تولید متیل استر روغن منداب و تعیین خواص شیمیایی و فیزیکی آن به عنوان بیودیزل

عبدالعلی فرزاد[۱]- عبدالله کریمی سلوکلو[۲]- محمدحسین حداد خدا پرست[۳]- مهدی خجسته پور[۱]

۱- استادیار دانشگاه فردوسی مشهد، مرکز پژوهشی ماشین های کشاورزیRCAM.um.ac.ir
۲-دانشجوی سابق کارشناسی ارشد- دانشگاه فردوسی مشهد
۳ - استاد دانشگاه فردوسی مشهد، گروه صنایع غذائی

چکیده:

منداب از خانواده براسیکا، یکی از گیاهان دانه روغنی بومی ایران است که توانایی رشد در زمین های فقیر و نامناسب را دارد. در این تحقیق روغن دانه های این گیاه بعنوان ماده اولیه تولید بیودیزل مورد استفاده قرار گرفت. استرسازی آن با استفاده از الکل متانول و با کارگیری هیدروکسید پتاسیم بعنوان کاتالیزور انجام گرفت. ویژگی های بیودیزل تولید شده از روغن منداب با سوخت دیزل نوع ۲ و بیودیزل استاندارد مقایسه شد. ویژگی های بدست آمده از متیل استر منداب در اکثر موارد در بازه تعریف شده استاندارد یادشده بود. میزان گوگرد بیودیزل تولید شده بیشتر از حد استاندارد بود، ولی همین مقدار در مقایسه با گازوئیل نوع ۲ حدود ۸۲ درصد کمتر بوده است. بطور کلی نتایج حاصله حاکی از آن است که بیودیزل روغن منداب، یک منبع سوختی جایگزین مناسبی برای سوخت دیزل می تواند باشد.

کلمات کلیدی: بیودیزل، خواص سوخت، روغن های گیاهی، متیل استر

۱- مقدمه:

در سالهای اخیر بدلیل کاهش منابع سوختهای فسیلی و آلایندگی این گونه از سوختها تحقیقات وسیعی در راستای امکان استفاده از بیودیزل به جای سوخت دیزل انجام یافته است. بیوگاز، بیواتانول، بیوبنزین و بیودیزل از مهمترین

اعضای این خانواده ازسوخت ها محسوب می‌شوند. از آنجا که قسمت اعظم آلاینده‌ها نظیر ترکیبات نیتروژن، منواکسید کربن، دی اکسید کربن و ذرات جامد معلق از گاز خروجی اگزوز موتورهای دیزل منتشر می‌شوند تحقیق در راستای یافتن سوخت های جایگزین و مناسب مخصوصاً برای سوخت دیزل سهم وسیعی از تحقیقات را به خود اختصاص داده است (۹).

دانه روغنی گیاه منداب در ایران از قرن ها پیش شناخته شده بود و بیشتر به عنوان سوخت چراغ و مصارف دارویی داشت مورد استفاده واقع می شد. این گیاه درتمامی نقاط سردسیر محصول می دهد. امروزه این محصول به صورت تجارتی درکانادا، اروپا، روسیه، چین، ژاپن، هندوستان، آمریکای جنوبی، آفریقای جنوبی و استرالیا کشت می شود. این گیاه را می توان در بسیاری از ارتفاعات بلند مناطق گرمسیری نیز کشت کرد. گونه های مقاوم آن قادرند در برابر دوران طولانی سرما و زمین پوشیده از برف مقاومت کنند.

در سال ۱۹۷۰ متوجه عوارض سوء اسید اروسیک موجود در روغن منداب شدند و پس از آن با مهندسی ژنتیک، بذر اصلاح شده منداب وارد بازار اروپا شد. با این تغییر در رژیم پروتوپلاسم گیاه توانستند میزان اسید اروسیک را شدیدا" کاهش داده و سطح گلوکوزینولات آن را هم در حد استاندارد قابل مصرف، حذف نمایند. از این تاریخ (۱۹۷٤) دانه روغنی مذکور با نام منداب با اسید اروسیک خیلی کم[1] نامیده شد. کانادایی ها اسامی مختلفی برروی این نژاد اصلاح شده گذاشتند. در ابتدا کانبرا[2] و سپس کانولا[3] نامیدند که هم اکنون به همین نام مشهور است (۳).

چهار روش اصلی برای تولید و استفاده بیودیزل از روغن های گیاهی وجود دارد که عبارتند از:

۱- استفاده مستقیم از روغن‌های گیاهی به عنوان سوخت

۲- میکرو امولسیون

۳- پیرولیز

٤- ترانس استریفیکاسیون روغن.

[1]LEAR: Low Erucic Acid Rapeseed
[2]Canbra-Canadian Brassica
[3]Canola

روش استفاده مستقیم از روغن های گیاهی به عنوان سوخت دارای مزایایی از جمله راحتی در حمل و نقل، محتوی انرژی حرارتی مناسب، و تجدیدپذیری آنها می باشد. اما استفاده از این مواد بدلیل ایجاد خرابی زود هنگام دستگاه های سوخت رسانی موتور در اثر بالابودن ویسکوزیته، ایجاد رسوب در سیستم احتراق موتور به واسطه آلاینده‌های موجود در روغن، آلودگی زودهنگام روغنهای روان‌ساز، فراریت کم و پایین بودن ضریب اشتعال، فعالیت شیمیایی هیدروکربن‌های غیراشباع، تشکیل رسوب کربن بر روی قطعات موتور و چسبندگی رینگهای روغن، با معایبی همراه است (۸). لذا استفاده مستقیم از این مواد مناسب نبوده و نیازمند تغییر در خواص آنها است(٦). در صنعت ترانس استریفیکاسیون یا آلکولیز از رایج ترین روش ها برای تولید سوخت از روغنهای گیاهی و چربی های حیوانی است (۸). ترانس استریفیکاسیون عبارت از واکنش دادن یک روغن گیاهی یا چربی حیوانی با یک الکل می باشد. در یک تحقیق نشان داده شده است که، با استفاده از بیودیزل خالص حاصل از روغن های پسماند، آلاینده ها کاهش محسوسی داشته اند، بطوری که مونوکسیدکربن ۵۸/۹ درصد، دی‌اکسید کربن ۸/٦ درصد، اکسیدنیتروژن ۳۷/۵ درصد، دی‌اکسیدگوگرد ۵۷/۷ درصد کاهش داشته است (۱۱).

در این تحقیق روغن منداب بعنوان ماده اصلی و اولیه تولید بیودیزل مورد استفاده قرار گرفته و ترانس استریفیکاسیون آن با استفاده از الکل متانول و به نسبت مولار روغن به الکل ۱ به ٦ و به کارگیری هیدروکسید پتاسیم بعنوان کاتالیزور انجام شد. ویژگی های بدست آمده از متیل استر منداب در اکثر موارد در بازه تعریف شده استاندارد بود. بطور کلی نتایج حاصله حاکی از آن داشت که بیودیزل روغن منداب، می تئاند یک منبع سوختی جایگزین مناسب برای سوخت دیزل باشد.

۲- مواد و روشها

روغن خام دانه های گیاه منداب که به روش مکانیکی (پرس) تولید شده بود، از بازار تهیه شد. در روش تولید مکانیکی، اسیدهای چرب آزاد روغن کمتر شده و در مرحله تصفیه بازده تولید بیودیزل افزایش می یابد (۳).

کلیه مراحل تصفیه و تولید متیل استر روغن منداب در آزمایشگاه شیمی آلی مجتمع آزمایشگاهی گروه صنایع غذایی دانشکده کشاورزی دانشگاه فردوسی مشهد و آزمایش های مربوط به اندازه گیری خصوصیات فیزیکی و شیمیایی سوخت بیودیزل حاصله در آزمایشگاه شیمی پژوهشکده صنعت نفت تهران انجام شد.

تهیه بیودیزل شامل مراحل زیر است :

۱- مرحله تصفیه روغن خام

۲- مرحله انجام واکنش روغن و الکل در حضور یک قلیا

۳- مرحله شستشو

٤- مرحله خشک کردن توسط یک جاذب رطوبت.

تصفیه روغن خام به روش .Obrien et al (۱۵) و تولید متیل استر به روش .Lang et al (۱۲) و (۱۳)، که یک روش دو مرحله ای است، انجام شد. علت استفاده کردن از روش دو مرحله ای به جای روش یک مرحله ای بازده بیشتر آن بود (۷). شستشو با آب مقطر در سه نوبت انجام گرفت. برای خشک کردن از سولفات سدیم استفاده شد. پس از مرحله خشک کردن، ماده باقی مانده متیل استر نهایی با درجه خلوص بالاست. این ماده جهت تست موتوری و تعیین پارامترهای سوختی ذخیره و نگهداری می شود.

۳- انجام آزمون های سوخت

برای اندازه‌گیری چگالی از دستگاه چگالی‌متر دیجیتال تحت استاندارد D4052 استفاده گردید. گرانروی سینماتیکی براساس زمان عبور حجم معینی از مایع در دمای ثابت ٤۰ °C اندازه‌گیری شد. گرانروی براساس رابطه زیر محاسبه گردید (۵):

$$V = C.T \qquad (۱)$$

که در آن: V، C و T بترتیب گرانروی سینماتیکی (سانتی استوکس)، ثابت کالیبره گرانروی‌سنج (میلیمتر بر مجذور ثانیه بر ثانیه) و متوسط زمان عبور نمونه (ثانیه)، می باشد.

دمای نقطه اشتعال یکی از معیارهای سنجش تمایل نمونه به تشکیل ترکیب قابل اشتعال با هوا تحت شرایط کنترل شده آزمایشگاه می‌باشد. نقطه اشتعال سوخت پایین‌ترین دمایی است که در آن سوخت به اندازه کافی به بخار تبدیل می‌شود و با هوا یک مخلوط قابل اشتعال ایجاد می‌کند، بطوری که با نزدیک شدن شعله آتش به آن در یک لحظه مشتعل و سپس خاموش می‌شود. این پارامتر از رابطه زیر محاسبه گردید.:

$$FP = C + 0.0033\,(760 - P) \qquad (۲)$$

که در آن: C ، P و FP بترتیب ، نقطه اشتعال بدست آمده از آزمون (درجه سانتیگراد)، فشار هوای محل آزمایش (میلیمتر جیوه) و نقطه اشتعال تصیح شده (درجه سانتیگراد)، می باشد.

اندازه گیری میزان گوگرد به روش اشعه ایکس انجام شد.

ارزش حرارتی سوخت عبارت از میزان انرژی آزاد شده از واحد جرم ماده می‌باشد که به دو صورت خالص و ناخالص ارزیابی می شود. این آزمایش بوسیله دستگاه کالری‌متر بمب انجام شد. در این روش ارزش حرارتی با سوختن حدود یک گرم از نمونه در بمب کالری‌متر در شرایط کنترل شده آزمایشگاه شیمی پژوهشکده صنعت نفت تهران تعیین گردید. ارزش حرارتی بطور اتوماتیک از محاسبه دمای قبل، بعد و در حین احتراق و با در نظر گرفتن انتقال حرارت در دستگاه بدست آمد. عدد حاصله با در نظر گرفتن مقدار گوگرد موجود در نمونه تصحیح گردید. ارزش حرارتی محاسبه شده توسط دستگاه بصورت ارزش حرارتی خالص بود و می‌توان با توجه به رابطه (۳) ارزش حرارتی ناخالص آن را محاسبه نمود (۵):

$$Q_n = Q_g - 0.2122\ \ H \qquad (۳)$$

که درآن:

Q_n: ارزش حرارتی خالص در فشار ثابت و دمای ۲۵ درجه سانتیگراد (مگاژول برکیلوگرم)

Q_g: ارزش حرارتی ناخالص در حجم ثابت و دمای ۲۵ درجه سانتیگراد (مگاژول برکیلوگرم)

H: درصد جرمی هیدروژن در نمونه، می باشند.

شاخص ستان عددی است که بیانگر درصد حجمی ستان و هپتا متیل ننان دریک سوخت مرجع می‌باشدکه دارای همان خواص احتراقی سوخت نمونه می باشد. اندازه گیری عدد ستان توسط موتور سی.اف.آر در آزمایشگاه موتورهای حرارتی دانشگاه تبریز انجام شد (٤).

اندازه‌گیری عدد اسیدی یک نمونه بر مبنای اندازه‌گیری وزن ماده بازی لازم جهت خنثی کردن یک گرم نمونه می‌باشد. این آزمایش بوسیله دستگاه تیتراسیون با استفاده از هیدروکسید پتاسیم انجام گردید. بدین صورت که وزن مشخصی از نمونه در مخلوطی از تولوئن و پروپانول و مقدار اندکی آب تیتر شد (١).

پایین‌ترین دمایی که سوخت هنوز در آن به حالت سیال است را نقطه ریزش گویند. این آزمون توسط دستگاه تعیین نقطه ریزش انجام گردید. بدین صورت که سرد کردن را پس از ظهور حالت مومی ملکولهای سنگین ادامه داده تا تمام نمونه به حالت مومی و متبلور درآید و دیگر سوخت جریان نیابد. دمای آستانه توقف جریان به عنوان نقطه ریزش درج گردید (٤).

نتایج و بحث

ویژگی های فیزیکی و شیمیایی متیل استر روغن منداب (بیودیزل)

نتایج کلیه آزمون های سوخت متیل استر (بیودیزل) روغن منداب در مقایسه با دیگر استرها درجدول ١ نشان داده شده است. نتایج این آزمون ها، نشان می دهد که بیشتر خصوصیت های متیل استر روغن منداب به راحتی قابل مقایسه با دیگر استرها و استاندارد بیودیزل می باشد.

میزان چگالی ٠/٨٨٢ گرم بر سانتیمتر مکعب بوده که نزدیک به چگالی سوخت دیزل مورد نظر است. این خصوصیت یکی از ویژگی های بسیار مهم در استفاده از این استر به عنوان سوخت جایگزین می باشد (چگالی گازوئیل ٠/٨٣٩ گرم بر سانتیمتر مکعب گزارش شده است).

میزان ارزش حرارتی اندازه گیری شده استر روغن منداب نسبت به سایر استرها بالاتر بوده و این افزایش می تواند به دلیل ساختار روغن منداب و وجود اسید اروسیک، که یک اسید چرب ۲۲ کربنه با یک باند دو گانه می باشد، توجیه گردد.

مقدارگرانروی سینماتیکی بیودیزل منداب ٤/٩ بوده که در بازه قابل قبول استانداردASTM [٤] قرار دارد.

نقطه اشتعال ۱۳۱ درجه سانتیگراد بدست آمد که ۱ درجه سانتیگراد از حداقل دمای نقطه اشتعال قابل قبول استاندارد ASTM بیشتر است. این دما در مقایسه با نقطه اشتعال سوخت دیزل متداول حدود ۷۰ درجه بیشتر بوده و در نتیجه از درجه اطمینان بیشتری برای نگهداری و انبار کردن سوخت و ایمنی در حمل و نقل برخوردار است. به طور کلی نقطه اشتعال، به دلیل بالا بودن فشار تراکم موتورهای دیزل امروزی، به طور مستقیم در کیفیت کار موتور تاثیرگذار نیست.

نقطه ریزش بیودیزل تولید شده ۳ درجه از میزان استاندارد آن کمتر بوده ولی حدود ۱ درجه از سوخت دیزل بیشتر است.

اسیدیته بیودیزل منداب ۰/۱ میلی گرم هیدروکسیدپتاسیم برای هرگرم نمونه اندازه گیری شد که به میزان ۸۷/۵ درصد از میزان استاندارد آن کمتر است.

شاخص ستان اندازه گیری شده نیز در حد قابل قبولی می باشد که در بهتر سوختن و کاهش میزان کوبش موتور موثر است. شاخص ستان سوخت های دیزل تجاری در محدوده ۵۰ الی ٦۰ قرار دارد (٤).

نتیجه گیری

عمل متیل استر کردن روغن منداب باعث کاهش نقطه ریزش، آن گردید. بطوریکه نقطه ریزش آن از گازوئیل نیز کمتر شد. همچنین، گرانروی و اسیدیته بالای روغن منداب به میزان قابل قبولی کاهش یافت. ارزش حرارتی روغن منداب استر شده نزدیک به ارزش حرارتی گازوئیل نوع ۲ بدست آمد و عدد ستان آن در حد قابل قبول استانداردهای معرفی شده می باشد.

[4] American Society for Testing Materials

جدول۱- خصوصیات متیل استر روغن منداب در مقایسه با دیگر استرها

خصوصیت	واحد	روش آزمایش ASTM	استاندارد بیودیزلASTM 6751-02	استر روغن منداب	استر روغن ESG	استر روغن سویا	استر روغن پنبه دانه
چگالی	g/cm^3	D4052	۰/۸۷-۰/۹۰	۰/۸۸۲	۰/۸۷۹	۰/۸۸۵	۰/۸۷٤
ارزش حرارتی)	MJ/Kg	D240	-	٤۳/۷٦	۳۸/٦۷	۳۹/۷۵	٤۰/۳۲
گرانروی سینماتیک	mm^2/s	D445	۱/۹-٦/۰	٤/۹	۵/۰	٤/۳	٤/۰
نقطه اشتعال	°C	D93	حداقل ۱۳۰	۱۳۱	۱۲۷	٦۹	۷۰
نقطه ریزش	°C	D97	-۱۰ -۱۵	-۷	-۱۰	-۰/۷	-۳
میزان گوگرد	درصد w	D2622	۰/۰۵	۰/۱۳	۰/۰٤	-	-
عدد اسیدی	mg KOH/mg	D974	۰/۸	۰/۱۰	۰/۰۹	-	-
شاخص ستان	-	D976	≥٤۹	۵٤	٤۹	٤۸/۲	-

منابع

۱. باخدا، ح. ۱۳۸۲. امکان استفاده از روغن منداب شتری به عنوان سوخت جایگزین و معرفی تکنولوژی تولید آن. پایان نامه کارشناسی ارشد، واحد علوم و تحقیقات دانشگاه آزاد اسلامی تهران.

۲. بهشتیان، ع. ۱۳٤۹ .تاریخچه عصارخانه. مجله تصویر و طرح، ۹۹: ۳۰-۳۵

۳. حداد خداپرست، م. ۱۳۷۳ . تکنولوژی روغن های خوراکی. چاپ اول، انتشارات دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد.

٤. رنجبر، ا.، قاسم زاده، ح.، داوودی، ش. ۱۳۸۲ . توان موتور و تراکتور. چاپ سوم، انتشارات دانشگاه تبریز، تبریز.

۵. مشهدی میغانی، ح. ۱۳۸۱ . تحقیق درباره بکارگیری متیل استر روغن کلزا به عنوان سوخت در موتور اشتعال تراکمی کم دور. پایان نامه دوره دکتری، واحد علوم و تحقیقات دانشگاه آزاد اسلامی تهران.

6. Agarwal, A. k.2007.Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuel for combustion engines. *Progress in energy and combustion science, 33: 233-271*.

7. Ahn, E., Koncar, M., Mittelbach, M., and Man, R. 1995. A low-waste process for the production of biodiesel. *Separation Science and Technolgy, 30: 2021-2033*.

8. Altin, R., Cetinkaya, S., and Yucesu, H.S. 2001. The potential of using vegetable oil fuels as fuel for diesel engines. *Energy Conversion and Management, 42: 529–538.*

9. Caruana, C. M. 2000.Pollution control drives new interest in biodiesel. *Chemical engineering process. 84:14–18.*

10. Chakrabarti, M., and Ahmad, R. 2009. Investigating possibility of using least desirable edible oil of eruca sativa L., in biodiesel production: A review. *Pak. J. Bot., 41: 481-487.*

11. Dorado, M.P., Ballestros, E., Arnal, J.M., Gomez, J., and Lopez, F.J. 2003. Exhaust emissions from a diesel engine fueled with transesterified waste olive oil. *Fuel, 82: 1311-1315.*

12. Lang, X., Dalai, A.K., Bakhshi, N.N., Reaney, M.j., and Hertz, P.B. 2001. Preparation and characterization of bio-diesel from various bio-oil. *Bioresorce Technology, 80: 53-62.*

13. Lang, X., Dalai, A.K., Reaney, M.j., and Hertz, P.B. 2007. Biodiesel ester as lubricity additives. *Bioresorce Technolgy, 98: 2027-2033.*

14. Li, S., Wang, Y., Dong, S., Yang, C., and Cao, F. 2009. Biodiesel production from eruca sativa gars vegetable oil and motor, emissions properties. *Renewable Energy, 34: 1871-1876.*

15. Obrien, R.D., Farr, W.E., and Wan, P.J. 2000. Introduction to fats and oils technology. *AOCS Press, Champaign, IL, USA.*

Production and determine of chemical and physical properties of methyl esterificated Madwort oil as Bio-diesel

Abstract

Madwort is a variety of *Brassicaceae* family, one of the Iranian local oil seed plants that can grow in poor and unsuitable lands, the oil of which was used as initial source of bio-diesel in current study. Methyl esterification of the oil was produced using KOH as catalyst. Fuel Properties of the produced bio-diesel were compared with those of diesel fuel type 2 and also with those of standardized bio-diesel (ASTM 6751). Sulphur content of the produced fuel was higher than that of standard bio-diesel, due to initial source, but this quantity was less than that of diesel fuel about 82%. The results illustrated that Madwort biodiesel can be suitable renewable alternative fuel sources for diesel fuel.

Keywords: Biodiesel, Fuel properties, Vegetable oil, Methyl ester