

روش‌های تولید سوخت بیودیزل

محمد خوب بخت^{۱*}، محمود کریمی^۲

۱. استادیار، گروه مهندسی کشاورزی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران * (مستول مکاتبات): gol.m1360@yahoo.com

۲. استادیار، گروه مهندسی بیوسیستم دانشگاه اراک، m-karimi@araku.ac.ir

چکیده

کمبود سوخت‌های فسیلی، آلاینده‌گی بالای حاصل از سوختن آن‌ها و همچنین هزینه رو به رشدشان باعث شده که منابع بیوماس به خصوص بیودیزل به‌عنوان یک منبع انرژی مطلوب مورد توجه محققان قرار گیرد. بیودیزل به‌طور معمول از روش ترانس استریفیکاسیون تولید می‌شود که از واکنش دادن تری گلیسرید (ترکیبات اصلی روغن و چربی) با الکل‌های زنجیره کوتاه مثل متانول و اتانول به دست می‌آید. واکنش یک تری گلیسرید با الکل تنها در منطقه سطحی بین دو مایع ناهمگن رخ می‌دهد. در حالت مرسوم از یک همزن برای اختلاط این دو مایع ناهمگن استفاده می‌شود که این امر باعث کاهش زمان واکنش و افزایش تولید محصول خواهد شد. با این حال پژوهشگران پدیده‌های جدیدی به نام پرتودهی فراصوت و ریزموج را به‌منظور اختلاط دو مایع ناهمگن معرفی کردند که معتقدند اختلاط بهتر و تشکیل امولسیون مناسب‌تر از مزیت‌های این ابزار جدید به شمار می‌آید.

کلمات کلیدی: بیودیزل، ترانس استریفیکاسیون، فراصوت، ریزموج، انرژی

نویسنده مسئول: gol.m1360@yahoo.com

روش‌های تولید سوخت بیودیزل

مقدمه

استفاده از انرژی در زندگی انسان اجتناب‌ناپذیر است. دلایل متعددی برای یافتن سوخت‌های جایگزین وجود دارد که خصوصیات مثل امکان‌پذیری از لحاظ فنی، دوستدار محیط‌زیست، به صرفه بودن از لحاظ اقتصادی و دسترسی آسان را دارا باشد (Kafuku and Mbarawa, 2010). به عنوان یکی از مهم‌ترین دلایل می‌توان به افزایش تقاضا برای سوخت‌های فسیلی در همه ابعاد زندگی از جمله در بخش حمل‌ونقل، تولید توان، فرآیندهای صنعتی و کشاورزی اشاره کرد. افزایش تقاضا برای سوخت‌های فسیلی، نگرانی‌ها را نسبت به تخریب محیط‌زیست با افزایش هیدروکسید کربن، گازهای گلخانه‌ای و گرم شدن کره زمین افزایش داده است. مصرف انرژی جهانی از سال ۱۹۷۱ تا ۲۰۰۱ دوبرابر شده و پیش‌بینی شده است که تا سال ۲۰۳۰ بیشتر از ۵۰ درصد رشد خواهد داشت. برای نمونه مصرف نفت خام تنها در آمریکا از ۸۴ به ۱۱۶ میلیون بشکه تا سال ۲۰۳۰ افزایش خواهد یافت (Anonymous 2010a; Anonymous 2010b). دلیل دوم نیاز به یافتن سوخت‌های جایگزین، به تجدید پذیر نبودن سوخت‌های فسیلی می‌توان اشاره کرد (Maceiras et al., 2011). شورای انرژی جهانی در سال ۲۰۰۷ گزارش داده است که اگر مصرف نفت و گاز ثابت بماند، آن‌ها به ترتیب تا ۴۱ و ۶۳ سال دیگر به اتمام خواهند رسید (Talebian et al., 2013). گذشته از آن ناپایداری قیمت نفت خام یک نوع تهدید جدی به شمار می‌رود (Santori et al., 2012)، به‌رحال جایگزین‌های مختلفی مثل استفاده از انرژی باد، خورشید، هسته‌ای و سوخت‌های زیستی مثل به یو دیزل به جای سوخت‌های فسیلی پیشنهاد شده است که همگی آن‌ها در مرحله تحقیق و توسعه هستند. مخترع موتور دیزل، رادولف کریستین کارل دیزل، در اوایل قرن نوزدهم از روغن‌های گیاهی در موتور دیزل استفاده کرد. او معتقد بود که استفاده از سوخت‌های زیستی در طراحی‌های جدید موتور در آینده به وقوع خواهد پیوست (Orchard et al., 2007).

به علت شباهت زیاد خصوصیات بیودیزل و سوخت دیزل، با به‌کارگیری این سوخت نه تنها نیازی به تغییر و اصلاح موتورهای دیزل نیست بلکه همه زیرساخت‌های مربوط به ذخیره و توزیع سوخت دیزل برای سوخت بیودیزل نیز کاملاً قابل استفاده می‌باشد (Tan et al., 1999). گذشته از آن، خصوصیات دیگر بیودیزل چون بازده انرژی بالا، تجدیدپذیری و همچنین مقدار بسیار کم گوگرد در مقایسه با سوخت دیزل باعث شده که این نوع سوخت، طرفداران جهانی پیدا کند (Pinto et al., 2005). تمایل استفاده از بیودیزل تا آنجاست که به‌طور مثال در برنامه توسعه انرژی برزیل عنوان شده است که به‌طور اجباری باید سوخت‌های دیزل در سال ۲۰۰۸ حداقل شامل ۲٪ (B2) و تا سال ۲۰۱۳ حداقل شامل ۵٪ (B5) بیودیزل باشند (Lima et al., 2007).

تولید سوخت بیو دیزل (سوخت حاصل از روغن‌های گیاهی) به سال‌ها قبل از اختراع موتور دیزل، به سال ۱۸۵۳ میلادی برمی‌گردد که توسط دو دانشمند آلمانی به نام‌های دافی^۲ و پاتریک^۳ به روش ترنس استریفیکاسیون تولید گردید. موضوع استفاده از سوخت‌های جایگزین در موتورهای احتراق داخلی منجر به اختراع موتور اشتعال تراکمی توسط رادولف دیزل گردید. وی برای اولین بار در موتور اشتعال تراکمی خود، روغن بادام زمینی را در ۱۰ آگوست ۱۸۹۳ میلادی در شهر آوگسبرگ آلمان، به منزله سوخت استفاده کرد که به این مناسبت روز دهم آگوست به‌عنوان روز جهانی بیودیزل نامگذاری شده است. بعدها رادولف دیزل در سال ۱۸۹۸ میلادی جایزه بزرگی را در نمایشگاه جهانی در پاریس به خاطر این اختراع دریافت کرد. وی

1 Rudolf Christian Karl Diesel
2 Duffy
3 Patrick



باور داشت که آینده موتور دیزل، با استفاده از سوخت در حال : « بیولوژیک رقم خواهد خورد و در یکی از سخنرانی‌هایش در سال ۱۹۱۲ میلادی، گفت در حال حاضر استفاده از روغن‌های گیاهی ممکن است ناچیز باشد ولی مطمئناً در آینده، زمانی خواهد رسید که این سوخت‌ها به همان اندازه سوخت‌های فسیلی مهم باشند. پژوهش در مورد بیودیزل از اواخر دهه ۷۰ و اوایل دهه ۸۰ میلادی در آمریکا و اروپا، با هدف تولید جهت عرضه به بازار شروع شد. در سال ۱۹۸۸ میلادی اولین محصول مستند تجاری بیودیزل از دانه کلزا ارائه گردید و نام بیودیزل اولین بار در آمریکا در سال ۱۹۹۲ میلادی بوسیله مؤسسه تحقیقات ملی بیودیزل به این محصول نهاده شد.

بیودیزل و ترکیب شیمیایی

بیودیزل از نقطه نظر علم شیمی ترکیبی از اسیدهای چرب استرهای مونو-الکیل^۱ می‌باشد. بیودیزل به طور معمول از روش ترانس استریفیکاسیون^۲ تولید می‌شود که از واکنش دادن تری گلیسرید^۳ (ترکیبات اصلی روغن و چربی) با الکل‌های زنجیره کوتاه مثل متانول و اتانول به دست می‌آید (Dantas et al., 2007). بیودیزل هم‌اکنون با درصد‌های مختلفی با سوخت‌های دیزل ترکیب می‌گردد. میزان ترکیب تابعی از شرایط اقتصادی، قوانین زیست محیطی پذیرفته شده، توانایی و قابلیت مواد به کار برده شده و خصوصیات احتراق است. بیشترین توجه به ترکیب ۲۰ درصد بیودیزل با سوخت دیزل می‌باشد. این نسبت دارای مزایای بیشتری است. استرالیا و آلمان تنها کشورهایی هستند که بیودیزل را به صورت خالص هم مورد استفاده قرار می‌دهند. بیودیزل را همچنین می‌توان به عنوان یک سوخت گرمایی موثر استفاده نمود. حدود نود درصد تولید بیودیزل در ایتالیا بدین منظور اختصاص یافته است (Al-Widyan and Al-Shyoukh, 2002; Bickel and Strebig, 2000).

روغن‌های مورد استفاده برای تولید بیودیزل

سوخت بیودیزل از منابع طبیعی و تجدیدپذیری چون روغن‌های گیاهی و چربی‌های حیوانات به دست می‌آید. روغن‌های سویا (Freedman et al., 1986; Tan et al., 2010)، آفتابگردان، هسته خرما، کلزا و بذر پنبه از معمول‌ترین روغن‌های مورد استفاده برای تولید بیودیزل محسوب می‌شوند. چربی‌های حیوانی نیز اگرچه بارها توسط محققان به عنوان منبع سوخت بیودیزل ذکر شده اما به دلیل خصوصیات متفاوت طبیعی در مقایسه با روغن‌های گیاهی کمتر مورد توجه قرار گرفته است. چربی‌های حیوانی حاوی نسبت بیشتری از اسیدهای چرب اشباع شده می‌باشد که باعث شده دردمای محیط به شکل جامد باشد (Fangrui and Hanna Milford, 1999).

خصوصیات روغن‌های گیاهی تفاوت‌هایی با ویژگی‌های سوخت دیزل دارد. بعضی از این ویژگی‌ها در جدول ۱ ارائه شده است (Ali et al., 1995). گرانیروی روغن‌های گیاهی معمولاً در محدوده $30-40 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ در دمای 30°C قرار می‌گیرد. گرانیروی بالای این روغن‌ها به خاطر جرم مولکولی زیاد و ساختار شیمیایی می‌باشد. درعین حال استرهای متیل اسید چرب روغن‌های گیاهی و چربی‌ها به عنوان سوخت در موتورهای دیزل، مناسب تشخیص داده شده است (Harrington 1986). زیرا ترانس استریفیکاسیون، گرانیروی بالای روغن‌ها را به گرانیروی پایین تر سوخت دیزل نزدیک می‌کند. روغن‌های گیاهی وزن مولکولی بالایی، در محدوده ۹۰۰-۶۰۰ دارند که بیشتر از ۳ برابر وزن مولکولی سوخت دیزل می‌باشد. ارزش حرارتی آن‌ها در یک محدوده $39-40 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ قرار می‌گیرند که در مقایسه با سوخت دیزل پایین تر است. عددهای ستان روغن‌ها از ۳۴ تا ۴۲ متغیر است و نقاط ریزش و ابری آن‌ها بالاتر از سوخت دیزل می‌باشد.

^۱Fatty acids mono-alkyl esters

^۲Transesterification

^۳Triglyceride

جدول ۱- خصوصیات بعضی از روغن‌های گیاهی و گازوئیل

روغن گیاهی	گرانروی جنبشی در (mm ² .s ⁻¹) ^{۳۸°C}	ارزش حرارتی (MJ.kg ⁻¹)	نقطه ابری (°C)	نقطه ریزش (°C)	اشتهال (°C)	چگالی (kg.L ⁻¹)
ذرت	۳۴/۹	۳۹/۵	-۱/۱	-۴۰	۲۷۷	۰/۹۰۹۵۰
پنبه‌دانه	۳۳/۵	۳۹/۵	۱/۷	-۱۵	۲۳۴	۰/۹۱۴۸
بذر کتان	۲۷/۲	۳۹/۳	۱/۷	-۱۵	۲۴۱	۰/۹۲۳۶
بادام زمینی	۳۹/۶	۳۹/۸	۱۲/۸	-۶/۷	۲۷۱	۰/۹۰۲۶
سویا	۳۲/۶	۳۹/۶	-۳/۹	-۱۲/۲	۲۵۴	۰/۹۱۳۸
آفتابگردان	۳۳/۹	۳۹/۶	۷/۲	-۱۵	۲۷۴	۰/۹۱۶۱
گازوئیل	۳/۰۶	۴۳/۸	-	-۱۶	۷۶	۰/۸۵۵

تلاش‌های قابل توجهی برای بهبود مشتقات روغن‌های گیاهی به منظور نزدیک کردن آن به خصوصیات سوخت دیزل بر پایه هیدروکربن‌ها انجام گرفته است. مشکل اصلی جایگزینی تری گلیسیریدها یا همان روغن‌های گیاهی و حیوانی به جای سوخت دیزل به مواردی چون گرانروی بالا، فراریت کم و همچنین خصوصیات اسیدهای چرب اشباع شده موجود در این روغن‌ها مربوط می‌شود. اما این خصوصیات بازدارنده برای جایگزینی را می‌توان حداقل با چهار روش اصلاح کرد: گرماکافت^۱ (Sonntag, 1979)، میکروامولسیون^۲ (Schwab et al., 1988)، رقیق کردن^۳ (Ziejewski et al., 1986) و ترنس استریفیکاسیون (Ghobadian et al., 2009).

در روش گرما کافت اعمال تغییرات شیمیایی با استفاده از حرارت در حضور هوا یا نیتروژن صورت می‌گیرد. تحقیقات زیادی در پیرولیز روغن‌ها در جهت استفاده به‌عنوان سوخت دیزل، انجام پذیرفته است. باز ساخت حرارتی روغن‌ها باعث تهیه چندین گروه مواد از جمله آلکان^۴، آلکن^۵، آلکادین^۶، آروماتیک^۷ و اسید کربوکسیلیک^۸ می‌گردد (Fukuda et al., 2001). تغییرات متفاوتی در ساختار انواع مختلف روغن‌های گیاهی تحت باز ساخت حرارتی ایجاد می‌گردد. به‌عنوان مثال، پیرولیز روغن سویا دارای ۷۹٪ کربنو، ۱۲٪ هیدروژن می‌باشد. این محصول به‌دست آمده همچنین دارای ویسکوزیته پایین و عدد ستان بالا در مقایسه با روغن‌های گیاهی خالص است. اگرچه در فرایند پیرولیز روغن‌های گیاهی، مقادیر قابل قبول گوگرد، آب، رسوبات و میزان خوردگی مس و مقادیر غیر قابل قبول خاکستر، پسماند کربن و نقطه ابری شدن حاصل می‌گردد. علاوه بر این، مراحل تهیه شیمیایی در این روش، شبیه به مراحل تهیه سوخت‌های دیزل مشتق شده از نفت است و با خروج اکسیژن در هنگام فرایند حرارتی، مزایای زیست‌محیطی استفاده از روغن‌های اکسیژن‌دار از بین می‌رود (Fukuda et al., 2001).

استفاده از میکرو امولسیون با استفاده از حلال‌های متانول، اتانول و بوتانول برای حل مشکل ویسکوزیته بالای روغن‌های گیاهی نیز مورد تحقیق و بررسی قرار گرفته است. میکرو امولسیون‌ها ایزو تروپیک، شفاف و از لحاظ ترمودینامیکی پایدار هستند و از ذرات روغن، آب و سورفکتانت^۸ و اغلب مقادیر کمی مولکول‌های آمفیپیلک^۹ که به آن‌ها کوسورفکتانت^۱ می‌گویند، تشکیل

^۱Pyrolysis

^۲Microemulsion

^۳Dilution

^۴Alkane

^۵Alkene

^۶Alkadiene

^۷Aromatic

^۸Surfactant

^۹Amphiphilic

می‌شود (Fukuda et al., 2001). در مشاهدات آزمایشگاهی از احتراق بیودیزل تولید شده با این روش، گرفتگی غیرمعمول در سوزن انژکتور، گرفتگی سنگین با کربن، احتراق ناقص و افزایش و یسکوزیته روغن کاری گزارش شده است (Fukuda et al., 2001).

جدول ۲- خصوصیات سوخت بیودیزل بر اساس استاندارد EN14214-08

خصوصیت	کد استاندارد	حدود	واحد
نقطه‌ی اشتعال	ASTM D 93	حداقل ۱۳۰	°C
آب و رسوبات	ASTM D 2709	حداکثر ۰/۰۵	% Vol
خاکستر سولفاته	ASTM D 445	حداکثر ۰/۰۲	mm ² /s
گرانروی سینماتیک C ۴۰	ASTM D 874	۱/۹-۶	% wt.
سولفور (S15)	ASTM D 5453	حداکثر ۰/۰۲	ppm
سولفور (S500)	ASTM D 5453	حداکثر ۱۵	ppm
خوردگی مس	ASTM D 130	حداکثر ۵۰۰	-
عدد ستان	ASTM D 613	حداقل ۵۱	-
نقطه‌ی ابری شدن	ASTM D 2500	حداکثر ۰/۰۲	°C
پسماند کربن	ASTM D 4530	حداکثر ۵۰۰	% wt.
کلسیم و منیزیم	EN 14538	حداکثر ۲۴	ppm
سدیم و پتاسیم	EN 14538	شماره ۱	ppm
عدد اسید	ASTM D 664	حداقل ۶	mg KOH/g
گلیسرین آزاد	ASTM D 6584	حداکثر ۱۲۰	% wt.
گلیسرین کل	ASTM D 6584	حداکثر ۱۲	% wt.
محتوای متانول	EN 14110	حداکثر ۱	% wt.
فسفر	ASTM D Annex A1	حداکثر ۰/۲	ppm or % wt.
پایداری اکسیداسیون	EN 14112	حداکثر ۰/۸	hr
Cold Soak Filterability	ASTM D Annex A1	حداکثر ۰/۲	Sec
تقطیر در شرایط دمای معادل فشار محیط (باز یافت ۰/۹۰)	ASTM D 1160	حداکثر ۳۶۰	°C

خواص سوخت بیودیزل

سازمان ASTM^۱ بیودیزل را به‌عنوان استرهای مونو آلکیل اسیدهای چرب زنجیره بلند که از لپیدهای تجدید پذیر مثل روغن‌های گیاهی یا چربی‌های حیوانی به‌دست‌آمده‌اند معرفی کرده است. بیودیزل طی عمل تبادل استری (ترانس استریفیکاسیون) از تری گلیسیرید طبیعی (چربی حیوانی یا روغن گیاهی) با زنجیره الکلی کوتاه (متانول یا اتانول) در حضور یک کاتالیزور تولید می‌شود. گلیسرین یک محصول جانبی مهم و ارزشمند در تولید بیودیزل است (Sancho Araujo et al., 2010). مشخصات استاندارد که محصول سوختی حاصل از واکنش الکل با تری گلیسیرید (واکنش ترانس استریفیکاسیون یا الکلایز) بایستی دارا باشد تا به‌عنوان بیودیزل شناخته شود، توسط استاندارد ASTM D 6751-12 و EN 14214-12 سنجیده می‌شود (عباس زاده مایوان، ۱۳۸۹).

^۱Cosurfactant

2- American Society for Testing and Materials

جدول ۳- خصوصیات سوخت بیودیزل بر اساس استاندارد ASTM D 6751-08

خصوصیت	کد استاندارد	حدود	واحد
محتوی استر	EN 14103	۹۶/۵ حداقل	(m/m) %
چگالی C ۱۵	EN ISO 3675	۸۶۰-۹۰۰	kg/m ³
گرانروی C ۴۰	EN ISO 3104	۳/۵-۵	mm ² /s
نقطه‌ی اشتعال	EN ISO 3104, EN ISO 2719	حداقل ۱۰۱	°C
محتوی سولفور	EN ISO 20846, EN ISO 20884	حداکثر ۱۰	mg/kg
باقیمانده کربن (در باقیمانده تقطیر ۱۰٪)	EN ISO 10370	حداکثر ۰/۳	(m/m) %
عدد ستان	EN ISO 5165	حداقل ۵۱	-
خاکستر سولفاته	ISO 3987	حداکثر ۰/۰۲	(m/m) %
محتوی آب	EN ISO 12937	حداکثر ۵۰۰	mg/kg
ناخالصی کل	EN 12662	حداکثر ۲۴	mg/kg
خوردگی مس (۳ ساعت در ۵۰ C)	EN ISO 2160	شماره ۱	درجه بندی
پایداری اکسیداسیون (دمای ۱۱۰ C)	EN 14112, EN 15751	حداقل ۶	hr
عدد اسید	EN 14104	حداکثر ۰/۵	mg KOH/g
عدد یونی	EN 14111	حداکثر ۱۲۰	g iodine/100 g
متیل استر اسید لینولئیک	EN 14103	حداکثر ۱۲	(m/m) %
متیل استر با حلقه‌های اشباع نشده (با پیوند دوگانه بیشتر از ۴)	-	حداکثر ۱	(m/m) %
محتوی متانول	EN 14110	حداکثر ۰/۲	(m/m) %
محتوی مونوگلیسرید	EN 14105	حداکثر ۰/۸	(m/m) %
محتوی دی گلیسرید	EN 14105	حداکثر ۰/۲	(m/m) %
محتوی تری گلیسرید	EN 14105	حداکثر ۰/۲	(m/m) %
گلیسرین آزاد	EN 14105, EN 14106	حداکثر ۰/۲	(m/m) %
گلیسرین کل	EN 14105	حداکثر ۰/۲۵	(m/m) %
فلزات (Ca+Mg) گروه ۲ فلزات (Na+K) گروه ۱	EN 14108, EN 14109	حداکثر ۵	mg/kg
محتوی فسفر	EN 14538	حداکثر ۴	mg/kg

روش‌های تولید سوخت بیودیزل

از نظر ساختار شیمیایی، روغن‌های گیاهی و چربی‌های حیوانی شامل مولکول‌های تری گلیسرید با سه زنجیره طولانی اسیدهای چرب می‌باشند که این استرها به یک مولکول منفرد گلیسرین چسبیده‌اند. به عبارت دیگر، روغن‌های گیاهی و چربی‌های حیوانی استرهای کربوکسیلیک مشتق شده از گلیسرین‌های الکلی می‌باشند که به عنوان تری گلیسرید شناخته می‌شوند. این اسیدهای چرب دارای تفاوت‌هایی از لحاظ طول زنجیره کربنی، تعداد، جهت و موقعیت پیوندهای دو گانه در این زنجیره‌ها می‌باشند. بنابراین، بیودیزل به آلکیل استرهای سبک‌تر با زنجیره طولانی اسیدهای چرب آزاد گفته می‌شود که به وسیله ترانس استریفیکاسیون با الکل‌های سبک‌تر یا از طریق استریفیکاسیون اسیدهای چرب با یکدیگر ترکیب شده‌اند (Gunstone and Hamilton, 2001).



روغن‌های گیاهی و چربی‌های حیوانی را می‌توان با سوخت پترودیزل مخلوط نموده تا گر انرژی آن اندکی کاهش یابد، ولی با افزایش نسبت روغن به سوخت پترودیزل مصرف سوخت و ویژه افزایش می‌یابد. نکته دیگری که باید در رابطه با نسبت مخلوط در نظر گرفته شود، پایداری مخلوط در دمای محیط می‌باشد. در مخلوط روغن کلزا با سوخت پترودیزل، هنگامی که نسبت روغن کلزا به ۴۰ درصد افزایش یابد، در مدت یک یا دو هفته، مخلوط دو فازه می‌گردد (He and Bao, 2003). به دلیل ویسکوزیته بسیار بالا و مشکلات اشاره شده در فصل قبل، امکان استفاده مستقیم سوختی از لپیدها در بسیاری از موتورهای دیزل موجود وجود ندارد. به منظور به کارگیری مستقیم این ترکیبات به عنوان منبع انرژی در موتورهای درون‌سوز و دارا بودن شرایط احتراق مناسب، لازم است تا ساختار مولکولی این ترکیبات به اجزاء ساده‌تری از طریق واکنش‌های میکروامولسیون^۱، پیرولیز^۲ و ترانس-استریفیکاسیون^۳ شکسته شده و متعادل گردد.

روش میکروامولسیون:

سوخت‌های میکروامولسیونی روشی برای افزایش استفاده از فرآورده‌های جانبی و مواد بیوماس به همراه الکل در سوخت‌های دیزل می‌باشند. توانایی جایگزینی تا ۵۰٪ سوخت دیزل با میکروامولسیون‌ها این امکان را به وجود می‌آورد تا مصرف سوخت‌های فسیلی به‌طور قابل توجهی کاهش یابد. به منظور حل مشکل بالا بودن ویسکوزیته روغن‌های گیاهی، میکروامولسیون‌هایی با استفاده از حلال‌های مختلف مانند متانول، اتانول و ۱- بوتانول مورد بررسی قرار گرفته‌اند. به‌طور کلی، میکروامولسیون به سیال ایزوتروپیکی گفته می‌شود که دارای پراکندگی‌های کلوئیدی شفاف و از لحاظ ترمودینامیکی پایدار باشد. میکروامولسیون‌ها دارای میکروساختارهایی به ابعاد ۱۵۰-۱۰۰ nm می‌باشند و به‌طور عمومی از دو سیال امتراج‌ناپذیر و یک یا بیشتر از یک آمفی‌فیلیک یونی و یا غیر یونی تشکیل شده‌اند (Schwab *et al.*, 1987). به عبارت دیگر، میکروامولسیون‌ها سیستم‌های سیالی هستند که از لحاظ ترمودینامیکی پایدار بوده و در آن ذرات یک فاز در تمام یک فاز پیوسته و امتراج‌ناپذیر دیگر توزیع گردیده‌اند. میکروامولسیون‌ها به علت اینکه ذرات تشکیل‌دهنده آن‌ها کوچک‌تر از طول موج نور مرئی می‌باشند، شفاف به نظر می‌رسند. همچنین به علت اندازه بسیار ریز این ذرات حرکت براونی برای این که ذرات را درون محلول پایدار سازد، کافی می‌باشد.

اگر چه اکثر تئوری‌های مرتبط با ساختار و رفتار میکروامولسیون‌ها درباره میکروامولسیون‌های سوختی نیز قابل استفاده می‌باشد، با این حال، ویژگی قابل احتراق بودن میکروامولسیون‌های سوختی موجب محدود نمودن دامنه ترکیبات این امولسیون‌ها (میزان آب کمتر از ۳۰٪ و اسیدهای چرب آزاد کمتر از ۲۵٪) گردیده است. میکروامولسیون‌های ساخته شده از روغن‌های گیاهی از ذرات روغن، آب و سورفکتانت^۴ و اغلب مقادیر کمی مولکول‌های آمفی‌فیلیک^۵ که به آن‌ها کوسورفکتنت^۶ می‌گویند، تشکیل می‌شود (Fukuda *et al.*, 2001). میکروامولسیون‌ها را می‌توان با استفاده از روغن‌های گیاهی به همراه یک استر و کمک حلال و یا با استفاده از روغن‌های گیاهی به اضافه یک الکل و یک ماده سورفکتانت به همراه یک بهبود دهنده عدد ستان با یا بدون سوخت دیزل تهیه نمود. از مواد همیشه حاضر در میکروامولسیون‌ها آب (اتانول همراه آب) می‌باشد. بنابراین، با استفاده از این روش می‌توان از اتانول با درصد خلوص پایین‌تر استفاده نمود. در برخی از موارد، میکروامولسیون‌های سوختی تحت عنوان سوخت‌های هیبریدی نامیده می‌شوند، اگر چه به مخلوط سوخت دیزل رایج با روغن‌های گیاهی نیز، سوخت هیبریدی گفته می‌شود است (Goering *et al.*, 1982).

^۱ . Microemulsification

^۲ . Pyrolysis

^۳ . Transesterification

^۴ . Surfactant

^۵ . Amphiphilic

^۶ . Cosurfactant



برخی از این میکرومولسیون‌های سوختی در موتورهای به صورت آزمایش ۲۰۰ ساعتی^۱ EMA ارزیابی گردیده‌اند. میکرومولسیون سوختی مشکل از روغن سویا، متانول، ۲-اکتانول و افزایش دهنده عدد ستان ارزان‌ترین جایگزین سوخت دیزل بوده است که آزمایش EMA را با موفقیت پاس نموده است. زیجیوسکی و همکاران (۱۹۸۴) امولسیون ۵۳/۳٪ آلکان بازیافت شده و روغن آفتاب‌گردان، ۱۳/۳٪ درصد اتانول ۱۹۰ پروف و ۳۳/۴ درصد ۱-بوتانول را تهیه نمودند. این امولسیون غیر یونی دارای ویسکوزیته $6/31 \times 10^{-6} m/s$ در دمای ۴۰°C، عدد ستان ۲۵، محتوای گوگرد ۰/۰۱٪، اسیدهای چرب آزاد ۰/۰۱، و میزان خاکستر کمتر از ۰/۰۱ می‌باشد. همچنین امکان تهیه میکرومولسیون با ویسکوزیته کمتر و طرح باشش بهتر با افزایش مقدار ۱-بوتانول انجام پذیر است. گزارش شده است که ۲-اکتانول یک آمفی‌فیل مؤثر در انحلال مایسلار متانول در تری‌اولئین و روغن سویا می‌باشد (Schwab et al., 1987). باین‌حال، در یک آزمون آزمایشگاهی پایداری حفاظتی^۲، چسبندگی بیش از حد سوزن انژکتور، رسوبات کربن زیاد، احتراق ناقص و افزایش ویسکوزیته روغن روانکاو گزارشی گردیده است (Ziejewski et al., 1984). تحقیقات گورینگ و همکاران (۱۹۹۲) نشان داد که دوره‌های کوتاه مدت عملکردی میکرومولسیون‌های یونی و غیر یونی اتانول آبی در روغن سویا علی‌رغم عدد ستان و محتوی انرژی پایین به طور تقریبی شبیه سوخت دیزل شماره ۲ بوده است.

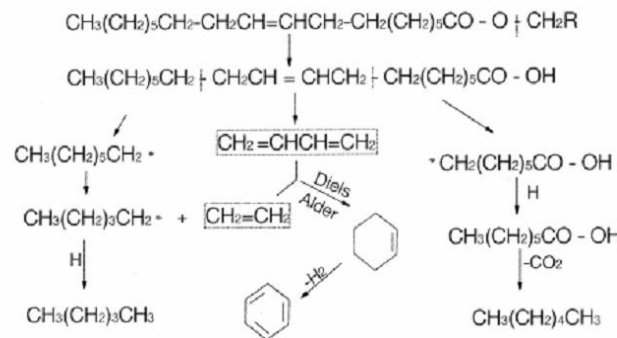
روش کراکینگ حرارتی (پیرولیز):

پیرولیز به تبدیل یک ماده به ماده‌ای دیگر از طریق حرارت دادن و یا با استفاده از حرارت و به کمک کاتالیزور اطلاق می‌شود (Sonntag, 1979). فرآیند حرارت‌دهی بدون حضور هوا و یا اکسیژن صورت گرفته که منجر به گسسته شدن پیوندهای شیمیایی به مولکول‌های کوچک‌تر می‌گردد. توصیف شیمی فرآیند پیرولیز به علت گوناگونی روش‌های واکنش و تنوع فرآورده‌های واکنشی که ممکن است بعد از انجام واکنش پیرولیز تولید شوند، مشکل می‌باشد. مواد پیرولیز شده می‌تواند روغن‌های گیاهی، چربی‌های حیوانی، اسیدهای چرب طبیعی و متیل استر اسیدهای چرب باشد. بیشتر از صد سال از پیرولیز چربی‌ها به خصوص در برخی از مناطق جهان که دارای منابع نفتی نمی‌باشند، می‌گذرد (Sonntag, 1979).

پیرولیز روغن‌های گیاهی اولین بار به منظور سنتز نفت از روغن‌های گیاهی صورت گرفته است. در زمان جنگ جهانی اول، تعدادی از محققان مطالعات زیادی را در زمینه پیرولیز روغن‌های گیاهی به منظور تولید سوخت مناسب انجام دادند. در سال ۱۹۴۷ کراکینگ حرارتی صابون‌های کلسیم روغن چرب^۳ در مقیاس زیاد گزارش شده است (Chang and Wan, 1947). به منظور پیرولیز، ابتدا روغن چرب با استفاده از آهک (کلسیم اکسید) صابونی شده و سپس به کمک حرارت به منظور تولید روغن خام، شکسته می‌شود، که پس از پالایش، سوخت دیزل، مقدار کمی بنزین و نفت سفید تولید می‌شود. مقدار ۶۸ کیلوگرم صابون حاصل از فرآیند صابون شدن روغن چرب به میزان ۵۰ لیتر روغن خام تولید می‌نماید. مکانیسم تجزیه شیمیایی تری‌گلیسریدها در شکل ۱ آورده شده است. همچنین ویژگی‌های سوختی روغن سویای تازه، روغن سویای پیرولیز شده و سوخت دیزل برای نمونه در جدول ۴ آورده شده است.

^۱ . Engine Manufacturers Association^۲ . Screening Endurance Test

3 Tung Oil



شکل ۱- مکانیسم تجزیه شیمیایی تریگلسریدها (Schwab et al., 1988)

جدول ۴- خواص سوختی روغن سویا با تجزیه حرارتی

سوخت دیزل		روغن سویای پیرولیز شده		روغن سویا		
A	b	a	b	a	b	
۵۱	۴۰	۴۳	۴۳	۳۸	۳۷/۹	عدد ستان
۴۵/۶	۴۵/۵	۴۰/۶	۴۰/۶	۳۹/۳	۳۹/۶	ارزش حرارتی بالا (MJ/kg)
-۶/۷	-۶/۷	۴/۴	۷/۲	-۱۲/۲	-۱۲/۲	نقطه ریزش (°C)
۲/۸۲	۱/۹ - ۴/۱	۷/۷۴	۱۰/۲	۳۲/۶	۳۲/۶	ویسکوزیته (cSt در دمای ۳۷/۸ °C)

a (Niehaus et al., 1986)

b (Schwab et al., 1988)

تحقیقات زیادی در مورد پیرولیز روغن‌ها در جهت استفاده به عنوان سوخت دیزل انجام پذیرفته است. بازساخت حرارتی روغن‌ها باعث تهیه چندین گروه از مواد از جمله آلکان، آلکن، آلکادین، آروماتیک^۱ و اسید کربوکسیلیک می‌گردد (Fukuda et al., 2001). تغییرات متفاوتی در ساختار انواع مختلف روغن‌های گیاهی تحت بازساخت حرارتی، ایجاد می‌گردد. به عنوان مثال، پیرولیز روغن سویا دارای ۷۹٪ کربن و ۱۲٪ هیدروژن می‌باشد. این محصول به دست آمده همچنین دارای ویسکوزیته پایین و عدد ستان بالا در مقایسه با روغن‌های گیاهی خالص است. در فرآیند پیرولیز روغن‌های گیاهی، مقادیر قابل قبول گوگرد، آب، رسوبات و میزان خوردگی مس و مقادیر غیرقابل قبول خاکستر، پسماند کربن و نقطه ابری شدن حاصل می‌گردد. علاوه بر این، مراحل تهیه شیمیایی در این روش، شبیه به مراحل تهیه سوخت‌های دیزل مشتق شده از نفت است و با خروج اکسیژن در هنگام فرآیند حرارتی، مزایای زیست‌محیطی استفاده از روغن‌های اکسیژن‌دار از بین می‌رود (Fukuda et al., 2001). مطالعات زیادی در رابطه با تجزیه کاتالیزوری روغن‌های گیاهی به منظور تولید سوخت‌های زیستی انجام شده است. در تحقیقی روغن نارگیل و روغن نخل با استفاده از یک کاتالیزور استاندارد SiO₂/Al₂O₃ در دمای ۴۵۰ °C به منظور تولید گاز، مایع و مواد جامد با وزن مولکولی پایین‌تر تحت کراکینگ حرارتی قرار داده شده است. فاز آلی تغلیظ شده جهت تولید سوخت‌های بیودیزل و بیوبنزین تجزیه شده

- 1 . Alkane
- 2 . Alkene
- 3 . Alkadiene
- 4 . Aromatic



است. نتایج نشان داده است که ترکیبات شیمیایی (هیدروکربن‌های سنگین) مربوط به شکست فاز دیزلی کراکینگ بسیار شبیه به سوخت‌های پترودیزلی می‌باشد (Ma and Hana, 1999).

تجهیزات مورد نیاز در فرآیند پیرولیز (کراکینگ حرارتی) در شرایط ظرفیت تولیدی متوسط بسیار بالا می‌باشد. به علاوه، در حالی که مواد تولید شده از لحاظ شیمیایی بسیار شبیه به سوخت دیزل و بنزین مشتق شده از نفت می‌باشند، باین حال از بین رفتن اکسیژن در زمان فرآیند حرارتی باعث از بین رفتن مزایای زیست‌محیطی موجود در این سوخت‌ها می‌گردد (Ma and Hana, 1999). تحقیقات زیادی در مورد پیرولیز روغن‌ها در جهت استفاده به‌عنوان سوخت دیزل انجام پذیرفته است. بازساخت حرارتی روغن‌ها باعث تهیه چندین گروه از مواد از جمله آلکان^۱، آلکن^۲، آلکادین^۳، آروماتیک^۴ و اسید کربوکسیلیک^۵ می‌گردد (Fukuda et al., 2001).

تغییرات متفاوتی در ساختار انواع مختلف روغن‌های گیاهی تحت بازساخت حرارتی، ایجاد می‌گردد. به‌عنوان مثال، پیرولیز روغن سویا دارای ۷۹٪ کربن و ۱۲٪ هیدروژن می‌باشد. این محصول به‌دست آمده همچنین دارای ویسکوزیته پایین و عدد ستان بالا در مقایسه با روغن‌های گیاهی خالص است. در فرآیند پیرولیز روغن‌های گیاهی، مقادیر قابل قبول گوگرد، آب، رسوبات و میزان خوردگی مس و مقادیر غیرقابل قبول خاکستر، پسماند کربن و نقطه ابری شدن حاصل می‌گردد. علاوه بر این، مراحل تهیه شیمیایی در این روش، شبیه به مراحل تهیه سوخت‌های دیزل مشتق شده از نفت است و با خروج اکسیژن در هنگام فرآیند حرارتی، مزایای زیست‌محیطی استفاده از روغن‌های اکسیژن‌دار از بین می‌رود (Fukuda et al., 2001).

مطالعات زیادی در رابطه با تجزیه کاتالیزوری روغن‌های گیاهی به‌منظور تولید سوخت‌های زیستی انجام شده است. در تحقیقی روغن نارگیل و روغن نخل با استفاده از یک کاتالیزور استاندارد $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ در دمای 450°C به‌منظور تولید گاز، مایع و مواد جامد با وزن مولکولی پایین‌تر تحت کراکینگ حرارتی قرار داده شده است. فاز آلی تغلیظ شده جهت تولید سوخت‌های بیودیزل و بیوبنزین تجزیه شده است. نتایج نشان داده است که ترکیبات شیمیایی (هیدروکربن‌های سنگین) مربوط به شکست فاز دیزلی کراکینگ بسیار شبیه به سوخت‌های پترودیزلی می‌باشد (Ma and Hana, 1999). تجهیزات مورد نیاز در فرآیند پیرولیز (کراکینگ حرارتی) در شرایط ظرفیت تولیدی متوسط بسیار بالا می‌باشد. به علاوه، در حالی که مواد تولید شده از لحاظ شیمیایی بسیار شبیه به سوخت دیزل و بنزین مشتق شده از نفت می‌باشند، باین حال از بین رفتن اکسیژن در زمان فرآیند حرارتی باعث از بین رفتن مزایای زیست‌محیطی موجود در این سوخت‌ها می‌گردد (Ma and Hana, 1999).

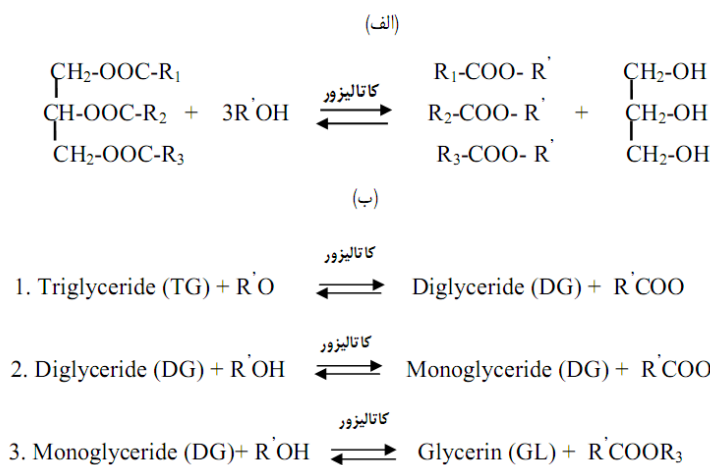
روش ترانس‌استریفیکاسیون:

ترانس‌استریفیکاسیون که به آن الکلیز هم گفته می‌شود، واکنشی است که در آن ترکیبات روغن‌های گیاهی و یا چربی‌های حیوانی (تری‌گلیسیریدها) با یک الکل واکنش داده و OH الکل مورد استفاده، جایگزین زنجیره هیدروکربنی موجود در روغن می‌شود و در نتیجه استرهایی با ساختمان مولکولی جدید به نام استرهای متیل اسید چرب به وجود می‌آید که تشابه زیادی با گازوئیل شماره ۲ دارد. در این واکنش، الکل استر با یک الکل دیگر جایگزین می‌گردد. این فرآیند شبیه فرآیند هیدرولیز است با این تفاوت که به جای آب، الکل جایگزین می‌شود. الکل‌های مورد استفاده در واکنش، الکل‌های مونوهیدریک^۵ آلیفاتیک^۶ نوع اول و یا دوم می‌باشند که دارای ۸-۱ اتم کربن می‌باشند (Sprules and Price, 1950). الکل‌های مورد استفاده در واکنش

1. Alkane
2. Alkene
3. Alkadiene
4. Aromatic
5. Monohydric
6. Aliphatic

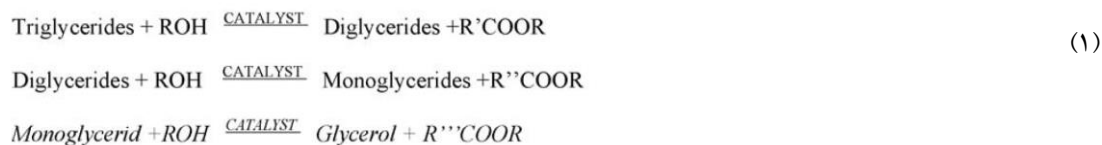
ترانس استریفیکاسیون عبارت‌اند از متانول، اتانول، پروپانول، بوتانول و آمیل‌الکل. از بین این الکل‌ها اتانول و متانول معمول‌تر می‌باشند که متانول به علت ارزان‌تر بودن و مزایای فیزیکی و شیمیایی (زنجیره الکلی قطبی و کوتاه، واکنش سریع با گلیسریدها) بیشتر، کاربرد بیشتری داشته است. به‌منظور انجام کامل واکنش ترانس استریفیکاسیون از لحاظ استوکیومتری به نسبت ۱:۳ الکل به گلیسرید نیاز است اما در عمل به‌منظور تولید استر بیشتر به مقدار الکل بیشتری نیاز می‌باشد.

به‌منظور تولید بیودیزل مطابق با استاندارد اروپائی EN 14214-08 و استاندارد آمریکایی ASTM D 6751-08 از روش ترانس-استریفیکاسیون استفاده می‌شود. همچنین این روش به‌منظور تولید متیل استر در صنایع مواد پاک‌کننده و آرایشی کاربرد دارد. در شکل ۲ فرآیند ترانس استریفیکاسیون تری گلیسرید در حضور الکل و تبدیل آن به استر مربوطه نشان داده شده است.



شکل ۲- ترانس استریفیکاسیون تری گلیسرید با الکل (الف) معادله عمومی، (ب) سه واکنش متوالی و برگشت‌پذیر R₁, R₂, R₃ و R^o نشان‌دهنده گروه‌های آلکیلی.

ترانس استریفیکاسیون شامل تعدادی از واکنش‌های برگشت‌پذیر متوالی می‌باشد (Lam et al., 2010). تری گلیسریدها به‌طور مرحله‌به‌مرحله به دی گلیسرید، مونوگلیسرید و در نهایت گلیسرول تبدیل می‌شوند. در هر یک از این مراحل یک مول استر که محصول مورد نظر است آزاد می‌گردد (رابطه ۱). این فرآیند به‌منظور کاهش گرانیوی بالای تری گلیسرید به‌طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرد.



ویژگی‌های بیودیزل تولید شده به روش ترانس استریفیکاسیون بسیار شبیه به ویژگی‌های سوخت دیزل می‌باشد به‌طوری‌که بیودیزل می‌تواند یک گزینه مطلوب جایگزین سوخت دیزل به شمار آید. تبدیل تری گلیسریدها به متیل یا اتیل استر در یک فرآیند ترانس استریفیکاسیون، وزن مولکولی آن را به یک سوم کاهش داده، هشت واحد از گرانیوی کاسته و فراریت آن را افزایش می‌دهد. در جدول ۲-۵ بعضی از خصوصیات فیزیکی انواع سوخت‌های بیودیزل و همچنین سوخت دیزل ارائه شده است. به یو دیزل به‌عنوان یک سوخت دوستدار محیط‌زیست مورد توجه قرار گرفته است. به یو دیزل عاری از گوگرد می‌باشد، بوندارد،

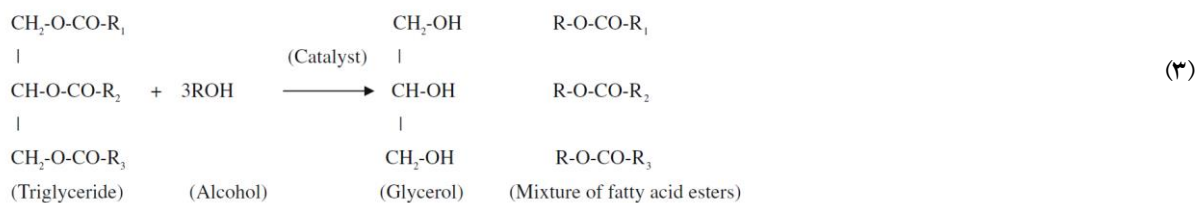
در ساختمان مولکولی آن ۱۰٪ وزنی اکسیژن یافت می‌شود که باعث می‌شود به طوری که سوخته شود و عدد ستان بالاتر آن کیفیت احتراق را بهبود می‌بخشد (Singh and Singh, 2010). همانطور که قبلاً نیز گفته شد، واکنش ترانس استریفیکاسیون استرهای چرب را تولید می‌کند. اما مخلوط نهایی شامل ترکیباتی چون گلیسرول، الکل، تری-، دی- و مونوگلیسرید و همچنین اسیدهای چرب آزاد می‌باشد (Pinto et al., 2005). این ترکیبات و آلاینده‌های دیگر موجود در بیودیزل می‌تواند مشکلات شدید عملیاتی و همچنین زیست‌محیطی به وجود آورد. بعضی از پارامترها مثل نسبت مولی الکل به روغن، نوع و مقدار کاتالیزور، فناوری‌های مورد استفاده برای انجام واکنش مثل ماکروویو و اولتراسونیک، زمان و دمای واکنش، می‌توانند ترانس استریفیکاسیون را تحت تأثیر قرار می‌دهد.

جدول ۵- خصوصیات سوخت بعضی از روغن‌های گیاهی و گازوئیل

روغن گیاهی	گرانرویجنبشی در ۳۸°C (mm ² .s ⁻¹)	ارزش حرارتی (MJ.kg ⁻¹)	نقطه ابری (°C)	نقطه ریزش (°C)	نقطه اشتعال (°C)	چگالی (kg.L ⁻¹) (g/cm ³)
بادام زمینی	۴/۹	۳۳/۶	۵	-	۱۷۶	۰/۸۸۳
سویا	۴/۵	۳۳/۵	۱	-۷	۱۷۸	۰/۸۸۵
هسته خرما	۵/۷	۳۳/۵	۱۳	-	۱۶۴	۰/۸۸۰
آفتابگردان	۴/۶	۳۳/۵	۱	-	۱۸۳	۰/۸۶۰
پیه	-	-	۱۲	۹	۹۶	-
پنبه‌دانه	۴/۲	۳۲/۸	-	-	-	۰/۸۸۲
گازوئیل	۳/۰۶	۴۳/۸	-	-۱۶	۷۶	۰/۸۵۵

نسبت مولی الکل به روغن

بسیاری از محققان تشخیص داده‌اند که یکی از مهم‌ترین فاکتورهای مؤثر بر عملکرد تولید بیودیزل نسبت مولی الکل به تریگلیسرید می‌باشد (Ma and Hanna, 1999; Leung and Guo, 2006; Zhang et al., 2003). بر اساس نسبت استوکیومتری در واکنش ترانس استریفیکاسیون به ۳ مول الکل به ازای هر ۱ مول تری گلیسرید نیاز می‌باشد که منجر به تولید ۳ مول استر اسید چرب (بیودیزل) و ۱ مول گلیسرول خواهد شد (شکل ۳).



اما برای اطمینان به اینکه روغن به کار رفته در واکنش به طور کامل تبدیل به استر شود، در عمل یک مقدار الکل اضافی در واکنش ترانس استریفیکاسیون استفاده می‌شود به طوری که یک نسبت بالاتری از الکل به تری گلیسرید می‌تواند به تولید مقدار بیشتری استر در یک زمان کوتاه‌تری منجر شود. بنابراین اگر نسبت الکل به تری گلیسرید بیشتر از ۳ باشد، محصول بیودیزل افزایش خواهد یافت. اما افزایش بیشتر این نسبت از یک مقدار بهینه، نه تنها منجر به افزایش محصول بیودیزل نمی‌شود بلکه منجر به تحمیل هزینه بازیافت الکل پس از واکنش نیز خواهد شد (Leung and Guo, 2006). در مجموع مقدار بهینه این نسبت مولی به نوع



کاتالیزور واکنش نیز وابسته می‌باشد. نسبت مولی الکل به تری گلیسرید با استفاده از یک کاتالیزور قلیایی در واکنش در بیشتر تحقیقات ۶:۱ به کار گرفته شده است (Zhang et al., 2003). در عین حال زمانی که در روغن یا چربی مورد استفاده درصد اسیدهای چرب آزاد بالا باشد و از یک کاتالیزور اسیدی در واکنش ترانس استریفیکاسیون استفاده شود ممکن است این نسبت مولی را تا ۱۵:۱ افزایش یابد (Leung and Guo, 2006).

زمان واکنش

فریدمن و همکاران دریافتند که سرعت تبدیل استرهای اسید چرب متناسب با زمان واکنش افزایش می‌یابد. در شروع، به خاطر اختلاط و پراکندگی غیر یکسان الکل داخل روغن واکنش کند صورت می‌گیرد. اما بعد از مدتی واکنش خیلی سریع ادامه می‌یابد (Freedman et al., 1984). معمولاً با یک کاتالیزور قلیایی محصول در یک زمان واکنش کمتر از ۹۰ دقیقه به بیشینه خود می‌رسد و سپس با گذشت بیشتر زمان، تعادل واکنش نسبتاً ثابت باقی می‌ماند (Leung and Guo, 2006; Alamu et al., 2007). باین وجود، گذشت زمان بیشتر از حد بهینه، تولید محصول را به خاطر واکنش برگشتی ترانس استریفیکاسیون کاهش خواهد داد و در نتیجه منجر به کاهش استرها و تبدیل بیشتر اسیدهای چرب به صابون خواهد شد (Eevera et al., 2009; Ma et al., 1998).

دمای واکنش

دما به طور واضح بر واکنش و تولید محصول به یو دیزل مؤثر می‌باشد. دمای بالاتر واکنش می‌تواند گرانروی روغن را کاهش داده و در نتیجه با یک سرعت واکنش بیشتر منجر به کوتاه‌تر شدن زمان واکنش شود. به‌رحال لئونوچنکو، همچین اورا و همکاران دریافتند و تیکه دمای واکنش از مقدار بهینه بیشتر شود تولید محصول بیودیزل کاهش می‌یابد زیرا دمای واکنش بالاتر واکنش صابون‌سازی از تری گلیسرید را تسریع می‌کند (Leung and Guo, 2006; Eevera et al., 2009). دمای واکنش باید کمتر از نقطه جوش الکل در نظر گرفته شود تا اطمینان حاصل شود که الکل تبخیر شده به بیرون از واکنش تراوش نکند. متناسب با روغن مورد استفاده دمای بهینه واکنش در واکنش‌های ترانس استریفیکاسیون با یک کاتالیزور قلیایی و به روش مرسوم بین ۵۰°C تا ۶۰°C در نظر گرفته می‌شود (Ma and Hanna, 1999; Leung and Guo, 2006).

غلظت و نوع کاتالیزور

غلظت کاتالیزور می‌تواند بر تولید محصول به یو دیزل تأثیرگذار باشد. معمول‌ترین کاتالیزور مورد استفاده برای واکنش ترانس استریفیکاسیون هیدروکسید سدیم می‌باشد. اما فریدمن و همکاران (Freedman et al., 1984) گزارش کردند که متوکسید سدیم مؤثرتر از هیدروکسید سدیم می‌باشد زیرا به محض اختلاط هیدروکسید سدیم با متانول مقدار کمی آب تولید می‌شود که روی تولید محصول به خاطر واکنش هیدرولیز تأثیر خواهد گذاشت (Guo, 2005). به خاطر همین واقعیت است که اول کاتالیزور به متانول اضافه می‌شود تا متوکسید تشکیل شود و سپس با روغن مخلوط می‌شوند. در ابتدا با افزایش غلظت کاتالیزور، تبدیل تری گلیسرید و تولید بیودیزل نیز افزایش می‌یابد، زیرا یک مقدار ناکافی از کاتالیزور منجر به تبدیل ناقص تری گلیسرید به استرهای اسید چرب می‌شود (Guo, 2005; Leung and Guo, 2006). معمولاً تولید محصول و تیکه غلظت کاتالیزور (هیدروکسید سدیم) به ۱/۵ wt.% می‌رسد به یک سطح بهینه ارتقاء می‌یابد و سپس با افزایش غلظت کاتالیزور یک مقدار کمی کاهش می‌یابد. کاهش تولید محصول به خاطر افزایش کاتالیزور قلیایی از حد بهینه به این دلیل می‌باشد که تری گلیسریدهای بیشتری با کاتالیزور قلیایی واکنش داده و موجب تشکیل بیشتر صابون خواهد شد (Leung and Guo, 2006; Eevera et al., 2009).

اسیدهای چرب آزاد و آب

اسیدهای چرب آزاد و محتوای رطوبت پارامترهای کلیدی برای تعیین قابلیت فرآیند ترنس استریفیکاسیون روغن‌های گیاهی محسوب می‌شوند. برای انجام واکنش مناسب نیاز است که مقدار اسیدهای چرب آزاد کمتر از ۲/۵٪ مقدار بالاتر اسیدیته روغن مورد استفاده در واکنش منجر به کمتر شدن بازده تبدیل در واکنش می‌شود (Dorado et al., 2002). ماء و همکاران مطالعه‌ای در مورد ترنس استریفیکاسیون چربی گاو با سطوح مختلف از اسیدهای چرب آزاد و آب در حضور هیدروکسید سدیم به‌عنوان کاتالیزور به انجام رساندند. تولید استرهای متیل چربی گاو در تیماری که اسید چرب آزاد و همچنین آب اضافه شده به واکنش ۰٪ بود، بیشترین مقدار گزارش شد. هر چه مقدار اسید چرب آزاد و آب اضافه شده به واکنش بیشتر شد، محصول بیودیزل کمتر تولید می‌شد (Ma et al., 1998). اسیدهای چرب آزاد با کاتالیزور مورد استفاده واکنش می‌دهد و مقدار بیشتری صابون تولید می‌شود (Turck, 2002).

منابع

۱. عباس زاده مایوان، ا. ۱۳۸۹. طراحی، ساخت و ارزیابی سامانه خالص‌سازی بیودیزل. پایان‌نامه کارشناسی ارشد مهندسی مکانیک ماشین‌های کشاورزی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تربیت مدرس. تهران، ایران.
2. Alamu, O.J., Waheed, M.A., Jekayinfa, S.O., 2007. Biodiesel production from Nigerian palm kernel oil: effect of KOH concentration on yield. *Energy for Sustainable Development* 11, 77–82.
3. Ali, Y., Hanna, M.A., Cuppett, S.L. 1995. Fuel properties of tallow and soybean oil esters. *J Am Oil Chem Soc* 72, 1557–1564.
4. Al-Widyan, M.I., Al-Shyoukh, A.O. 2002. Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel. *Bioresource technology* 85, 253-256.
5. Anonymous. 2012a. Biodiesel experiment. Available at: http://www.esru.strath.ac.uk/EandE/Web_sites/06-07/Biodiesel/experiment.htm.
6. Anonymous. 2012b. Energy density. Available at: http://en.wikipedia.org/wiki/Energy_density.
7. Bickel, K., Streb, K. 2000. Soy-Based diesel fuel study. University of Minnesota center for diesel research. Bioengineering Resource Inc. www.brienergy.com.
8. Chang, C.C. and Wan, S.W. 1947. China's motor fuels from tung oil. *Industrial & Engineering Chemistry* 39, 1543-1548.
9. Dantas, M.B., Almeida, A.A.F., Conceição, M.M., Fernandes Jr., V.J., Santos, I.M.G., Silva, F.C., Soledade, L.E.B., Souza, A.G. 2007. CHARACTERIZATION AND KINETIC COMPENSATION EFFECT OF CORN BIODIESEL. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 87, 847–851.
10. Dorado, M.P., Ballesteros, E., Almeida, J.A., Schellet, C., Lohrlein, H.P., Krause, R. 2002. An alkali-catalyzed transesterification process for high free fatty acid oils. *Trans ASAE* 45, 525–529.
11. Eevera, T., Rajendran, K., Saradha, S., 2009. Biodiesel production process optimization and characterization to assess the suitability of the product for varied environmental conditions. *Renewable Energy* 34, 762–765.
12. Freedman, B., Butterfield, R.O., Pryde, E.H., 1986. Transesterification kinetics of soybean oil. *Journal of American Oil Chemist' Society* 63, 1375–1380.
13. Freedman, B., Pryde, E.H., Mounts, T.L., 1984. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *Journal of American Oil Chemist' Society* 61, 1638–1643.



14. Fukuda, H., Kondo, A. and Noda, H. 2001. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *Journal of bioscience and bioengineering* 92, 405-416.
15. Ghobadian, B., Rahimi, H., Khatamifar, M., "Evaluation of Engine Performance Using Net Diesel Fuel and Biofuel Blends," The First Combustion Conference of Iran (CCII), Tarbiat Modares University, Tehran, Iran, February, 2006.
16. Goering, C., Campion, R., Schwab, A. and Pryde, E. 1982. Evaluation of soybean oil-aqueous ethanol micromulsions for diesel engines.
17. Gunstone, F.D. and Hamilton, R.J. 2001. *Oleochemical manufacture and applications*, Blackwell.
18. Guo, Y. 2005. Alkaline-catalyzed production of biodiesel fuel from virgin canola oil and recycled waste oils. PhD dissertation, Department of Mechanical Engineering, the University of Hong Kong, Hong Kong, p. 184.
19. Harrington, K.J. 1986. Chemical and physical properties of vegetable oil esters and their effect on diesel fuel performance. *Biomass* 9, 1-17.
20. He, Y. and Bao, Y. 2003. Study on rapeseed oil as alternative fuel for a single-cylinder diesel engine. *Renewable energy* 28, 1447-1453.
21. Kafuku, G., Mbarawa, M. 2010. Alkaline catalyzed biodiesel production from *Moringa oleifera* oil with optimized production parameters. *Appl Energy* 87(8), 2561-2565.
22. Lam, M.K., Lee, K.T. Mohamed, A.R. 2010. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. *Biotechnology Advances* 28, 500-518.
23. Leung, D.Y.C., Guo, Y., 2006. Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production. *Fuel Process Technology* 87, 883-890.
24. Lima, J.R.O., da Silva, R.D., da Silva, C.C.M., dos Santos, L.S.S., dos Santos Jr., J.R., Moura, E.M., de Moura, C.V.R. 2007. Biodiesel from babassu (*Orbignya sp.*) synthesized via ethanolic route. *Química Nova* 30, 600-603.
25. Ma, F. and Hanna, M.A. 1999. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology* 70, 1-15.
26. Ma, F., Clements, L.D., Hanna, M.A., 1998. The effects of catalyst, free fatty acids, and water on transesterification of beef tallow. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers* 41, 1261-1264.
27. Maceiras, R., Rodríguez, M., Cancela, A., Urréjola, S., Sánchez, A. 2011. Macroalgae: raw material for biodiesel production. *Appl Energy* 88(10), 3318-3323.
28. Orchard, B., Jon, D., John, C. 2007. Developments in biofuel processing technologies. *World Pumps* 487, 24-28.
29. Pinto, A.C., Guarieiro, L.L.N., Rezende, M.J.C., Ribeiro, N.M., Torres, E.A., Lopes, W.A., Pereira, P.A.P., de Andrade, J.B. 2005. Biodiesel: An Overview. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 16, 1313-1335.
30. Sancho Araujo, V.K.W., Hamacher, S., Scavarda, L.F., 2010. Economic assessment of biodiesel production from waste frying oils. *Bioresource Technology* 101, 4415-4422.
31. Schwab, A., Bagby, M. and Freedman, B. 1987. Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils. *Fuel* 66, 1372-1378.
32. Schwab, A.W., Dykstra, G.J., Selke, E., Sorenson, S.C., Pryde, E.H., 1988. Diesel fuel from thermal decomposition of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 65, 1781-1786.



33. Singh, S.P., Singh, D. 2010. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14,200–216.
34. Sonntag, N. 1979. Reactions of fats and fatty acids. *Bailey's industrial oil and fat products* 1, 99-176.
35. Sprules, F.J. 1950. Production of fatty esters. Google Patents.
36. Talebian, A.K., Saidina Amin, N.A., Mazaheri, H. 2013. A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil. *Applied Energy* 104, 683–710.
37. Tan, M.E., Van Gerpen, J.H. 1999. Kinematic viscosity of biodiesel and its blends with diesel fuel. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 76, 1511-1513.
38. Zhang, Y., Dube, M.A., McLean, D.D., Kates, M. 2003. Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis. *Bioresour Technol* 90, 229–240.
39. Ziejewski, M., Goettler, H., Pratt, G.L. 1986. International congress and exposition, Detroit, MI; 24–28 February [Paper No. 860301].
40. Ziejewski, M., Kaufman, K.R., Schwab, A. and Pryde, E. 1984. Diesel engine evaluation of a nonionic sunflower oil-aqueous ethanol microemulsion. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 61, 1620-1626.