

تهیه متیل استر روغن کلزا به عنوان سوخت جایگزین موتورهای دیزل

حمید مشهدی میغانی^۱ - مرتضی الماسی^۲

چکیده

فرآیند شیمیایی تهیه سوخته‌های جایگزین سوخت دیزل که به دلیل منشأ حیاتی آنها بیودیزل نامیده می‌شوند شامل واکنش روغن و الکل در حضور یک کاتالیزور است که منتهی به تولید استر اسیده‌های چرب موجود در روغن اولیه می‌شود. براین اساس بیودیزلها عبارت از استرهای منوالکیل اسیده‌های با زنجیره بلند می‌باشند. به منظور بررسی امکان تهیه سوخته‌های با منشأ گیاهی متیل استر روغن کلزا به عنوان بیودیزل تهیه ومورد ارزیابی قرار گرفت. بیودیزل مورد نظر از واکنش ترنس استریفیکاسیون روغن پالایش شده کلزا با الکل متیلیک در حضور هیدروکسید پتاسیم به عنوان کاتالیزور و دردمای نسبتاً زیاد تهیه گردید. برای خنثی سازی از تیتراسیون با اسید فسفریک و در مرحله جداسازی از روش تقطیر استفاده گردید. روش کروماتوگرافی مایع با بازدهی عالی درصد پیشرفت واکنش و تبدیل روغن به استر را ۹۱/۶٪ نشان می‌دهد. نتایج آزمایشها گرانبوی وشاخص ستان متیل استر خالص کلزا را به ترتیب ۱۵٪ و ۶/۵٪ بیشتر از سوخت دیزل نشان می‌دهد. ارزش حرارتی متیل استر خالص کلزا ۸/۵٪ کمتر از سوخت دیزل بوده و مقدار گوگرد آن نیز تقریباً ۰/۱ میزان گوگرد موجود در سوخت دیزل می‌باشد. نقطه اشتعال بیودیزل خالص ۴۹/۵٪ بیشتر می‌باشند.

- ۱- دکترای مکانیک ماشینهای کشاورزی وعضوهیئت علمی دانشکده کشاورزی دانشگاه آزاد اراک
- ۲- دکترای مکانیک ماشینهای کشاورزی ودانشیار گروه ماشینهای کشاورزی دانشگاه شهیدچمران اهواز

کلید واژه ها : بیودیزل ، بیوفیول ، ترنس استریفیکاسیون ، متیل استر کلزا ، موتورهای دیزل ، آزمون سوخت

مقدمه

استفاده روز افزون از سوخته‌های فسیلی ، افزایش قیمت محصولات نفتی و کاهش ذخایر موجود محققین را در جهت یافتن منابع جدید انرژی غیرنفتی ترغیب نموده است . عمده ترین مصرف سوخته‌های فسیلی در موتورهای احتراق داخلی می باشد . انواع موتورهای اشتعال تراکمی که با سوخت دیزل و موتورهای اشتعال جرقه ای که عمدتاً با بنزین کار می کنند از این سوخته‌ها مصرف می کنند. سوخته‌های جایگزین موتورهای اشتعال جرقه ای گاز مایع ، گاز طبیعی فشرده و انواع الکلها بوده و بکارگیری آنها مزایا و معایب متعددی به همراه دارد . در رابطه با موتورهای دیزل ، سوخته‌های جایگزین بدلیل منشأ حیاتی آنها به نامهای بیودیزل یا بیوفیول^۱ نامیده می شوند . لذا بیودیزل به طیف وسیعی از سوخته‌ها گفته می شود که از انواع روغنهای گیاهی و چربیهای حیوانی تهیه می شوند . فرآیند شیمیایی تهیه این سوخته‌ها شامل واکنش روغن و الکل در حضور یک کاتالیزور است که منتهی به تولید استر اسیدهای چرب موجود در روغن اولیه می شود . این امر باعث بهبود خواص فیزیکی و شیمیایی این مواد می گردد . بنابراین بیودیزلها عبارت از استرهای منوالکیل اسیدهای با زنجیره بلند می باشند . از بین دانه های روغنی کلزا بدلیل امکان استفاده از روغنهای غیر خوراکی در تهیه این سوخته‌ها از مقبولیت بیشتری برخوردار است . سویا ، آفتابگردان و دیگر دانه های روغنی و انواع چربیهای حیوانی نیز در تولید بیودیزلها قابل استفاده می باشند .

این نوع سوخته‌ها از جنبه های تجزیه پذیری ، جایگزینی سریع مواد اولیه و سازگاریهای زیست محیطی از اهمیت به سزایی برخوردار می باشند (کاروانا ، ۲۰۰۰) . عمده ترین مزیت این سوخته‌ها در مقایسه با سوخته‌های مرسوم بالا بودن عدد ستان ، قابلیت آنها در کاهش آلودگیها بواسطه عدم وجود سولفور و مقدار کمتری از هیدرو کربنهای نسوخته در زمان احتراق آنها می باشد (هاینس ، ۱۹۹۹) . وجود منابع متعدد در جهت تولید و عدم نیاز به تغییر زیاد در ساختار موتورهایی که از این سوخته‌ها استفاده می کنند از مزایای دیگر این سوخته‌ها به شمار می رود . عمده ترین مشکلات در راه تهیه این سوخته‌ها مسائل اقتصادی و کسب مقبولیت بیشتر در بازار مصرف است که با اعمال روشهای نوین تولید برطرف خواهد گردید . در ایران که منابع عظیم سوخته‌های فسیلی به عنوان منبع اصلی فراهم آوردن سوخت مورد نیاز است ، تا کنون استفاده از بیودیزل بطور جدی و در سطح ملی مطرح نبوده است . هدف این تحقیق ارائه نگرش

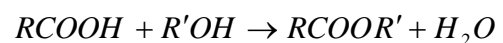
¹ - Biofuel

اجرای و بررسی روشهای کاربردی برای تهیه و ارزیابی این نوع سوختها با تاکید بر مزایای زیست محیطی آنها بوده است. در این تحقیق به دلایل زیر منبع اصلی تهیه بیودیزل روغن کلزا در نظر گرفته شده است:

- کلزا با وارسته های سازگار با شرایط آب و هوایی ایران در غالب مناطق قابل کشت و بهره برداری است.
- امکان استفاده از ارقام پائیزه کلزا به عنوان کشت دوم.
- به دلیل دوره رشد کوتاه مدت نوع بهاره از آن می توان به عنوان تناوب زراعی استفاده کرد.
- درصد بالای میزان روغن موجود در دانه این گیاد در مقایسه با دیگر دانه های روغنی مرسوم.
- گسترش و استفاده از صنایع جنبی وابسته

ساختار شیمیایی روغنها و چربیهای حیوانی

روغنهای گیاهی و چربیهای حیوانی ترکیباتی از انواع اسیدهای چرب، استر، ملکولهای ترکیبات قندی و پروتئینی، موم و صمغ و طیف وسیعی از مواد آلی و معدنی به میزان اندک می باشند. اسیدهای چرب دارای ساختار و شکل کلی زنجیره های کربن که با باندهای پیوندی یگانه یا دوگانه با یکدیگر پیوند دارند بوده و به صورتهای اشباع و غیر اشباع در روغن وجود دارند. در روغنهای گیاهی و چربیها از نوع اسیدهای چرب کربوکسیلیک می باشند. اولین اتم این زنجیره متعلق به گروه کربوکسیل $COOH$ - بوده و اتمهای هیدروژن با پیوندهای یگانه به اتمهای کربن متصل شده اند. گلیسرول که یک الکل با سه عامل بازی است به حالت ترکیب و به میزان قابل توجهی در روغنهای گیاهی موجود است. اسیدهای چرب طی واکنش شیمیایی استریفیکاسیون¹ با گلیسرول مولکولهای بزرگتر منو گلیسرید، دی گلیسرید و تری گلیسرید را به وجود می آورند. غالب مولکولهای گلیسرول با سه مولکول اسید چرب در واکنش استری شدن شرکت کرده و ملکولهای تری گلیسرید را تشکیل می دهند. استریفیکاسیون به نوعی از واکنش شیمیایی گفته می شود که در آن یک الکل با اسید یا مشتقات اسیدی واکنش می دهد. در رابطه با اسیدهای گروه کربوکسیلیک واکنش فوق به صورت زیر می باشد. در این رابطه R' و R ترکیبات وزنجیرهای هیدروکربن می باشند.



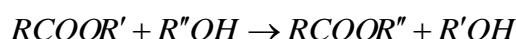
انواع مختلف چربیها و روغنها از نظر نوع و تعداد اسیدهای چربی که در ساختمان آنها وجود دارد با یکدیگر تفاوت دارند. ساختمان مولکولی روغن کلزا مورد استفاده در این تحقیق دارای اسیدهای چرب سنگین بوده که در روغنهای دارای اسید اروسیک بالا، مصارف غذایی کمتری دارد. در ساختمان روغنهای گیاهی ترکیبات دیگری از قبیل ملکولهای فسفاتید متشکل از یک دی گلیسرید که عامل سوم بازی آن با یک ملکول اسید فسفریک در واکنش شرکت کرده و یا مولکولهای پیچیده تر مثل لسیتین، گلیسر و فسفاتها، گلیکولیپیدها و لیپوپروتئینها نیز مشاهده می شوند. وجود برخی ترکیبات سنگین با ملکولها پیچیده مانند اسیدهای چرب مرکب و مواد مومی و صمغی شکل امکان بکارگیری مستقیم این مواد را در

¹ - Esterification

موتورهای احتراق داخلی با مشکل مواجه می‌کند. این امر که به صورت بروز مشکلاتی در مرحله احتراق و سیستم سوخت رسانی مشاهده می‌شود بواسطه چسبندگی زیاد و بالا بودن نقطه جوش این ترکیبات می‌باشد (اشلیک و همکاران، ۱۹۸۸).

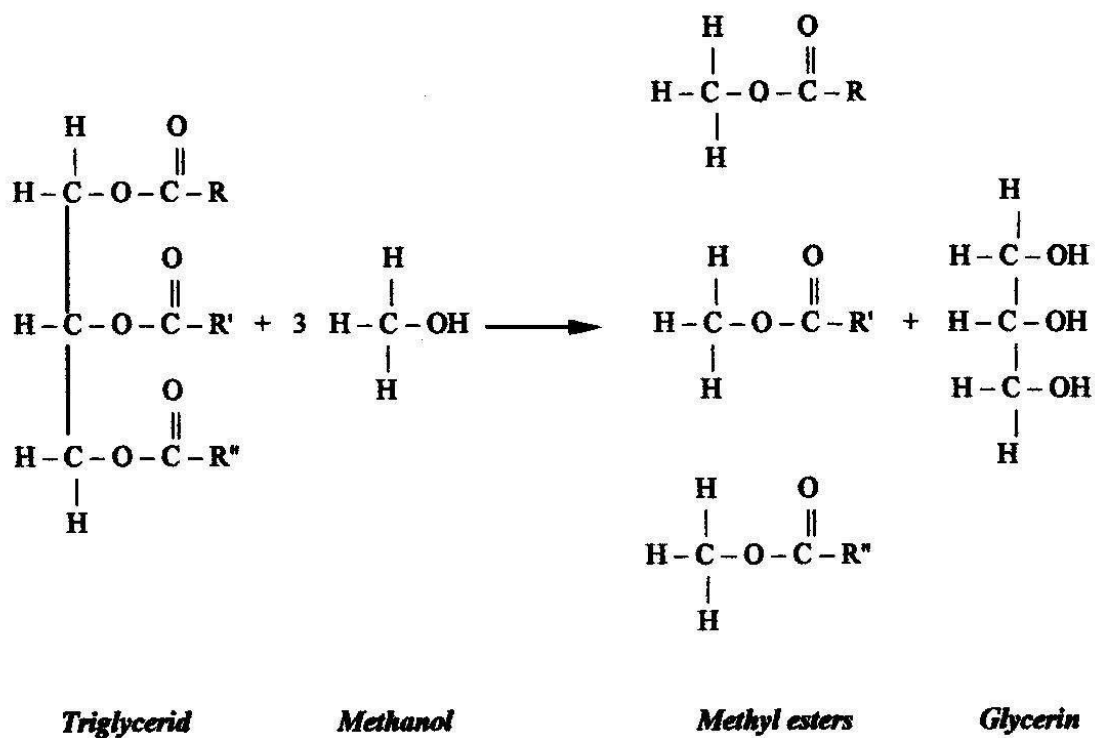
روش کلی تهیه بیودیزل

به منظور بکارگیری مستقیم این ترکیبات به عنوان منبع انرژی در موتورهای احتراق داخلی و دارا بودن شرایط احتراق مناسب لازم است تا ساختار ملکولی این ترکیبات متعادل گردد. بدین منظور ملکولهای ترکیبات روغن در یک واکنش ترنس استریفیکاسیون^۱ و بکارگیری یک الکل متفاوت شرکت می‌کنند. الکل مورد استفاده قادر خواهد بود تا جایگزین الکل اولیه گردیده و استر جدید حاصل می‌شود. این واکنش در حضور کاتالیزورهای اسیدی و بازی انجام پذیر بوده و به صورت کلی زیر است:



در این حالت گلیسریدها با توجه به نوع و تعداد اسیدهای چرب موجود در ساختمان خود با الکل مورد نیاز در واکنش شرکت کرده و استرهای با ساختمان ملکولی جدید بوجود می‌آیند. گلیسرول نهایی به عنوان الکل آزاد شده قابل جداسازی خواهد بود. الکلهای مورد استفاده معمولاً الکل متیلیک یا اتیلیک می‌باشند. چنانچه الکل متیلیک مورد استفاده قرار گیرد واکنش بصورت شکل (۱) خواهد بود. این فرایند موجب شکستن و ساده تر شدن ساختمان ترکیبات روغن خام و بهبود خواص فیزیکی و شیمیایی این مواد جهت استفاده به عنوان منابع سوختی می‌گردد. انجام کامل واکنش مستلزم بکارگیری نسبت استوکیومتری مناسب بین مواد شرکت کننده در واکنش، انتخاب الکل و کاتالیزور مناسب می‌باشد. انتخاب نوع الکل بستگی به در دسترس بودن و مباحث اقتصادی دارد. بدلیل جلوگیری از واکنشهای ناخواسته بین لیستین و ترکیبات فسفات با کاتالیزور بهتر است که از روغن پالایش شده در واکنش استفاده گردد (فریدمن، ۱۹۹۲).

^۱ -Transesterification



شکل (۱) - واکنش ترنس استریفیکاسیون یک تری گلیسرید با الکل متیلیک
مواد و روشها

الف - تهیه سوخت

سوخت مورد نظر متیل استر روغن کلزا^۱ بوده که از ترنس استریفیکاسیون روغن کلزا تهیه گردید. برای تهیه سوخت از روغن پالایش شده از الکل متیلیک در حضور هیدروکسیدپتاسیم بعنوان کاتالیزور استفاده گردید. واکنش در دمای نسبتاً زیاد و به روش مرحله ای^۲ انجام پذیرفت. دمای محیط واکنش بین ۶۵ تا ۷۰ درجه سانتیگراد بوده است. مقادیر، نوع و نسبت مواد شرکت کننده در واکنش طبق روابط زیر بوده و مراحل تهیه سوخت (شکل - ۲) آمده بقرار زیر است:

حجم روغن مصرف شده برحسب لیتر $\times 0.225 =$ حجم الکل متیلیک مورد نیاز بر حسب لیتر
حجم روغن مصرف شده بر حسب لیتر $\times 0.13 =$ مقدار وزنی هیدروکسید پتاسیم مورد نیاز بر حسب گرم

مرحله اول: مخلوط کردن الکل و کاتالیزور

این مرحله برای سهولت در انجام واکنش بوده و شامل حل کردن هیدروکسید پتاسیم جامد در الکل متیلیک می باشد. الکل و کاتالیزور مصرفی بایستی از درجه خلوص بالایی برخوردار بوده و حتی الامکان درصد آب

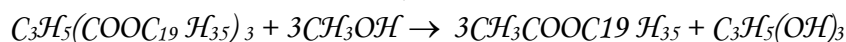
¹ - Rapeseed methyl ester ; RME

² - Batch type process

موجود در آنها کم باشد . وجود آب در هر مرحله از واکنش موجب اختلال در مراحل جداسازی و بروز واکنشهای ناخواسته می شود .

مرحله دوم : ترنس استر یفیکاسیون اولیه

در این مرحله مقادیر مورد نظر از مواد شرکت کننده در واکنش در یک ظرف با حجم تقریبی ۸ لیتر قرار داده □ و تا دمای ۶۵ تا ۷۰ درجه درجه سانتیگراد حرارت داده می شوند . زمان واکنش این مرحله ۱/۵ ساعت می باشد و در این مدت محتویات ظرف بشدت بهم زده می شود . با در نظر گرفتن یک فرمول تقریبی برای روغن کلزا (نای و وساوت ویل ، ۱۹۹۱) معادله انجام واکنش به صورت زیر است :



در پایان مرحله اول پس از گذشت ۱/۵ ساعت به دلیل تفاوت جرم حجمی مواد باقیمانده و ته نشینی مواد سنگین تر یک محیط دو فازی در ظرف به وجود می آید . فاز روپی شامل متیل استر کلزا ، الکل اضافی واکنش ، مقدار اندکی از کاتالیزور مصرفی ، ملکولهای روغن باقیمانده که به استر تبدیل نشده و گلیسرول ته نشین نشده می باشد . فاز زیرین حاوی گلیسرول ، کاتالیزور اضافی ، صابونهای پتاسیم و بعضی مواد که ممکن است در مراحل پالایش روغن به آن اضافه می شوند ، می باشد .

مرحله سوم : مرحله تکمیل واکنش

در جهت بالا بردن بازده تبدیل روغن به استر و بدلیل لزوم خارج کردن گلیسرول از محیط استر و موادی که در مرحله قبل ته نشین نشده اند مرحله قبل مجدداً تکرار می شود .

مرحله چهارم : خنثی سازی

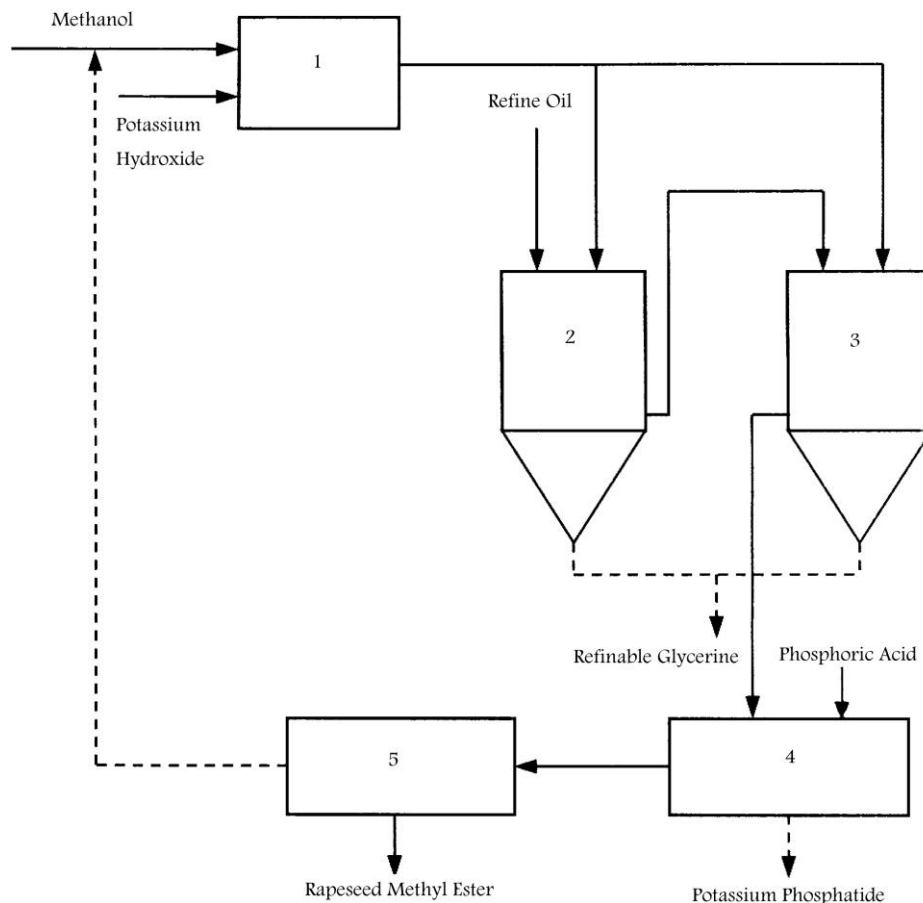
با توجه به شرایط واکنش استرنهایی حاوی مقدار زیادی هیدروکسید پتاسیم و الکل اضافی می باشد . مرحله خنثی سازی برای بالا بردن بازده مرحله تفکیک مواد در مراحل بعدی انجام می پذیرد . این مرحله شامل استفاده از اسید فسفریک به روش تیتراسیون می باشد . برای این کار حجم معینی از محصول نهایی واکنش انتخاب و با اضافه کردن معرف فنل فتالین در محیط عمل اضافه کردن اسید فسفریک تا حصول رنگ ارغوانی ادامه می یابد .

مرحله پنجم : جداسازی

متیل استرنهایی حاوی ترکیبات مختلفی از جمله روغنهای تبدیل نشده با ملکولهای سنگین ، مقداری آب ، الکل ، کاتالیزور ، اسیدفسفریک باقیمانده از مراحل قبل می باشد. این مواد در صورت باقی ماندن در سوخت نهایی باعث بروز اثرات نامطلوب در نحوه احتراق و بروز بوی بد و دود می کنند . برای جداسازی از روش تقطیر جزء به جزء^۱ استفاده گردید . برای این منظور پس از انجام چند مرحله آزمون تقطیر نمونه و

¹ - Fractional distillation

مشاهدات مسقیم برشهایی که نقطه جوش آنها بین ۲۳۵ تا ۴۱۰ درجه سانتیگراد بودند به عنوان برشهای مناسب انتخاب گردید .



شکل (۲) - مراحل تهیه متیل استر کلزا

ب - تجزیه کمی و کیفی روغن و متیل استر کلزا

به جهت لزوم اطلاع از نوع و میزان ترکیبات شرکت کننده در واکنش از روشهای کروماتوگرافی مایع با بازدهی عالی^۱ و طیف سنجی مادون قرمز^۲ برای شناسایی پیوندهای ملکولی و ترکیبات مورد نظر استفاده گردید . کروماتوگرافی مایع با بازدهی آلی با استفاده از دستگاه مدل \square *HPLC 535* ساخت شرکت *BIO_TEK KONTRON* و طیف سنجی مادون قرمز با دستگاه کارخانه *SHIMADZO* مدل *470_A*

^۱ - High performance liquid chromatography ; HPLC

^۲ - Infra red spectrometry ; IR

بوده است . به جهت بررسی مشخصه های سوختی و مقایسه با سوخت دیزل مرسوم نمونه متیل استر کلزا تهیه شده به عنوان بیودیزل در آزمایشگاه مجتمع پالایشگاه شازند مورد ارزیابی قرار گرفت . آزمونها شامل اندازه گیری وزن مخصوص ، گرانروی سینماتیکی ، نقطه اشتعال ، نقطه ریزش و ابری شدن ، محدوده تقطیر ، شاخص کنرادسون ، میزان خاکستر ، اندازه گیری مقدار گوگرد اسیدیته ، شاخص ستان و میزان آب موجود در سوخت بوده است . این آزمونها بر اساس استانداردهای انجمن آزمون و مواد آمریکا^۱ بوده و نتایج آنها در جدول (۱) نشان داده شده است .

بحث و نتیجه گیری

نتایج آزمون کروماتوگرافی روند تغییرات ساختمان ملکولی و شکسته شدن ۹۱/۵۶٪ ملکولای سنگین روغن و تبدیل به متیل استر کلزا را نشان می دهد . نتایج آزمونهای سوخت نشان می دهد که وزن مخصوص و گرانروی سینماتیکی سوخت دیزل به ترتیب به میزان ۳/۶٪ و ۱۲/۸٪ نسبت به متیل استر بیشتر است . این موضوع قبلاً نیز مورد تأیید پترسون و همکاران (۱۹۹۶) قرار گرفته است . نقطه اشتعال متیل استر کلزا به میزان قابل توجهی حدود ۲/۷ برابر سوخت دیزل بوده که در رابطه با ایمنی در نگهداری آن بسیار حائز اهمیت می باشد . این امر نتیجه وجود هیدروکربنهای آلیفاتیک با زنجیره های کوتاه در ساختمان سوخت دیزل و نیز باندهای پایدار دوگانه در ساختمان متیل استر کلزا می باشد . در این شرایط پایداری و مقاومت بیودیزل در برابر تبخیر بیشتر بوده و محدوده تبخیر اندازه گیری شده بطور میانگین ۱۹/۵٪ افزایش نسبی داشته است .

پایین تر بودن نقطه ریزش و ابری شدن متیل استر کلزا نسبت به سوخت دیزل به ترتیب تا میزان ۳ و ۲/۵ برابر نیز از نکات قابل توجه کارایی بهتر آن در دماهای پایین است به دلیل وجود گلیسرین آزاد در آن می باشد . نتایج آزمونها کاهش

فوق العاده میزان گوگرد به عنوان یکی از آلاینده های مهم سوخت دیزل در متیل استر کلزا را نشان می دهد . آلد و همکاران (۱۹۹۰) این امر را به دلیل عدم وجود گوگرد در منشأ اولیه تهیه این سوختها می دانند . نتایج آزمون ارزش حرارتی کاهش ۸/۵٪ این پارامتر را در مقایسه با سوخت دیزل برای متیل استر کلزا نشان می دهد . وجود ترکیبات مختلف اکسیژن دار و مقدار بیشتر آب موجود در متیل استر کلزا که نتایج تیف سنجی مادون قرمز آنرا مورد تأیید قرار می دهد دلایل اصلی این تفاوت می باشند . این ترکیبات باعث کاهش محتوای گرمایی کل واکنش احتراق می گردند (خسروی ، ۱۳۷۸) . دلایل مشابه افزایش عدد ستان به میزان ۶/۵٪ را برای متیل استر کلزا موجب می گردند .

¹ - American Society for Test and Material ; ASTM

جدول (۱) - مقایسه خصوصیات متیل استر کلزا و ترکیبات مختلف آن با سوخت دیزل مورد استفاده در ایران

روش آزمون	سوخت‌های مورد مقایسه		واحد	مشخصه سوخت
	استر کلزا	سوخت متیل دیزل مرسوم		
D- ۱۲۹۸	۰/۸۸۲	۰/۸۵۰	گرم برسانتیمتر مکعب	وزن مخصوص در ۱۵ °C
D-۴۴۵	۴/۷	۴/۱	سانتی استوک	گرانروی سینماتیک در ۴۰ °C
D-۸۶	۲۳۵ - ۴۱۰	۱۶۰ - ۳۸۰	درجه سانتیگراد	درجه حرارت تقطیر
D-۹۳	۱۶۲	۶۰	درجه سانتیگراد	نقطه اشتعال
D-۹۸	-۳	۰	درجه سانتیگراد	نقطه ریزش
D- ۲۵۰۰	-۷	-۳	درجه سانتیگراد	نقطه ابری شدن
D- ۱۲۶۶	۰/۰۰۸	۰/۰۸	درصد وزنی	میزان گوگرد
D- ۴۸۶۶	۳۹/۰۰	۴۲/۳	مگاژول بر کیلوگرم	ارزش حرارتی
D-۹۷	۵۳/۸	۵۰/۵	-	عدد ستان
D-۴۸۲	۰/۰۰۵	۰/۰۱	درصد وزنی	خاکستر
D-۱۹۸	۰/۰۲	۰/۰۲۵	درصد وزنی	شاخص کنرادسون
D-۳۲۴	۰/۱	۰/۰۴	میلی گرم هیدروکسید پتاسیم	اسیدیته
کارل فیشر	۴۴۲	۱۱۴	قسمت در میلیون	میزان آب

۱. خسروی ، مرتضی . ۱۳۷۶ . شیمی نفت . انتشارات دانشگاه تهران

2. Caruana , C. M. 2000 . *Pollution control drives new interest in biodiesel . Chemical engineering process . Vol. (84) : 14 – 18 .*
3. Freedman , B. 1992 . *Fatty ester from vegetable oils for use as a diesel fuel . Proceeding of the international conference on vegetable oils as fuel . ASAE , St. Joseph MI . Pages 287 - 294 .*
4. Haines , H. 1999 . “ *Truck in the park* “ *Demonstration process from the commercialization of biodiesel . NCATT center . University of Idaho . Moscow , ID 83843 .*
5. Nye , M. and H. Southwell . 1991 . *Ester from rapeseed oil as diesel fuel . Proceeding from the vegetable oil as diesel fuel seminar III . Northern agricultural energy center , Peoria , IL .*
6. Peterson , C.L. , G. Moller and D. Reece . 1996 . *Optimization of batch type ethyl ester process . USA Cooperative state research cervice , Agreement No. 93 : 1- 8627 .*
7. Schlik , M . L . , M . A . Hanna and J.T. Schinstock . 1998 . *Soybean and sunflower oil performance in a diesel engine . Trans. of ASAE , 31 : 134 - 149 .*