

ارزیابی بیودیزل تولیدی از روغن آفتابگردان و کتان تحت شرایط استفاده از عناصر نیتروژن و سولفات‌های پتاسیم، منیزیم و روی

محمودرضا تدین^{۱*}، رحیم ابراهیمی^۲ و مهران رنجبر^۳

چکیده

برای بررسی اثر مقادیر عناصر نیتروژن و کودهای سولفات پتاسیم، منیزیم و روی بر بیودیزل تولیدی از روغن دو گیاه آفتابگردان و کتان پژوهشی مزرعه‌ای در سال ۱۳۸۹ در مزرعه پژوهشی دانشگاه شهرکرد به اجرا در آمد. آزمایش به صورت فاکتوریل در قالب طرح بلوک‌های کاملاً تصادفی در سه تکرار انجام شد. تیمار اول آزمایش شامل دو گیاه آفتابگردان و کتان و تیمار دوم آزمایش شامل کاربرد عناصر نیتروژن در سه سطح ۱۵۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ کیلوگرم در هکتار و سولفات پتاسیم، منیزیم و روی به ترتیب به میزان ۱۵۰، ۱۰۰ و ۵۰ کیلوگرم در هکتار و تیمار کنترل (شاهد) بود. صفات بیودیزل مورد اندازه گیری در این آزمایش شامل: ارزش حرارتی، عدد ستان، نقطه اشتعال و چگالی بودند. نتایج پژوهش نشان داد که ارزش حرارتی و نقطه اشتعال بیودیزل کتان نسبت به بیودیزل آفتابگردان پایین‌تر بوده است، اما عدد ستان و چگالی بیودیزل کتان از بیودیزل آفتابگردان بالاتر بود. همچنین کاربرد عناصر غذایی سبب افزایش چگالی، ارزش حرارتی، نقطه اشتعال و عدد ستان بیودیزل‌های تولیدی شدند و ترکیب سولفات پتاسیم بیش از دیگر عناصر سبب افزایش شاخص‌های مورد آزمایش شد.

واژه‌های کلیدی: آفتابگردان، بیودیزل، کتان، کودهای سولفات‌دار، نیتروژن.

ارجاع: تدین م. ر.، ابراهیمی ر. و رنجبر م. ۱۳۹۴. ارزیابی بیودیزل تولیدی از روغن آفتابگردان و کتان تحت شرایط استفاده از عناصر نیتروژن و سولفات‌های پتاسیم، منیزیم و روی. نشریه پژوهش‌های مکانیک ماشین‌های کشاورزی. ۴(۲): ۳۹-۴۹.

۱- دانشیار گروه زراعت، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهرکرد.

۲- دانشیار گروه مکانیک بیوسیستم، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهرکرد.

۳- دانشجوی سابق کارشناسی ارشد گروه زراعت، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهرکرد.

* نویسنده مسئول: mtadavon@yahoo.com

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۱۲/۰۴

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۹/۰۸

مقدمه

امروزه مسئله تأمین انرژی و سوخت از مهم‌ترین مسائل جهان است، با این تفاوت که هم‌اکنون بشر برای تأمین سوخت با دو چالش مهم روبرو است: اول آنکه منابع سوخت‌های فسیلی در جهان رو به اتمام است و دوم آنکه آلودگی‌های زیست‌محیطی در جهان رو به افزایش است. بر این اساس، تأمین انرژی در راستای تجدیدپذیری و پاک بودن تعریفی امروزی‌تر را دارد (وزارت انرژی آمریکا، ۲۰۰۳ و زانگ، ۲۰۰۲). تولید بیودیزل با هدف تأمین انرژی پاک، تجدیدپذیر و همچنین حداقل تغییرات در تکنولوژی‌های فعلی به پشتوانه‌ای برای صنایع فعلی و چشم‌اندازهای آتی جهان مبدل شده است (سنسوز و همکاران، ۲۰۰۰). با نگاهی تخصصی‌تر، کمیت و کیفیت بیودیزل را باید وابسته به ماده اولیه آن دانست، پس عملکرد کمی و کیفی گیاهان دانه روغنی به معنای تولید ماده اولیه‌ای است که بیودیزل به آن نیازمند است. از بین گیاهان دانه روغنی آفتابگردان با نام علمی *Helianthus annuus L* گیاهی است یک‌ساله از تیره مرکبه (Compositae) که دانه این گیاه با داشتن ۳۸ تا ۵۰ درصد روغن با کیفیت مناسب و ۱۵ تا ۲۱ پروتئین نقش مهمی در تولید روغن دارد (FAO، ۲۰۱۰).

کتان با نام علمی *Linum usitatissimum* گیاهی است یک‌ساله از تیره کتان (Linaceae) خواجه‌پور (۱۳۸۶) بیان کرد که از روغن کتان می‌توان به‌دلیل دارا بودن مقادیر بالای امگا ۳ امروزه به طور چشم‌گیری در داروسازی همچنین تولید بیودیزل استفاده می‌شود (ووجیسیک و همکاران، ۲۰۱۰).

ارزش حرارتی یک سوخت، مقدار گرمای حاصل از احتراق کامل آن سوخت است. یک سوخت با ارزش انرژی کم، بازده گرمایی کمی در احتراق دارد بنابراین قدرت کمتری در مقایسه با همان مقدار سوخت با ارزش حرارتی بالا تولید می‌کند (موسر، ۲۰۰۹). اهمیت این کیفیت وابسته به مقدار هوایی است که سوخت براساس وزن یا حجم استفاده می‌کند (مشهدی میغانی و همکاران، ۱۳۸۶). عدد ستان یک معیار اندازه‌گیری برای نشان دادن زمان تأخیر احتراق سوخت می‌باشد بدین معنا که در زمان تأخیر میان شروع پاشش به داخل محفظه احتراق و شروع احتراق سوخت، سوخت جمع شده و سپس محترق می‌شود و این احتراق سبب انفجار شده تا بتواند یک ضربه قدرت تولید

کند. عدد ستان هرچه بالاتر باشد مطلوب‌تر است (دریچو و همکاران، ۲۰۰۸). عدد ستان یکی از آزمایش‌های مهم برای سوخت است که براساس استاندارد ASTM D۶۱۳ انجام می‌شود (موسر، ۲۰۰۹ و جرین، ۲۰۰۴). این عدد براساس عدد اکتان برای بنزین است که در مورد گازوئیل و بیودیزل به کار می‌رود. وقتی سرعت موتور در ۹۰۰ دور در دقیقه ثابت می‌شود و به طور طبیعی تنفس انجام و دمای هوای ورودی روی 66°C نگه داشته شود. این تست مبنی بر تنظیم دقیق نسبت سوخت به هوا و ضریب تراکم است (جرین، ۲۰۰۴). استاندارد ASTM D۹۳ برای نقطه اشتعال به کار می‌رود (موسر، ۲۰۰۹) و از مشخصات دیگر آن اندازه پایداری حرارتی چربی‌ها در موقع حرارت دادن در مجاورت هوا است. دمای نقطه اشتعال یکی از معیارهای سنجش تمایل نمونه به تشکیل ترکیب قابل اشتعال با هوا تحت شرایط کنترل شده آزمایشگاه است (جرین، ۲۰۰۴). چگالی بیان‌گر آن است که جرم ماده تا چه حد متراکم شده است به عبارتی یک لیتر از یک مایع چه مقدار وزن دارد که معیار سنجش آن براساس وزن یک لیتر آب خالص که وزنی معادل یک کیلوگرم است (استارباک و هارپر، ۲۰۰۹). عناصر گوگرد، روی و منیزیم از عناصر ریزمغذی هستند که اثرات مهمی را بر ترکیب روغن تولیدی در گیاهان دارند. از دلایل انتخاب ترکیبات سولفات دار و نیتروژن‌دار اهمیت این عناصر در تولید روغن و اثرات احتمالی آن‌ها بر کیفیت بیودیزل تولیدی بوده است. میزان گوگرد در سوخت‌های دیزل به‌دلیل نقش آلاینده‌گی این عنصر مهم است پس تیمارهایی بر پایه سولفات انتخاب شدند. استفاده از روغن‌های گیاهی و کیفیت روغن تولیدی در تولید بیودیزل بسیار مهم است پس ویژگی‌های بیودیزل تحت تأثیر نوع گیاه و مراقبت‌های آن قرار می‌گیرد. مسلماً گیاه آفتابگردان و کتان نیازمند مقادیر عناصر بوده و تأثیر این عناصر بر مراحل رشد و تولید محصول این گیاهان به طور کامل روشن بوده‌است، اما آنچه در این پژوهش دنبال شد تأثیر نهایی این مقادیر بر بیودیزل تولیدی از این گیاهان است. پس در این پژوهش آفتابگردان و کتان با مقادیر مختلفی از ترکیبات سولفات‌دار و نیتروژن‌دار بررسی شوند.

مواد و روش‌ها

برای ارزیابی تأثیر برخی عناصر غذایی بر کیفیت روغن و

عدد ستان یکی از آزمایش‌های مهم برای سوخت است که براساس استاندارد ASTM D ۶۱۳ انجام می‌شود (موزر، ۲۰۰۹ و جرین، ۲۰۰۴)، این عدد براساس عدد اکتان برای بنزین است که در مورد گازوئیل و بیودیزل به کار می‌رود. وقتی سرعت موتور در ۹۰۰ دور در دقیقه ثابت می‌شود و به طور طبیعی تنفس انجام و دمای هوای ورودی روی 66°C نگه داشته شود. این تست مبنی بر تنظیم دقیق نسبت سوخت به هوا و ضریب تراکم است (اجرین، ۲۰۰۴). در محاسبه عدد ستان مرجع اولیه سوخت را با n-cetan^۲ نشان می‌دهند که تا ۱۰۰ می‌تواند باشد و ضریب HMN^۳ که تا ۱۵ است. عدد ستان از رابطه (۱) به دست می‌آید (جرین، ۲۰۰۴):

$$\text{Cetane Number} = \% \text{ n-cetane} + 0.15 (\% \text{HMN}) \quad (2)$$

دستگاه اکتان متر (ستان متر) SHATOX SX-150 روسی برای سنجش عدد ستان استفاده شد. این دستگاه توانایی اندازه‌گیری عدد ستان سوخت: از ۲۰ تا ۱۰۰ دارد.

نقطه اشتعال

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 به طوری که با نزدیک شدن شعله آتش به آن در یک لحظه مشتعل و سپس خاموش می‌شود. این پارامتر از رابطه (۳) محاسبه شد.

$$FP = C + 0.0033(760 - P) \quad (3)$$

C نقطه اشتعال به دست آمده از آزمون (درجه سانتی‌گراد)، P فشار هوای محل آزمایش (mm Hg)، FP نقطه اشتعال تصحیح شده ($^{\circ}\text{C}$) هستند.

چگالی

برای اندازه‌گیری چگالی، از دستگاه چگالی‌متر دیجیتال تحت استاندارد D۴۰۵۲ متعلق به استانداردهای انجمن آزمون و مواد آمریکا (ASTM) استفاده شد (دراپچو و همکاران، ۲۰۰۸). روش کار بدین صورت بود که حجم کوچکی در حدود ۰/۷ میلی‌لیتر از نمونه را به دستگاه تزریق کرده و پس از برطرف شدن نوسانات در عدد ارائه شده روی نمایشگر دستگاه که نشانه کالیبره کردن اتوماتیک دستگاه بود، چگالی نمونه به طور اتوماتیک محاسبه شد.

بیودیزل تولیدی گیاهان دانه روغنی پژوهشی در سال ۱۳۸۹ در دانشگاه شهرکرد با عرض جغرافیایی $32^{\circ}21' \text{ N}$ و طول جغرافیایی $50^{\circ}49' \text{ E}$ و در ارتفاع ۲۰۵۰ متر از سطح دریا انجام شد. این آزمایش به صورت فاکتوریل در قالب طرح بلوک کاملاً تصادفی با ۷ تیمار عناصر غذایی شامل نیتروژن در ۳ سطح ۱۵۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ کیلوگرم در هکتار و عناصر سولفات‌روی، منیزیم و پتاسیم به ترتیب ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ کیلوگرم در هکتار و تیمار کنترل (شاهد) روی ۲ گونه گیاه آفتابگردان و کتان در ۳ تکرار اجرا شد. گیاهان از نظر مقدار روغن دانه و کیفیت آن برای مصارف بیودیزل به شرح زیر ارزیابی شوند:

ارزش حرارتی

این آزمایش با دستگاه بمب کالری انجام شد. در این روش ارزش حرارتی با سوختن حدود یک گرم از نمونه در بمب کالری‌متر در شرایط کنترل شده تعیین شد. ارزش حرارتی به طور اتوماتیک از محاسبه دمای قبل، بعد و در هنگام احتراق و با در نظر گرفتن انتقال حرارت حاصل از سوخت با تصحیح مقدار گوگرد موجود در نمونه به دست آمد. ارزش حرارتی محاسبه شده با دستگاه به صورت ارزش حرارتی خالص بود و می‌توان با توجه به رابطه (۱) ارزش حرارتی ناخالص را محاسبه کرد:

$$Q_n = Q_g - 0.2122H \quad (1)$$

Q_n ارزش حرارتی خالص در فشار ثابت و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد (MJ.kg^{-1})؛ Q_g ارزش حرارتی ناخالص در حجم ثابت و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد (MJ.kg^{-1})؛ H درصد جرمی هیدروژن در نمونه، است (مشهدی میغانی و همکاران، ۱۳۸۶).

عدد ستان^۱

عدد ستان یک معیار اندازه‌گیری برای نشان دادن زمان تأخیر، احتراق سوخت است بدین معنا که زمان تأخیر میان شروع پاشش به داخل محفظه احتراق و شروع احتراق سوخت که در این تأخیر زمان، سوخت جمع شده و سپس محترق می‌شود و این احتراق به صورت انفجار انجام می‌شود تا بتواند یک ضربه قدرت تولید کند عدد ستان هرچه بالاتر باشد بهتر است (دراپچو و همکاران، ۲۰۰۸).

2- N-hexadecane
3- Heptamethylnonane

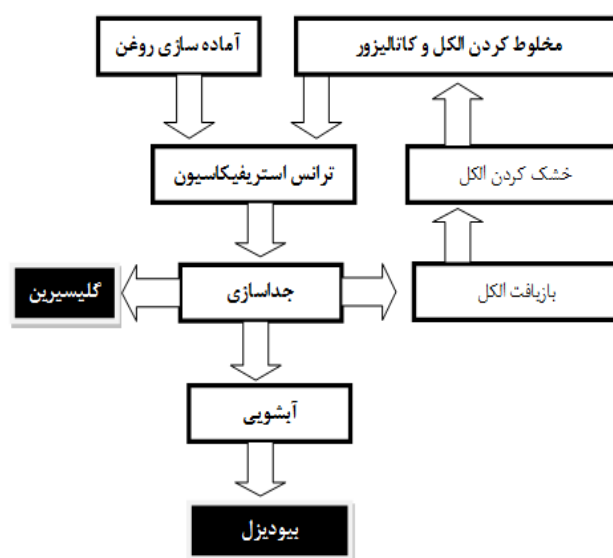
1- Cetane number

مرحله تولید بیودیزل

از میان روش‌های تولید بیودیزل روش ترانس استریفیکاسیون برای تولید انتخاب شد که هدف از ترانس استریفیکاسیون کاهش ویسکوزیته روغن و اکسیژن‌دار کردن روغن گیاهی است (گوپتا و دیمرباس، ۲۰۱۰)، دلایل این انتخاب به شرح زیر است:

۱. فراوان و در دسترس بودن امکانات آن؛
۲. حفظ اتم اکسیژن در این فرایند که سبب مزیت در

- این سوخت می‌شود و سوخت تولیدی را سوخت اکسیژن‌دار گویند؛
۳. راندمان بالای این روش؛
 ۴. هزینه‌های پایین‌تر و وقت‌گیری کمتر آن؛
 ۵. معمول‌تر بودن این روش در آزمایش‌های سایر کشورها (خاتمی‌فر، ۱۳۸۴)؛
- شکل ۱ توصیف ساده‌ای از مراحل تولید بیودیزل است که در ادامه بحث به جزئیات آن پراخته خواهد شد.



شکل ۱- فرایند تولید بیودیزل

۲. ته‌نشین کردن آب: در این روش، که انرژی کمی را مصرف می‌کند، روغن به مدت ۱۵ دقیقه در دمای 60°C قرار می‌گیرد و سپس به مخزن انتقال پیدا می‌کند تا در مدت ۲۴ ساعت یا بیشتر ته‌نشین انجام شود (خاتمی‌فر، ۱۳۸۴).

مخلوط کردن الکل و کاتالیزور

کاتالیزور در این واکنش هیدروکسید پتاسیم است که مخلوط کردن الکل و کاتالیزور در این آزمایش برای سهولت در انجام واکنش است (گوپتا و دیمرباس، ۲۰۱۰). درجه خلوص الکل و کاتالیزور باید بالا باشد. هیدروکسید پتاسیم جامد در ساختمان مولکولی دارای مقدار کمی آب و کربنات پتاسیم است که این مقدار جزء قابل تفکیک نیست. کربنات پتاسیم سبب تیره شدن رنگ استر نهایی و طولانی شدن واکنش می‌شود (خاتمی‌فر، ۱۳۸۴). الکل نیز دارای مقداری آب است که هرچه این مقدار زیادتر باشد

آماده‌سازی روغن

جهت آماده‌سازی روغن برای فرایند بیودیزل دو نکته بسیار مهم است، نبودن ذرات آب و ناخالصی‌های فیزیکی در روغن (خاتمی‌فر، ۱۳۸۴) آب در فرایند سبب شکست واکنش و شکل‌های در تولید بیودیزل می‌شود (گوپتا و دیمرباس، ۲۰۱۰). از طرفی، چون در این آزمایش‌ها هدف مقایسه کیفیت روغن‌های تولیدی برای تولید بیودیزل است فقط ذرات فیزیکی را فیلتر کرده تا میزان آب در روغن‌های تولیدی به طور واقعی مقایسه شود. به طور کلی دو روش برای کاستن آب استفاده می‌شود:

۱. تبخیر آب موجود: در این روش روغن را در دمای 100°C قرار می‌دهند و تا تبخیر تمام آب، این دما را حفظ می‌کند. این روش کمتر به کار می‌رود زیرا میزان مصرف انرژی بالا است و از طرفی تولید اسیدهای چرب آزاد بالا در این روش سبب کاهش راندمان تولید می‌شود.

جداسازی

این مرحله به معنای جداسازی دو محصول بیودیزل و گلیسرین است، این مرحله بدون استفاده از سانتریفیوژ طولانی است، همچنین صابونی شدن که کیفیت را پایین می‌آورد زمان را در این جا بالا می‌برد. چگالی بالای گلیسرین سبب نشست این ماده شده و بیودیزل روی آن قرار می‌گیرد (گوپتا و دیمرباس، ۲۰۱۰).

آب‌شویی و خالص سازی بیودیزل

ناخالصی‌ها در بیودیزل شامل گلیسرین، صابون، کاتالیزور هیدروکسید سدیم است و تمامی این مواد در آب قابل حل هستند، به دلیل قابلیت حل در آب ساده‌ترین و کم هزینه‌ترین روش آب‌شویی این مواد است (خاتمی‌فر، ۱۳۸۴). برای بهتر شدن آب‌شویی صابون، کمی نمک باید اضافه کرد. در این روش دو برابر حجم بیودیزل آب اضافه می‌شود و به دلیل تازگی روغن استفاده شده در آزمایش‌ها تعداد دفعات آب‌شویی ۲-۳ بار بیشتر نیاز نشد. آب‌شویی دارای روش‌های زیر است:

۱. اسپری قطرات آب در بیودیزل
۲. هم زدن آب و بیودیزل
۳. مخلوط کردن آب و بیودیزل همراه با تزریق هوا (خاتمی‌فر، ۱۳۸۴).

شکل ۲ گویای روش‌های آب‌شویی براساس توضیحات آن در بالا است.

در بین این سه روش، کارآمدترین روش، مخلوط کردن آب و بیودیزل همراه با تزریق هوا است زیرا اطراف حباب‌های موجود در بیودیزل لایه‌ای از آب است و سطح تماس بیودیزل با آب به بیشترین سطح می‌رسد، از طرفی فشار هوای موجود بیودیزل و آب را به خوبی هم می‌زند و آب‌شویی به حداکثر خود می‌رسد (خاتمی‌فر، ۱۳۸۴) درنهایت این امولسیون سبب خروج ناخالصی‌ها می‌شود اما در پایان باید مقدار آب باقیمانده در بیودیزل را هم با ایجاد حرارتی حدود 85°C خارج کرد. پس از اعمال این حرارت، به مدت ۱ ساعت باید صبر کرد تا ذرات آب در کف ظرف جمع شود. بیودیزل حاصل شفاف و روشن است (خاتمی‌فر، ۱۳۸۴).

تجزیه واریانس داده‌ها با برنامه آماری SAS و مقایسه میانگین‌ها به روش LSD انجام شد.

بروز واکنش‌های ناخواسته بیشتر و عمل جداسازی دشوارتر می‌شود (گوپتا و دیمرباس، ۲۰۱۰). مخلوط کردن الکل و هیدروکسید پتاسیم یک واکنش گرمازا است پس الکل دچار تبخیر می‌شود و همین امر رعایت نیاز به ایمنی و نهایت دقت دارد. عمل اختلاط باید در ظرفی پلاستیکی با تهویه ای که تبخیر الکل از آن خارج بشود انجام شود. زمان اختلاط طولانی نیست و با هم زدن کم می‌شود. مقدار الکل لازم با استفاده از فرمول تقریبی در آزمایش‌ها تعیین می‌شود (خاتمی‌فر، ۱۳۸۴).

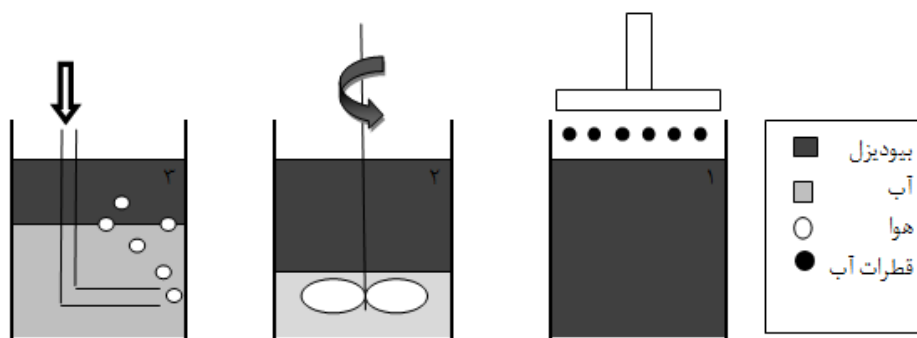
واکنش ترانس استریفیکاسیون^۱

این واکنش، اساس تولید بیودیزل است و در عمل، مخلوط الکل و کاتالیزور با روغن مخلوط می‌شود. عمل اختلاط همراه با هم زدن زیاد است و به طور کلی این واکنش زمان گیر است. وجود آب در روغن در این مرحله بیشتر راندمان تولید را پایین می‌آورد، آب سبب صابونی شدن واکنش می‌شود و جداسازی بیودیزل و گلیسرین تولیدی را سخت می‌کند (گوپتا و دیمرباس، ۲۰۱۰).

در دماهای بالا، وجود آب سبب هیدرولیز تری گلیسرید به دی گلیسرید و درنهایت تولید اسید چرب آزاد می‌شود. اسید چرب آزاد در کنار کاتالیزور بازی تولید صابون می‌کند که در دمای محیط، تمایل به جامد شدن دارد که مخلوط با صابون بالا به صورت ژله‌ای است (خاتمی‌فر، ۱۳۸۴). دما در طول واکنش بهتر است ثابت باشد و با افزایش دما سرعت واکنش افزایش می‌یابد. حداکثر دما تا نقطه جوش الکل می‌تواند بالا رود اما دمای بهینه 60°C -۵۰ است (خاتمی‌فر، ۱۳۸۴).

بازیافت الکل اضافی

در تولیدات فرایند استریفیکاسیون یعنی بیودیزل و گلیسرین، الکل اضافی دیده می‌شود که با تبخیر الکل و سپس سرد کردن، می‌توان الکل را بازیافت کرد. بازیافت در عمل وقت گیر و پرهزینه است و در شرایط آزمایشگاهی به صرفه نیست، اما در صنایع این امر انجام می‌شود. در این آزمایش‌ها زمان مهم‌ترین مسئله است پس این فرایند انجام نشد (خاتمی‌فر، ۱۳۸۴).



شکل ۲- روش‌های آب‌شویی

جدول ۱- مشخصه‌ها و استانداردهای بیودیزل

مشخصه	نام انگلیسی	علامت	روش استاندارد	واحد
چگالی	Density	d	ASTM D۴۰۵۲-۹۱	g/ml-k ³ /m
ضریب یدی	Iodine Value	IV	EN ۱۴۱۱۱	mg I/g oil
عدد صابونی	Saponification Value	SV	AOSC CD۳ ۱۹۹۳	g I ₂ /100 g
ارزش حرارتی	Heating Value	HV	ASTM D۲۰۱۵-۸۵	MJ/kg
نقطه ابری شدن	Cloud Point	CP	ASTM D۲۵۰۰-۹۱	K
نقطه ریزش	Pour Point	pp	ASTM D۹۷-۹۳	K
نقطه اشتعال	Flash Point	FP	ASTM D۱۴۰-۹۳	K
عدد ستان	Cetane Number	CN	ASTM D۶۱۳	-
ویسکوزیته سینماتیک	Kinematic Viscosity	KV	ASTM D۴۴۶	mm ² /s at 311 K
مقدار گوگرد	Sulfur Content	SC	ASTM D۵۴۵۳	wt. %
مقدار خاکستر	Ash Content	AC	ASTM ۴۸۲	wt. %

نتایج و بحث

ارزش حرارتی بیودیزل‌های تولیدی

ارزش حرارتی بیودیزل تولیدی از دو گیاه دانه روغنی تفاوت معناداری را نشان داد (جدول ۲). بیشترین ارزش حرارتی بیودیزل تولیدی با ۳۹/۶۱ مگاژول بر کیلوگرم مربوط به آفتابگردان و کمترین ارزش حرارتی بیودیزل تولیدی با ۳۹/۳ مگاژول بر کیلوگرم مربوط به گیاه کتان بوده است. ارزش حرارتی بیودیزل آفتابگردان نسبت به کتان ۰/۷۹ درصد بیشتر بوده است (شکل ۳). درپچو و همکاران (۲۰۰۸) ارزش حرارتی سوخت دیزل شماره ۲ را ۴۵/۲ مگاژول بر کیلوگرم و ارزش حرارتی آفتابگردان را ۳۸/۹ مگاژول بر کیلوگرم گزارش کرده‌اند و گوپتا و دیمرباس (۲۰۱۰) ارزش حرارتی دیزل و آفتابگردان را به‌ترتیب ۴۳/۴ و ۳۹/۵ مگاژول بر کیلوگرم بیان کرده‌اند که این امر می‌تواند نشان دهنده تفاوت در کیفیت روغن‌ها در هر آزمایش باشد. میزان ارزش حرارتی کتان، آفتابگردان در این پژوهش به‌ترتیب ۳۹/۳۰۵ و ۳۹/۶۱

مگاژول بر کیلوگرم بوده که براساس با نتایج دیمرباس (۲۰۰۳) بوده که ارزش حرارتی کتان، آفتابگردان را به‌ترتیب ۳۹/۳ و ۳۹/۶ مگاژول بر کیلوگرم گزارش کرده است. تأثیر عناصر غذایی بر ارزش حرارتی بیودیزل گیاهان معنادار بوده است (جدول ۲ و شکل ۴). بیشترین ارزش حرارتی از تیمار کودی سولفات پتاسیم و کمترین آن از تیمار شاهد به دست آمده است. همان‌گونه که در شکل ۴ مشاهده می‌شود روند افزایشی در ارزش حرارتی بیودیزل تحت عناصر ریزمغذی سولفات‌دار دیده می‌شود و اهمیت مصرف عناصر ریزمغذی سولفات‌دار در تولید بیودیزل را به خوبی نشان می‌دهد.

به طور کلی بالا بودن میزان انرژی در بیودیزل‌ها مهم است (دیمرباس، ۲۰۰۸a)، و از آنجا که ارزش حرارتی هر سوخت کربن‌دار وابسته به حالت اکسایشی اتم‌های کربن آن است بالا بودن حالت اکسایشی ماده تولیدی سبب کاهش ارزش حرارتی می‌شود به‌عنوان مثال ارزش حرارتی دی‌اکسید کربن صفر است (گوپتا و دیمرباس، ۲۰۱۰). پس

عدد ستان

عدد ستان معیاری برای سنجش کیفیت احتراق در موتورهای دیزلی است (گوپتا و دیمرباس، ۲۰۱۰). عدد ستان در تیمارهای گیاهی و عناصر غذایی در سطح ۱٪ معنادار شد (جدول ۳). عدد ستان بیودیزل تولیدی از کتان در مقایسه با بیودیزل تولیدی از آفتابگردان ۱/۰۱ درصد بیشتر بوده است (شکل ۵). براساس استاندارد D۶۱۳ حداقل عدد ستان ۴۷ واحد است (گوپتا و دیمرباس، ۲۰۱۰) که در این پژوهش عدد ستان بیودیزل کتان و آفتابگردان به ترتیب ۴۵/۶، ۴۴/۷ است که در این پژوهش عدد ستان بیودیزل کتان بر آفتابگردان برتری داشته است که به حداقل استاندارد D۶۱۳ نزدیک‌تر است. استارباک و هارپر (۲۰۰۹) سوخت دیزل با عدد ستان ۵۰-۴۰ را نرمال محسوب می‌کنند.

نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که بالاترین عدد ستان با ۴۶/۸۲ از ترکیب سولفات پتاسیم و کمترین آن از تیمارهای شاهد و مقادیر مختلف عنصر نیتروژن به دست آمده است (شکل ۶). نتایج نشان می‌دهد که تأثیر عناصر سولفات‌دار بیشتر از کود نیتروژن بوده است و با توجه به اهمیت عدد ستان کاربرد عناصر ریزمغذی در تولید بیودیزل می‌تواند مهم باشد. به طور کلی عناصر کودی سولفات‌دار سبب بالا رفتن عدد ستان شده‌اند که این مسئله یک مزیت مهم برای سوخت تولیدی است. اثرات برهمکنش عناصر مورد استفاده و گیاهان دانه روغنی اثرات معناداری را تیمارها ایجاد نکردند (جدول ۳). اثرات عناصر سولفات دار بر روغن گیاهان به گونه‌ای بوده است که در نهایت سبب تفاوت در عدد ستان شدند و با افزایش عدد ستان کیفیت بیودیزل را بالا برده‌اند.

جدول ۳- میانگین مربعات تجزیه واریانس عدد ستان بیودیزل

فاکتورها	عدد ستان
بلوک	۰/۰۰۰۵
گیاه	۸/۵۸ **
کود	۰/۰۰۴۵ **
گیاه × کود	۰/۰۰۰۲ ns
خطا	۰/۰۰۰۳

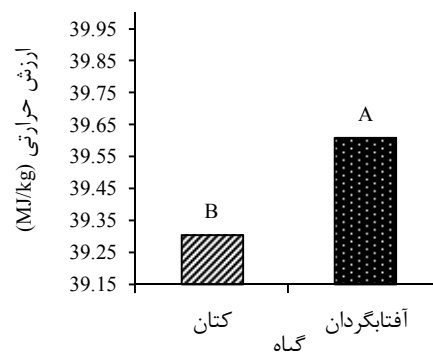
** در سطح ۱٪ معنادار؛ * در سطح ۵٪ معنادار؛ ns عدم معنادار شدن تیمار

در این پژوهش کاربرد عناصر سولفات‌دار انرژی بیودیزل تولیدی از روغن گیاهان دانه روغنی را در بیودیزل‌های تولیدی افزایش داده‌اند به عبارتی شرایط اکسایشی اتم‌های کربن را در بیودیزل کاهش داده‌اند.

جدول ۲- میانگین مربعات تجزیه واریانس ارزش حرارتی بیودیزل

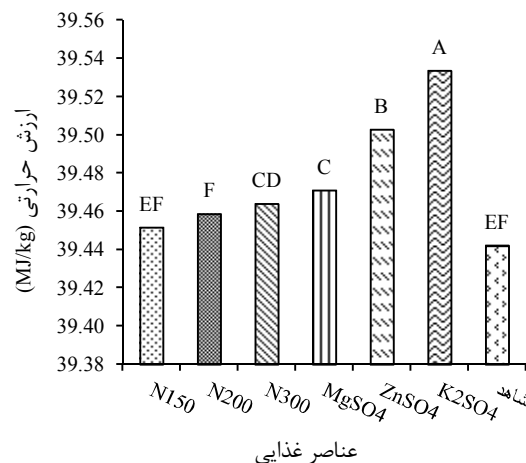
فاکتورها	ارزش حرارتی
بلوک	۰/۰۰۰۱۲
گیاه	۰/۵۰۵ **
کود	۰/۰۰۹۳ **
گیاه × کود	۰/۰۰۰۱۲ ns
خطا	۰/۰۰۰۱۱

** در سطح ۱٪ معنادار؛ * در سطح ۵٪ معنادار؛ ns عدم معنادار شدن تیمار



شکل ۳- مقایسه نقطه ارزش حرارتی بیودیزل تولیدی از گیاهان آفتابگردان و کتان

حروف غیرمشابه در هر ستون از نظر آماری معنادار است (LSD در سطح ۱٪)



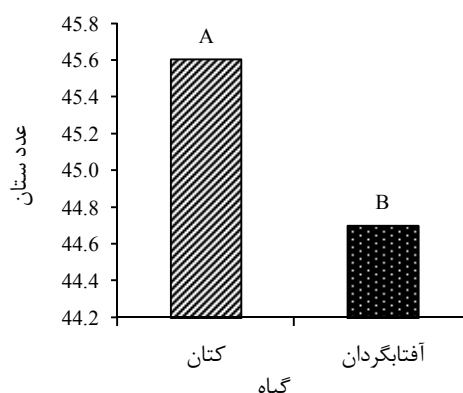
شکل ۴- مقایسه ارزش حرارتی بیودیزل تولیدی از مقادیر مختلف کودی

حروف غیرمشابه در هر ستون از نظر آماری معنادار است (LSD در سطح ۱٪)

اثر عناصر غذایی سولفات‌دار مانند سولفات پتاسیم، سولفات منیزیم و سولفات روی بر نقطه اشتعال لحظه‌ای معنی‌دار بوده است (شکل ۸). در بین عناصر غذایی بیشترین تأثیر از ترکیب سولفات پتاسیم به دست آمده است. ترکیب سولفات پتاسیم، نقطه اشتعال بیودیزل آفتابگردان و کتان را در مقایسه با تیمار شاهد به ترتیب ۱/۱۰۷ درصد و ۱/۰۱ درصد افزایش داده است. نتایج آزمایش نشان می‌دهد که علاوه بر عناصر سولفات دار مقادیر مختلف کود نیتروژن نیز بر نقطه اشتعال لحظه‌ای بیودیزل تولیدی مؤثر بوده و توانسته است اثر مثبتی بر افزایش نقطه اشتعال لحظه‌ای بیودیزل تولیدی داشته باشد. به طوری که نقطه اشتعال لحظه‌ای برای بیودیزل آفتابگردان در تیمار ۳۰۰ کیلوگرم نیتروژن در هکتار ۱۴۱/۷۵ درجه سانتی‌گراد بوده است و برای بیودیزل کتان ۱۶۵/۷۵ درجه سانتی‌گراد بوده است که در مقایسه با تیمار شاهد افزایش نشان داده‌اند.

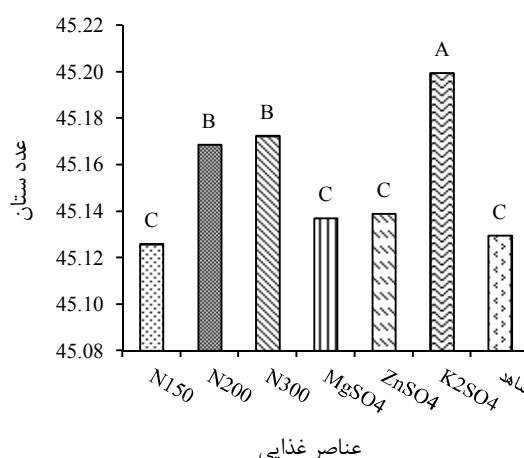
بیشترین برهم‌کنش تیمارها بر نقطه اشتعال لحظه‌ای بر بیودیزل آفتابگردان دیده می‌شود (شکل ۸). نتایج حاصل از این شکل براساس نتایج نشان داده شده در شکل ۷ بوده که در آن نیز بالاترین نقطه اشتعال لحظه‌ای مربوط به بیودیزل آفتابگردان بوده است. براساس داده‌های شکل ۸ بیشترین نقطه اشتعال لحظه‌ای مربوط به بیودیزل آفتابگردان و ترکیب سولفات پتاسیم بوده است. مشابه چنین روندی از اثر سولفات پتاسیم در بیودیزل کتان نیز در شکل ۸ مشاهده می‌شود و کمترین مقادیر نقطه اشتعال بیودیزل از تیمار شاهد به دست آمد.

بر این اساس با نتایج گوپتا و دیمرباس (۲۰۱۰) میزان نقطه اشتعال بیودیزل کتان و آفتابگردان به ترتیب ۱۷۴ و ۱۶۶ درجه سانتی‌گراد است که در این پژوهش نقطه اشتعال بیودیزل کتان و آفتابگردان به ترتیب ۱۴۱/۳۹ و ۱۶۵/۶۴ درجه سانتی‌گراد بوده است. نقطه اشتعال بیودیزل کتان نیز با نتیجه پژوهش دیگری از دیمرباس (۲۰۰۶) که نقطه اشتعال بیودیزل کتان ۱۴۲ درجه سانتی‌گراد بوده است هماهنگی دارد. نقطه اشتعال دیزل شماره ۲ برابر با ۸۰-۶۰ درجه سانتی‌گراد است که بالا بودن نقطه اشتعال بیودیزل از عیب‌های آن به حساب می‌آید و حد مجاز آن کمتر از ۱۰۱ درجه سانتی‌گراد مشخص شده است (گوپتا و دیمرباس، ۲۰۱۰).



شکل ۵- مقایسه عدد ستان بیودیزل تولیدی گیاهان از آفتابگردان و کتان

حروف غیرمشابه در هر ستون از نظر آماری معنادار است (LSD در سطح ۱٪)



شکل ۶- مقایسه عدد ستان بیودیزل تولیدی از مقادیر مختلف کودی

حروف غیرمشابه در هر ستون از نظر آماری معنادار است (LSD در سطح ۱٪)

نقطه اشتعال لحظه‌ای

نقطه اشتعال لحظه‌ای سوخت مهم است (دیمرباس، ۲۰۰۸b)، آنچه در این پژوهش به دست آمده است تفاوت زیاد بین نقطه اشتعال بیودیزل تولیدی از روغن آفتابگردان نسبت به کتان تحت تیمارهای مختلف عناصر غذایی است که این تفاوت سبب معنادار شدن اثر تیمارهای گیاهی بر نقطه اشتعال لحظه‌ای در سطح ۱٪ شده است. تفاوت نقطه اشتعال بیودیزل آفتابگردان در مقایسه با بیودیزل کتان اختلاف زیادی را دارد (جدول ۴). بیشترین نقطه اشتعال لحظه‌ای مربوط به بیودیزل آفتابگردان بوده است. نقطه اشتعال لحظه‌ای بیودیزل آفتابگردان نسبت به بیودیزل کتان ۱۷ درصد افزایش نشان می‌دهد (شکل ۷).

چگالی

چگالی بیودیزل تولیدی تحت تأثیر نوع گیاه و نوع تغذیه گیاهان آزمایش شد و اثرات این تیمارها نیز معنادار شده است (جدول ۵). همچنین برهمکنش تیمارها نیز در سطح ۵٪ بر چگالی بیودیزل معنادار شده است (شکل ۹). نتایج نشان می‌دهد که بیودیزل تولیدی از کتان دارای بیشترین چگالی و پس از آن بیودیزل آفتابگردان قرار داشت. نتایج حاصل از آزمایش نشان می‌دهد که در بین عناصر غذایی به کار رفته بیشترین تأثیر را عناصر ریزمغذی سولفات پتاسیم، سولفات روی و سولفات منیزیم بر چگالی بیودیزل تولیدی داشته‌اند. در بین همه عناصر، بیشترین چگالی از تیمار سولفات پتاسیم به دست آمده است، این موضوع نشان می‌دهد که هر دو عنصر سولفور و پتاسیم بر چگالی روغن و به‌دنبال آن بر چگالی بیودیزل مؤثر هستند.

براساس نتایج دیمرباس (۲۰۰۵) چگالی آفتابگردان ۸۸۰ کیلوگرم بر مترمکعب گزارش شده است. همچنین براساس نتایج ووجیسیک و همکاران (۲۰۱۰) مقدار چگالی آفتابگردان ۸۸۸/۴ کیلوگرم بر مترمکعب بوده است. میزان چگالی براساس استاندارد EN ISO ۳۶۷۵ باید در محدوده ۹۰۰-۸۶۰ کیلوگرم بر مترمکعب باشد (تومس، ۲۰۱۱) که نتایج چگالی بیودیزل‌های تولیدی در این پژوهش با این استاندارد نیز هماهنگی دارد. چگالی برای سوخت دیزل ۲ برابر با ۸۵۰ گزارش شده است (دریچو و همکاران، ۲۰۰۸) که چگالی بیودیزل آفتابگردان به دیزل ۲ نزدیک‌تر است. براساس با پژوهش‌های دیگر چگالی بیودیزل کتان و آفتابگردان به‌ترتیب ۸۸۷ و ۸۸۰ کیلوگرم بر مترمکعب گزارش شده است (گوپتا و دیمرباس، ۲۰۱۰).

جدول ۵- میانگین مربعات تجزیه واریانس چگالی بیودیزل

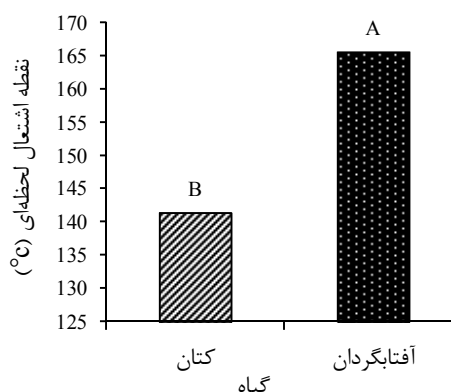
فاکتورها	چگالی
بلوک	۰/۲۴۳
گیاه	۲۴۷۳/۴۹ **
کود	۳/۷۲ **
گیاه × کود	۰/۲۲ *
خطا	۰/۱۰۷

** در سطح ۱٪ معنادار؛ * در سطح ۵٪ معنادار؛ ns عدم معنادار شدن تیمار

جدول ۴- میانگین مربعات تجزیه واریانس نقطه اشتعال

فاکتورها	نقطه اشتعال
بلوک	۰/۱۰۹
گیاه	۶۱۷۸/۵ **
کود	۳/۸۷ **
گیاه × کود	۰/۲۹ ns
خطا	۰/۱۳

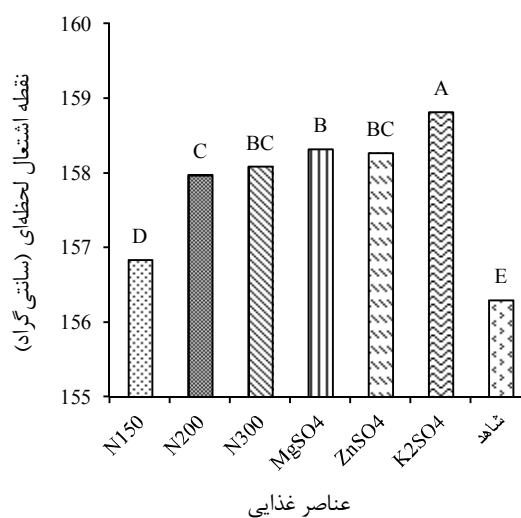
** در سطح ۱٪ معنادار؛ * در سطح ۵٪ معنادار؛ ns عدم معنادار شدن تیمار



شکل ۷- مقایسه نقطه اشتعال لحظه‌ای بیودیزل تولیدی

گیاهان آفتابگردان و کتان

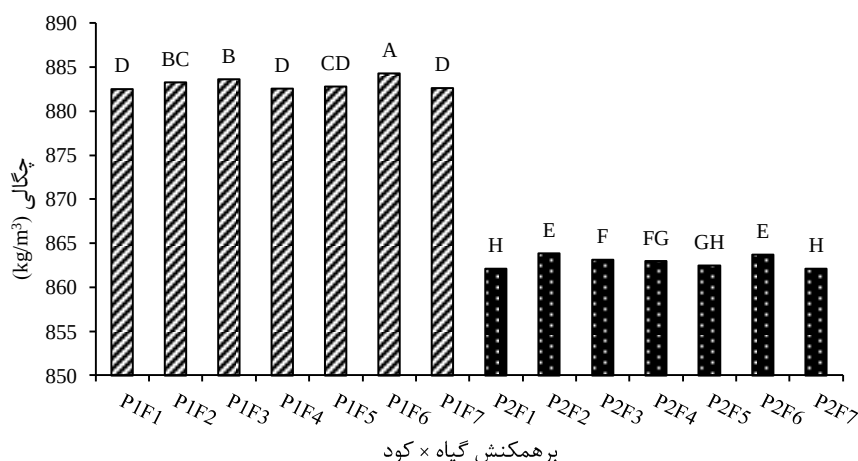
حروف غیرمشابه در هر ستون از نظر آماری معنادار است (LSD در سطح ۱٪)



شکل ۸- مقایسه نقطه اشتعال بیودیزل تولیدی تحت مقادیر

عناصر غذایی

حروف غیرمشابه در هر ستون از نظر آماری معنادار است (LSD در سطح ۱٪)



شکل ۹- برهمکنش گیاهان و عناصر غذایی بر چگالی بیودیزل

P1 کتان؛ P2: آفتابگردان؛ F1 نیتروژن ۱۵۰ کیلوگرم؛ F2 سولفات منیزیم؛ F3 سولفات روی؛ F4 نیتروژن ۲۰۰ کیلوگرم؛ F5 نیتروژن ۳۰۰ کیلوگرم؛ F6 سولفات پتاسیم؛ F7 شاهد؛ حروف غیرمشابه در هر ستون از نظر آماری معنادار است (LSD در سطح ۵٪)

نتیجه‌گیری

بیودیزل تولیدی از دو گیاه آفتابگردان و کتان به دلیل خصوصیات روغن این دو گیاه دارای خواص متفاوت نسبت به یکدیگر هستند. ارزش حرارتی بیودیزل آفتابگردان اگرچه پایین‌تر از سوخت دیزل است اما نسبت به بیودیزل کتان با کمی تفاوت بالاتر است، این مسئله یک مزیت نسبی از نظر عددی برای بیودیزل آفتابگردان نسبت به بیودیزل کتان است. از طرفی بیودیزل تولیدی کتان عدد ستان بالاتری را دارد که یک برتری نسبت به بیودیزل تولیدی آفتابگردان است و عدد ستان بیودیزل کتان به سوخت دیزل شماره دو نزدیک‌تر بوده است. بیودیزل تولیدی کتان با پایین‌تر بودن نقطه اشتعال در دمای کمتری بخار می‌شود و سریع‌تر شروع به سوختن می‌کند. به طور کلی هدف از تبدیل روغن به بیودیزل کاهش نقطه

اشتعال است و از نظر نقطه اشتعال بیودیزل کتان بر بیودیزل آفتابگردان مزیت نسبی را دارد. بیودیزل آفتابگردان چگالی کمتری نسبت به کتان داشته و به چگالی دیزل نزدیک‌تر بوده است و چگالی بیودیزل تولیدی از آفتابگردان نسبت به بیودیزل کتان بهتر است. چگالی بیودیزل براساس استاندارد EN ISO ۳۶۷۵ باید در محدوده ۹۰۰-۸۶۰ کیلوگرم بر مترمکعب باشد که نتایج چگالی بیودیزل‌های تولیدی در این پژوهش با این استاندارد نیز هماهنگی دارد. در مجموع بیودیزل کتان وضعیت بهتری را نسبت به بیودیزل آفتابگردان از نظر استانداردهای سوختی داشته است. تیمارهای عناصر غذایی اثراتی به طور تقریبی یکسان بر صفات بیودیزل تولیدی داشتند، به طوری که تیمار سولفات پتاسیم بیش از سایر تیمارها سبب افزایش چگالی، ارزش حرارتی، نقطه اشتعال و عدد ستان شده‌است.

منابع

۱. خواجه‌پور م. ر. ۱۳۸۶. گیاهان صنعتی. جهاد دانشگاهی واحد صنعتی اصفهان. ۵۶۴ ص.
۲. مشهدی میغانی ح. الماسی م. باخدا ح. و محسنی فر م. ۱۳۸۶. مقایسه خصوصیات فیزیکی و شیمیایی متیل‌استر روغن سویا به‌عنوان بیودیزل با سوخت دیزل مرسوم در ایران. مجموعه مقالات پنجمین کنگره ملی مهندسی ماشین‌های کشاورزی و مکانیزاسیون، دانشگاه فردوسی مشهد. ۲۴۲: ۲-۴.
3. Demirbas A. 2003. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. Energy Conversion and Management. 44: 2093-2109.
4. Demirbas A. 2008. Biodiesel: a Realistic fuel alternative for diesel engines. Springer Verlag, London.
5. Demirbas A. 2008. New liquid biofuels from vegetable oils via catalytic pyrolysis. Energy Education Science Technology. 21: 1-59.
6. Demirbas A. 2006. Biodiesel production via non-catalytic SCF method and biodiesel fuel characteristics. Energy Conversion and Management. 47: 2271-2282.

7. Demirbas A. 2005. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and noncatalytic supercritical methanol transesterification. *Program Energy Combustion Science*. 31: 466-487.
8. . FAO. 2010. Sunflower crude and refined oils. In: Drapcho C. M. Nhuan N. P. and Walker T. H. (eds.) 2008. *Biofuels Engineering Process Technology*. McGraw Hill. pp. 220-249.
9. Gerpen J. V. 2004. *Business Management for Biodiesel Producers*, Iowa State University. pp. 7-22.
10. Gupta R. B. and Demirbas A. 2010. *Gasoline, diesel and ethanol biofuels from grasses and plants*. Cambridge University Press. New York. 230 p.
11. Moser B. R. 2009. *Biodiesel Production, Properties, and Feedstocks*. Springer New York, 347pp.
12. Sensoz S. Angin D. and Yorgun S. 2000. Influence of particle size on the pyrolysis of rapeseed (*Brassica napus* L.): fuel properties of bio-oil. *Biomass Bioenergy*. 19: 271-279.
13. Starbuck J. J. and Harper G. D. 2009. *Run your diesel vehicle on biofuels*. McGraw Hill. 248 p.
14. Tomes D. Lakshmanan P. and Songstad D. 2011. *Biofuels Global Impact on Renewable Energy, Production Agriculture, and Technological Advancements*. 357 p.
15. U.S. Department of Energy. 2003. *Just the Basics Biodiesel*. For more information: www.eere.energy.gov/vehiclesandfuels. 150 p.
16. Vujicic D. Comic D. Zarubica A. Micic R. and Boskovic G. 2010. Kinetics of biodiesel synthesis from sunflower oil over CaO heterogeneous catalyst. *Fuel*. 89: 2054-2061.
17. Zhang Y. 2002. *Design and Economic assessment of Biodiesel Production from waste Cooking oil*, M.A.Sc. Thesis, Department of chemical engineering, University of Ottawa. 185 p.