نشریه علمی- پژوهشی سوخت و احتراق
سال نهم، شماره دوم، پاییز و زمستان ۱۳۹۵

تاثیر اتیل اِستر اسیدهای چرب موجود در سوخت بیودیزل بر خواص ترموفیزیکی آن

بهمن نجفی[۱] و سینا فیض‌اله‌زاده اردبیلی[۲]

۱- دانشیار، مهندسی بیوسیستم، دانشگاه محقق اردبیلی (نویسنده مخاطب)، Najafib@uma.ac.ir
۲- دانشجوی دکترای انرژی‌های تجدیدپذیر، دانشگاه محقق اردبیلی، Sina_fa1990@yahoo.com
(دریافت: ۱۳۹۵/۴/۱۸، دریافت آخرین اصلاحات: ۹۵/۱۱/۱۴، پذیرش: ۹۵/۱۲/۱۸)

چکیده: سوخت‌های بیودیزل عمدتا حاوی پنج نوع اتیل استر اسید چرب (پالمیتات، استئارات، اولئات، لینولئات و لینولنات) هستند که خواص ترموفیزیکی سوخت‌های بیودیزل تحت تاثیر میزان هر یک از آن‌هاست. در این تحقیق، تاثیر هر یک از منو استر اسیدهای چرب موجود در سوخت بیودیزل بر مهم‌ترین خواص ترموفیزکی آن (دانسیته، گرانروی، ارزش حرارتی و عدد ستان) بررسی شد. سوخت بیودیزل به روش ترنس استریفیکاسیون، با استفاده از الکل اتانول و کاتالیزور هیدروکسید سدیم، از هفت نوع روغن گیاهی (آفتاب‌گردان، سویا، کلزا، زیتون، ذرت و هسته انگور) تولید شدند و سپس با نسبت‌های دوتایی با همدیگر مخلوط شدند. خواص ترموفیزیکی هر یک از نمونه‌ها، براساس استانداردهای ASTM اندازه‌گیری شدند. برای هر یک از خصوصیات سوخت بیودیزل، یک مدل رگرسیونی چندمتغیره خطی برحسب ۵ متغیر مستقل اتیل استرهای اسید چرب موجود ارائه شد. ضرایب همبستگی مدل‌های رگرسیونی برای دانسیته، گرانروی، ارزش حرارتی و عدد ستان به‌ترتیب برابر ۰/۹۴۵۷، ۰/۹۱۶۹، ۰/۹۷۳۱ و ۰/۹۰۲۹ به‌دست آمدند. نتایج نشان داد که ضریب تاثیر اتیل استئارات (C18=0) بر دانسیته سوخت بیودیزل برابر ۰/۸۰۳ بوده و کمتر از حد استاندارد (۰/۸۶) است و ضریب تاثیر اتیل لینولنات (C18=3) بر دانسیته برابر ۰/۹۱۳ است که بیشتر از حد استاندارد (۰/۹) است. ضریب تاثیر اتیل استئارات (C18=0) بر گرانروی بیودیزل برابر ۸/۴۱ بوده که بیشتر از حد استاندارد (۶) است. بیشترین تاثیر افزایشی بر ارزش حرارتی بیودیزل، مربوط به اتیل استئارات (C18=0) است و کمترین تاثیر مربوط به اتیل پالمیتات (C16=0) و اتیل لینولنات (C18=3) است. ضریب تاثیر اتیل لینولنات (C18=3) بر عدد ستان بیودیزل، برابر ۱۹/۶۵۲ بوده و کمتر از حد استاندارد (۴۷) است. در نتیجه، با افزایش مقدار اسیدهای چرب اشباع (مخصوصا اتیل استئارات)، گرانروی، ارزش حرارتی و عدد ستان سوخت افزایش، ولی دانسیته آن کاهش می‌یابد. افزایش ارزش حرارتی و عدد ستان سوخت باعث بهبود کیفیت احتراق و افزایش توان تولیدشده در موتور می‌شود، ولی افزایش گرانروی و کاهش دانسیته موجب پودرشدن ناقص سوخت می‌شود. لذا، تولید بیودیزل (اتیل استر) از روغن‌های گیاهی با اسیدهای چرب اشباع (استئاریک) بالاتر، به شرطی که موجب نشود تا دانسیته و گرانروی سوخت از حد استاندارد خارج شود، باعث کارایی بهتر موتور و افزایش توان تولیدی خواهد شد.

کلیدواژگان: بیودیزل، اتیل استر اسیدهای چرب، خواص ترموفیزیکی، مدل‌سازی

مقدمه

در سال‌های اخیر، تحقیقات وسیعی در راستای امکان استفاده از سوخت‌های تجدیدپذیر مانند بیوگاز، بیواتانول، بیوبنزین و بیودیزل به‌جای سوخت‌های فسیلی انجام شده است. از آنجا که قسمت عمده آلاینده‌هایی خروجی از اگزوز مربوط به سوخت دیزل و موتورهای دیزل است، لذا، تحقیق برای یافتن سوخت جایگزین و مناسب برای سوخت دیزل سهم وسیعی از تحقیقات

را به خود اختصاص داده است[۱]. یکی از مهم‌ترین ملاک‌های انتخاب سوخت جایگزین، علاوه‌بر تجدیدپذیری، تولید آلاینده کمتر و عدم نیاز به تغییر در ساختار موتور است[۲]. روغن‌های گیاهی (تری‌گلیسیریدها) می‌توانند جایگزین مناسبی برای سوخت دیزل باشند، ولی، به‌دلیل داشتن زنجیره‌های هیدروکربنی طویل، نسبت به گازوییل گرانروی و چگالی بالاتری دارند لذا استفاده مستقیم از آن‌ها در موتور دیزل موجب کاهش کیفیت احتراق شده و تاثیر نامطلوبی بر تولید توان و انتشار آلاینده‌ها دارد. برای اصلاح ساختار روغن‌های گیاهی و استفاده در موتور دیزل، تری‌گلیسیریدهای موجود در آن با یک الکل ساده (با یک کاتالیزور بازی یا اسیدی) در طی فرایند ترنس‌استریفیکاسیون تبدیل به منوِ استرهای اسید چرب (سوخت بیودیزل) می‌شود[۳]. درصورتی‌که برای تولید بیودیزل از الکل متانول استفاه شود، متیل اِستر اسید چرب[1] تولید می‌شود و اگر از اتانول استفاده شود، اتیل اِستر اسید چرب[2] تولید خواهد شد[۵،۴].

خواص سوخت بیودیزل به طور انکار ناپذیری تحت تأثیر نوع اسیدهای چرب تشکیل دهنده آن است[۶]. بررسی تاثیر هر یک از این اسیدهای چرب بر خواص ترموفیزیکی سوخت بیودیزل، می‌تواند در شناسایی روغن‌های مناسب برای تولید سوخت بیودیزل استاندارد (متیل استر یا اتیل استر) بسیار مؤثر باشد. استفاده از الکل اتانول و تولید اتیل اِستر، به‌دلیل واکنش‌پذیری کمتر اتانول، عمومیت کمتری دارد.

تاکنون مطالعات زیادی بر روی متیل اِستر روغن‌های گیاهی و خواص آن‌ها صورت گرفته است[۷-۲۰]. دانسیته، گرانروی، ارزش و عدد ستان مهم‌ترین خواص موثر بر احتراق سوخت بیودیزل‌اند. دانسیته و گرانروی، بر کیفیت پاشش و پودرشدن[3] سوخت موثر بوده و ارزش حرارتی و عدد ستان بر کیفیت احتراق و آزادسازی انرژی موجود در سوخت موثر است[۷-۹]. خواص سوخت بیودیزل وابسته به ساختار شیمیایی (تعداد هیدروژن، کربن و اکسیژن)، نوع و درصد اسیدهای چرب، طول زنجیره هیدروکربنی، تعداد پیوندهای دوگانه و جرم مولکولی هر یک از اجزاء است[۱۰-۲۰].

رامیرز و همکاران مدلی را برای پیش‌بینی دانسیته متیل استر اسیدهای چرب براساس تعداد پیوندهای دوگانه و وزن مولکولی هر جزء ارائه دادند. نتایج کار آن‌ها نشان داد که دانسیته سوخت بیودیزل با وزن مولکولی رابطه عکس و با تعداد پیوندهای دوگانه رابطه مستقیم دارد[۱۰].

آلن و همکاران یک مدل لگاریتمی را برای پیش‌بینی گرانروی سوخت حاوی متیل استر اسیدهای چرب برحسب کسر جرمی و گرانروی خالص هر یک از جزاء ارائه دادند. نتایج نشان داد که لگاریتم متوسط گرانروی مخلوط با حاصل‌ضرب لگاریتم گرانروی خالص هر یک جزء در کسر جرمی رابطه مستقیم دارد. آن‌ها برای تولید متیل استرها از روغن نارگیل، کلزا، بادام‌زمینی، سویا و کانولا استفاده کردند. مدل ارائه‌شده آن‌ها گرانروی سوخت را با خطای ۳ ± درصد پیش‌بینی می‌کرد[۱۱]. سو و همکاران، و چانگ و لیو، در تحقیقات جداگانه‌ای، گرانروی متیل اِستر اسید چرب را برحسب متوسط وزنی تعداد اتم‌های کربن و متوسط وزنی تعداد پیوندهای دوگانه مدلسازی کردند. نتایج نشان داد که گرانروی سوخت با افزایش تعداد اتم‌های کربن افزایش یافته و با افزایش تعداد پیوندهای دوگانه، کاهش می یابد. آن‌ها برای تولید سوخت متیل استر از روغن‌های پالم، زیتون، بادام زمینی، کانولا، سویا و ذرت استفاده کردند[۱۳،۱۲]. رامیرز و همکاران گرانروی سوخت متیل استر اسیدهای چرب را براساس تعداد پیوندهای دوگانه و وزن مولکولی هر جزء پیش‌بینی کردند. نتایج نشان داد که لگاریتم گرانروی سوخت بیودیزل با وزن مولکولی و تعداد پیوندهای دوگانه رابطه مستقیم دارد[۱۰]. یوان و همکاران و نت و همکارانش، در تحقیقات جداگانه‌ای، گرانروی متیل استر اسیدهای چرب خالص و ارتباط بین آنها با را گرانروی کل سوخت بیودیزل بررسی و مدل‌سازی کردند. نتایج حاصل از مدل در مقایسه با نتایج تجربی پنج نوع سوخت بیودیزل نشان داد که بیشترین خطای ایجادشده برای پیش‌بینی گرانروی سوخت متیل استر کمتر از ۷ درصد است[۱۵،۱۴].

1. Fatty Acid Methyl Esters (FAME)
2. Fatty Acid Eethyl Esters (FAEE)
3. Atomization

در تحقیقات جداگانه‌ای، صدراملی و همکاران و رامیرز و همکارانش به این نتیجه رسیدند که با افزایش طول زنجیره اسید چرب و کاهش پیوندهای دوگانه، ارزش حرارتی سوخت بیودیزل (متیل استر اسیدهای چرب) افزایش می‌یابد[۱۶،۱۰]. فریدمن و مو مدلی را برای پیش‌بینی ارزش حرارتی سوخت متیل استر اسیدهای چرب براساس تعداد کربن، تعداد الکترون‌های ظرفیت و وزن مولکولی آن‌ها ارائه دادند. آن‌ها به این نتیجه رسیدند که افزایش تعداد کربن و وزن مولکولی اسیدهای چرب و تری‌گلیسریدها منجر به افزایش ارزش حرارتی سوخت می‌شود[۱۷].

رامادز مدلی را برای پیش‌بینی عدد ستان سوخت بیودیزل براساس درصد متیل استر اسیدهای چرب موجود در آن ارائه کردند. مدل ارائه‌شده دقت قابل قبولی برای پیش‌بینی عدد ستان سوخت بیودیزل براساس درصد متیل استر اسیدهای چرب داشت[۱۸]. بامگبوی و هانسن نیز عدد ستان سوخت بیودیزل را برحسب ترکیبات متیل استر اسیدهای چرب به‌دست آوردند و یک رابطه رگرسیونی بین عدد ستان اندازه‌گیری‌شده و درصد ترکیبات متیل استر اسیدهای چرب برقرار کردند. نتایج نشان داد که ضرایب اسیدهای چرب اشباع لئوریک[۱]، میرِستیک[۲]، پالمتیک[۳]، اِستئاریک[۴] و پالمیتولِئیک[۵]) مثبت بوده و موجب افزایش عدد ستان بیودیزل می‌شوند. همچنین، با افزایش تعداد کربن اسیدهای چرب اشباع، ضرایب مثبت عدد بزرگ‌تری شده و عدد ستان را بیشتر تحت تاثیر قرار داده و افزایش می‌دهند. همچنین، نتایج نشان می‌دهد که اسیدهای چرب غیراشباع (اولئیک، لینولِئیک و لینولِنیک) عدد ستان را کاهش می‌دهند[۱۹]. این معادله با نتایج حاصل از تحقیقات انجام‌گرفته قبلی توسط وان‌گِرپن در سال ۱۹۹۶ تقریبا سازگاری دارد[۱۹،۹]. معادله ارائه‌شده توسط وان‌گِرپن عدد ستان سوخت بیودیزل (متیل استر) را براساس درصد متیل استر اسیدهای چرب موجود در سوخت با دقت ۸۸ درصد پیش‌بینی می‌کرد. البته، توضیح این نکته لازم است که عدد ستان سوخت‌های بیودیزل (متیل استر) بسیار گسترده و از ۴۵ تا ۶۰ ارائه شده است[۹]

نتایج تحقیقاتی که خواص سوخت بیودیزل (متیل استر اسیدهای چرب) را گزارش داده‌اند بسیار متفاوت و بعضا متناقض است. به عنوان مثال، عدد ستان سوخت‌های بیودیزل حاصل از روغن سویا از ۴۵ تا ۶۰ ارائه شده است[۷-۹]، زیرا روغن‌های گیاهی و به تبع آن، سوخت‌های بیودیزل حاصل از آن‌ها دارای انواع اسیدهای چرب‌اند. درصد وزنی هر یک از این اسیدهای چرب موجود در روغن‌های گیاهی بر خواص سوخت بیودیزل حاصل از آن موثر است. عمده‌ترین اسیدهای چرب موجود در روغن‌های گیاهی اسید پالمیتیک، اسید استئاریک، اسید اولئیک[۶]، اسید لینولئیک[۷] و اسید لینولئنیک[۸] هستند. اسید پالمیتیک پالمیتیک و اسید استئاریک کوتاه‌ترین زنجیره هیدروکربنی را با پیوندهای ساده C-C دارند. اسید اولئیک، اسید لینولئیک و اسید لینولئنیک به‌ترتیب دارای یک، دو و سه پیوند دوگانه C=C هستند.

در این تحقیق، تاثیر هر یک از اجزاء سازنده سوخت بیودیزل (اتیل پالمیتات، اتیل استئارات، اتیل اولئات، اتیل لینولئات و اتیل لینولنات) بر مهم‌ترین خواص ترموفیزیکی آن (دانسیته، گرانروی، ارزش حرارتی و عدد ستان) به‌صورت تجربی بررسی شد و به منظور پیش‌بینی خواص آن، یک مدل غیرخطی رگرسیونی چندگانه ارائه شد.

مواد و روش‌ها

روش تولید سوخت بیودیزل

سوخت بیودیزل مورد آزمون اتیل استرهای اسید چرب است که به روش ترنس‌استریفیکاسیون و با استفاده از الکل اتانول و کاتالیزو سود (NaOH) از شش نوع روغن گیاهی (آفتاب‌گردان، سویا، کلزا، زیتون، ذرت و هسته انگور) تولید شد. بازده تولید

1. Lauric Acid
2. Myristic Acid
3. Palmitic Acid
4. Stearic Acid
5. Palmitoleic Acid
6. Oleic Acid
7. Linoleic Acid
8. Linolenic Acid

سوخت بیودیزل به‌شدت به پارامترهایی مانند دما، نسبت مولی الکل به روغن و نوع و مقدار کاتالیزور وابسته است. فرایند تولید بیودیزل (اتیل استر) از روغن‌های گیاهی (تری‌گلسیریدها) در شکل ۱ آورده شده است. R^1، R^2 و R^3 زنجیره‌های هیدروکربنی (اسیدهای چرب) موجود در روغن‌های گیاهی‌اند.

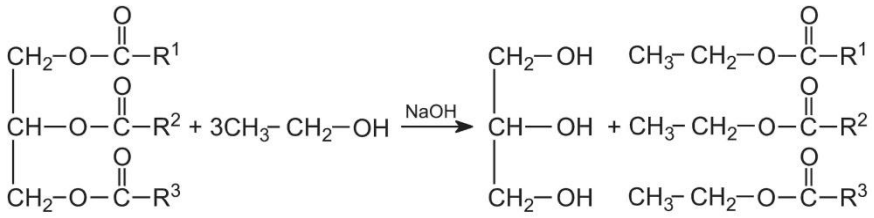


Figure 1- The process of biodiesel production from vegetable oil
شکل ۱- فرایند تولید بیودیزل (اتیل استر) از روغن‌های گیاهی

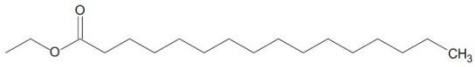
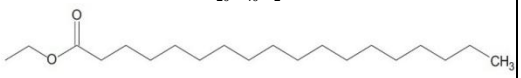
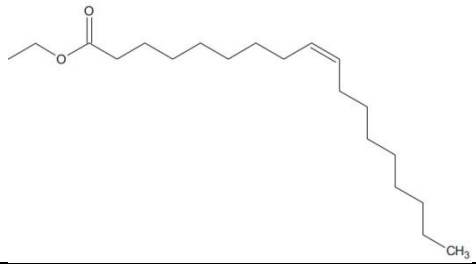
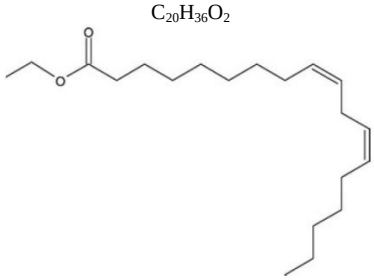
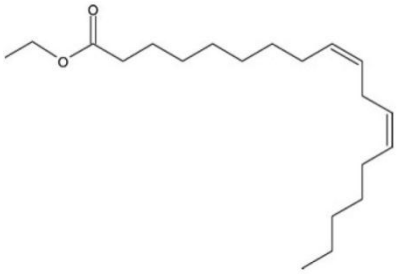
در ابتدا، پس از تصفیه روغن و جداسازی مواد جامد از آن، روغن در دمای 60^oC به مدت ۱۵ دقیقه حرارت داد شده و سپس به مدت ۲۴ ساعت به حالت ساکن رها شد تا آب داخل روغن ته‌نشین شود. حجم روغن مورد نیاز به مقدار ۱۰۰۰cc اندازه‌گیری شده و تا دمای 70^oC گرم شد. الکل اتانول مورد نیاز نیز به مقدار ۱۰۰۰cc اندازه گیری شده و به همراه کاتالیزور NaOH تا دمای 70^oC حرارت داده شد. در این حالت، کاتالیزور NaOH معادل ۱ درصد وزنی روغن بوده و نسبت مولی الکل به روغن ۶ به ۱ است. سپس، محلول هیدروکسیدسدیم و الکل به روغن اضافه شده و به مدت ۶۰ دقیقه به‌هم زده شدند. مخلوط دو ماده حالت سوسپانسیون دارد. لذا برای مخلوط‌شدن و انجام واکنش بهتر، لازم است تا مخلوط با شدتی به‌هم زده شود که عدد رینولدز داخل راکتور تقریبا برابر عدد۶۲۰۰ باشد[۲۱]. در این مرحله، مخلوط به‌دست آمده در یک بازه زمانی کوتاه به‌سرعت به رنگ تیره درآمده و سپس به رنگ زرد کم‌رنگ تبدیل می‌شود. پس از ۳۰ دقیقه، واکنش تا ۸۰ درصد پیشرفت می‌کند و اگر برهم‌زنی مخلوط یکنواخت صورت نگیرد، امکان مومی‌شدن مخلوط وجود دارد. پس از تکمیل واکنش، ظرف محتوی مواد واکنش به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط به‌صورت کاملا ساکن قرار داده می‌شود تا خنک شود. برای حذف کاتالیزور اضافی، مخلوط با استفاده از اسید کلریدریک (HCl) خنثی می‌شود. در ادامه، برای خالص‌سازی سوخت بیودیزل، مخلوط از صافی با شبکه‌های درشت عبور داده شده و شستشو می‌شود. شستشوی مخلوط با آب مقطر (معادل حجم مخلوط) در دمای 60^oC صورت گرفت. با اضافه‌کردن آب، مخلوط باید به‌آرامی به‌هم زده شود. پس از شستشو، مخلوط به مدت ۵ روز در دمای محیط قرار داده شد. در نتیجه، سه فاز کاملا مشخص در داخل ظرف ایجاد شد. بیودیزل، که از سایر فازها سبک‌تر است، در قسمت بالایی، مواد صابونی در وسط ظرف و محلول آب، الکل اضافی و نمک باقی‌مانده به‌رنگ لیمویی در قسمت پایین ظرف قرار گرفتند. فاز بیودیزل از سایر فازها جدا شده و سه بار مورد شستشو قرار گرفت. در نهایت، بیودیزل تولیدشده در داخل آون با دمای 50^oC به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت و اندک آب موجود در آن، به‌صورت ثقلی در ته ظرف ته‌نشین شده و جدا شد. با انجام آزمون آزمون کروماتوگرافی گازی[1] و تعیین اتیل استرهای موجود در سوخت بیودیزل، درجه خلوص بیودیزل تولیدشده بالای ۹۸ درصد به‌دست آمد که شرایط استاندارد ASTM[2] را دارا بود.

در فرایند ترنس‌استریفیکاسیون، تری‌گلیسیریدهای موجود روغن‌های گیاهی شکسته شده و به اتیل استر اسیدهای چرب تبدیل می‌شوند. لذا، ۵ نوع اتیل استر اسید چرب تولید می‌شود. اسیدهای چرب موجود در روغن‌های گیاهی عبارت‌اند از: پالمیتیک، استئاریک، اولئیک، لینولئیک و لینولئنیک[۷]. در جدول ۱ ساختار شیمیایی اسیدهای چرب موجود در روغن‌های گیاهی آورده شده است.

1. GC-Mass
2. American Society for Testing and Materials

جدول ۱- ساختار شیمیایی اسیدهای چرب موجود در روغن‌های گیاهی[۷]

Table 1-The chemical structure of fatty acids in vegetable oils [7]

Fatty acids of oils	Trivial name of fatty acids	Chemical formula	Chemical structure of fatty ethyl ester
Palmitic Acid (C16:0)	Hexadecanoic acid	$R\text{-}(CH_2)_{14}_CH_3$	$C_{18}H_{36}O_2$ 
Stearic Acid (C18:0)	Octadecanoic acid	$R\text{-}(CH_2)_{16}\text{-}CH_3$	$C_{20}H_{40}O_2$ 
Oleic Acid (C18:1)	9(Z)-Octadecenoic acid	$R\text{-}(CH_2)_7\text{-}CH{=}CH\text{-}(CH_2)_7\text{-}CH_3$	$C_{20}H_{38}O_2$ 
Linoleic Acid (C18:2)	9(Z),12(Z)-Octadecadienoic acid	$R\text{-}(CH_2)_7\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_2\text{-}CH\text{-}CH\text{-}(CH_2)_4\text{-}CH_3$	$C_{20}H_{36}O_2$ 
Linolenic Acid (C18:3)	9(Z),12(Z),15(Z)-Octadecatrienoic acid	$R\text{-}(CH_2)_7\text{-}(CH{=}CH\text{-}CH_2)_3\text{-}CH_3$	$C_{20}H_{34}O_2$ 
R is fatty ethyl ester (Biodiesel) CH3CH2OCO-			

تهیه نمونه‌های سوخت بیودیزل

به‌منظور بررسی تأثیر میزان درصد وزنی هر یک از این منواسترهای موجود در سوخت بیودیزل بر خواص ترموفیزیکی آن، لازم است تا آزمایش‌هایی به‌صورت تجربی با استفاده از منواسترهای اسید چرب انجام گیرد. جداسازی منواستر اسید چرب موجود در سوخت بیودیزل کار بسیار مشکلی بوده و عملا امکان‌پذیر نیست. ولی در صورتی که تاثیر چندین نوع سوخت بیودیزل (با درصدهای مختلف منواسترهای اسید چرب) بر خواص آن مورد مطالعه قرار گیرند، می‌توان تاثیر هر یک از منواسترهای اسید چرب موجود در سوخت را به‌صورت مجزا تعیین کرد. در این تحقیق، ابتدا شش نوع سوخت بیودیزل خالص از روغن‌های آفتاب‌گردان، سویا، کلزا، زیتون، ذرت و هسته انگور تولید شدند و با انجام آزمون کروماتوگرافی گازی، درصد هر یک از استرهای موجود تعیین شدند. سپس، بیودیزل‌های حاصل از شش روغن مذکور، با نسبت‌های مختلف (دوتایی)، با هم مخلوط

شدند. در نتیجه، ۲۱ نمونه سوخت بیودیزل مخلوط با درصدهای وزنی مشخصی از اتیل پالمیتات، اتیل استئارات و اتیل اولئات، اتیل لینولئات و اتیل لینولنات تهیه شدند.

روش اندازه‌گیری خواص سوخت بیودیزل

خواص ترموفیزیکی سوخت بیودیزل باید براساس استاندارد ASTM اندازه‌گیری شود تا کیفیت سوخت تایید شود[۲۰]. موسسه ASTM[1] استانداردی را وضع کرده است که در آن هر یک از خواص سوخت بیودیزل مانند ارزش حرارتی، عدد ستان، چگالی، گرانروی سینماتیک، نقطه روشنایی، نقطه ابری‌شدن، نقطه ریزش و غیره با یک روش خاص، که این موسسه پیشنهاد داده است، اندازه‌گیری می‌شوند. استاندارد ASTM محدوده قابل قبول برای هر یک از این خواص برای سوخت بیودیزل خالص تعریف کرده است. خواص ترموفیزیکی تمامی نمونه‌های سوخت، مطابق استاندارد ASTM، در آزمایشگاه سوخت‌های زیستی دانشگاه محقق اردبیلی اندازه‌گیری شدند. دانسیته سوخت‌ها مطابق با استاندارد ASTM D4052 با استفاده از دستگاه چگالی‌سنج دیجیتال مدل DA-130N در دمای ۱۵°C اندازه‌گیری شد. گرانروی نیز، مطابق استاندارد ASTM D445، به کمک ویسکومتر بروکفیلد[2] مدل DV-II Prime، دارای آداپتور UAL در دمای ۴۰°C اندازه‌گیری شد. ارزش حرارتی سوخت، مطابق استاندارد ASTM D240، به‌وسیله بمب کالریمتر ساخت شرکت پار[3] آمریکا اندازه‌گیری شد. عدد ستان براساس استاندارد ASTM D 613 با استفاده از موتور ستان‌سنج CFR[4] در آزمایشگاه موتورهای احتراقی دانشگاه تبریز اندازه‌گیری شد. میزان درصد وزنی هر یک از اتیل استر اسیدهای چرب موجود در سوخت‌های بیودیزل به روش کروماتوگرافی گازی[5] در ترکیب با اسپکتروسکوپی جرمی با استفاده از دستگاه، کروماتوگرافی گازی براساس استاندارد ASTM D6584، در آزمایشگاه شیمی دانشگاه آزاد واحد اردبیل اندازه‌گیری شد[۲۰]. برای اندازه‌گیری دانسیته، گرانروی و ارزش حرارتی، خواص ۲۱ نمونه سوخت، در ۳ تکرار انجام گرفت[۲۲،۲۱] و میانگین آنها به‌عنوان داده نهایی ثبت شد، ولی عدد ستان فقط یک‌بار و بدون تکرار برای ۲۱ نمونه سوخت اندازه‌گیری شد[۲۲،۲۱]. آزمون کروماتوگرافی گازی نیز فقط یک‌بار و بدون تکرار برای بیودیزل‌های حاصل از شش روغن اندازه‌گیری شد.

روش مدلسازی رگرسیونی

برای مدلسازی، از داده‌های مربوط به ۲۱ نمونه مخلوط سوخت بیودیزل استفاده شد. ابتدا، همبستگی متغیرها و آزمون خطی‌بودن تاثیر هر یک از اتیل استرهای موجود در سوخت بر خواص ترموفیزیکی آن انجام گرفت و در نهایت برای هر یک از خصوصیات سوخت بیودیزل (دانسیته، ارزش‌حرارتی، گرانروی و عدد ستان) یک مدل رگرسیونی چندمتغیره خطی برحسب ۵ متغیر مستقل اتیل استرهای اسید چرب خالص موجود در سوخت بیودیزل (اتیل پالمیتات، اتیل استئارات، اتیل اولئات، اتیل لینولئات و اتیل لینولنات) با استفاده از نرم‌افزار SPSS[6] ارائه شد. فرمول کلی مدل‌های ارائه شده به‌صورت زیر است:

$$P = c_1 x_P + c_2 x_S + c_3 x_O + c_4 x_{LE} + c_5 x_{LN} \qquad (۱)$$

که در آن، P خاصیت سوخت بیودیزل (دانسیته، ارزش‌حرارتی، گرانروی و عدد ستان)، x_P درصد اتیل پالمیتات ، x_S درصد اتیل استئارات، x_O درصد اتیل اولئات، x_{LE} درصد اتیل لینولئات و x_{LN} درصد اتیل لینولنات است و مقادیر c_1، c_2، c_3، c_4 و c_5 ضرایب ثابتی‌اند که با استفاده از داده‌های تجربی به‌دست می‌آیند و نشان‌دهنده تاثیر هر یک از منو اسیدهای چرب

1. American Society of the International Association for Testing and Materials
2. Brookfield
3. Par
4. Cetane Fuel Rating
5. Gas Cromatography
6. Statistical Package for Social Science

موجود در سوخت بیودیزل بر خاصیت مورد اندازه‌گیری است. برای تعیین دقت و اعتبار مدل‌های برازش‌شده، از شاخص آماری ضریب تبیین[1] (R) و جذر میانگین مربعات خطا (RMSE)[2] استفاده شد.

$$R = \sqrt{1 - \left(\frac{\sum_{i=1}^{N} (A_i - P_i)^2}{\sum_{i=1}^{N} A_i^{\,2}} \right)} \qquad (۲)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} (A_i - P_i)^2} \qquad (۳)$$

که A مقدار واقعی، P مقدار پیش‌بینی شده و N تعداد نمونه‌هاست.

نتایج و بحث

درصد وزنی اتیل اِسترهای موجود در بیودیزل

در شکل ۲، نتایج به‌دست آمده از آزمون کروماتوگرافی گازی با استفاده از ستون قطبی برای سوخت‌های بیودیزل تولیدشده از روغن‌های گیاهی (آفتاب‌گردان، سویا، کلزا، زیتون، ذرت و هسته انگور) آورده شده است. محور افقی مربوط به زمان خروج و محور عمودی میزان فراوانی ترکیبات موجود در سوخت بیودیزل است. هرچه مولکولی قطبی‌تر باشد، مدت زمان بیشتری لازم دارد تا از ستون خارج شود و از مقابل شناساگر عبور کند. همان‌طور مشاهده می‌شود، نمونه سوخت‌های بیودیزل متشکل از هشت پیک است. هر پیک نشان‌دهنده میزان فراوانی ترکیبی است که در زمان مشخص‌شده بر روی محور طولی، از دستگاه خارج شده است. با تجزیه و تحلیل نتایج به‌دست آمده از آزمون کروماتوگرافی گازی، پنج نوع اتیل استر پالمیتات، استئارات، اولئات، لینولئات و لینولنات در سوخت‌ها شناسایی شدند و سه پیک دیگر مربوط به ناخالصی‌هاست. سطح زیر هر پیک نشان‌دهنده درصد جرمی اتیل استر اسیدهای چرب موجود در سوخت‌های بیودیزل است که در جدول ۲ آورده شده است. بیشترین مقدار مربوط به اتیل‌اولئات با مقدار ۷۳/۵ درصد (روغن زیتون) و کمترین مقدار مربوط به اتیل‌لینولنات با ۰/۸ درصد (روغن آفتاب گردان) است. محدوده اتیل پالمیتات بین ۴/۸ تا ۱۱/۹ درصد، اتیل استئارات بین ۱/۳ تا ۱۲/۳۹ درصد، اتیل اولئات بین ۲۱/۴ تا ۷۳/۴ درصد، اتیل لینولئات بین ۸/۹ تا ۶۷/۱ درصد و اتیل لینولنات بین ۰/۸ تا ۸/۹۳ درصد است.

جدول ۲- درصد وزنی اتیل استر اسیدهای چرب موجود در سوخت‌های بیودیزل

Table 2-The mass fraction of ethyle esters of biodiesel

Biodiesel feedstock	mass fraction of fattyacid ethyl ester				
	C18:0	C20:0	C20:1	C20:2	C20:3
Sunflower	4.8	9.39	23.13	53.66	0.8
Canola	5.2	1.4	66	18.9	8.5
Soybean	8.45	2.68	43.63	36.3	8.93
Corn	6.11	12.39	25.87	54.7	0.93
Olive	11.8	4	73.5	8.9	1.8
greepseed	6.79	3.9	21.4	67.1	0.81

1. Correlation Coefficient
2. Root Mean Square Error

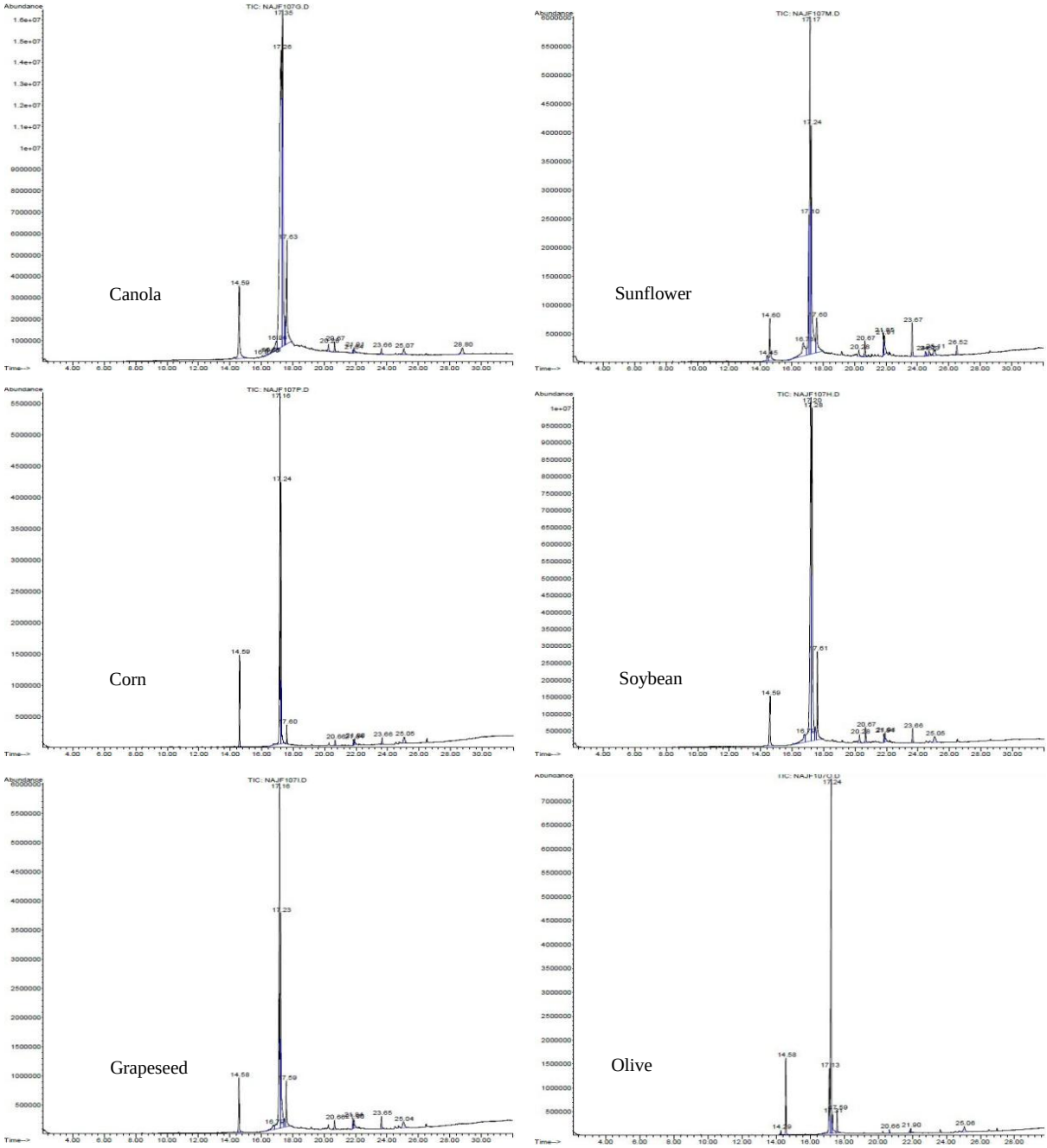


Figure 2- The detected ethyl esters of GC-Mass related to biodiesel of vegetable oils

شکل ۲- ترکیبات خارج‌شده از ستون کروماتوگرافی گازی مربوط به سوخت بیودیزل حاصل از روغن‌های گیاهی

خواص ترموفیزیکی سوخت‌های بیودیزل

نتایج حاصل از اندازه‌گیری خواص ترموفیزیکی سوخت‌های بیودیزل و دقت اندازه‌گیری دستگاه‌ها در جدول ۳ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، بیشترین ارزش حرارتی مربوط به سوخت بیودیزل حاصل از روغن ذرت است و بیشترین مقدار دانسته، گرانروی و نقطه اشتعال مربوط به بیودیزل حاصل از روغن آفتابگردان است. همچنین، بیشترین عدد ستان و نقطه ابری‌شدن مربوط به سوخت به بیودیزل حاصل از روغن زیتون است.

جدول ۳- خواص ترموفیزیکی سوخت‌های بیودیزل تولیدشده از پنج نوع روغن گیاهی

Table 3- The thermo-physical properties of biodiesel produced from sevral vegitable oils

Biodiesel feedstock	Density (kg/L)	Viscosity (cSt.)	Heating value (MJ/kg)	Cetane Number
Sunflower	0.88	4.5	39.90	56.2
Canola	0.884	4.31	39.88	54
Soybean	0.884	4.58	39.90	51.3
Corn	0.873	4.71	39.89	62.9
Olive	0.878	4.73	39.91	56.7
greepseed	0.882	4.41	39.65	51.6

مدلسازی خواص ترموفیزیکی سوخت‌های بیودیزل براساس اتیل استرهای موجود در آن

با توجه به داده‌های تجربی مربوط به آزمون کروماتوگرافی گازی مبنی‌بر اندازه‌گیری منواستر اسیدهای چرب موجود در سوخت بیودیزل و خواص سوخت بیودیزل، ضرایب ثابت c_1، c_2، c_3، c_4 و c_5 مربوط به معادله (۱)، به‌صورت یک مدل رگرسیون غیرخطی چندگانه[1]، با استفاده از نرم‌افزار IBM SPSS 17 محاسبه شدند. مقادیر اولیه پارامترهای c_1، c_2، c_3، c_4 و c_5 برابر ۱ درنظر گرفته شد. نتایج حاصل از مدل رگرسیون غیرخطی چندگانه و آنالیز واریانس، برای برآورد پارامترهای مدل، در جدول ۴ آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که همبستگی مدل ارائه‌شده برای دانسیته، گرانروی، ارزش‌حرارتی و عدد ستان به‌ترتیب برابر ۰/۹۴۵۷، ۰/۹۱۶۹، ۰/۹۷۳۱ و ۰/۹۰۲۹ است.

جدول ۴- برآورد متغیرهای مدل رگرسیونی خواص سوخت بیودیزل

Table 4- Estimation of Regression Coefficients

Biodiesel properties	Coefficient estimates					R^2
	c_1	c_2	c_3	c_4	c_5	
Density (kg/L)	0.860	0.809	0.879	0.895	0.922	0.9484
Viscosity (cSt.)	2.752	8.410	4.963	4.144	2.740	0.9169
Heating value (MJ/kg)	39.460	40.199	40.051	39.856	39.351	0.9731
Cetane Number	94.100	98.924	58.526	40.226	19.652	0.8789

دانسیته سوخت بیودیزل (اتیل استر)، با افزایش سهم اسیدهای چرب غیراشباع و درجه اشباع‌نشدگی (تعداد پیوندهای دوگانه)، افزایش می‌یابد. بیشترین تاثیر افزایشی بر دانسیته سوخت بیودیزل، مربوط به اتیل لینولنات با سه پیوند دوگانه است. لذا، دانسیته بیودیزل تولیدشده از روغن‌هایی که حاوی اسیدهای چرب غیراشباع (اسید اولیئک (C18:1)، اسید لینولیئک (C18:2) و اسید لینولینک (C18:3)) کمتری است موجب کاهش دانسیته سوخت بیودیزل می‌شود. استاندارد ASTM محدودیتی برای دانسیته تعریف نکرده است، ولی استاندارد EN-14214 حد مجاز دانسیته سوخت بیودیزل تولیدشده با استفاده از متانول (متیل اِستر اسید چرب) را در محدوده (kg/L)۰/۸۶۰-۰/۹۰۰ بیان کرده است. با توجه به نتایج به‌دست آمده، ضریب تاثیر دانسیته اتیل استئارات کمترین و ضریب تاثیر اتیل لینولنات بیشترین مقدار را دارد. لذا، در صورتی که از روغن‌هایی با درصد بالایی از اسیدهای چرب استئاریک یا لینولینک برای تولید بیودیزل استفاده شود، می‌تواند موجب افزایش یا کاهش دانسیته سوخت بیودیزل شود. نتایج این تحقیق نشان داد که ضرایب دانسیته اتیل پالمیتات، اتیل استئارات و اتیل اولئات به‌ترتیب برابر ۰/۸۶۰، ۰/۸۰۹ و ۰/۸۷۹ هستند که با نتیجه تحقیق پراتاس و همکارانش[۲۳]، که مقادیر دانسیته اتیل پالمیتات، اتیل استئارات و اتیل اولئات خالص را در دمای ^{o}C ۱۵ به‌ترتیب برابر ۰/۸۶۳۶، ۰/۸۶۲۸ و ۰/۸۷۴۱ پیش‌بینی

1. Multiple Nonlinear Regression Model

می‌کند، مطابقت خوبی دارد. همچنین، این تحقیق ضرایب دانسیته اتیل‌لینولئات، اتیل‌لینولنات را به‌ترتیب برابر ۰/۸۹۵ و ۰/۹۲۲ برآورد کرده که با نتیجه تحقیق پراتاس و همکارانش[۲۴]، که مقادیر دانسیته اتیل‌لینولئات، اتیل‌لینولنات خالص را در دمای ^{o}C ۱۵ به‌ترتیب برابر ۰/۸۸۶۳ و ۰/۸۹۷۰ آورده است، مطابقت خوبی دارد.

گرانروی سوخت بیودیزل (اتیل استر اسیدهای چرب)، به میزان زیادی تحت تاثیر طول زنجیره و تعداد پیوندهای دوگانه است. نتایج جدول ۵ نشان می‌دهد که با افزایش تعداد پیوندهای دوگانه (یا به‌عبارت دیگر، با افزایش درجه اشباع‌نشدگی)، گرانروی سوخت بیودیزل کاهش می‌یابد. همچنین، گرانروی اتیل‌استرهای حاصل از اسیدهای چرب ۱۸ کربنه بیشتر از اتیل‌استرهای حاصل از اسیدهای چرب ۱۶ کربنه است. بیشترین تاثیر افزایشی بر گرانروی بیودیزل مربوط به اتیل استئارات است. لذا، تولید سوخت بیودیزل از روغن‌هایی که اسید استئاریک (C18:0) بیشتری دارند می‌تواند موجب افزایش گرانروی سوخت شود. حد مجاز گرانروی سوخت بیودیزل براساس استاندارد ASTM D445 در محدوده (mm^2/s) ۶-۱/۹ است، که با توجه به نتایج جدول ۵، ضریب تاثیر گرانروی اتیل استئارات برابر ۸/۴۱ و بیشتر از حد استاندارد است. لذا، در صورتی که از روغن‌هایی با درصد بالایی از اسید چرب استئاریک برای تولید بیودیزل استفاده شود، می‌تواند موجب شود تا گرانروی سوخت بیودیزل در محدوده‌ی استاندارد قرار نگیرد.

ارزش حرارتی سوخت بیودیزل تحت تاثیر طول زنجیره هیدروکربنی و تعداد پیوندهای دوگانه است. با افزایش سهم اتیل‌استرهای حاصل از اسیدهای چرب ۱۸ کربنه (نسبت به اتیل‌استرهای حاصل از اسیدهای چرب ۱۶ کربنه) ارزش حرارتی سوخت افزایش می‌یابد، زیرا تعداد هیدروژن‌های سوخت بیشتر می‌شود. توضیح این نکته لازم است که در سوخت‌های هیدروکربنی فقط هیدروژن موجود در سوخت دارای ارزش حرارتی است و وجود کربن باعث سنگین‌ترشدن مولکول‌ها شده و ارزش حرارتی را کاهش می‌دهد. همچنین، با افزایش تعداد پیوندهای دوگانه (افزایش درجه اشباع‌نشدگی)، ارزش حرارتی سوخت کاهش پیدا می‌کند، زیرا به‌ازای هر پیوند دوگانه یک هیدروژن از مولکول حذف می‌شود. بیشترین تاثیر افزایشی بر ارزش حرارتی سوخت بیودیزل مربوط به اتیل استئارات است و کمترین تاثیر مربوط به اتیل پالمیتات و اتیل لینولنات است. لذا، تولید سوخت بیودیزل از روغن‌هایی که اسید استئاریک (C18:0) بیشتری دارند می‌تواند موجب افزایش ارزش حرارتی سوخت شود. با توجه به اینکه هیچ یک از استانداردها محدودیتی برای ارزش حرارتی تعریف نکرده است، بالابودن ارزش حرارتی سوخت یک مزیت به‌حساب می‌آید.

نتایج نشان می‌دهد که وجود اتیل استرهای اشباع نسبت به اتیل استرهای غیراشباع، به‌شدت موجب افزایش عدد ستان سوخت می‌شود. تعداد کربن‌های اتیل استرها و تعداد پیوندهای دوگانه نقش موثری بر عددستان سوخت بیودیزل دارد. اتیل استئارات بیشترین تاثیر افزایشی را بر عدد ستان سوخت دارد، زیرا بیشترین تعداد کربن و کمترین درجه اشباع‌شدگی را دارد و اتیل لینولنات، به‌دلیل داشتن سه پیوند دوگانه، کمترین تاثیر افزایشی را بر عدد ستان سوخت دارد. همچنین، نتایج نشان می‌دهد که تولید بیودیزل (اتیل استر)، از روغن‌های گیاهی با اسیدهای چرب اشباع (پالمتیک و استئاریک)، باعث افزایش عدد ستان می‌شود. براساس استاندارد ASTM D6751، کمترین مقدار عددستان باید برابر ۴۷ باشد و با توجه به اینکه ضریب تاثیرِ اتیل پالمیتات و اتیل لینولنات کمتر از حد استاندارد است، در صورتی که در تولید سوخت بیودیزل از روغن‌هایی با درصد بالایی از اسیدهای چرب غیراشباع (اسید لینولیئک و اسید لینولینک) استفاده شود، می‌تواند موجب شود تا عددستان سوخت بیودیزل کمتر از حد استاندارد باشد.

اعتبارسنجی مدل ارائه‌شده

نتایج نشان می‌دهد که مقدار RMSE مدل‌های ارائه‌شده برای دانسیته، گرانروی، ارزش‌حرارتی و عدد ستان به‌ترتیب برابر ۰/۰۰۰۹، ۰/۰۵۰۲، ۰/۰۱۶۵ و ۱/۸۴ است. لذا، اعداد پیش‌بینی‌شده برای خواص ترموفیزیکی سوخت بیودیزل دارای اعتبارند. شکل ۳ داده‌های واقعی و پیش‌بینی‌شده را برای خواص ترموفیزیکی سوخت بیودیزل نشان می‌دهد.

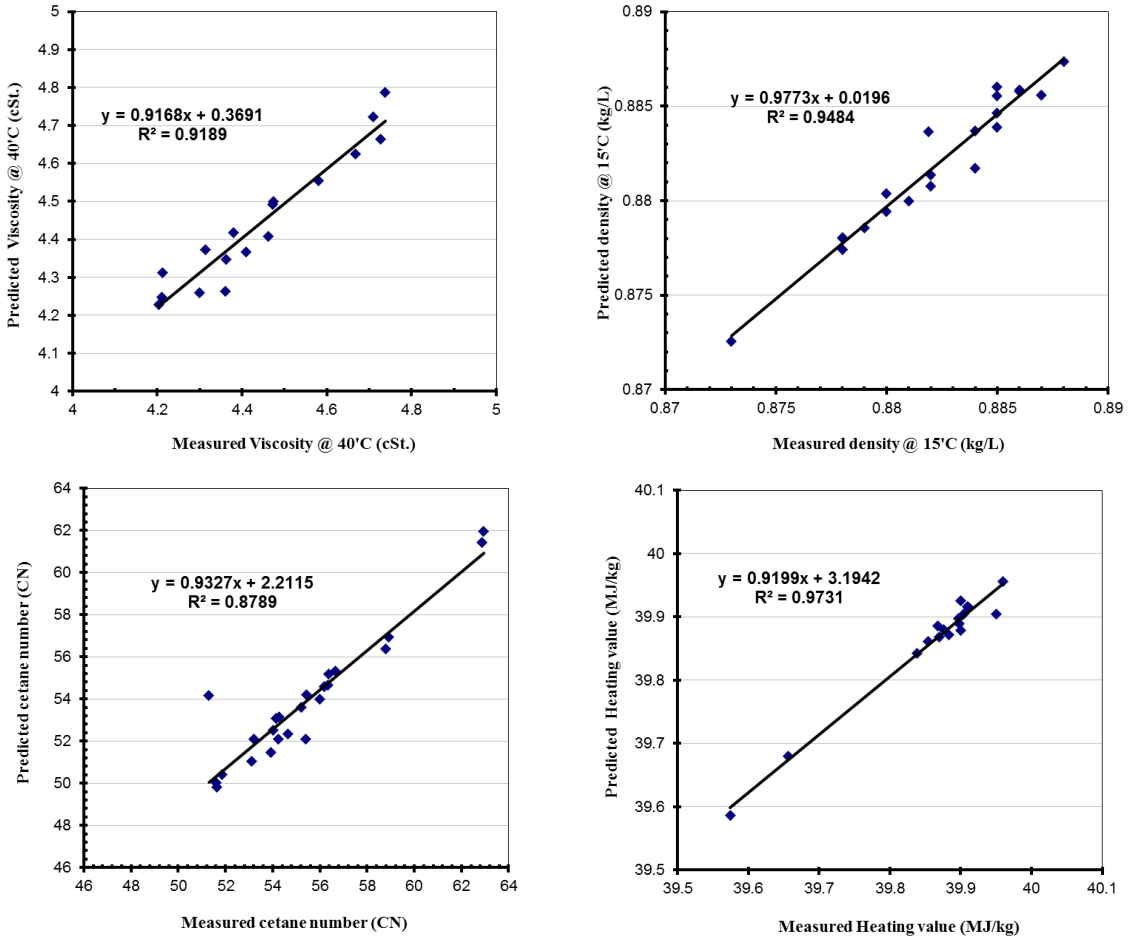


Figure 3- Calculated and measured values of biodiesel properties

شکل ۳- مقایسه مقادیر خواص ترموفیزیکی سوخت بیودیزل (اتیل استر) پیش‌بینی‌شده و اندازه‌گیری‌شده

توضیح این نکته لازم است که در مدل‌های ارائه‌شده، محدوده درصدهای هر یک از اتیل استرها به‌صورت ۱۱/۹ ≤ x_P ≤ ۴/۸۰، ۱۲/۳۹ ≤ x_S ≤ ۱/۳ ، ۷۳/۵ ≤ x_O ≤ ۲۱/۴، ۶۷/۱ ≤ x_{LN} ≤ ۸/۹ و ۸/۹۳ ≤ x_{LE} ≤ ۰/۸ است، و مدل‌ها تنها در این محدوده می‌توانند پیش‌بینی درستی داشته باشند.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق، تاثیر درصد وزنی هر یک از اتیل استر اسیدهای چرب موجود در سوخت بیودیزل (اتیل استر) بر روی مهم‌ترین خواص ترموفیزیکی آن (دانسیته، گرانروی، ارزش حرارتی و عدد ستان) مدلسازی شد. نتایج نشان داد که ضریب تاثیر اتیل استئارات بر دانسیته سوخت بیودیزل برابر ۰/۸۰۳ بوده و کمتر از حد استاندارد است و ضریب تاثیر اتیل لینولنات برابر ۰/۹۱۳ بوده و بیشتر از حد استاندارد است؛ ضریب تاثیر اتیل استئارات بر گرانروی سوخت بیودیزل برابر ۸/۴۱ بوده که بیشتر از حد استاندارد است؛ بیشترین تاثیر افزایشی بر ارزش حرارتی سوخت بیودیزل مربوط به اتیل استئارات است و کمترین تاثیر مربوط به اتیل پالمیتات و اتیل لینولنات است؛ ضریب تاثیر اتیل لینولنات بر عدد ستان سوخت بیودیزل (اتیل استر) برابر ۱۹/۶۵۲ بوده و کمتر از حد استاندارد است. همچنین، نتایج نشان داد که با افزایش مقدار اسیدهای چرب اشباع (به‌ویژه اتیل استئارات)، گرانروی، ارزش حرارتی و عدد ستان سوخت افزایش، ولی دانسیته آن کاهش می‌یابد. افزایش ارزش حرارتی و عدد ستان سوخت باعث بهبود کیفیت احتراق و افزایش توان تولیدشده در موتور می‌شود. نتایج این تحقیق بر این نکته تاکید دارد که

می‌توان با فرمول‌های ساده ریاضی و بدون صرف هزینه یا استفاده از ابزارهای محاسباتی پیچیده (مانند شبکه عصبی و ..) خواص سوخت بیودیزل را با دقت قابل قبولی پیش‌بینی کرد.

منابع

1. C. M. Caruana, "Pollution Control Drives New Interest in Biodiesel," *Chemical Engineering Process*, 84, 2000, pp.14-18.
2. M. Zanchi, "Development of Experiments with Vegetable Oils as a Diesel Substitute," *Applied Engineering in Agriculture*, 9, 1998, pp. 103-117.
3. M. Zanchi, "Development of Experiments with Vegetable Oils as a Diesel Substitute," *Applied Engineering in Agriculture*, 9, 1998, pp. 103-117.
4. M. J. Pratas, M. B. Oliveira, M. J. Pastoriza-Gallego, A. J. Queimada, M. M. Pineiro and J. A. P. Coutinho, "High-Pressure Biodiesel Density: Experimental Measurements, Correlation, and Cubic-Plus-Association Equation of State (CPA EoS) Modeling," *Energy Fuels*, 2011, 25, pp. 3806-3814.
5. M. E. Tat and J. H. Van Gerpen, "Speed of Sound and Isentropic Bulk Modulus of Alkyl Monoesters at Elevated Temperatures and Pressures," *J Am Oil Chem Soc*, 2003, 80, pp. 1249-56.
6. A. I. Bamgboye and A. C. Hansen, "Prediction of Cetane Number of Biodiesel Fuel from the Fatty Acid Methyl Ester (FAME) Composition," *Int. Agrophysics*, 2008, 22, pp. 21-29.
7. J. VanGerpen, B. Shanks, R. Pruszko, D. Clements and G. Knothe, "Biodiesel Analytical Methods," Golden, Colorado, National Renewable Energy Laboratory, Report No: NREL/SR-510-36240, August 2002-January 2004.
8. G. Knothe, "Dependence of Biodiesel Fuel Properties on the Structure of Fatty Acid Alkyl Esters," *Fuel Proc. Technol*., 86, 2005, pp. 1059-1070.
9. J. A. Van Gerpen, Cetane Number Testing of Biodiesel," *Proc. 3rd Conf. ASAE Liquid Fuel*, Nashville, TN, 1996.
10. L. F. Ramirez-Verduzco, J. E. Rodriguez-Rodriguez and A. R. Jaramillo-Jacob, "Predicting cetane Number, Kinematic Viscosity, Density and Higher Heating Value of Biodiesel from its Fatty Acid Methyl Ester Composition," *Fuel*, 91, 2012, p. 102-111.
11. C. A.W. Allen, K. C. Watts, R. G. Ackman and M. J. Pegg, "Predicting the Viscosity of Biodiesel Fuels from Their Fatty Acid Ester Composition," *Fuel*, 78, 1999, pp. 1319-1326.
12. Y. C. Su and Y. A. Liu, "Selection of Prediction Methods for Thermophysical Properties for Process Modeling and Product Design of Biodiesel Manufacturing," *Ind. Eng. Chem. Res*., 50, 2011, pp. 6809-6836.
13. A. F. Chang and Y. A. Liu, "Integrated Process Modeling and Product Design of Biodiesel Manufacturing Ind," *Eng. Chem. Res*., 49, 2010, pp. 1197-1213.
14. W. Yuan, A. C. Hansen, Q. Zhang, Predicting the Temperature Dependent Viscosity of Biodiesel Fuels," *Fuel*, 88, 2009, pp. 1120-1126.
15. G. Knothe and K. R. Steidley, "Kinematic Viscosity of Biodiesel Components (Fatty Acid Alkyl Esters) and Related Compounds at Low Temperatures," *Fuel*, 86, 2007, pp. 2560-2567.
16. S. M. Sadrameli, W. Seames and M. Mann, "Prediction of Higher Heating Values for Saturated Fatty Acids from Their Physical Properties," *Fuel*, 87, 2008, pp. 1776-1780.
17. B. Freedman and M.O. Bagby, "Heat of Combustion of Fatty Esters and Triglycerides," *JAOCS*, 66, No. 11, 1989, pp. 1601-1605.
18. A. S. Ramadhas, S. Jayaraj, C. Muraleedharan and K. Padmakumari, "Artificial Neural Networks Used for the Prediction of the Cetane Number of Biodiesel," *Renewable Energy*, 31, 2005, pp. 2524-2533.
19. A. I. Bamgboye and A. C. Hansen, "Prediction of Cetane Number of Biodiesel Fuel from the Fatty Acid Methyl Ester (-FAME) Composition," *Int. Agrophysics*, 22, 2008, pp. 21-29
20. ASAE, ASAE Standards, American Society of Agricultural Engineers, 2006.
21. M. Abassi Fakhr, B. Najafi, "Prediction of Thermophysical Propreties of Biodiesel using Artificial Neural Network," MSc Thesis, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran, 2010.
22. S. Mohammadi, B. Najafi, "Prediction of Cetane Number of Biodiesel from Ethyl Ester Fatty Acids Components," MSc Thesis, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran, 2011.
23. M. J. Pratas, S. Freitas, M. B. Oliveira, S. l. C., Monteiro, A. S. Lima, and J. A. P. Coutinho, "Densities and Viscosities of Fatty Acid Methyl and Ethyl Esters," *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55, 2010, pp. 3983-3990.
24. M. J. Pratas, S. Freitas, M. B. Oliveira, S. l. C., Monteiro, A. S. Lima and J. A. P. Coutinho, "Densities and Viscosities of Minority Fatty Acid Methyl and Ethyl Esters Present in Biodiesel," *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56, pp. 2175-2180.

English Abstract

Effect of Fatty Acid Ethyl Esters in Biodiesel on Thermo-physical Properties

B. Najafi[1] and S. Faizollahzadeh Ardabili[2]
1- Department of Biosystem Engineering, Univercity of Mohaghegh Ardabili
2- Department of Renewable Energies, Univercity of Mohaghegh Ardabili
(Received: 2016.7.9, Received in revised form: 2017.2.3, Accepted: 2017.3.9)

Biodiesel fuels generally contain five types of fatty acid ethyl esters (Palmitate, Stearate, Oleate, Linoleate and Linolenate), which affect the thermo-physical properties of biodiesel fuels. The effects of each of the mono ester of fatty acids in biodiesel on the thermo-physical properties (density, viscosity, heating value and cetane number) were examined. Biodiesels were produced by transesterification method using ethanol and sodium hydroxide catalyst and seven types of vegetable oils (sunflower, soybean, canola, olive, corn and grapeseed). Thermo-physical properties of each sample were measured according to ASTM standards. For each of the properties, a nonlinear regression model based on five independent variables of the fatty acids ethyl esters (FAEE) were presented. The correlation coefficient regression models for density, viscosity, heating value and cetane number were obtained equal to 0.9457, 0.9169, 0.9731 and 0.9029, respectively. The results showed that of the ethyl stearate (C18=0) impact factor on the density is equal to 0.803, which is lower than the standard (0.86), and Methyl Linolenat (C18=3) impact factor on the density is 0.913, which is more than the standard (9.0). Ethyl Stearate(C18=0) impact factor on the viscosity is equal to 8.41, which is higher than the standard (6). Also, Ethyl stearate has the greatest impact on heating value of biodiesel, and Ethyl Palmitate (C16=0) and Ethyl Linolenate (C18=3) have the smalles impact. Impact factor of Methyl Linolenate (C18=3) on the cetane number of biodiesel is 19.652, which is less than the standard (47). So, by increasing the amount of saturated fatty acids (especially ethyl stearate), viscosity, heating value and cetane number of biodiesel fuel increase, but the density decreases. If the heating value and cetane number of fuel increase, the engine power is increased, but if the viscosity increases and density dicreases, the atomization of the fuel is incomplete. Therefore, the production of biodiesel from vegetable oils with high saturated fatty acids increases the engine power.

Keywords: Biodiesel, Fatty Acid Ethyl Ester, Thermo-Physical Properties, Modeling