرین، بشر سمت چپ بیودیزل)

برای اطمینان از موفقیت در تولید بیودیزل ویسکوزیته سینمانتیک آن را اندازه گرفتیم. عدد گزارش شده $4.2\text{mm}^2/\text{s}$ می‌باشد. بنابراین به طور قطعی واکنش تولید بیودیزل موفقیت‌آمیز بود.

۳-۲-۳-۵-۱ فرضیه‌های انجام شدن واکنش در سناریو پنجم

با توجه به آزمایشاتی که تا کنون انجام پذیرفت به این نتیجه رسیدیم که عامل شکست در چهار آزمایش نخست، عدم کارایی پتاسیم هیدروکسید مورد استفاده بود.

۳-۲-۳-۶ سناریو ششم

حال در نظر داریم آزمایش را این بار با کاتالیزور سدیم هیدروکسید انجام دهیم. مواد مورد استفاده عبارتند از:

۱۱۵ml روغن، ۲۵ml متانول، ۰.۵gr سدیم هیدروکسید

آزمایش را با مواد ذکر شده مانند آزمایش قبل انجام دادیم. ۱۰ دقیقه بعد از شروع واکنش یک نمونه استخراج شد. مقداری رسوب گلیسرین دیده می شود، به نظر میرسد واکنش به زمان بیشتری احتیاج دارد. بعد از ۳۰ دقیقه نمونه دیگری استخراج شد، میزان رسوب با نمونه قبلی تفاوت چندانی ندارد. بعد از ۴۵ دقیقه کف زیادی روی بشر دیده می شود، به نظر می رسد واکنش به سمت صابونی شدن رفته است. در این زمان هم ته نشینی در نمونه دیده نمی شود.

۳-۲-۳-۱ فرضیه های انجام نشدن واکنش در سناریو ششم

باتوجه به نتایج این آزمایش به نظر می رسد که سدیم هیدروکسید کاتالیزور مناسبی جهت انجام واکنش تولید بیودیزل نیست. زیرا در شرایط برابر پتاسیم هیدروکسید، نتایج خوبی به دست نیامد.

حال که از توانایی تولید بیودیزل اطمینان حاصل شد، آزمایش ها را با هدف دستیابی به دما، زمان و شدت هم زنی بهینه تکرار می کنیم.

۳-۳ تولید بیودیزل

برای انجام آزمایش‌ها نسبت مولاریته بهینه ۱:۶ الکل (متانول) به روغن و کاتالیزور پتاسیم هیدروکسید به میزان ۱٪ وزنی روغن در نظر گرفته شد. در جدول ۱-۳ و جدول ۳-۳ مشخصات الکل و کاتالیزور نشان داده شده است. برای توجیه اقتصادی این تحقیق آزمایش‌ها با روغن پسماند انجام می‌شود. مراحل تولید سوخت بیودیزل از روغن پسماند در ادامه توضیح داده می‌شود. روغن مورد استفاده در این آزمایش‌ها، روغن پسماند رستوران دانشگاه صنعتی شاهرود است.

در ادامه مراحل تولید سوخت بیودیزل از روغن پسماند را به‌طور کامل شرح داده و پس از آن به چگونگی آنالیز کیفیت و تعیین خصوصیات سوخت بیودیزل خواهیم پرداخت. پس از آن آزمایش‌های تولید سوخت بیودیزل توسط هم‌زن مکانیکی، کاویتاسیون هیدرودینامیک و التراسونیک هموژنایزر را طرح کرده و به بررسی نتایج و شرایط بهینه در هر کدام می‌پردازیم. در انتها نیز خصوصیات سوخت بیودیزل تولیدی را بررسی خواهیم کرد.

۳-۳-۱ مراحل تولید سوخت بیودیزل از روغن پسماند

روغن پسماند به‌دلیل وجود مقادیر زیاد اسیدهای چرب آزاد و آب نیاز به عملیات پیش-تصفیه است، که در ادامه به آن خواهیم پرداخت.

۳-۳-۱-۱ تصفیه روغن پسماند

روغن پسماند آشپزخانه طبیعتاً دارای ناخالصی‌هایی همچون ذرات مواد غذایی می‌-

باشد. وجود این ذرات ممکن است در حین واکنش نارسایی ایجاد کند. برای جداسازی ناخالصی‌ها و ذرات معلق روغن پسماند از شبکه صافی با قطر روزنه ۴۰ میکرون عبور داده شد.

۳-۳-۱-۲ از بین بردن آب موجود در روغن

وجود آب باعث تولید صابون و کاهش راندمان واکنش می‌شود و مراحل بعدی تولید بیودیزل مانند جداسازی فازی را با مشکل مواجه می‌کند. همچنین تاثیر بسزایی در درصد تبدیل واکنش‌ها و کیفیت محصول تولیدی دارد. در برخی از حالات، آب موجود منجر به عدم پیشرفت واکنش می‌شود. اثر نامطلوب آب در دماهای بالاتر محسوس‌تر است. به طوری که آب باعث هیدرولیز تری‌گلیسریدها به دی‌گلیسریدها شده و تولید اسیدچرب آزاد می‌کند، که وجود کاتالیزور قلیایی باعث تبدیل این اسیدهای چرب آزاد به صابون می‌شود. برای از بین بردن آب می‌توان یکی از دو روش زیر را استفاده نمود:

الف) ته‌نشین نمودن آب

در این روش که انرژی کمی مصرف می‌کند، روغن 60°C حرارت داده شده و به مدت ۱۵ دقیقه در این دما نگه‌داشته می‌شود. سپس روغن به داخل مخزن ته‌نشینی انتقال می‌یابد تا آب حداقل بعد از ۲۴ ساعت ته‌نشین گردد.

ب) تبخیر کردن آب

این روش به علت مصرف بالای میزان انرژی و تولید اسیدهای چرب آزاد، کمتر استفاده می‌شود. در این روش روغن تا دمای 100°C گرم شده و تا بخار شدن همه آب موجود در روغن، در این دما نگه‌داشته می‌شود.

۳-۱-۳-۳ محاسبه مقدار مواد مصرفی در واکنش

کاتالیزور (KOH) به میزان یک درصد وزن روغن استفاده می‌شود، بنابراین:

$$300 \text{ gr (oil)} \times 0.01 = 3 \text{ gr (KOH)}$$

به دلیل این که واکنش تولید بیودیزل یک واکنش تعادلی نیست و همچنین به دلیل پایین بودن نقطه جوش الکل (نقطه جوش متانول 65°C می‌باشد) جهت جلوگیری از توقف واکنش و سوق دادن واکنش به تولید بیشتر، مقدار الکل بیشتری اضافه می‌شود تا کمبود ناشی از تبخیر را جبران کند. الکل مورد استفاده متانول با خلوص ۹۹.۵٪ بوده و مقدار مورد نیاز برای هر بار تکرار آزمایش طبق محاسبات زیر به دست می‌آید.

$$\frac{300 \text{ gr}}{X \text{ mol}} = 885 \frac{\text{gr}}{\text{mol}} \rightarrow X = 0.339 \text{ mol}$$

$$\frac{1 \text{ mol (oil)}}{6 \text{ mol (methanol)}} = \frac{0.339 \text{ mol (oil)}}{X \text{ mol (methanol)}} \rightarrow X \\ = 2.034 \text{ mol (methanol)}$$

$$32.04 \frac{\text{gr}}{\text{mol}} = \frac{X \text{ gr}}{2.034 \text{ mol}} \rightarrow X = 65.16 \text{ gr (methanol)}$$

$$V_{\text{methanol}} = \frac{m}{\rho} \rightarrow V = 82.3 \text{ ml}$$

۴-۱-۳-۳ تعیین میزان کاتالیزور اضافه

در مورد روغن‌هایی با محتوای اسیدچرب آزاد بالای ۰.۵٪ فرآیند نیازمند مرحله پیش-

تصفیه (استرافیکاسیون) می‌باشد. جهت تعیین اسیدهای چرب آزاد و تعیین نوع روغن پسماند مورد استفاده، لزوم یا عدم لزوم مرحله استرافیکاسیون و تعیین مقدار کاتالیست و واکنش-گرهای مورد نیاز لازم است تا به تعیین درصد اسیدهای آزاد خوراک پرداخته شود. برای این منظور با استفاده از محلول ۰.۱ نرمال پتاسیم‌هیدروکسید و شناساگر PH به تیتراسیون خوراک فرآیند پرداخته شد.

دو فاکتور مهم اسیدهای چرب آزاد و آب، باعث واکنش کاتالیزور، و در نتیجه کم شدن مقدار آن می‌گردد. این پدیده موجب کند شدن واکنش و انجام نپذیرفتن آن در زمان مورد انتظار می‌شود. با فرض آب‌گیری کامل از روغن پسماند، باید مقدار اسیدهای چرب آزاد آن را مشخص نمود تا مقدار کاتالیزور اضافی مشخص گردد.

اسیدهای چرب آزاد زیاد روغن پسماند، به‌خاطر قرار گرفتن روغن تحت حرارت شدید، تولید می‌شود. آشکار است اگر روغن تحت حرارت کمتری قرار گرفته‌باشد، راندمان تولید بالاتر خواهد بود. به‌این منظور نیاز به تیتراسیون روغن پسماند می‌باشد.

تیتراسیون بهترین راه برای از بین بردن ریسک در واکنش تولید بیودیزل از روغن پسماند آشپزی است. برای انجام تیتراسیون، موارد زیر مورد نیاز است.

- شناساگر PH
- ۲-پروپانول ۹۹ درصد
- ظرف آزمون
- بورت با دقت ۰.۱ cc

۱ cc روغن پسماند در ۱۰ cc الکل ۲-پروپانول و ۱ گرم پتاسیم هیدروکسید در ۱ لیتر آب مقطر حل می‌گردد. در محلول الکل با روغن، یک یا دو قطره شناساگر PH می‌ریزیم. (مشخصات ایزوپروپانول در جدول ۳-۵ نشان داده شده است). باید توجه داشت اگر دمای محیط آزمون پایین باشد، امکان جامد شدن روغن وجود دارد، به همین دلیل در این شرایط باید دمای محلول را بالا برد.

جدول ۳-۵ خصوصیات ایزو پروپانول

C_3H_8O	فرمول مولکولی
60.1 g mol^{-1}	جرم مولی
$-89 \text{ }^\circ\text{C}$	دمای ذوب
$82.5 \text{ }^\circ\text{C}$	دمای جوش

قطره قطره محلول قلیایی آماده شده را توسط بورت به محلول روغن اضافه می‌نماییم. با اضافه نمودن هر قطره محلول روغن باید به آرامی به هم زده شود. این کار تا زمانی که رنگ شناساگر به رنگ نشان‌دهنده وضعیت خنثی (ارغوانی) برسد، ادامه می‌یابد. در نهایت تعداد میلی‌لیترهای محلول قلیایی استفاده شده، نشان دهنده مقدار گرم‌های کاتالیزور برای هر لیتر روغن پسماند می‌باشد. با توجه به نمودار تغییرات PH میزان کاتالیزور اضافی به ازای هر لیتر روغن پسماند می‌باشد. مجموع مقدار کاتالیزور به دست آمده از تیتراسیون و کاتالیزور محاسبه شده برای روغن استفاده نشده، به روغن پسماند اضافه می‌شود. با به هم زدن مخلوط در زمان‌های تعیین شده واکنش شروع به پیشروی می‌کند. مقدار کاتالیزور اضافی ۰.۹ gr (برای

۳۰۰ gr روغن) برای هر آزمون محاسبه شد.

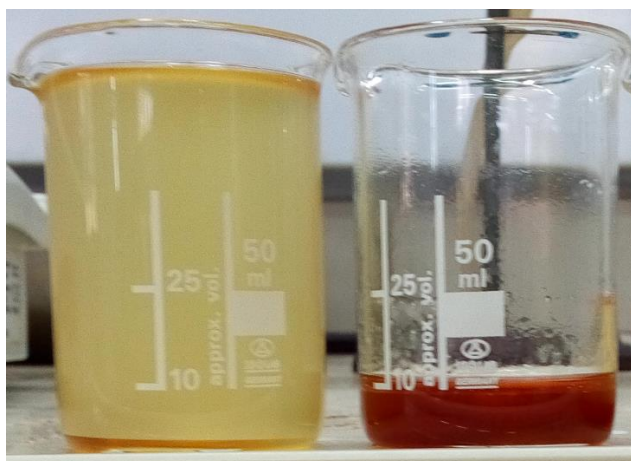
۲-۳-۳ شروع واکنش

۱-۲-۳-۳ واکنش ترانس استرافیکاسیون

با شروع هم‌زنی واکنش ترانس استرافیکاسیون بین متانول و روغن پسماند در حضور متوکسید آغاز می‌شود. سرعت این واکنش در مرحله اول به دلیل انحلال کم الکل و روغن کند بوده و سپس در مرحله دوم با حل شدن آنها افزایش می‌یابد و در نهایت با مصرف شدن واکنش‌دهنده کاهش یافته و به حالت تعادل می‌رسد. پس از شروع هم‌زنی، به فواصل زمانی معین از محلول در حال واکنش نمونه آزمایشی به میزان ۵۰ cc، استخراج شد. این نمونه‌ها جهت تشخیص میزان پیشرفت واکنش برداشت می‌شود.

۲-۲-۳-۳ جداسازی فازی

بعد از انجام پذیرفتن واکنش، مخلوط وارد مرحله جداسازی فازی می‌شود. محصولات این واکنش بیودیزل و گلیسرین می‌باشد. زمان مناسب برای ته‌نشینی ۳ الی ۴ ساعت می‌باشد. البته بیش از ۹۰ درصد ته‌نشینی در ۳۰ دقیقه ابتدایی صورت می‌پذیرد. بین این دو فاز، فاز دیگری نیز وجود دارد که مخلوطی از بیودیزل و گلیسرین می‌باشد که باید به همراه گلیسرین جداسازی شود. مقدار گلیسرین مجاز در داخل بیودیزل طبق استاندارد ASTM باید کمتر از ۰.۲۴ درصد کل گلیسرین تولیدی باشد. لازم به ذکر است که زمان لازم برای جداسازی به کیفیت واکنش نیز بستگی دارد و واکنشی که در آن صابون بیشتری تولید شود به زمان بیشتری برای جداسازی نیاز دارد (شکل ۳-۶).



شکل ۳-۶ گلیسرین سمت چپ، بیودیزل سمت راست

۳-۲-۳-۳ آبشویی

بیودیزل، حاوی ناخالصی‌هایی از جمله مواد فیلتر نشدنی، متانول و گلیسرین می‌باشد، که ته‌نشین شده و از بیودیزل جدا می‌شود. بعد از واکنش مقداری الکل، هیدروکسید سدیم یا هیدروکسید پتاسیم و صابون به صورت سوسپانسیون در بیودیزل باقی می‌ماند و برای خالص‌سازی آن، نیاز به آبشویی می‌باشد که با توجه به نوع روغن مورد استفاده، دفعات آبشویی متفاوت است [۸]. ولی به هر حال بیودیزل خود حاوی ناخالصی‌های مزبور است که باعث مات شدن رنگ آن می‌گردد. جهت کاهش زمان ته‌نشینی، بعد از ته‌نشینی اولیه (۳۰ دقیقه) گلیسرین از بیودیزل جدا شده و به مخزن آبشویی منتقل می‌شود. مرحله آبشویی به خاطر جدا کردن ناخالصی‌ها شامل گلیسرین باقی‌مانده و صابون از بیودیزل می‌باشد. صابون از واکنش‌های اسیدهای چرب آزاد با کاتالیزور تولید می‌گردد و در بیودیزل و گلیسرین حل می‌شود. آبشویی حداقل سه بار باید انجام گیرد تا همه مواد اضافی از بیودیزل خارج گردد. در مرحله پایانی آبشویی نباید تغییر رنگی در آب پسماند دیده شود. در روغن‌های پسماند با

توجه به میزان حرارت (میزان اسیدهای چرب آزاد) تعداد دفعات آبشویی به ۵ تا ۷ بار افزایش می‌یابد. برای آبشویی آب با دمای °C ۶۰-۵۰ توصیه شده است. زیرا آب گرم از ته نشینی استرهای اسیدچرب اشباع (بیودیزل اشباع شده) جلوگیری کرده و به همراه عملیات آبشویی آرام، شکل‌گیری امولسیون را به تاخیر می‌اندازد، همچنین جداسازی فازی را تسریع و تکمیل می‌کند. به علاوه در بیودیزل شسته شده در آب گرم، گلیسرین کم‌تری مشاهده شده است. اگر مقدار گلیسرین اضافی در سوخت بیودیزل از حد استاندارد بیشتر باشد، گلیسرین مازاد در باک وسیله نقلیه ته نشین شده و مایع لزجی را تشکیل می‌دهد که در کارکرد صحیح موتور اختلال ایجاد می‌کند. مقدار آب مورد نیاز در هر بار آبشویی دو برابر حجم بیودیزل توصیه شده است. بعد از آبشویی آب معلق در بیودیزل باید جدا گردد. این کار با حرارت دادن (°C ۸۰-۹۰) انجام می‌شود. پس از تبخیر آب موجود در بیودیزل، برای تصفیه نهایی، بیودیزل را از کاغذ صافی عبور می‌دهیم. شفاف شدن بیودیزل معیار خوبی برای اطلاع از جداسدن کامل آب از آن می‌باشد.

برای خنثی‌سازی محصول بیودیزل و حذف KOH درون آن، در مرتبه اول آبشویی، به آب اسید سولفوریک اضافه می‌گردد. میزان اسید سولفوریک مورد نیاز با اضافه نمودن تدریجی آن و اندازه‌گیری PH تا رسیدن به عدد ۷ ادامه می‌یابد. خنثی‌سازی کاتالیزور بازی به وسیله اسید، تولید نمک می‌کند که در دفعات بعدی آبشویی در آب حل شده و از آن خارج می‌شود.

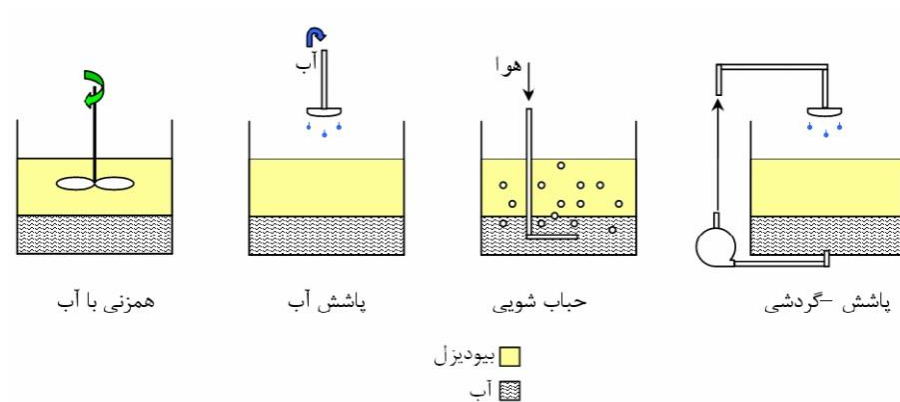
۳-۳-۲-۳-۱ روش‌های آبشویی

۱- استفاده از همزن

۲- تزریق هوا (حباب‌شویی)

۳- پاشش آب به صورت قطرات ریز بر روی بیودیزل

۴- سیرکولاسیون (پاششی-گردشی) (شکل ۷-۳)



شکل ۷-۳ روش‌های مختلف آب‌شویی

در این تحقیق از روش هم‌زنی استفاده شده است.

برای جداسازی کامل ذرات و ناخالصی‌های احتمالی موجود در بیودیزل، پس از تبخیر

آب موجود در بیودیزل، برای تصفیه نهایی بیودیزل از کاغذ صافی عبور داده می‌شود.

۴-۳ آنالیز کیفیت و خصوصیات سوخت بیودیزل

در این تحقیق بعد از تولید بیودیزل برای ارزیابی کیفیت محصول تولیدی به اندازه-

گیری این خصوصیات پرداخته شد. خصوصیات اندازه‌گیری شده شامل نقطه اشتعال، نقطه

ریزش، نقطه ابری شدن، میزان آب موجود در سوخت، میزان گلیسرین آزاد و ویسکوزیته می-

باشد. تعیین برخی از خصوصیات سوخت نظیر عدد ستان، میزان گوگرد، میزان خوردگی مس

و برخی خواص دیگر به دلیل نبود امکانات اندازه‌گیری نشد.

۳-۴-۱ روش آنالیز سوخت بیودیزل

خلوص بیودیزل عبارت‌است از درصد وزنی متیل‌استرهای موجود در یک نمونه بیودیزل، به منظور تعیین درصد وزنی متیل‌استرهای موجود در نمونه‌ها (درصد تبدیل واکنش ترانس‌استریفیکاسیون) از روش کروماتوگرافی گازی استفاده شد. آنالیز سوخت با استفاده از استاندارد^۱ EN 14103 که در آن از متیل‌هپتادکانوات به‌عنوان استاندارد داخلی استفاده می‌شود، انجام شد. ابتدا محلول متیل‌هپتادکانوات با غلظت ۱۰ mg/ml (۱۰۰ میلی-گرم متیل‌هپتادکانوات در ۱۰ میلی‌لیتر حلال هپتان) آماده گردید و سپس برای آماده‌سازی نمونه تزریق، ۲۵۰ mg از نمونه سوخت در ۵ ml از محلول هپتادکانوات حل شد و در نهایت، ۱ µl از محلول حاصل به داخل ستون تزریق گردید. مقدار درصد وزنی متیل‌استر، بعد از آنالیز نمونه به روش کروماتوگراف گازی به‌دست آمد.

۳-۴-۲ معرفی استاندارد^۲ ASTM و روش آزمایش خصوصیات

بیودیزل

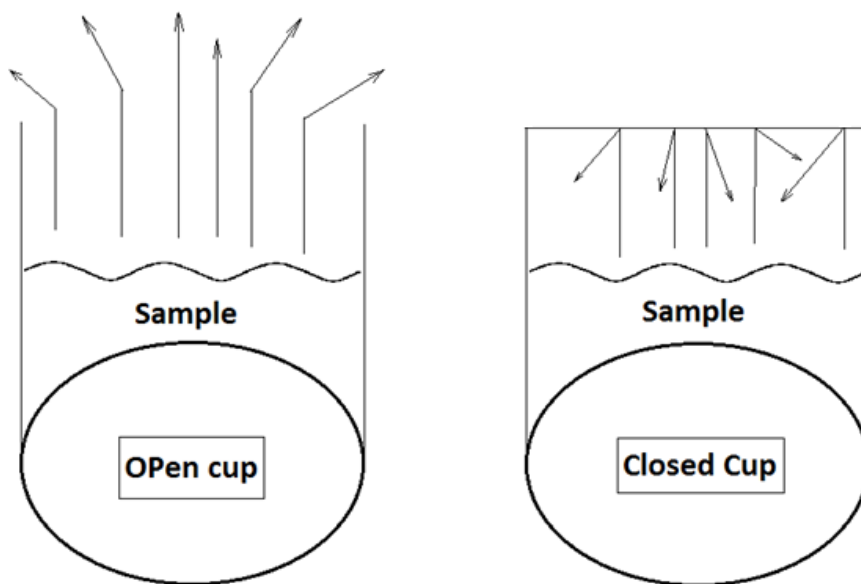
۳-۴-۲-۱ اندازه‌گیری نقطه اشتعال (Flash Point)

نقطه اشتعال یک ماده فرار، حداقل دمایی است که در فشار بارومتیک ۱۰۱/۳ KPa، ماده می‌تواند تبخیر شود یا اینکه مخلوط قابل اشتعال تشکیل دهد. اندازه‌گیری نقطه اشتعال نیاز به یک منبع احتراق دارد. نقطه اشتعال اغلب یک مشخصه توصیفی از ویژگی‌های سوخت

^۱ روش ویژه آنالیز بیودیزل
^۲ انجمن مواد و آزمون آمریکا

مابعد است و جهت تعیین خطرات آتش‌گیری سوخت بسیار مفید است. نقطه اشتعال عامل اساسی در طبقه‌بندی قابلیت اشتعال مواد می‌باشد. دمای اشتعال متیل استرهای خالص بیش از 200°C بوده و در طبقه‌بندی مواد غیرقابل اشتعال قرار می‌گیرد. لذا پایین‌تر بودن دمای اشتعال بیودیزل به دلیل وجود متانول در آن است. به هر حال طی تولید و خالص‌سازی بیودیزل، ممکن است تمامی متانول موجود در آن حذف نشود و حتی نقطه اشتعال آن به کمتر از $^{\circ}\text{C}$ ۱۳۰ برساند و سوخت را برای ذخیره‌سازی قابل اشتعال و پرخطر نماید.

دو روش کلی برای اندازه‌گیری نقطه اشتعال وجود دارد: روش پیاله باز (Open Cup) و روش پیاله بسته (Closed Cup). تست‌کننده‌های پیاله بسته عموماً برای نقطه اشتعال، مقادیر کمتری نسبت به انواع پیاله باز نشان می‌دهد ($10-5^{\circ}\text{C}$ پایین‌تر) (شکل ۳-۸).



شکل ۳-۸ طرح شماتیک روش پیاله باز و پیاله بسته

روش آزمون^۱ ASTM D 93

در این آزمون از روش پیاله بسته استفاده شد. برای این منظور مقداری از نمونه سوخت داخل دستگاه قرار گرفته و تحت حرارت قرار می‌گیرد تا محترق شود. بعد از محترق شدن دما اندازه‌گیری می‌شود (شکل ۳-۹). طبق استاندارد^۲ ASTM D6751 مقدار اندازه‌گیری شده باید کمتر از 130°C باشد.



شکل ۳-۹ دستگاه اندازه‌گیری نقطه اشتعال (Mini Flash Point)

۳-۴-۲ اندازه‌گیری مقدار آب موجود در سوخت

این آزمون از آن جهت حائز اهمیت است که آب می‌تواند با استرها واکنش داده و اسیدهای چرب آزاد تولید نماید و به رشد مواد میکروبیولوژیک داخل مخزن کمک کند. مقداری آب می‌تواند طی واکنش کاتالیزور پتاسیم‌هیدروکسید با متانول تولید شود. در روغن

^۱ روش استاندارد آزمون اندازه‌گیری نقطه اشتعال

^۲ استاندارد خصوصیات بیودیزل

پسماند تهیه شده، به دلیل اینکه قبلاً عملیات خالص‌سازی روی آن انجام گرفته است، مقدار بسیار کمی آب وجود خواهد داشت.

این آزمون برای B100 (بیودیزل خالص) به این دلیل حائز اهمیت است که می‌تواند با استرها واکنش داده و اسیدهای چرب آزاد تولید نماید و به رشد مواد میکروبیولوژیک داخل مخزن سوخت کمک کند. آب اغلب با حذف از مواد خام اولیه، از فرآیند تولید دور نگه‌داشته می‌شود.

روش آزمون^۱ ASTM D 2709

۱۰۰ میلی‌لیتر از نمونه به مدت ۱۰ دقیقه در دمای $21-32^{\circ}\text{C}$ در سرعت ۸۰۰ RPM در لوله‌های کالیبره سانتریفیوژ می‌شود (شکل ۳-۱۰). بعد از انجام سانتریفیوژ میزان آب اندازه‌گیری می‌شود.



شکل ۳-۱۰ اندازه‌گیری مقدار آب بیودیزل با استفاده از سانتریفیوژ

^۱ روش استاندارد آزمون اندازه‌گیری میزان آب موجود در سوخت

۳-۲-۴-۳ ویسکوزیته

ویسکوزیته مشخصه اصلی در طراحی انژکتورهای سوخت موتور دیزل می‌باشد. ویسکوزیته خیلی بالا باعث می‌شود تا انژکتورها به‌طور مناسب کار نکرده و سوخت را به‌خوبی متمیزه نکند. به منظور تعیین ویسکوزیته سینماتیک، حجم مشخصی از سیال مورد آزمایش را اجازه می‌دهند تا تحت تاثیر نیروی وزن، فاصله‌ی میان دو نقطه مشخص از لوله موئین مندرج (ویسکومتر) که به دقت در دمای کنترل شده‌ای نگه داشته شده را طی کند و زمان طی شده را اندازه‌گیری می‌کنند و با استفاده از فاکتور لوله‌ی موئین (فاکتور لوله‌ی موئین بستگی به نوع آن دارد و توسط کارخانه سازنده مشخص و بر روی آن درج می‌شود) گرانیروی سینماتیک به دست می‌آید.

روش آزمون^۱ ASTM D 445

ویسکوزیته به مقدار حجمی از مایع که از لوله‌های موئین در دمای 40°C جاری می‌شود اطلاق می‌شود (شکل ۳-۱۱). طبق استاندارد ASTM D6751 محدوده ویسکوزیته سوخت بیودیزل $6-1/9\text{ mm}^2/\text{s}$ می‌باشد.

^۱ روش استاندارد آزمون اندازه‌گیری ویسکوزیته سینماتیک



شکل ۱۱-۳ ویسکومتر

۴-۲-۴-۳ اندازه‌گیری نقطه ابری شدن (Cloud Point)

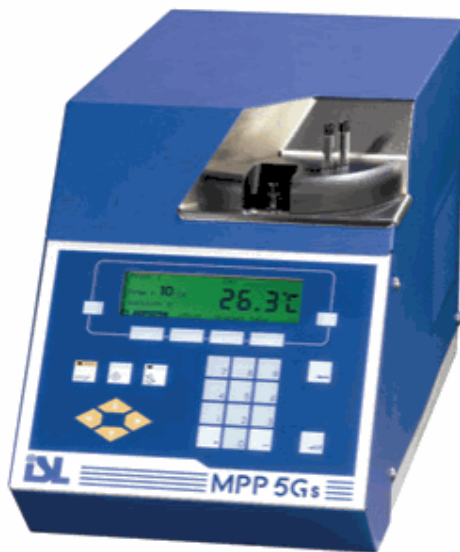
هنگام سرد شدن محصولات نفتی، دمایی که در آن ابر یا هاله ای از کریستال های ترکیبات پارافینی در داخل محصول نفتی ظاهر شود نقطه ابرش شدن نام دارد. (در این دما نمونه سیالیت خود را از دست نداده و قابل استفاده است)

روش آزمون^۱ ASTM D 2500

نمونه‌ها سرد شده و توسط اپراتور تا زمان به وجود آمدن اولین جسم جامد کنترل می-شود. در این هنگام دما ثابت می‌شود و نشان دهنده توانایی سوخت جهت کارکرد در دماهای

^۱ روش استاندارد آزمون اندازه‌گیری نقطه ابری شدن

پایین می‌باشد (شکل ۳-۱۲). استاندارد ASTM D6751 محدوده خاصی را برای نقطه ابری شدن تعیین نکرده است.



شکل ۳-۱۲ دستگاه تست نقطه ابری شدن و نقطه ریزش (Cloud and pour Point Tester)

۳-۴-۲-۵ اندازه‌گیری نقطه ریزش (pour point)

نقطه ریزش، پایین‌ترین دمایی است که در آن دما، نمونه سیالیت و حالت جاری بودن خود را حفظ کرده است. (یعنی در پایین‌تر از این دما نمونه سیالیت خود را از دست داده و به اصطلاح می‌بندد). نقطه ریزش نشانگر پایین‌ترین دمایی است که در آن روغن به سهولت قابل پمپ کردن باشد.

نقطه ریزش برای مصرف‌کننده اهمیت بیشتری دارد، به طور مثال در سرمای زمستان اگر نقطه ریزش گازوئیل به حد کافی پایین نباشد، سیالیت خود را از دست می‌دهد و در نتیجه در سیستم سوخت رسانی گرفتگی ایجاد می‌شود.

روش آزمون^۱ ASTM D97

این آزمون در ادامه آزمون نقطه ابری شدن انجام می‌شود. بعد از تعیین نقطه ابری شدن دمای نمونه را پایین‌تر می‌آوریم تا منجمد شود. بعد از منجمد شدن نمونه، آن را به آرامی حرارت می‌دهیم. دمایی که نمونه منجمد شده شروع به مایع شدن می‌کند نقطه ریزش است. استاندارد ASTM D6751 محدوده خاصی را برای نقطه ریزش تعیین نکرده است.

۳-۴-۲-۶ گلیسرین آزاد

گلیسرین آزاد به معنی وجود گلیسرین مولکولی حاضر در سوخت می‌باشد. گلیسرین آزاد در نتیجه جداسازی ناقص محصولات گلیسرین و استر پس از واکنش ترانس-استرافیکاسیون می‌باشد. این اتفاق می‌تواند در نتیجه آب‌شویی ناقص، یا انجام یافتن غیرموثر جداسازی با استفاده از سایر روش‌های غیر از آب‌شویی ایجاد شود. گلیسرین آزاد می‌تواند منشا رسوبات کربن در موتور، بر اثر احتراق ناقص باشد.

میزان گلیسرین، مونوگلیسرید، دی‌گلیسرید و گلیسرید با استفاده از روش کروماتوگرافی گازی (شکل ۳-۱۳) اندازه‌گیری می‌شود. طبق استاندارد ASTM D6751 حداکثر میزان گلیسرین آزاد ۰.۰۲٪ جرم بیودیزل می‌باشد.

^۱ روش استاندارد آزمون اندازه‌گیری نقطه ریزش



شکل ۳-۱۳ دستگاه کروماتوگرافی گازی

۳-۵ تعیین شرایط بهینه تولید سوخت بیودیزل به روش همزن مکانیکی

۳-۵-۱ طرح آزمایش‌ها

هدف آزمون یافتن سرعت همزنی، دما و زمان بهینه برای تولید بیودیزل است. بنابراین آزمایشات بر مبنای فاکتور متغیر سرعت همزنی در سه سطح ۳۵۰، ۵۰۰، ۶۵۰ rpm و دمای واکنش در سه سطح ۳۵، ۵۰، ۶۵ °C انجام خواهد شد. با فاصله زمانی ۱۰ دقیقه از محلول در حال واکنش نمونه‌گیری می‌شود. در مجموع ۹ آزمایش برای یافتن شرایط بهینه انجام گرفت و هر ۱۰ دقیقه یک نمونه ۵۰cc برداشت شد، که با لحاظ ۶ نمونه برای هر آزمایش، در مجموع ۵۴ نمونه آزمایشی برای یافتن شرایط بهینه استخراج شد.

در تمامی ۹ آزمایش نسبت مولی الکل به روغن ۱:۶ در نظر گرفته شد و از کاتالیزور پتاسیم هیدروکسید به میزان یک درصد وزنی روغن و به میزان ۳g کاتالیزور اضافی برای هر

کیلوگرم روغن استفاده شد.

با توجه به توضیحات فوق میزان مواد مصرفی برای هر آزمایش به شرح زیر می باشد:

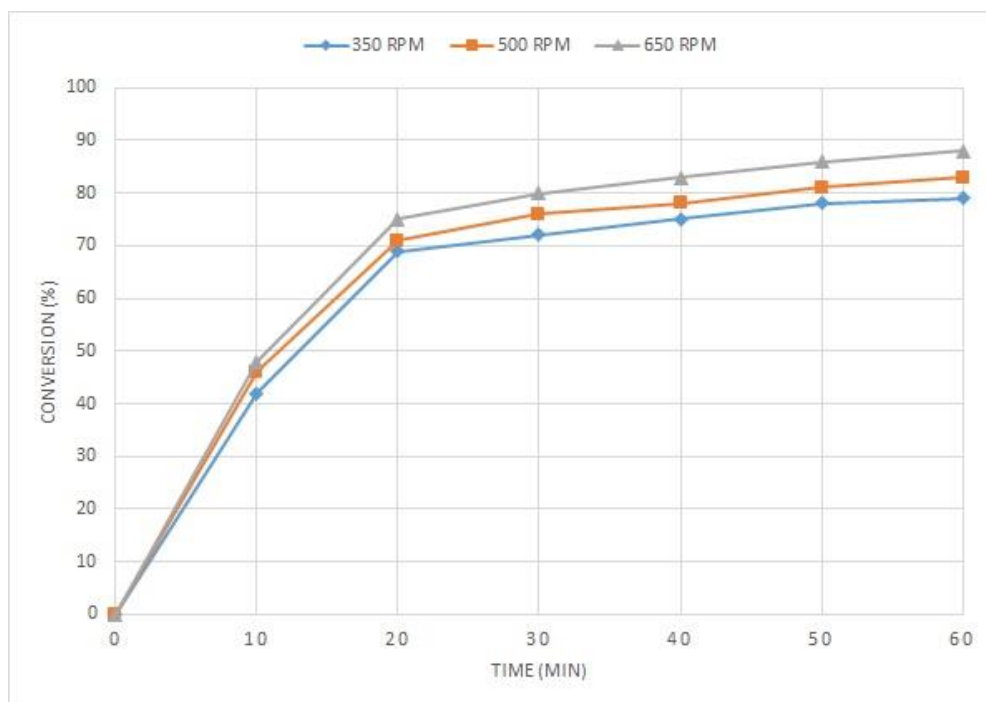
- روغن: ۳۰۰ gr
- متانول: ۶۵ gr معادل ۸۲ ml
- پتاسیم هیدروکسید: ۳.۹ gr

برای هر آزمایش یک ساعت زمان در نظر گرفته شد و هر ده دقیقه از محصولات

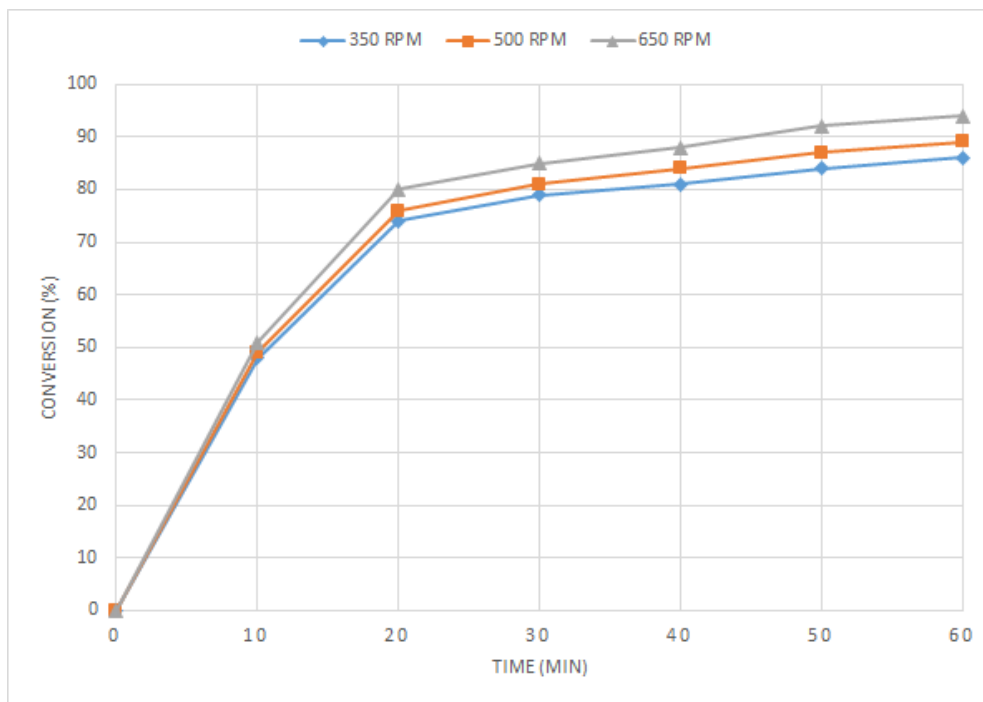
واکنش نمونه برداری شد. نتایج حاصل از این آزمایشات در شکل های

شکل ۳-۱۴

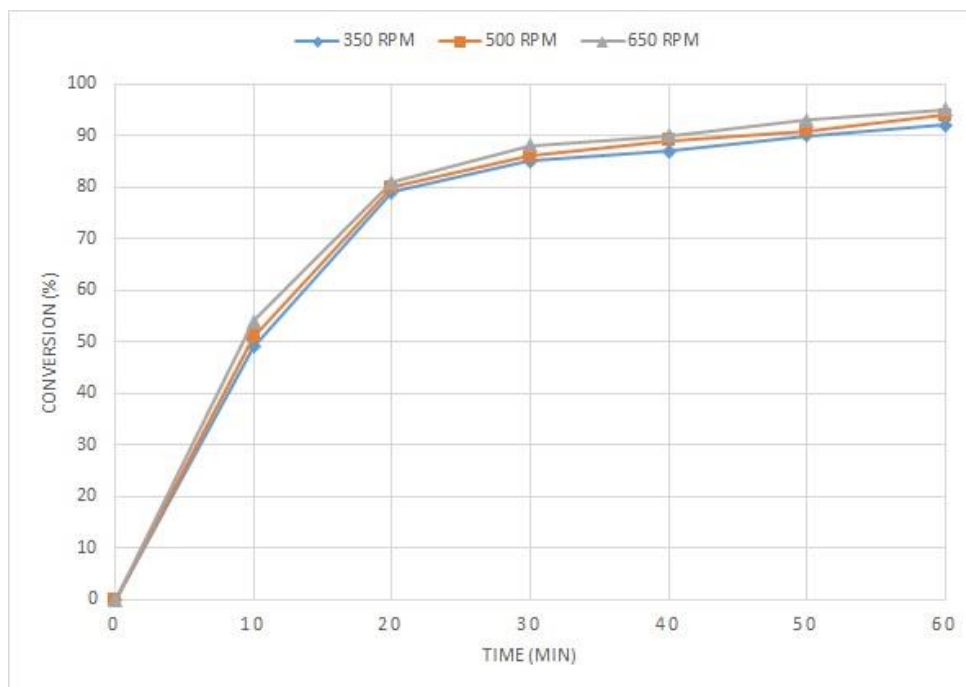
تا شکل ۳-۱۹ نشان داده شده است.



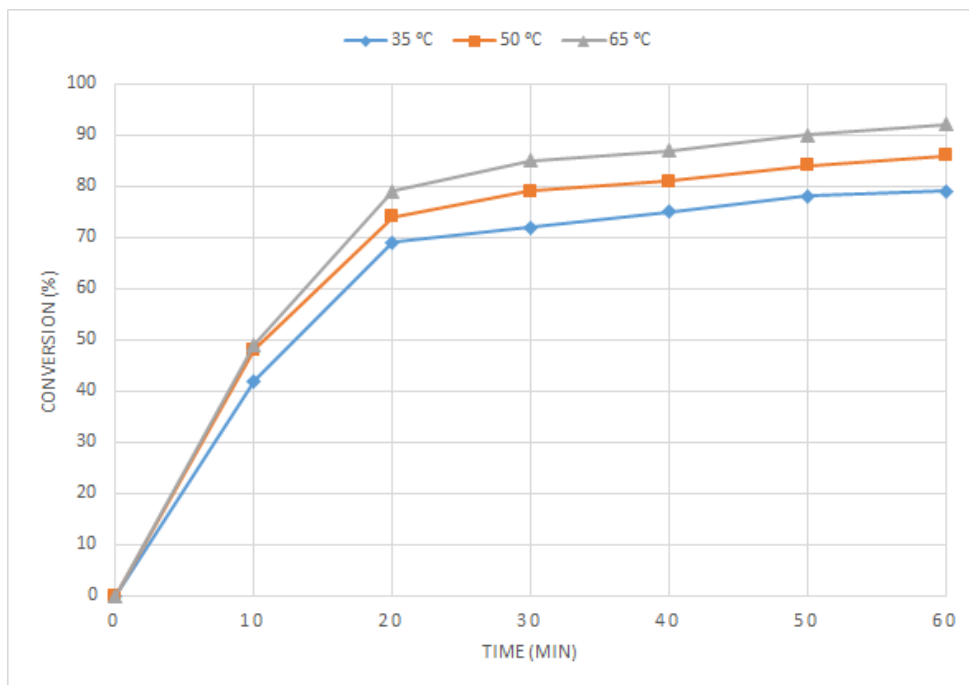
شکل ۳-۱۴ تاثیر شدت هم‌زنی بر میزان تبدیل استر به بیودیزل در دمای ۳۵°C



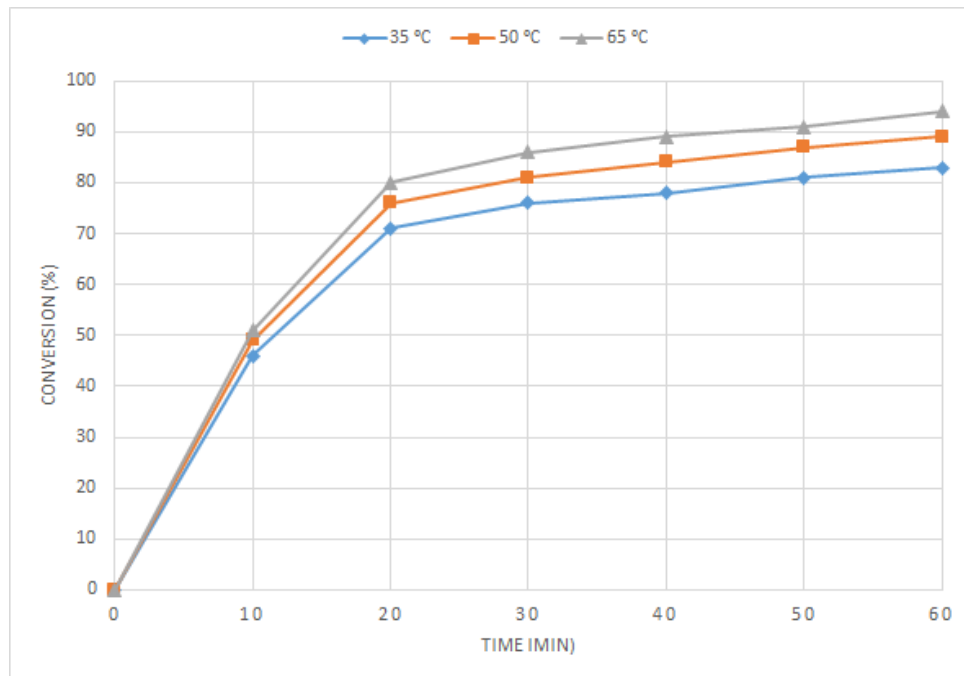
شکل ۳-۱۵ تاثیر شدت هم‌زنی بر میزان تبدیل استر به بیودیزل در دمای ۵۰°C



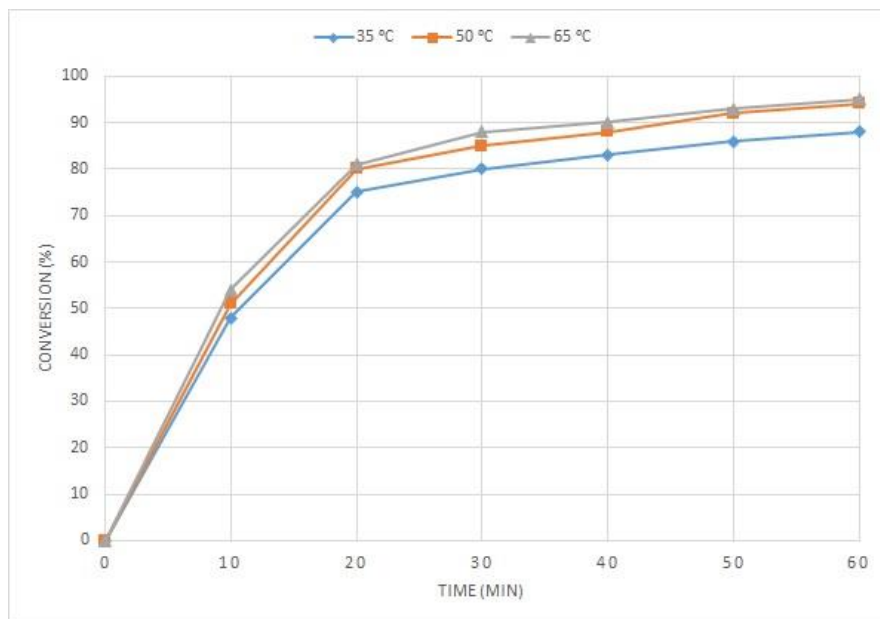
شکل ۳-۱۶ تاثیر شدت هم‌زنی بر میزان تبدیل استر به بیودیزل در دمای ۶۵°C



شکل ۳-۱۷ تاثیر میزان دمای واکنش بر میزان تبدیل استر به بیودیزل با سرعت همزن ۳۵۰ RPM



شکل ۳-۱۸ تاثیر میزان دمای واکنش بر میزان تبدیل استر به بیودیزل با سرعت همزن ۵۰۰ RPM



شکل ۳-۱۹ تاثیر میزان دمای واکنش بر میزان تبدیل استر به بیودیزل با سرعت همزن ۶۵۰ RPM

۲-۵-۳ بررسی اطلاعات به دست آمده از آزمایش‌های تولید بیودیزل

به روش همزن مکانیکی

با بررسی اطلاعات به دست آمده از آزمایش‌های انجام شده مشخص می‌شود که با افزایش دما و شدت همزنی بازده تولید بیودیزل افزایش می‌یابد. نکته جالب توجه این است که در شدت همزنی ۶۵۰ RPM، افزایش دما تاثیر چندانی در بازده تولید ندارد همچنین این تاثیر را می‌توان در دمای ۶۵ °C مشاهده نمود، یعنی در این دما افزایش سرعت همزن تاثیر چشم‌گیری در بازده تولید نخواهد داشت. بنابراین برای تولید بیودیزل به روش ترانس-استرافیکاسیون و به کمک همزن مکانیکی پیشنهاد می‌شود شرایط تولید، دمای ۶۵ °C و سرعت همزنی 500 RPM یا دمای ۵۰ °C و سرعت همزنی ۶۵۰ RPM با زمان واکنش ۶۰ دقیقه، در نظر گرفته شود.

۳-۵-۳ تعیین خواص سوخت بیودیزل تولید شده به روش همزن

مکانیکی

بعد از تولید بیودیزل به بررسی خصوصیات آن می پردازیم. آزمایشات مربوط به خواص

بیودیزل طبق استاندارد ASTM قبلا توضیح داده شده است. ویژگی های مربوط به سوخت

دیزل تولیدی در جدول ۶-۳ آمده است.

جدول ۶-۳ خصوصیات سوخت بیودیزل تولید شده به روش همزن مکانیکی

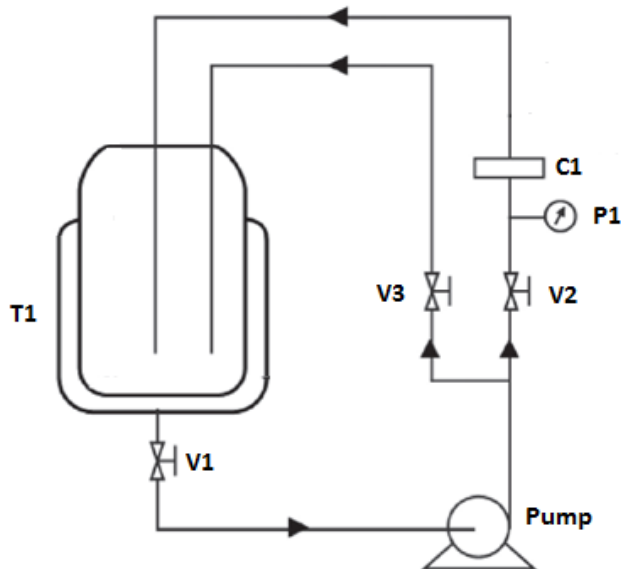
استاندارد بیودیزل	بیودیزل	واحد	روش استاندارد آزمون	خصوصیات
ASTM D-6751	۰.۸۷۵	gr/Cm ³		چگالی در 15°C
۰.۸۶-۰.۸۹	۴.۰۸	mm ² /s	ASTM D-445	گرانروی سینماتیک در 40 °C
۱.۹-۶.۰	۱۸۰	°C	ASTM D-92	نقطه اشتعال
۱۳۰ حد اقل	-۴	°C	ASTM D-97	نقطه ریزش
-	-۱	°C	ASTM D-2500	نقطه ابری شدن
حداکثر ۰.۰۲	۰.۰۰۷	Mass %	ASTM D-6584	گلیسرین آزاد
حداکثر ۰.۰۵	۰.۰۲۶	Vol %	ASTM D-2709	آب و رسوبات

۳-۶ تعیین شرایط بهینه تولید سوخت بیودیزل به روش کاویتاسیون

هیدرودینامیک

۳-۶-۱ طرح آزمایش‌ها

روش دیگری که برای تولید بیودیزل مورد بررسی قرار گرفته است، روش کاویتاسیون هیدرودینامیک می‌باشد. در کاویتاسیون هیدرودینامیک قصد بر این است که با کاهش ناگهانی فشار باعث ایجاد کاویتاسیون در محلول شده و به این طریق انتقال جرم میان روغن و الکل را افزایش دهیم. در این روش نیازی به افزایش دمای محلول نیست. طرح شماتیک پایلوت کاویتاسیون هیدرودینامیک در شکل ۳-۲۰ آمده است.



شکل ۳-۲۰ طرح شماتیک پایلوت مولد بیودیزل به روش کاویتاسیون هیدرودینامیک (T1 مخزن V1, V2, V3)

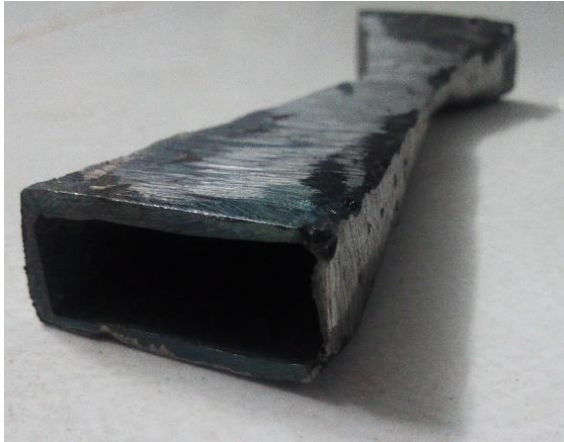
شیر تنظیم جریان P1 گیج فشار C1 وسیله کاویتاسیون)

برای ساخت پایلوت آزمایشی از لوله و اتصالات با قطر خارجی ۲۵mm و مخزن با ظرفیت ۲۰ لیتر استفاده شده است. الکتروپمپ به کار رفته با نام پنتاکس مدل pm8۰ ساخت کشور ایتالیا می باشد. مشخصات الکتروپمپ در جدول ۳-۷ آمده است.

جدول ۳-۷ مشخصات الکتروپمپ pentax pm80

۱Hp	توان
۶۱m	هد
۵۰L/min	دبی
۳۰mm	قطر دهانه خروجی
۳۰mm	قطر دهانه ورودی
۶Bar	حداکثر فشار
۲۹۰۰Rpm	دور موتور

همانطور که در شکل ۳-۲۳ نشان داده شده است محلول از مخزن وارد پمپ شده و به ونتوری می رسد و دوباره وارد مخزن می شود. در این بین از شیرهای V2, V3 جهت تنظیم فشار داخلی استفاده می کنیم. برای بررسی شرایط مناسب جهت تولید از ونتوری شیاردار (شکل ۳-۲۲) و صفحه سوراخدار (شکل ۳-۲۱) استفاده نمودیم. مشخصات ونتوری شیاردار در جدول ۳-۸ درج شده است. شرایط را در ۴ حالت فشار داخلی متفاوت مورد بررسی قرار دادیم. نتایج حاصل از آزمایشها در نمودارهای شکل ۳-۲۴، شکل ۳-۲۵ و شکل ۳-۲۶ نمایش داده شده است.



شکل ۳-۲۲ ونتوری شیاردار (Slit Venturi)

شکل ۳-۲۱ صفح سوراخ-

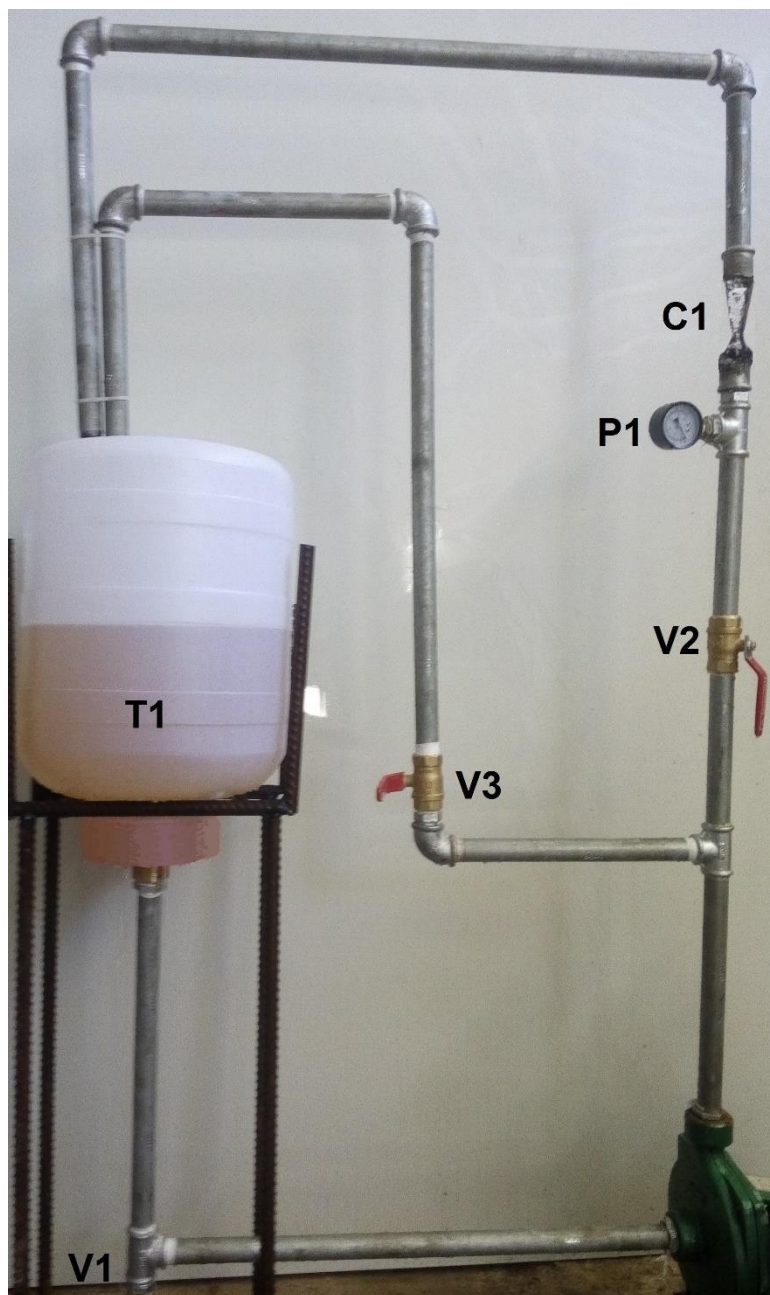
دار (Orifice Plate) با قطر سوراخ

۲mm روی بوش با قطر خارجی

۲۵mm

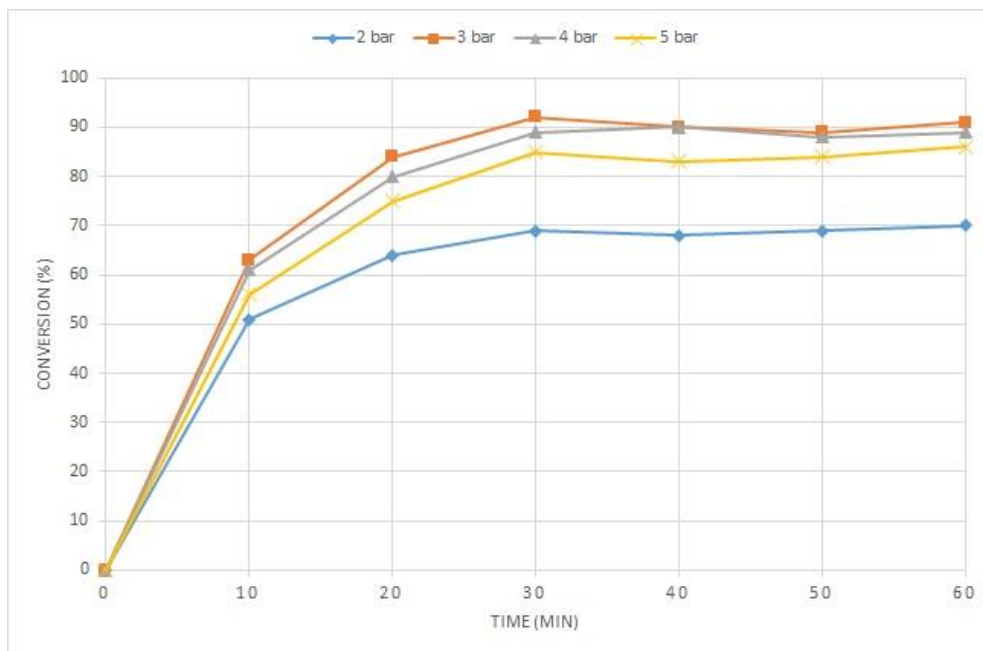
جدول ۳-۸ ابعاد ونتوری شیاردار مورد استفاده

۴*۱ mm	ابعاد گلوبی
۲۰ mm	طول قسمت همگرا
۷۰ mm	طول قسمت واگرا
۲۳°	نیم‌زاویه قسمت همگرا
۷°	نیم‌زاویه قسمت واگرا
۲.۵ mm ⁻¹	α $\left(\frac{\text{محیط گلوبی}}{\text{مساحت گلوبی}} \right)$

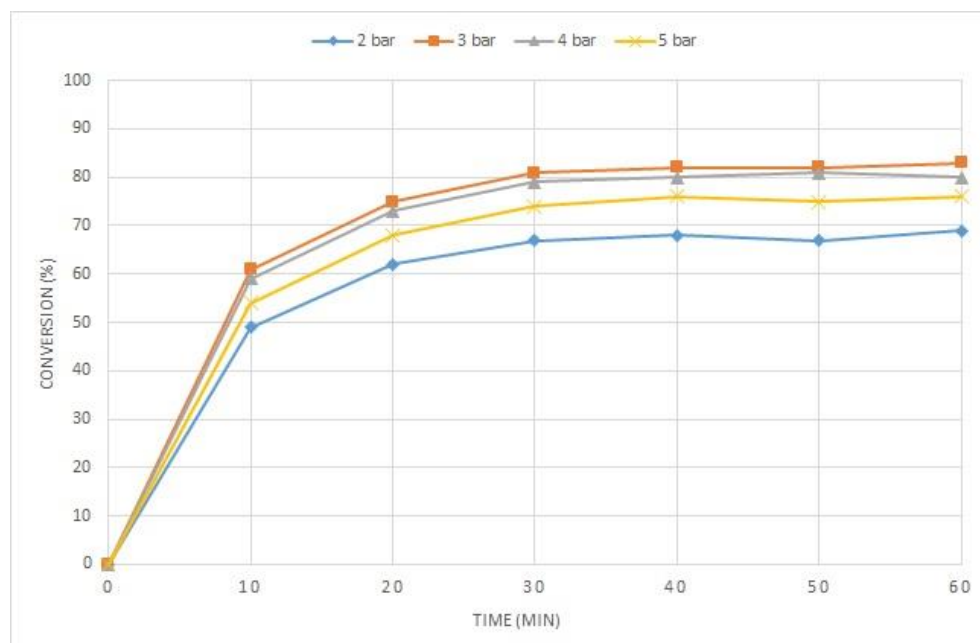


شکل ۳-۲۳ نمایی از پایلوت مولد بیودیزل به روش کایتاسیون هیدرودینامیک (T1 مخزن، V1 شیر تخلیه،

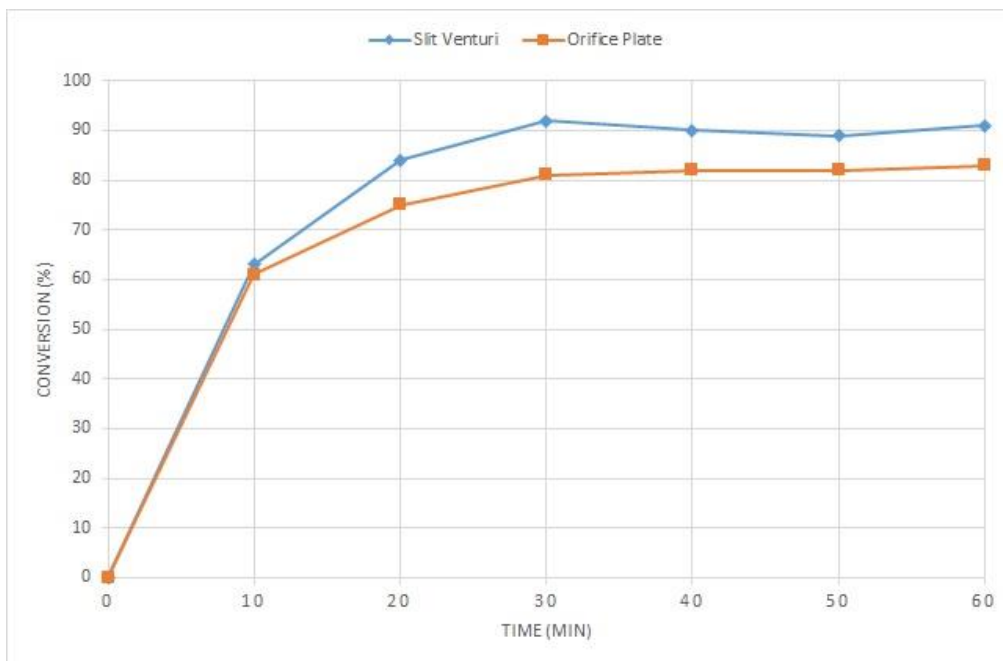
V2, V3 شیر تنظیم جریان P1 گیج فشار C1 وسیله کایتاسیون)



شکل ۳-۲۴ تاثیر میزان فشار داخلی بر میزان تبدیل استر به بیودیزل در پابلوت کاویتاسیون هیدرودینامیک به وسیله ونتوری شیاردار



شکل ۳-۲۵ تاثیر میزان فشار داخلی بر میزان تبدیل استر به بیودیزل در پابلوت کاویتاسیون هیدرودینامیک به وسیله صفحه سوراخدار



شکل ۳-۲۶ مقایسه میزان تبدیل استر به بیودیزل به وسیله ونتوری شیاردار و صفحه سوراخدار در فشار ۳bar

۲-۶-۳ بررسی اطلاعات به دست آمده از آزمایش‌های تولید بیودیزل

به روش کاویتاسیون هیدرودینامیک

با توجه به نمودارهای شکل ۳-۲۴ و شکل ۳-۲۵ زمان بهینه برای تولید سوخت ۳۰ دقیقه می‌باشد. بعد از گذشت ۳۰ دقیقه اختلاف معنی‌داری در بازده سوخت دیده نمی‌شود و نهایتاً ۲ درصد کاهش یا افزایش خواهد داشت. بنابراین زمان بهینه برای این روش را ۳۰ دقیقه در نظر خواهیم گرفت.

با بررسی نمودارهای شکل ۳-۲۴ و شکل ۳-۲۵ درمی‌یابیم که میزان فشار داخلی مناسب برای تولید سوخت به وسیله ونتوری شیاردار و صفحه سوراخدار فشار ۳bar می‌باشد. در این فشار ماکزیمم بازده تولید هم در صفحه سوراخدار و هم در ونتوری شیاردار دیده می‌-

شود.

با مقایسه نمودارهای بازده تولید با روش کاویتاسیون هیدرودینامیک به وسیله ونتوری شیاردار و صفحه سوراخدار در فشار ۳bar (شکل ۳-۲۶) اختلاف معنی‌داری میان این دو روش دیده می‌شود. به طوری که بعد از ۳۰ دقیقه بازده تولید به وسیله ونتوری شیاردار به حدود ۹۲٪ می‌رسد در صورتی که بازده تولید برای صفحه سوراخدار در همین زمان ۸۲٪ است.

بنابراین برای تولید به روش کاویتاسیون هیدرودینامیک، ونتوری شیاردار را به عنوان وسیله کاویتاسیون در نظر می‌گیریم و فشار داخلی ۳bar را در مدت زمان ۳۰ دقیقه اعمال می‌کنیم.

۳-۶-۳ تعیین خواص سوخت بیودیزل تولید شده به روش

کاویتاسیون هیدرودینامیک

ویژگی‌های مربوط به سوخت دیزل تولیدی به روش کاویتاسیون هیدرودینامیک با استاندارد ASTM اندازه‌گیری شده و در جدول ۳-۹ آمده است.

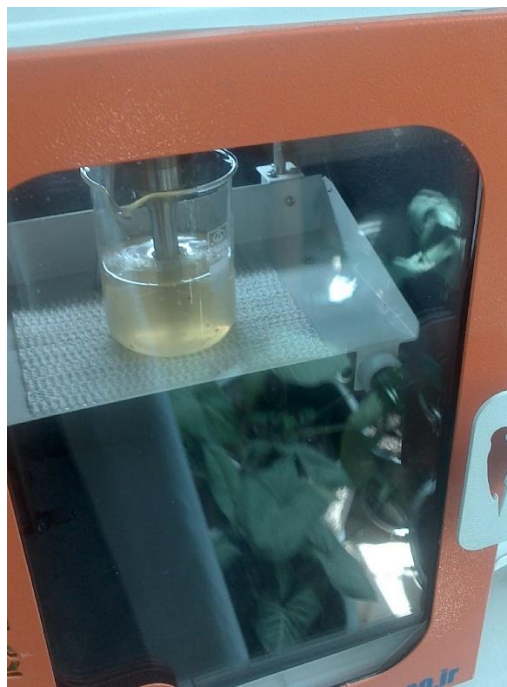
جدول ۹-۳ خصوصیات سوخت دیزل تولید شده به روش کاویتاسیون هیدرودینامیک

استاندارد بیودیزل	بیودیزل	واحد	روش استاندارد آزمون	خصوصیات
ASTM D-6751				
۰.۸۶-۰.۸۹	۰.۸۸۰	gr/Cm ³		چگالی در 15°C
۱.۹-۶.۰	۴.۲۱	mm ² /s	ASTM D-445	گرانروی سینماتیک در ۴۰ °C
حداقل ۱۳۰	۱۷۵	°C	ASTM D-92	نقطه اشتعال
-۱۰-۱۲	-۴	°C	ASTM D-97	نقطه ریزش
-	-۱	°C	ASTM D-2500	نقطه ابری شدن
حداکثر ۰.۰۲	۰.۰۰۷	Mass %	ASTM D-6584	گلیسرین آزاد
حداکثر ۰.۰۵	۰.۰۲۲	Vol %	ASTM D-2709	آب و رسوبات

۷-۳ تعیین شرایط بهینه تولید سوخت بیودیزل به روش التراسونیک

۱-۷-۳ طرح آزمایش‌ها

برای تولید بیودیزل به روش التراسونیک از یک دستگاه التراسونیک هموژنایز استفاده نمودیم (شکل ۳-۲۷). این دستگاه دارای فرکانس ۲۰ KHz و توان ۲۰۰w بوده و قابلیت تنظیم میزان توان و پالس خروجی را دارد. برای طرح آزمایش‌های مورد نظر جهت بهینه‌سازی شرایط تولید میزان توان را در سه حالت ۲۰۰w, ۱۵۰, ۱۰۰ در نظر گرفتیم. تاثیر میزان پالس فرکانس را نیز در سه حالت ۰.۴, ۰.۷ و ۱ بر روی بازده تولید بیودیزل مورد بررسی قرار دادیم.



شکل ۳-۲۷ تولید بیودیزل به کمک دستگاه التراسونیک هموژنایز

در تمامی آزمایش‌ها نسبت مولی الکل به روغن ۱:۶ در نظر گرفته شد و از کاتالیزور پتاسیم هیدروکسید به میزان یک درصد وزنی روغن و به میزان ۳g از کاتالیزور اضافی برای هر

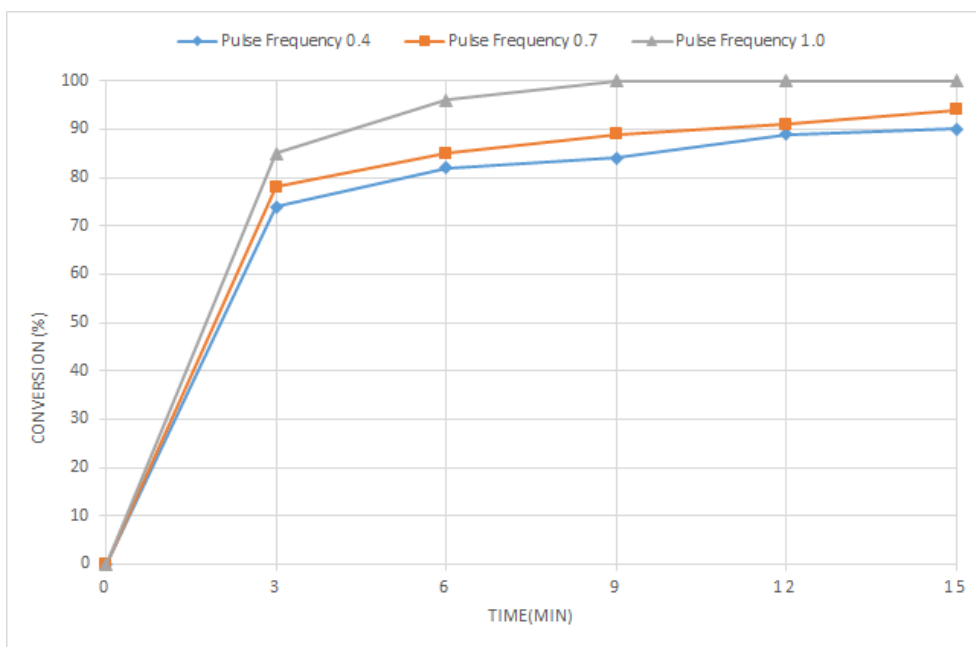
لیتر روغن استفاده شد. با توجه به توضیحات فوق میزان مواد مصرفی برای هر آزمایش به شرح زیر می باشد.

- روغن: ۳۰۰ gr

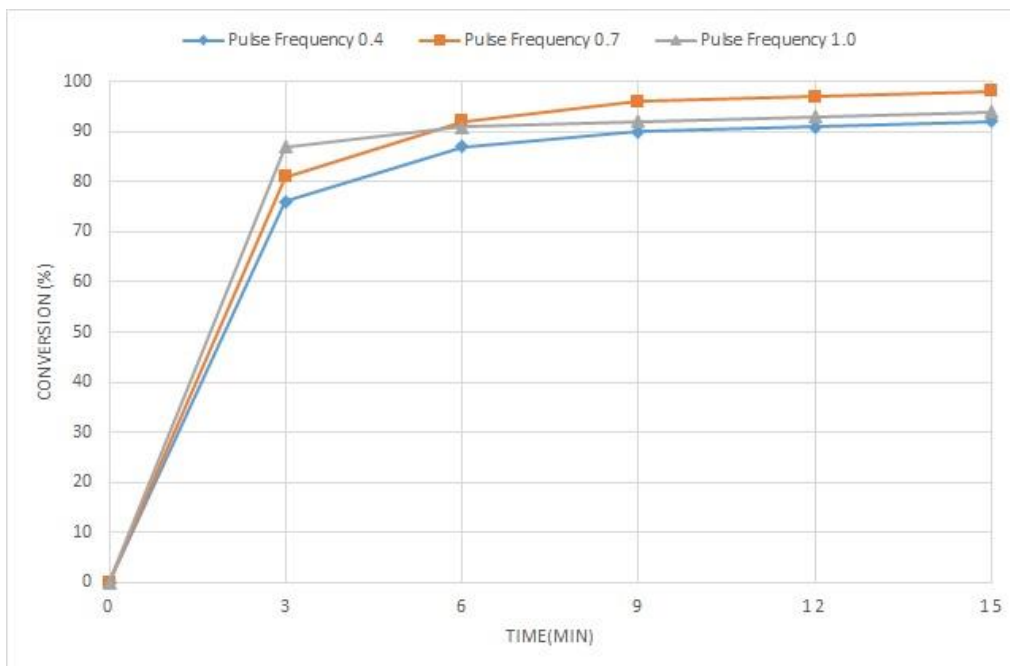
- متانول: ۶۵ gr معادل ۸۲ ml

- پتاسیم هیدروکسید: ۳.۹ gr

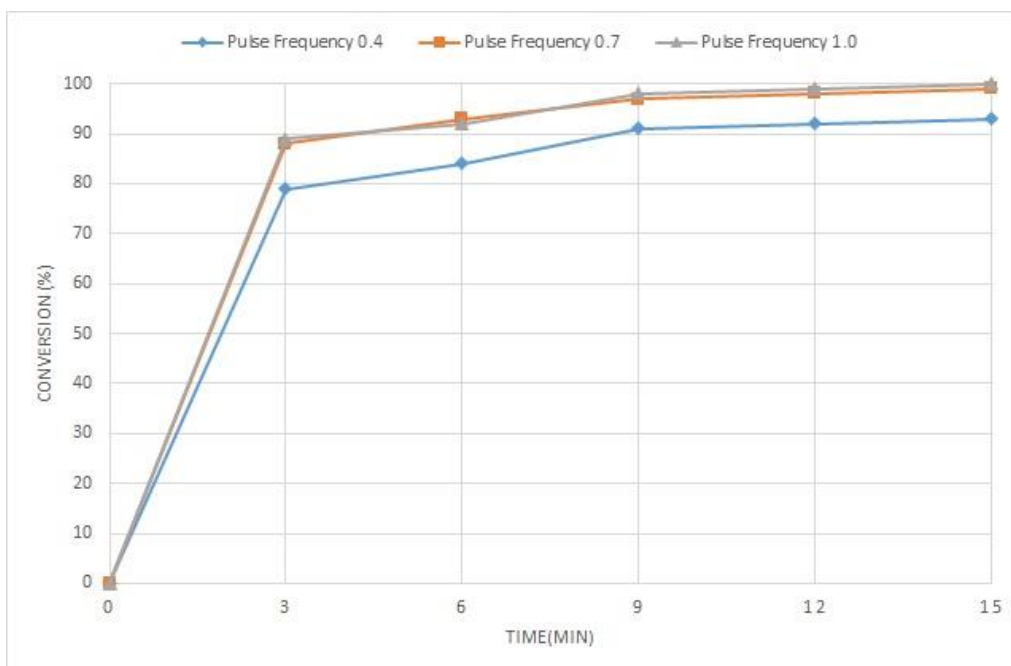
بنابراین ۹ آزمایش مطرح می شود. برای هر آزمایش ۱۵ دقیقه زمان در نظر گرفته و هر ۳ دقیقه نمونه برداری کردیم. نتایج حاصل از آزمایش های انجام شده در نمودارهای شکل ۲۸-۳ تا شکل ۳۳-۳ آمده است.



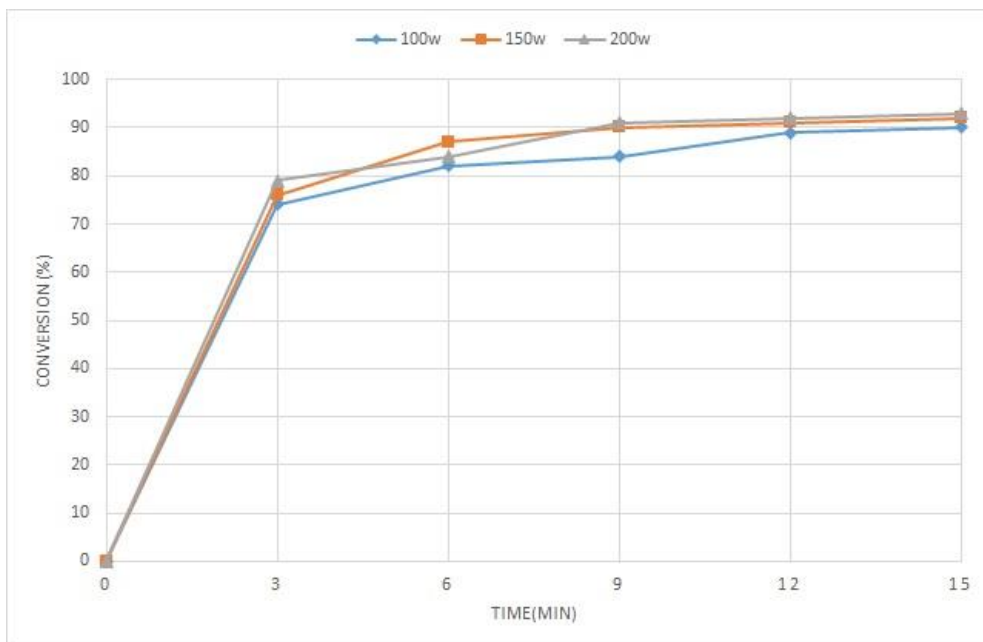
شکل ۲۸-۳ تاثیر میزان پالس فرکانس بر میزان تبدیل استر به بیودیزل در میزان توان ۱۰۰w



شکل ۳-۲۹ تاثیر میزان پالس فرکانس بر میزان تبدیل استر به بیودیزل در میزان توان ۱۵۰w

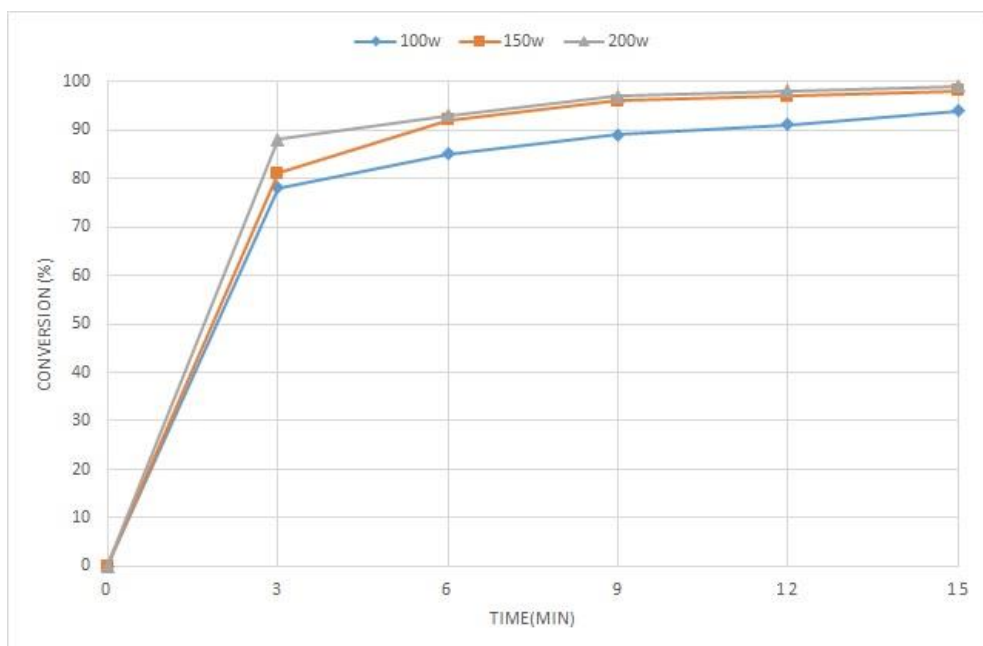


شکل ۳-۳۰ تاثیر میزان پالس فرکانس بر میزان تبدیل استر به بیودیزل در میزان توان ۲۰۰w



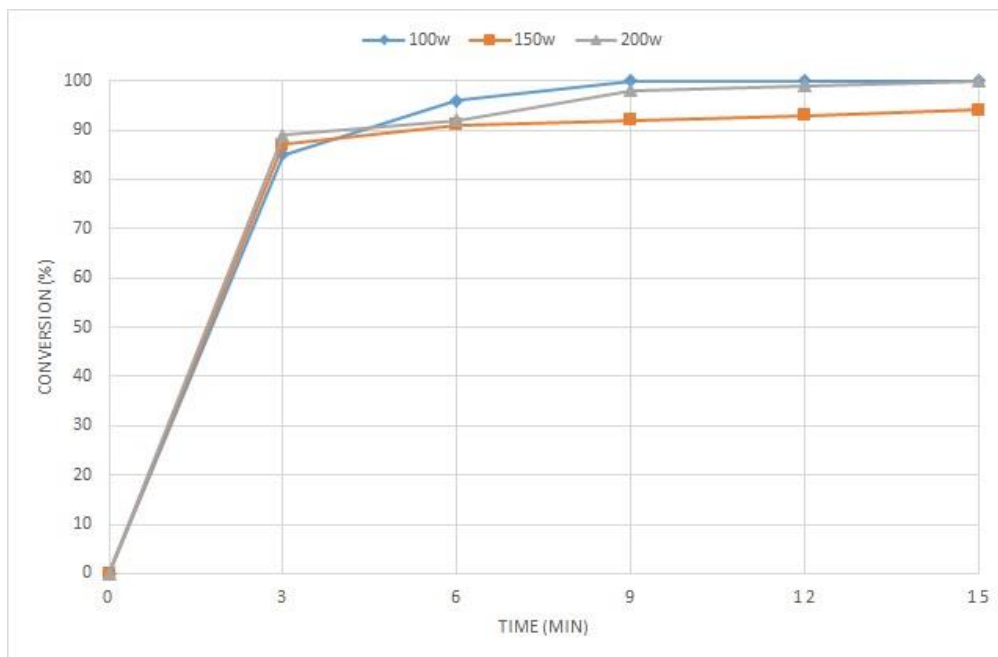
شکل ۳۱-۳ تاثیر میزان توان دستگاه التراسونیک هموژنایزر بر میزان تبدیل استر به بیودیزل با پالس

فرکانس ۰.۴



شکل ۳۲-۳ تاثیر میزان توان دستگاه التراسونیک هموژنایزر بر میزان تبدیل استر به بیودیزل با پالس

فرکانس ۰.۷



شکل ۳-۳۳ تاثیر میزان توان دستگاه التراسونیک هموژنایزر بر میزان تبدیل استر به بیودیزل با پالس

فرکانس ۱۰۰

۲-۷-۳ بررسی اطلاعات به دست آمده از آزمایشات تولید بیودیزل

به روش التراسونیک

با بررسی نمودارهای شکل ۳-۲۸ تا شکل ۳-۳۳ نتایج مهمی در خصوص تولید بیودیزل به وسیله التراسونیک هموژنایزر، استخراج می شود. همانطور که در نمودار شکل ۳-۲۸ و شکل ۳-۳۳ نمایان است شرایط تولید مناسب به این روش عبارت است از توان ۱۰۰w، میزان پالس فرکانس ۱۰۰ و زمان ۹ دقیقه برای انجام واکنش، که در این شرایط میزان تبدیل به حدود ۱۰۰٪ خواهد رسید. البته در مدت زمان ۹ دقیقه، توان ۱۵۰w و میزان پالس فرکانس ۰.۴ و ۰.۷ میزان تبدیل، بالای ۹۰٪ بوده و شرایط مناسبی را جهت تولید فراهم می کند (شکل ۳-۲۹). برای دستیابی دقیق به شرایط مناسب و بهینه جهت تولید بیودیزل

به وسیله التراسونیک باید شرایط دیگری مانند میزان مصرف انرژی و پایداری دستگاه در میزان پالس‌های خروجی متفاوت را مورد بررسی قرار داد. بنابراین توان 100 W ، میزان پالس فرکانس 10 در مدت زمان 9 دقیقه و توان 150 W ، میزان پالس فرکانس 0.4 و 0.7 در مدت زمان 9 دقیقه شرایط مناسب جهت تولید می‌باشد.

۳-۷-۳ تعیین خواص سوخت بیودیزل تولید شده به روش

التراسونیک

ویژگی‌های مربوط به سوخت دیزل تولیدی به کمک التراسونیک با استاندارد ASTM اندازه‌گیری شده و در جدول ۳-۱۰ آمده است.

جدول ۳-۱۰ خصوصیات سوخت دیزل تولید شده به روش التراسونیک

استاندارد بیودیزل	بیودیزل	واحد	روش استاندارد آزمون	خصوصیات
ASTM D-6751	۰.۸۸۱	gr/Cm ³		چگالی در 15°C
۰.۸۶-۰.۸۹	۰.۸۸۱	gr/Cm ³		چگالی در 15°C
۱.۹-۶.۰	۴.۲۵	mm ² /s	ASTM D-445	گرانروی سینماتیک در ۴۰ °C
حداقل ۱۳۰	۱۷۸	°C	ASTM D-92	نقطه اشتعال
-۱۰-۱۲	-۳	°C	ASTM D-97	نقطه ریزش
-	۰	°C	ASTM D-2500	نقطه ابری شدن
حداکثر ۰.۰۲	۰.۰۰۶	Mass %	ASTM D-6584	گلیسرین آزاد
حداکثر ۰.۰۵	۰.۰۲۵	Vol %	ASTM D-2709	آب و رسوبات

۴ فصل چهارم: بررسی نتایج

۱-۴ نتایج

با بررسی آزمایش‌های انجام شده به روش هم‌زن مکانیکی به این نتیجه رسیدیم که دمای 65°C و سرعت هم‌زنی 500 RPM یا دمای 50°C و سرعت هم‌زنی 650 RPM با زمان واکنش 60 دقیقه، شرایط مناسبی را جهت تولید سوخت بیودیزل فراهم می‌کند و میزان درصد تبدیل تری‌گلیسرید به متیل استر در هر دو شرایط به 94% می‌رسد.

با توجه به فاکتورهایی که برای شرایط تولید سوخت بیودیزل به روش التراسونیک هم‌وزنایزر مورد بررسی قرار گرفت، می‌توان چند گزینه را به‌عنوان شرایط مناسب معرفی کنیم، این شرایط عبارت‌اند از:

- توان 100 W ، میزان پالس فرکانس 1.0 و زمان 9 دقیقه (99%)
- توان 150 W ، میزان پالس فرکانس 0.4 و زمان 9 دقیقه (90%)
- توان 150 W ، میزان پالس فرکانس 0.7 و زمان 9 دقیقه (96%)
- توان 150 W ، میزان پالس فرکانس 1.0 و زمان 9 دقیقه (92%)
- توان 200 W ، میزان پالس فرکانس 0.4 و زمان 9 دقیقه (91%)
- توان 200 W ، میزان پالس فرکانس 0.7 و زمان 9 دقیقه (97%)
- توان 200 W ، میزان پالس فرکانس 1.0 و زمان 9 دقیقه (98%)

در روش کاویتاسیون هیدرودینامیک، میزان فشار داخلی مناسب برای تولید سوخت به‌وسیله ونتوری شیاردار و صفحه سوراخ‌دار فشار 3 bar مشاهده شد. در این فشار ماکزیمم بازده تولید هم در صفحه سوراخ‌دار و هم در ونتوری شیاردار دیده می‌شود.

با مقایسه نمودارهای بازده تولید با روش کاویتاسیون هیدرودینامیک به وسیله ونتوری شیاردار و صفحه سوراخدار در فشار ۳bar ، ونتوری شیاردار را به عنوان وسیله کاویتاسیون با عملکرد مناسب‌تر دیدیم. بنابراین شرایط مناسب تولید سوخت بیودیزل به روش کاویتاسیون هیدرودینامیک فشار داخلی ۳bar به کمک ونتوری شیاردار در مدت زمان ۳۰ دقیقه گزارش می‌کنیم. در این شرایط میزان متیل استر به ۹۲٪ رسید.

۲-۴ پیشنهادات

با توجه به نتایج حاصل شده موارد زیر به عنوان ادامه این تحقیق پیشنهاد می‌شود:

- بررسی تاثیر عدد کاویتاسیون بر میزان درصد تبدیل
- بررسی شدت توربولانس بر میزان درصد تبدیل
- بررسی اثر میکسرهای استاتیک بر میزان درصد تبدیل
- بررسی میزان مصرف انرژی جهت تولید سوخت بیودیزل و راه‌های کاهش مصرف سوخت جهت تولید
- بررسی عملکرد رآکتورهای جریان پیوسته

منابع:

- [1] Sahoo, P.K., Das, L.M. (2009). Process optimization for biodiesel production from Jatropha, Karanja and Polanga oils. Fuel 88:1588-1594
- [2] Sharmar, K. (2001). Biodiesel, energy and environmental evaluation. Published by union for promoting oilseed and protein plants
- [3] Garfalo, R. (2004). Biodiesel in Europe and worldwide: Overview and development perspectives, EBB: European Biodiesel Board, Trieste, 10-12.June
- [4] Marchetti, J.M., Miguel, V.U., Erarzu, A.F. (2007). Possible methods for biodiesel production. Renewable and sustainable energy reviews. 1:1300-1311
- [5] Ghobadian, B. and Rahimi, H. (2004). Biofuels-Past, Present and Future Perspective. The 4th International Iran and Russia Conference. September 8-10, 2004. Shahrekord, Iran
- [6] Liu S-H.(2012). Emissions of regulated pollutants and PAHs from waste-cooking-oil biodiesel-fuelled heavy-duty diesel engine with catalyzer, aerosol air. Qual Res,218–27
- [7] Math MC, Kumar SP, Chetty SV. (2010).Technologies for biodiesel production from used cooking oil – a review. Energy Sustain Dev ,14:339–45
- [8] Van Gerpan, J., Shanks, B., Pruszko, R. (2002-2004). Biodiesel production technology. Lpwa state university
- [9] Singh, S.P., Singh, D. (2010). Biodiesel production through the use of different sources and charectrization of oils and their esters as substitute of diesel: Renewable and sustainable energy reviews. 4:111-113
- [۱۰] هوشیار، ا. (۱۳۹۰). مبانی انرژی‌های زیستی (بیودیزل، بیوگاز، بیواتانول، بیوهیدروژن، گازیفیکاسیون). چاپ اول، نشر نصوص
- [11] Karl khan, A. (2002) Research into biodiesel kinetics and catalyst development. A thesis submitted to the department of chemical engineering at the University of Queensland, Australia
- [12] Shaine Tyson K., (2006), "Biodiesel Handling and Use Guideline, 2nd version, U.S Department of Energy
- [۱۳] عتابی، فریده و همکاران، (۱۳۹۰). استفاده از بیودیزل به‌عنوان یک سوخت سبز، دومین همایش مدیریت پساب و پسماند در صنایع نفت و انرژی. تهران
- [14] Yong Wang Shiyi Ou, Pengzhan Liu, Feg Xue, Shuze Tang. (2006). Comparison of tow different process to synthesize biodiesel by waste cooking oil. Journal of Molecular Catalysis, 252:107-1
- [15] Yeonpark, J.I., Keun Kim,D., Pyo Lee, J., Chul Park, S. (2007). Blending effects of biodiesel on oxidation stability and low temperature flow properties. Bioresource thechnology. 252:107-1
- [16] Seyed Ameer Basha, K. Ranja Gopal., S. Jebaraj. (2009). Areview on biodiesel production, combustion, emissions and performance. Renewable and Sustainable Energy Review.13:1628-1634

- [17] Buyukaya E. (2010). Effects of biodiesel on a DI diesel engine performance, emission and combustion characteristics, *Fuel* 89:3099-3105
- [18] Kumar A.S., Maheswar D., Kumar Reddy K.V. (2009). Comparison of Diesel Engine Performance and emission from Neat and tranesterificatified cotton seed oil, *Jordan Journal of Mechanical and Industrial Engineering*, 3:190-197
[۱۹] آمارنامه مصرف فرآورده‌های انرژی‌زا، وزارت نفت جمهوری اسلامی ایران، (۱۳۹۲)
- [20] Ma F., Clements L.D., Hanna M.A.(1999).The Effect of Mixing on Transesterification of Beef Tallow, *Bioresour. Technol.*, No. 69
- [۲۱] شکرالمزاده، س، وهابزاده، ف، حجار، م.(۱۳۸۸). مروری بر فرایندهای تولید سوخت بیودیزل. ماهنامه فرآیند نو، شماره ۲۸
- [22] Fukuda H., Kondo A., Noda H.(2001). Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils. *J. Biosci. Bioeng.* No. 92
- [23] Schwab A.W., Dykstra G.J., Selke E., Sorenson S.C., Pryde E.H.(1988.)Diesel Fuel from Thermal Decomposition of Soybean Oil, *JAOCS*,No. 65
- [24] Billaud F., Dominguez V., Broutin P., Busson C.(1995). Production of Hydrocarbons by Pyrolysis of Methyl Esters from Rapeseed Oil, *JAOCS*,No. 72
- [25] Pioch D., Lozano P., Rasoanantoandro M.C., Graille J., Geneste P., Guida A.(1993) Biofuels from Catalytic Cracking of Tropical Vegetable Oils. *Oleagineux*,No. 48
- [26] Schwab A.W., Bagby M.O., Freedman B.(1987) Preparation and Properties of Diesel Fuels from Vegetable Oils, *Fuel*, No. 66
- [27] Ziejewski M.Z., Kaufman K.R., Pratt G.L. (1983). Vegetable Oil as Diesel Fuel, *USDA, Argic. Rev. Man., ARM-NC-28*
- [28] Goering C.E., Campion R.N., Schwab A.W., Pryde E.H. (1982). In *Vegetable Oil Fuels, Proceedings of the International Conference on Plant and Vegetable Oils as Fuels, American Society of Agricultural Engineers*
- [29] Fukuda H., Noda H.(2006). Process for Producing Fatty Acid Lower Alcohol Ester, Patent No: US 6982155 B1
- [30] Ma F., Clements, L. D., Hanna M. A. (1998). Biodiesel Fuel from Animal Fat, Ancillary Studies on Transesterification of Beef Tallow, *Ind. Eng. Chem. Res.*,No. 37
- [31] Hammond, G.P., Kallu S., McManus M.C.(2008). Development of Biofuels for the UK Automotive Market, *Appl. Energ.*,No. 85
- [32] Freedman B., Pryde E.H., Mounts T.L.(1984). Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils, *JAOCS*,No. 61
- [33] Ranganathan S.V., Narasimhan S.L., Muthukumar K.(2008). An Overview of Enzymatic Production of Biodiesel, *Bioresour. Technol.*, No. 99
- [34] Shimada Y., Watanabe Y., Sugihara A., Tominaga Y.(2002). Enzymatic Alcoholysis for Biodiesel Fuel Production and Application of the Reaction to Oil Processing, *J. Mol. Catal.* No. 17
- [35] Mittelbach M., Lipase Catalyzed Alcoholysis of Sunflower Oil, *J. Am.(1990) Oil Chem. Soc.* No.67
- [36] Royon D., Daz M., Ellenrieder G., Locatelli S.(2007). Enzymatic Production of Biodiesel from Cotton Seed Oil using t-butanol as a Solvent, *Bioresour. Technol.*, No. 98

- [۳۷] سهرابی، م. (۱۳۹۱). طراحی رآکتورهای شیمیایی (چاپ بیست و دوم). انتشارات جهاد دانشگاهی دانشگاه صنعتی امیرکبیر. تهران
- [38] Thamson, J.C., He, B.B. (2007). Biodiesel production using static mixers. *Trans. ASABW*. 50:161-165
- [39] J.F. Reyes, P.E. Malverde, P.S. Melin, J.P. De Bruijn. (2010). Biodiesel production in a jet flow stirred reactor, *Fuel* 89:3093–3098
- [40] Leevijit, T., Wisutmethangoon, W., Prateepchaikul, G., Tongurai, C. and Allen, M. (2006). Design and Test of a continuous reactor for Palm oil transesterification. *Songklsnsksrin J. society Technology*. 28(4):791-802
- [41] Dean Chesterfield, Peter L. Rogers, Essam Al-Zaini, Adesoji A. Adesina. (2012). Steady state simulation of a novel extractive reactor for enzymatic biodiesel production. *Fuel processing Technology*
- [42] M. Mubarak a, A. Shaija a,*, T.V. Suchithra (2015) A review on the extraction of lipid from microalgae for biodiesel production *Algal Research* 7 (2015) 117–123
- [43] Hingu SM, Gogate PR, Rathod VK. (2010). Synthesis of biodiesel from waste cooking oil using sonochemical reactors. *Ultrason Sonochem*, 17:827–32
- [44] Sharma, Y.C., Singh, B., Upadhyay, S.N. (2008). Advancements in development and characterization of biodiesel: A review *Fuel*
- [45] N. Jaya and K. Ethirajulu., Kinetic studies of heterogeneously catalyzed transesterification of cottonseed
- [46] Harriot, P. (2003). *Chemical reactor design*. Cornell University Ithaca, New York, U.S.A
- [47] Gerpen, J. V. (2005). Biodiesel Processing and Production. *Journal of Fuel Processing Technology*, 86: 1097-1107
- [۴۸] انبیا، م و دارابی، ع. (۱۳۸۴). اصول طراحی مخازن هم‌زدن‌دار (میکسرها). چاپ اول، انتشارات دانشگاه علم و صنعت. تهران
- [49] Leadbeater, N.E., Stencel, L.M. (2006). Fast, easy preparation of biodiesel using microwave heating. *Energy & Fuels*. 20:2281-2283
- [50] Barbosa, SL., Dabdoub, MJ., Hurtado, GR., Klein, SL., Baroni, ACM., Cunha, c. (2006). Solvent free esterification reactions using Lewis acids in solids phase catalysis. *Appl catal A: Gen*. 313:146-50
- [51] Hossain, A.B.M.S., and Boyce, A.N. (2009). Biodiesel production from waste sunflower cooking oil as an environmental recycling process and renewable energy. *Bulgarian journal of agriculture science*, 15(No4),312-317
- [52] Litty Koria and T. Thangaraj. (2010). Optimization of biodiesel production process in *Datura stramonium* seed oil, a Non edible oil source. *Journal of eco biotechnology*. 2/5:42-46
- [53] Maddikeri GL, Pandit AB, Gogate PR. (2012). Intensification approaches for biodiesel synthesis from waste cooking oil: a review. *Ind Eng Chem Res*, 51:14610–28

- [54] Mandar A. Kelkar, Parag R. Gogate, Aniruddha B. (2008) Pandit. Intensification of esterification of acids for synthesis of biodiesel using acoustic and hydrodynamic cavitation: *Ultrasonics Sonochemistry* ; 15:188-194
- [55] Gole VL, Naveen KR, Gogate PR. (2013). Hydrodynamic cavitation as an efficient approach for intensification of synthesis of methyl esters from sustainable feedstock. *Chem Eng Process Process Intensif*, 71:70–6
- [56] Ganesh L. Maddikeri, Parag R. Gogate, Aniruddha B. Pandit. (2014) Intensified synthesis of biodiesel using hydrodynamic cavitation reactors based on the interesterification of waste cooking oil: *fuel* ; 137:285-292
- [57] Ilham, Z.; Saka, S. (2012) Optimization of supercritical dimethyl carbonate method for biodiesel production. *Fuel*, 97, 670–677
- [58] Goembira, F.; Matsuura, K.; Saka, S. (2012) Biodiesel production from rapeseed oil by various supercritical carboxylate esters. *Fuel*, 97, 373–378
- [59] Jianbing Ji, Jianli Wang, Yongchao Li, Yunliang Yu, Zhichao Xu. (2006) Preparation of biodiesel with the help of ultrasonic and hydrodynamic cavitation: *Ultrasonics*; 44:411-414
- [60] Tan KT, Lee KT, Mohamed AR. (2010) .A glycerol-free process to produce biodiesel by supercritical methyl acetate technology: an optimization study via response surface methodology. *Bioresour Technol*, 101:965–9
- [61] Campanelli P, Banchemo M, Manna L. (2010) . Synthesis of biodiesel from edible, nonedible and waste cooking oils via supercritical methyl acetate transesterification. *Fuel*, 89:3675–82
- [62] Y.-H. Chen, Y.-H. Huang, R.-H. Lin, N.-C. Shang. (2010). A continuous-flow biodiesel production process using a rotating packed bed, *Bioresour. Technol.* 101:668–673

[۶۳] باقرپور، حسین؛ برات قبادیان؛ تیمور توکلی و عباس محمدی، (۱۳۸۷)، تولید سوخت بیودیزل از روغن پسماند با استفاده از روش ترانس استریفیکاسیون، پنجمین کنگره ملی مهندسی ماشینهای کشاورزی و مکانیزاسیون، مشهد، انجمن مهندسی ماشین های کشاورزی و مکانیزاسیون ایران، دانشگاه فردوسی مشهد

Abstract

Fossil fuels have been a source of energy in internal combustion engines. The increasing use of fossil fuels, increasing the petroleum products and decreasing the available reserves have encouraged researchers to find new energy sources. On the other hand, productions of environmental pollutants including Unburned Hydrocarbons (UHC), Nitrogen Oxide (NOX), and Carbon Monoxide (CO) are among the main disadvantages of fossil fuels. In order to conserve the available resources and reduce the environmental pollutants, the tendency to new energies and alternative fuels are considered as an obvious phenomenon. Biodiesel is among the renewable fuels. Biodiesel is ethylester or methylester that is produced from vegetable oils or animal fats and is used as fuel in diesel engines or heating systems. Three main methods that have been applied in order to replace vegetable oils consist of pyrolysis, micro-emulsification, and transesterification. In this study, transesterification process was used to produce biodiesel. This choice was based on three factors including production simplicity, low needed tools and high efficiency. In this method, methanol (as alcohol) with the ratio of 6/1 (alcohol to oil) and sodium hydroxide (as catalyst) with the ratio of 1% oil weight were used. The transesterification process of biodiesel production was performed using three methods of mechanical stirring, ultrasonic homogenizer and hydrodynamic cavitation. Therefore, the optimal conditions for biodiesel production were determined based on these three methods. In mechanical stirring method, the temperature was examined in the levels of 35, 50 and 65°C. Also, the stirring intensity was investigated in three levels of 350, 500 and 650 RPM. In ultrasonic homogenizer method, the power of device was examined in three levels of 100, 150 and 200 W. Also, the pulse frequency was examined in three levels of 0.4, 0.7 and 1.0 during 15 minutes. In hydrodynamic cavitation method, Grooved Venturi and Perforated Plate were used and the production conditions of biodiesel fuel in four internal levels of 2, 3, 4 and 5 bar were investigated during 60 minutes.

Keywords: biodiesel, transesterification, mechanical stirring, ultrasonic homogenizer, hydrodynamic cavitation



Shahrood University of Technology

Faculty of mechanical engineering

Design and manufacture of Laboratory sample Biodiesel generator

Dariush Oveysi

Supervisor:

Dr. Ali Sarreshtehdari

Advisor:

Dr. Esmail Soleimani

Date: February 2016