



DOI: 10.22034/ijche.2021.247928.1046

DOR: 20.1001.1.17355400.1400.20.114.3.4

بهینه‌سازی فرایند تولید سوخت بیودیزل از روغن بازیافت سرخ‌کردنی در حضور کاتالیست پلی‌اکسومتالات به روش برق کافت بر مبنای سطح پاسخ

مریم حلمی^۱، علیرضا همتی^۲، پرویز آبرومند آذر^۳، کامبیز تحویل‌داری^{۴*}، علی‌اکبر سیف‌کردی^۵

۱- دانشجوی دکتری شیمی کاربردی، واحد علوم تحقیقات تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۲- استادیار فرایندهای جداسازی و فراوری مواد، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

۳- دانشیار شیمی تجزیه، واحد علوم تحقیقات تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۴- دانشیار شیمی کاربردی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۵- استاد دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

پیام نگار: K_Tahvildari@iau-tnb.ac.ir

چکیده

امروزه با توجه به انتشار گازهای سمی و گلخانه‌ای حاصل از احتراق سوخت‌های فسیلی، دانشمندان به دنبال سوخت‌های تجدیدپذیر و سازگار با محیط‌زیست هستند. بیودیزل نوعی سوخت سبز است و این ویژگی‌ها را دارد. در این مطالعه، فرایند تولید بیودیزل با استفاده از روغن بازیافت سرخ‌کردنی و کاتالیست اسیدی فسفومولیبدیک اسید ($H_3PMO_{12}O_{40}$) انجام شد. به منظور بهینه‌سازی واکنش استریفیکاسیون از روش سطح پاسخ بر پایه طراحی مرکب (RSM-CCD) استفاده شد. اثر سه مؤلفه مستقل درصد وزنی کاتالیست (wt%)، نسبت مولی الکل به روغن و زمان (h) بر روی بازده بیودیزل بررسی و تمامی مراحل آزمایش در ولتاژ ثابت الکتریکی ۱۰۷ و دمای اتاق انجام شد. بالاترین بازده بیودیزل در حضور ۳/۵۸ wt% کاتالیست هموزن اسیدی فسفومولیبدیک اسید، نسبت مولی الکل به روغن ۱:۷/۸۴ و مدت زمان ۸/۲۴ ساعت برابر با ۹۴/۷۴٪ بود. خواص فیزیکی و شیمیایی بیودیزل تولید شده مطابق با استاندارد ASTM است. مقدار $R^2 = 0.9933$ نشان می‌دهد که مدل پیش‌بینی شده دارای دقت و صحت کافی برای تخمین مؤلفه‌های شرکت‌کننده در واکنش است. همچنین، فعالیت بالای کاتالیست فسفومولیبدیک اسید آن را گزینه مناسبی برای تولید بیودیزل در مقیاس صنعتی کرده است.

تاریخ دریافت: ۹۹/۰۶/۲۲

تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۹/۲۵

شماره صفحات: ۳۷ تا ۴۸

کلیدواژه‌ها: بیودیزل،

فسفومولیبدیک اسید، روش

برق کافت، طراحی آزمایش

۱. مقدمه

سوخت‌ها در سال‌های اخیر باعث ایجاد مشکلات زیست‌محیطی بسیاری مانند باران‌های اسیدی، گرم‌شدن زمین و انتشار گازهای گلخانه‌ای [۲] شده است. استفاده پیوسته از این نوع سوخت‌ها و افزایش قیمت روزانه آن‌ها سبب شده که محققان به دنبال

سوخت‌های فسیلی اصلی‌ترین منابع تأمین انرژی در صنعت و حمل‌ونقل محسوب می‌شوند [۲]. متأسفانه استفاده از این نوع

* تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال

برونستد قوی تر از اسید سولفوریک است که به دلیل ساختار آنیونی، اندازه و آرایش عناصر دارای خواص الکتروشیمیایی است. به خصوص نوع کگین^۶ آن‌ها (مانند $H_3PMo_{12}O_{40}$ و $H_3PW_{12}O_{40}$) دارای این خواص است. این ترکیبات با برتری‌هایی که دارند از جمله جداسازی راحت، پایداری حرارتی و سطح مخصوص بالا در زمینه‌های کاتالیست، محیط‌زیست، فتوکاتالیست و انرژی استفاده می‌شوند [۷-۹]. آوامیدو و همکاران [۱۰] با استفاده از کاتالیست پلی اکسومتالات فرایند استریفیکاسیون روغن به بیودیزل را انجام دادند. آن‌ها ابتدا پلی اکسومتالات را بر روی پایه‌های کاتالیزور مختلف مانند Al_2O_3 ، SiO_2 ، ZrO_2 و غیره نشانند؛ سپس کاتالیست را برای تولید بیودیزل استفاده کردند. بالاترین بازده بیودیزل در حضور ۲۰٪ کاتالیست PMo/ZrO_2 ، ۹۵٪ گزارش شد. لی و همکاران [۱۱] کاتالیست $PMo/MCM-41$ به منظور تولید بیودیزل، همنهشت و بالاترین بازده را ۹۰٪ گزارش کردند.

برای اولین بار گوان و همکاران [۱۲] به تولید بیودیزل با استفاده از روش برق کافت دست زدند؛ آن‌ها با استفاده از کاتالیست هموزن $NaCl$ و روغن پسماند آشپزی توانستند به بازده بیش از ۹۷٪ برسند. بر اساس گزارش پوترا و همکاران [۱۳] در روش برق کافت فرایند ترانس استریفیکاسیون در دمای اتاق انجام می‌شود. حلمی و تحویل‌داری [۱۴] گزارش کردند که مقدار بالای آب و اسیدهای چرب که در روغن اولیه وجود دارد، ممکن است در سایر روش‌های تولید بیودیزل باعث ایجاد واکنش‌های جانبی صابونی شود؛ اما روش برق کافت به مقدار اسید چرب حساس نیست. افزون بر این، وجود آب در روغن به انجام واکنش برق کافت کمک می‌کند.

در این مطالعه، بیودیزل در حضور کاتالیست هموزن اسیدی پلی اکسومتالات برای واکنش استریفیکاسیون روغن پسماند آشپزی با استفاده از روش برق کافت، تولید شد. برای انجام بهینه‌سازی فرایند تولید بیودیزل از روش طراحی آزمایش^۷ (RSM) بر پایه^۸ طرح مرکب مرکزی^۹ (CCD) استفاده شد. برای یافتن شرایط بهینه واکنش استریفیکاسیون در این کار سه شاخصه اصلی درصد وزنی کاتالیست (wt%)، نسبت مولی الکل به روغن و زمان (h) به عنوان مؤلفه‌های غیر مستقل^۹ انتخاب شدند. در پایان، خواص فیزیکی و

سوخت پاک و تجدیدپذیر باشند. بیودیزل^۱ سوخت تجدیدپذیر و سازگار با محیط زیست است که نقش زیادی در کاهش انتشار گازهای سمی و گلخانه‌ای؛ مانند CO ، NO_x ، CO_2 و SO_x دارد. بیودیزل خواص فیزیکی و شیمیایی مشابه با سوخت دیزل دارد؛ اما عاری از هرگونه ترکیبات گوگردی و آروماتیک است [۳]. هم‌چنین بیودیزل می‌تواند با نسبت‌های مختلف با دیزل مخلوط شود بدون آن‌که نیاز به تغییر در موتور دیزلی باشد [۴].

بیودیزل معمولاً از واکنش ترانس استریفیکاسیون^۲ و استریفیکاسیون^۳ منابع مختلف روغن تری‌گلیسرید مانند روغن گیاهی خوراکی، غیر خوراکی و چربی حیوانات با الکل کوتاه زنجیر در حضور کاتالیست مناسب تولید می‌شود. نوع روغن تری‌گلیسرید بر اساس منطقه جغرافیایی انتخاب می‌شود. متأسفانه بیشتر روغن‌های خوراکی و غیرخوراکی در ایران وارداتی هستند و از آنجایی که ۸۰٪ قیمت نهایی سوخت بیودیزل به روغن اولیه آن بستگی دارد، استفاده از این نوع روغن‌ها برای تولید بیودیزل مقرون به صرفه نیست. برای حل این مشکل استفاده از روغن بازیافت سرخ‌کردنی کاملاً اقتصادی و سازگار با محیط‌زیست است؛ زیرا مانع انتشار این نوع آلاینده در محیط می‌شود [۵].

در مقیاس صنعتی معمولاً بیودیزل با استفاده از کاتالیست‌های هموزن بازی مانند پتاسیم هیدروکسید (KOH) و سدیم هیدروکسید (NaOH) تولید می‌شود. این نوع کاتالیست‌ها بازده و سرعت واکنش بالایی دارند؛ اما اگر مقدار اسید چرب آزاد^۴ در روغن زیاد باشد واکنش جانبی صابونی شدن در آن رخ می‌دهد که بازده نهایی بیودیزل را به شدت کاهش می‌دهد و برای خنثی‌شدن محصول نهایی به مصرف بالای آب نیاز است؛ که موجب تولید فاضلاب و افزایش هزینه تولید بیودیزل می‌شود [۶]. در سال‌های اخیر، استفاده از کاتالیست‌های جدید اسیدی به منظور تولید بیودیزل توجه زیادی را به خود جلب کرده است؛ زیرا در فرایند تولید بیودیزل، محصول جانبی تولید نمی‌شود؛ بنا بر این هزینه جداسازی و خنثی‌سازی از فرایند حذف خواهد شد.

پلی اکسومتالات^۵ از گروه ترکیبات معدنی حاوی اکسیژن-فلز عناصر واسطه (W، V، Mo) و غیره است. پلی اکسومتالات نوعی اسید

1. Biodiesel
2. Transesterification Reaction
3. Esterification
4. Free Fatty Acids
5. Polyoxometalates (HPMOs)

6. Keggion Cluster
7. Response Surface Methodology
8. Central Composite Design
9. Independent Variables

جدول ۱. اسیدهای چرب روغن WCO شناسایی شده با تجزیه GC-MS.

درصد (%)	وزن مولکولی	فرمول مولکولی	نوع اسید چرب
۷/۰۵	۲۵۶/۴۳	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	پالمیتیک اسید
۵۰/۹۰	۲۸۰/۴	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	لینولئیک اسید
۳۷/۲۰	۲۸۲/۵	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	اولئیک اسید
۴/۸۵	۲۸۴/۴۸	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	استئاریک اسید

۲-۳ روش برق کافت

ابتدا، درون سل برق کافت دو الکتروود از جنس گرافیت با سطح ۲ × ۲ سانتی‌متر و فاصله ۱ سانتی‌متر از یکدیگر قرار گرفت. سپس مقدار معینی روغن در سل برق کافت به همراه کاتالیست پلی‌اکسومتالات در نسبت‌های متفاوت (۱-۵ درصد وزنی روغن) و متانول با نسبت مولی متفاوت (۱:۶:۱-۱:۲:۱) اضافه شد. سپس مقدار ۱/۳ گرم آب (۲ درصد وزنی براساس وزن کل مخلوط واکنش) و کمک حلال استون به میزان ۱۰ درصد وزنی روغن به مخلوط واکنش افزوده شد، در نهایت مخلوط واکنش بر روی همزن مغناطیسی و با اعمال جریان ۱۰ V به مدت ۲۴-۸ ساعت با دور همزن ۱۰۰ rpm همزده و ترکیب واکنشی حاصل به یک دکانتور منتقل شد. دو فاز تشکیل شده، از هم جدا شدند و در پایان محصول نهایی به یک دکانتور منتقل و فاز بیودیزل روغنی با ۱۵۰ میلی‌لیتر آب به منظور حذف ناخالصی‌ها از جمله باقی‌مانده الکل و کاتالیست شست و شو داده شد. شکل (۱) فرایند تولید بیودیزل به روش برق کافت را نشان می‌دهد.

بیودیزل تولیدشده با ۱ گرم سولفات سدیم آب‌گیری می‌شود و بازده تولید آن طبق معادله (۱) به دست می‌آید.

$$(1) \quad 100 \times (\text{وزن روغن} / \text{وزن بیودیزل}) = (\%) \text{ بازده بیودیزل}$$

شیمیایی بیودیزل همنهشت شده در شرایط بهینه با استانداردهای تعیین شده^۱ ASTM مقایسه شد.

۲. مواد و روش کار

۲-۱ مواد

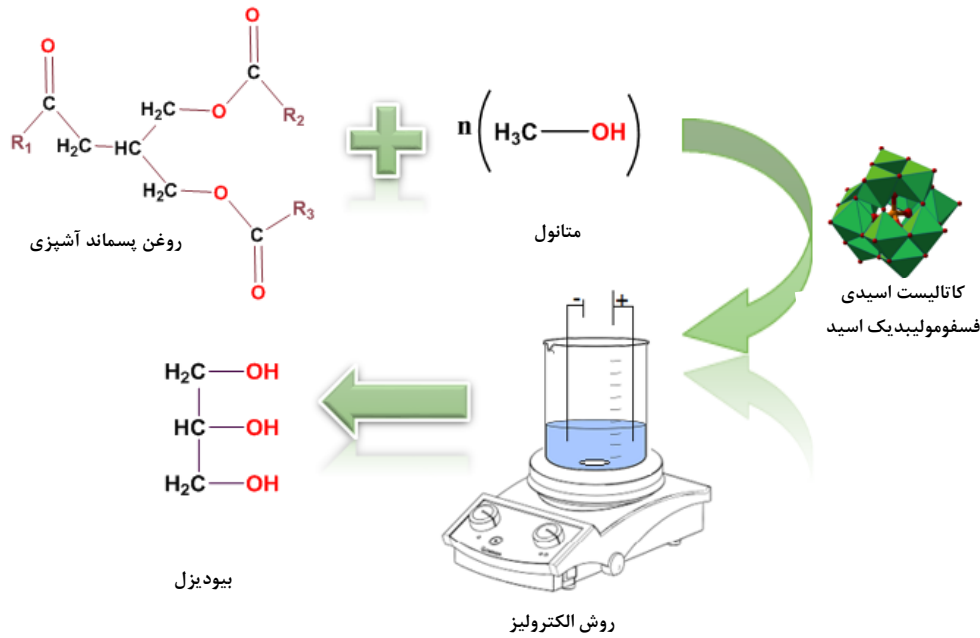
روغن پسماند آشپزی از رستوران محلی جمع‌آوری شد. فسفومولیبدیک اسید (H₃PMoO₁₂O₄₀)، متانول (۹۹٪)، استون (۹۵٪) و سدیم سولفات (۹۹٪) از کمپانی مرک آلمان تهیه شدند.

۲-۲ تعیین اسیدهای چرب WCO با استفاده از تجزیه

GC-MS^۲

برای شناسایی و تعیین نوع و درصد اسیدهای چرب روغن از تجزیه GC-MS استفاده شد. دستگاه مورد استفاده مدل Agilent 5973 GC بود. دمای ورودی آن ۲۵۰°C و دمای خروجی آن ۲۸۰°C و گاز حامل آن N₂ است. جدول (۱) نتایج تجزیه GC-MS روغن را نشان می‌دهد. روغن WCO دارای چهار اسید چرب اصلی است، نوع و مقدار اسیدهای چرب بر روی پایداری و خواص بیودیزل اثر دارد. بیش از ۸۸٪ از اسیدهای چرب این نوع روغن جزء اسیدهای چرب غیر اشباع^۳ است. بر اساس نتایج تجزیه GC-MS لینولئیک اسید^۴ و اولئیک اسید^۵ بیشترین درصد اسیدهای چرب غیر اشباع را تشکیل می‌دهند. حضور پیوندهای دو گانه در اسیدهای چرب غیر اشباع خاصیت اکسایش سوخت را بهبود می‌بخشد [۱۵ و ۱۶]. پالمیتیک اسید^۶ و استئاریک اسید^۷ جزء اسیدهای چرب غیر اشباع هستند. عدد اسیدی^۸ WCO با استفاده از روش تیتراسیون اندازه‌گیری و مقدار آن برابر با ۴/۲۴ mg KOH/g شد که بیشتر از محدوده استاندارد تعیین شده است. معمولاً زمانی که عدد اسیدی بالاتر از ۳ mg KOH/g باشد [۱۷]، قبل از انجام فرایند تولید بیودیزل واکنش استریفیکاسیون روغن را در حضور اسید سولفوریک انجام می‌دهند؛ اما در این کار چون کاتالیست اسیدی است پس از حذف ناخالصی‌های روغن از جمله ذرات جامد معلق به‌وسیله فیلتر، روغن برای تولید بیودیزل استفاده شد.

1. American Society for Testing and Materials
2. Gas Chromatography–Mass Spectrometry (GC-MS)
3. Unsaturated Fatty Acids
4. Linoleic Acid
5. Oleic Acid
6. Palmitic Acid
7. Stearic Acid
8. Acid Value



شکل ۱. فرایند تولید بیودیزل به روش برق کافت.

انحراف از پاسخ است؛ هر چه R^2 بزرگتر باشد نشان دهنده دقت بالای مدل نیست؛ بلکه ممکن است مدل با R^2 بزرگ پیشگویی ضعیف داشته باشد، بنا بر این R^2 -adj تعریف می شود. با استفاده از معادلات (۳) و (۴) می توان R^2 و adj- R^2 حساب کرد [۲۰-۱۸]:

$$R^2 = \frac{SS_{\text{مدل}}}{SS_{\text{باقیمانده}}} \quad (3)$$

$$R^2_{adj} = 1 - \left[\frac{\frac{SS_{\text{باقیمانده}}/DF_{\text{باقیمانده}}}{SS_{\text{مدل}}/SS_{\text{باقیمانده}}}}{\frac{DF_{\text{مدل}}/DF_{\text{باقیمانده}}}{DF_{\text{مدل}}/DF_{\text{باقیمانده}}}} \right] \quad (4)$$

در معادلات بالا SS مجموع مربعات و DF نشان دهنده درجه آزادی است. جدول (۲) شاخصه های واکنش را به همراه نماد و سطوح بالا و پایین که بر اساس مطالعات قبلی انتخاب شده اند [۲۲ و ۲۱ و ۱۹] نشان می دهد. هم چنین خطای نسبی مطلق $AARE$ برای محاسبه دقت مدل رگرسیون به منظور پیش بینی بازده بیودیزل بر اساس معادله (۵) استفاده می شود:

$$AARE = \frac{1}{NDE} \times \sum_{i=1}^{NDE} \frac{|\text{مقدار آزمایش} - \text{مقدار پیش بینی}|}{\text{مقدار آزمایش}} \quad (5)$$

۲-۴ طراحی آزمایش

برای بهینه سازی فرایند استریفیکاسیون تجزیه RSM بر پایه CCD انجام شد. در این طراحی درصد وزنی کاتالیست (A)، نسبت متانول به روغن (B) و زمان (C) به عنوان متغیرهای غیر مستقل انتخاب شدند. طراحی آزمایش شامل ۶ نقطه مرکزی^۱ و ۱۴ نقطه فاکتوریل^۲ است. در این مطالعه، شاخصه دما و ولتاژ در طول تمام فرایند ثابت نگه داشته شد. هم چنین، فاصله نقاط محوری برابر با $\pm\alpha$ است. رابطه میان متغیرهای مستقل و وابسته از معادله (۲) بیان شده است.

$$\eta = \alpha_0 + \sum_{i=1}^k \alpha_i X_i + \sum_{i=1}^k \alpha_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=i+1}^3 \alpha_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (2)$$

در این معادله، η پاسخ یا بازده بیودیزل، α_0 و α_i به ترتیب عرض از مبدا و ضرایب خطی درجه اول هستند. α_{ij} و α_{ii} به ترتیب ضرایب درجه دوم و ضرایب برهمکنش هستند و X_i و X_j متغیرهای مستقل و ε مقدار خطا را نشان می دهد. در طراحی آزمایش R^2 کاهش

1. Central Point
2. Factorial Points

3. Average Absolute Relative Error

جدول ۲. شاخصه‌ها، نماد، تعداد و مقادیر سطح برای طراحی آزمایش بر پایه RSM-CCD.

شاخصه‌ها	نماد	سطوح		
		۱	۰	-۱
درصد وزنی کاتالیست	A	۵	۴	۳
نسبت الکل به روغن	B	۱۲	۹	۶
زمان	C	۱۶	۱۰	۸

۳. نتایج و بحث

بیودیزل با مقادیر واقعی آن تطابق خوبی داشت و با استفاده از معادله ریاضی می‌توان رابطه میان پاسخ و شاخصه‌های مستقل را از رابطه (۶) حساب کرد.

$$Y\% = +۸۹/۴۳ - ۸/۴۵A - ۳/۶۸B - ۴/۱۴C - ۱/۴۱AC - ۱۷/۴۶A^2 - ۳/۲۵B^2 \quad (۶)$$

به‌منظور یافتن رابطه میان بازده بیودیزل (پاسخ) و شاخصه‌های واکنش که درصد وزنی کاتالیست (wt%)، نسبت الکل به روغن و زمان است، تمامی آزمایش‌های استریفیکاسیون روغن با استفاده از روش RSM-CCD بررسی و نتایج بیست آزمایش در جدول (۳) آورده شده است. بر اساس تجزیه RSM، مقادیر پیش‌بینی شده بازده

جدول ۳. نتایج آزمایش تولید بیودیزل از روغن بازیافت آشیزی و کاتالیست پلی‌اکسومتالات.

شماره آزمایش	درصد وزنی کاتالیست	نسبت متانول به روغن	زمان	بازده بیودیزل تجربی	بازده بیودیزل پیش‌بینی شده
	wt%	نسبت مولی	h	%	%
۱	۳	۶	۸	۸۴/۴	۸۸/۸۹
۲	۳	۱۲	۸	۷۷/۳۳	۸۲/۸۲
۳	۲/۶	۹	۱۲	۶۶/۱۱	۷۳/۰۱
۴	۵	۶	۱۶	۵۹/۷۲	۵۵/۷۲
۵	۴	۹	۱۲	۸۸/۵۲	۷۷/۴۰
۶	۴	۹	۸	۹۴/۴۲	۹۹/۰۳
۷	۴	۹	۱۸/۶۷	۸۳/۶۷	۹۶/۵۲
۸	۳	۱۲	۱۶	۷۲/۷۳	۷۹/۲
۹	۳	۶	۱۶	۷۸/۸۹	۸۴/۱
۱۰	۴	۹	۱۲	۹۰/۷	۸۷/۳۸
۱۱	۴	۹	۱۲	۹۱/۲	۸۷/۳۸
۱۲	۴	۱۴/۲۵	۱۲	۷۱/۱۲	۷۷/۳۴
۱۳	۵/۵	۹	۱۲	۳۷/۲	۳۰/۲
۱۴	۴	۴/۵	۱۲	۸۹/۱۳	۷۶/۰۳
۱۵	۵	۱۲	۸	۶۵/۱	۷۲/۹۱
۱۶	۴	۹	۱۲	۹۰/۵	۸۷/۳۸
۱۷	۵	۱۲	۱۶	۵۲	۳۸/۰۳
۱۸	۵	۶	۸	۶۸	۷۹/۸۱
۱۹	۴	۹	۱۲	۸۸/۴۳	۸۷/۳۸
۲۰	۵	۹	۱۲	۸۷/۲	۸۷/۳۸

R^2 تطابق خوبی میان مقادیر پیش‌بینی شده و مقادیر واقعی وجود دارد. همان‌طور که در جدول (۵) دیده می‌شود در مطالعات انجام شده حلیم و همکاران [۲۴]، قریشی و همکاران [۱۸] و نوشادی و همکاران [۲۵] با توجه به این که کاتالیست مورد استفاده برای تولید بیودیزل با مطالعه حاضر یکسان نبوده، مقدار AARE% بالا است؛ اما همان‌طور که دیده می‌شود در مطالعات عاقل و همکاران [۲۶] و طالبیان و همکاران [۱۹] چون به ترتیب روغن مورد استفاده و کاتالیست با مطالعه حاضر یکسان است مقدار خطا کم است. در ردیف آخر نیز مقدار خطای مطالعه حاضر دیده می‌شود؛ لذا با توجه به مقادیر به دست آمده رابطه (۵) توانسته است بازده بیودیزل را با تقریب خوبی پیش‌بینی نماید.

در اینجا، A، B و C نماد شاخصه‌های واکنش هستند، AC برهمکنش میان شاخصه‌ها و A^2 و B^2 نشان‌دهنده مربعیات شاخصه‌هاست. تجزیه پادش (واریانس^۱ یا ANOVA) به تخمین مدل درجه دوم کمک می‌کند و نتایج آن در جدول (۴) آورده شده است. بر اساس نتایج به دست آمده هر چقدر مقدار P کمتر است ($P\text{-value} < 0.05$) باشد یا به عبارتی هرچه مقدار P نزدیک به صفر باشد، تأثیر آن شاخصه بر روی پاسخ بیشتر است. همچنین، هرچه مقدار F بیشتر ($F\text{-value} >$) باشد اثر هر شاخصه بر روی پاسخ بیشتر است [۲۳]. با بررسی مقادیر P و F به ترتیب تأثیر متغیرهای درصد وزنی کاتالیست، زمان و نسبت متانول به روغن بر روی پاسخ (بازده بیودیزل) از همه بیشتر است. مقادیر $adj-R^2$ و $Pre-R^2$ به ترتیب برابر با ۰/۹۹۳۳، ۰/۹۸۷۲ و ۰/۹۵۵۱ است. بر اساس مقدار

جدول ۴. تجزیه واریانس مربوط به روش RSM-CCD

متغیرها	مقادیر مجموع مربعات	درجه آزادی	مقادیر میانگین مربعات	F	P
مدل	۴۳۶۳/۸۸	۹	۴۸۴/۸۸	۱۶۳/۷۹	< 0.0001
درصد وزنی کاتالیست	۸۶۹/۸۵	۱	۸۶۹/۸۵	۲۹۳/۸۳	< 0.0001
نسبت متانول به روغن	۱۷۶/۸۵	۱	۱۷۶/۸۵	۵۹/۷۴	< 0.0001
زمان	۱۸۲/۱۰	۱	۱۸۲/۱۰	۶۱/۵۱	< 0.0001
AB	۰/۸۵	۱	۰/۸۵	۰/۳۹	۰/۶۰۳۵
AC	۱۵/۸۸	۱	۱۵/۸۸	۵/۳۶	۰/۰۴۳۱
BC	۱/۹۱	۱	۱/۹۱	۰/۶۵	۰/۴۴۰۴
A^2	۲۸۳۶/۷۵	۱	۲۸۳۶/۷۵	۹۵۸/۲۵	< 0.0001
B^2	۱۴۰/۷۹	۱	۱۴۰/۷۹	۴۷/۵۶	< 0.0001
C^2	۴/۸۷	۱	۴/۸۷	۱/۶۴	۰/۲۲۸۷
باقی مانده	۲۹/۶۰	۱۰	۲/۹۶		
عدم برازش	۱۶/۹۱	۵	۳/۳۸	۱/۳۳	۰/۳۸۰۲
خطای خالص	۱۲/۶۹	۵	۲/۵۴		
مجموع	۴۳۹۳/۴۹	۱۹			

1. Analysis of Variance

2. Predicted Coefficient of Determination

جدول ۵. مقادیر AARE در بازده بیودیزل پیش‌بینی شده با استفاده از مقالات قبلی.

نویسندگان	AARE(%)	مرجع
حلیم و همکاران	۱۳۳/۱۲	[۲۴]
نوشادی و همکاران	۷۸/۶۰	[۲۵]
قربشی و معین	۹۷/۳۱	[۱۸]
طالبیان کیاکالیه و همکاران	۳۱/۴۷	[۱۹]
عاقل و همکاران	۱۹/۲۲	[۲۶]
مطالعه حاضر	۶/۳	-

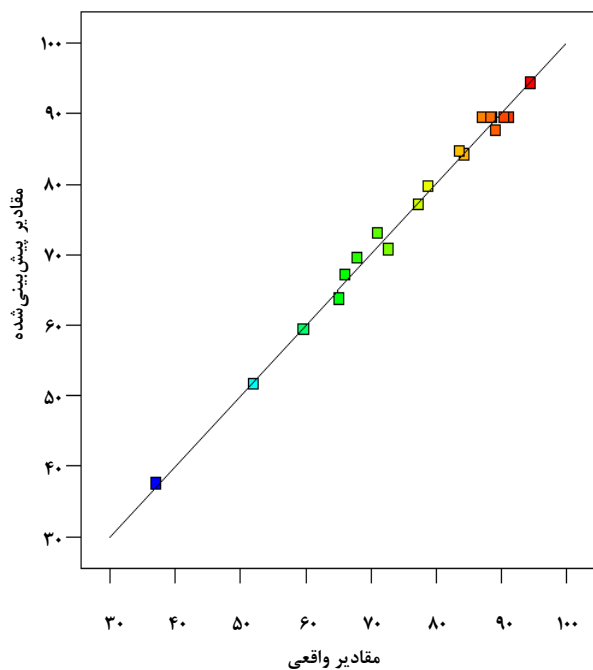
از معادله (۵) برای چک کردن اثر هر شاخصه بر روی پاسخ (بازده بیودیزل) و بررسی کیفیت مدل رگرسیون استفاده شد. خط مستقیمی که در شکل (۲) - الف مشاهده می‌شود نشان‌دهنده این است که باقی‌مانده‌ها به صورت تصادفی انتشار یافته‌اند؛ اما اگر نمودار به شکل S بود یعنی مدل دارای ایراد است. مقادیر واقعی و پیش‌بینی شده بازده بیودیزل در شکل (۲) - ب نشان داده شده است. در این نمودار مقادیر پیش‌بینی شده بر اساس معادله (۵) حساب شدند و مقادیر واقعی نتیجه آزمایش‌های جدول (۲) هستند [۲۵]. نمودار باکس-کاکس^۱ در شکل (۲) - پ نشان داده شده است. آنتینگ و همکاران [۲۷] گزارش کردند زمانی که مقادیر بیشینه و کمینه بازده بیودیزل کمتر از ۱۰ باشد به هیچ تغییری در پاسخ نیاز نیست. بر اساس این نمودار، محدوده اطمینان ۹۵٪ است؛ به همین دلیل مدل انتخاب شده مناسب است و نیازی به تغییر نیست. باقی‌مانده‌های بازده بیودیزل پیش‌بینی شده در شکل (۲) - ت نشان داده شده است. در این نوع نمودار، توزیع باید به صورت تصادفی باشد و نمودار دارای دقت کافی برای پیش‌بینی است.

1. Box-Cox

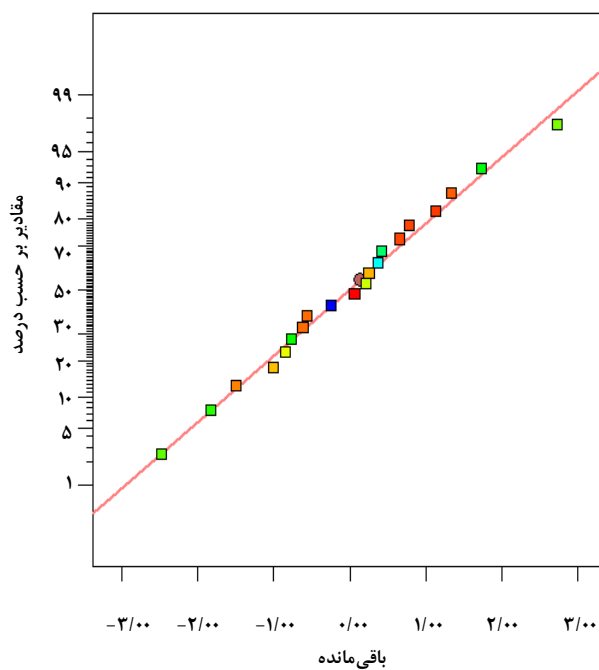
۳-۱ اثر شاخصه‌های واکنش بر روی بازده بیودیزل

شکل (۳) - الف اثر درصد وزنی کاتالیست (wt%) و نسبت مولی متانول به روغن را بر روی بازده بیودیزل نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود زمانی که غلظت کاتالیست و نسبت مولی الکل به روغن به ترتیب از ۳ wt% تا ۳ wt% و ۱:۶ تا ۱:۷/۸۴ افزایش یافت اثر مثبتی بر روی بازده دارد و مقدار آن برابر با ۹۴/۴۲٪ می‌شود؛ اما با افزایش غلظت کاتالیست بیشتر از ۳ wt% و نسبت مولی الکل به روغن بیشتر از ۱:۷/۸۴ بازده به صورت چشمگیری کاهش پیدا می‌کند؛ زیرا افزایش مقدار کاتالیست سبب افزایش مقاومت در برابر انتقال جرم شده، تشکیل امولسیون می‌دهد [۲۸]. تشکیل امولسیون باعث افزایش هزینه فرایند تولید بیودیزل می‌شود؛ زیرا مراحل جداسازی و خنثی‌سازی محصول بیودیزل بعد از تشکیل امولسیون بسیار سخت و زمان‌بر است. شکل (۳) - ب اثر درصد وزنی کاتالیست (wt%) و زمان (h) را بر روی بازده بیودیزل نشان می‌دهد. با افزایش زمان، بازده بیودیزل به صورت چشمگیری کاهش می‌یابد؛ زیرا واکنش استریفیکاسیون بعد از گذشت زمان بهینه ۸/۲۴ h برگشت‌پذیر می‌شود. شکل (۳) - پ اثر مؤلفه‌های نسبت مولی متانول به روغن و زمان را نشان می‌دهد. با افزایش نسبت مولی متانول به روغن از ۱:۶ به ۱:۷/۸۴ بازده افزایش یافته؛ اما با افزایش مقدار متانول بیشتر از این مقدار بازده به صورت چشمگیری کاهش می‌یابد؛ زیرا الکل اضافی با نواحی فعال کاتالیست واکنش می‌دهد و آن‌ها را غیرفعال می‌کند. همچنین جداسازی محصول بیودیزل را از محصولات جانبی دیگر سخت می‌کند [۲۹]. تولید بیودیزل از روغن پسماند آشپزی در حضور کاتالیست فسفومولیدیک اسید تحت شرایط بهینه‌ای که با تجزیه RSM پیش‌بینی شده، سه بار تکرار شد و مقادیر آن در جدول (۶) نشان داده شده است. بالاترین بازده بیودیزل ۹۴٪ بود در حضور ۴ wt% کاتالیست، نسبت الکل به روغن ۱:۸ و زمان ۸h مقدار بازده بیودیزل پیش‌بینی شده با مقدار واقعی آن نزدیک بود.

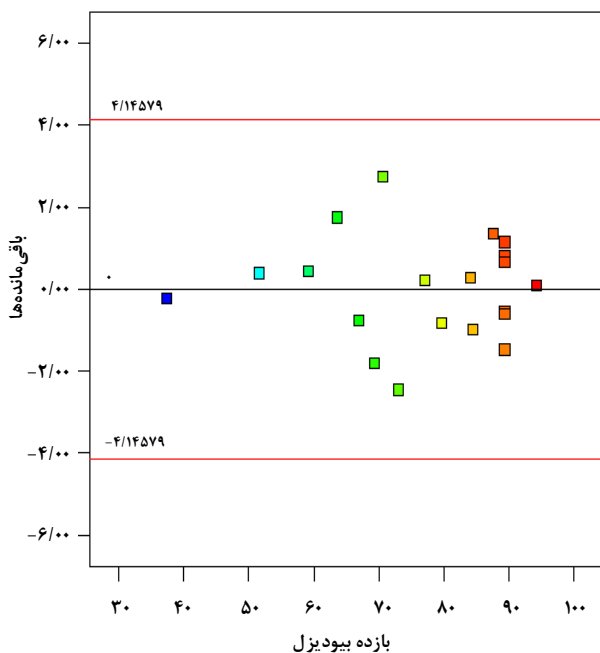
جدول (۷) شرایط بهینه واکنش تولید بیودیزل و بازده نهایی را با سایر مطالعات قبلی مقایسه می‌کند. بر اساس نتایج فسفومولیدیک اسید توانسته است در مدت زمان ۸/۲۴ h و مصرف الکل کم ۱:۷/۸۴ فرایند استریفیکاسیون با بازده بالای ۹۴/۴۲٪ تولید کند.



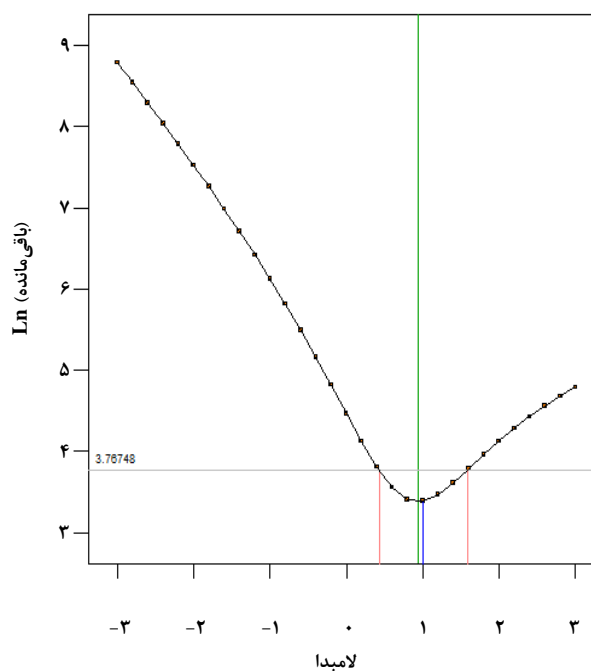
(ب)



(الف)

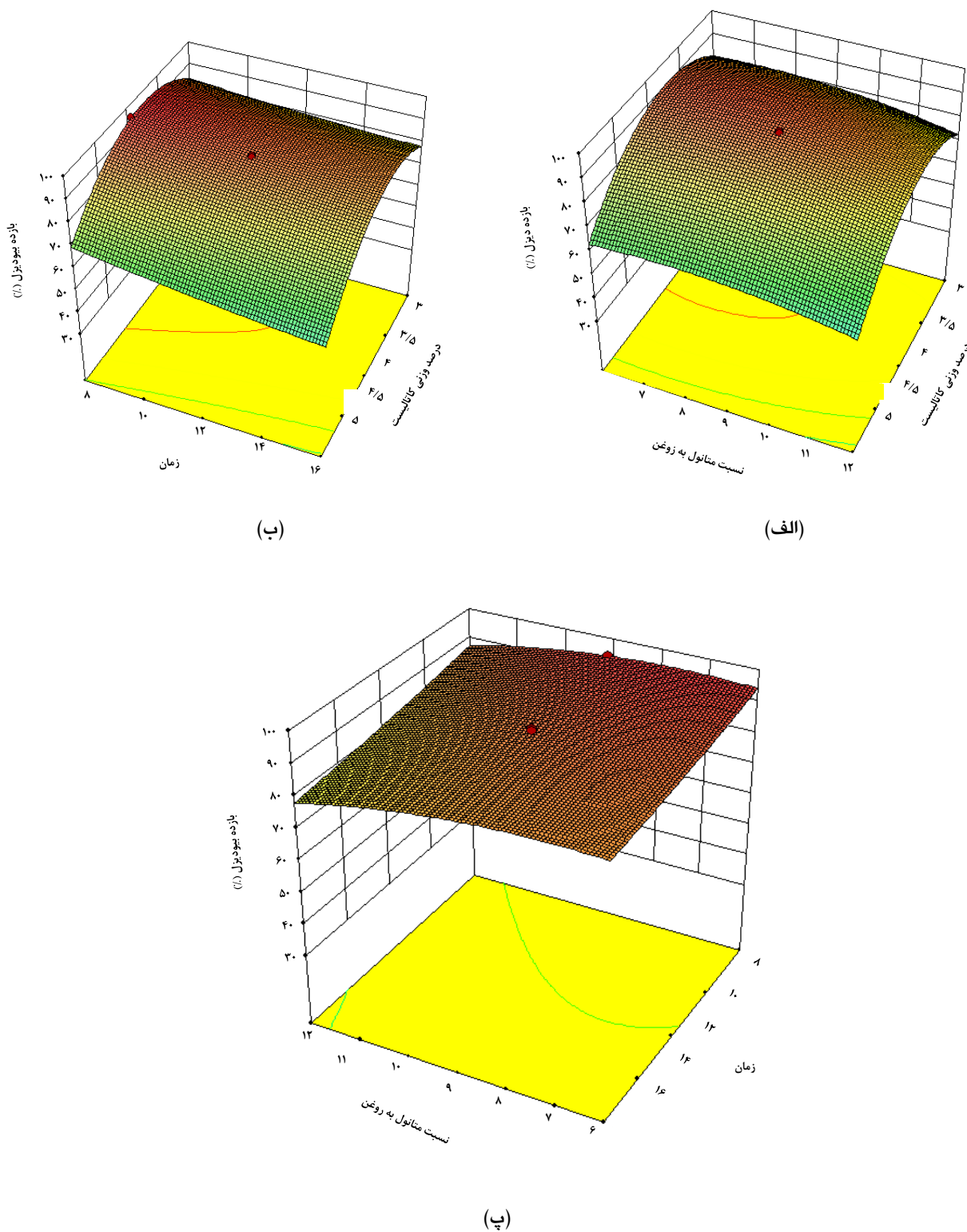


(ت)



(پ)

شکل ۲. مقایسه تجربی نتایج آزمایشگاهی بازده بیودیزل با نتایج پیش‌بینی شده به دست آمده از فاکتوریل کامل (الف) نمودار توزیع نرمال باقی مانده به همراه درصد، (ب) نمودار مقادیر واقعی به همراه مقادیر پیش‌بینی شده، (پ) نمودار باکس-کاکس، (ت) نمودار باقی مانده‌ها به همراه بازده بیودیزل.



شکل ۳. نمودار سه بعدی الف) برهمکنش درصد وزنی کاتالیست به نسبت متانول به روغن، ب) برهمکنش درصد وزنی کاتالیست و زمان، پ) برهمکنش زمان و نسبت متانول به روغن.

جدول ۶. مقایسه مقادیر واقعی و پیش‌بینی شده بازده بیودیزل.

مؤلفه‌ها	مقادیر واقعی	مقادیر پیش‌بینی شده
بازده بیودیزل (%)	۹۴	۹۴/۴۲
درصد وزنی کاتالیست (wt%)	۴	۳/۵۸
نسبت الکل به روغن	۸:۱	۷/۸۴:۱
زمان (h)	۸	۸/۲۴

جدول ۷. مقایسه شرایط واکنش و بازده بیودیزل تولیدشده با استفاده از کاتالیست فسفومولیبدیک اسید.

کاتالیست	درصد وزنی کاتالیست (wt%)	زمان (h)	نسبت الکل به روغن	بازده	مرجع
H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	۳/۵۸	۸/۲۴	۷/۸۴:۱	۹۴/۴۲	مطالعه حاضر
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /Ta ₂ O ₅	۲	۱۰	۹۰:۱	۶۶/۲	[۲۲]
چهارچوب گرافن/H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	۱۷	۶	۱۰۰:۱	۹۷	[۳۰]
CoFe ₂ O ₄ /MIL-88B(Fe)-NH ₂ /(Py-Ps)PMo	۸	۸	۳۰:۱	۸۶/۵	[۲۱]
ریزکره‌های سلولز/گرافن اکساید/HPW	۱۵	۸	۱۲:۱	۹۴	[۴]
HPW/ZrO ₂	۲۰	۶	۲:۱	۹۵	[۱۰]

قرار دارند و بیودیزل تولیدشده در این مطالعه می‌تواند جایگزین مناسبی برای سوخت دیزل باشد.

جدول ۸. خواص فیزیکی و شیمیایی بیودیزل.

خواص فیزیکی و شیمیایی بیودیزل	واحد	محدوده استاندارد ASTM	بیودیزل
نقطه ابری	°C	۳- تا ۱۲	-۴
نقطه ریزش	°C	۱۵- تا ۱۶	-۸
نقطه اشتعال	°C	۱۷۰ تا ۱۷۰	۱۷۸
چگالی (۱۵ °C)	g/cm ³	۰/۸۶ تا ۰/۹	۰/۸۶
گرانروی (۴۰ °C)	mm ² /S	۱/۶ تا ۹	۵
عدد یدی	g iodine/100 g	<۰/۰۲	۱۲/۶۷
عدد صابونی	mg KOH.g ⁻¹ oil	<۵۰۰	۲۰۱/۱۴
عدد ستان	-	۴۸-۶۵	۵۰

۲-۳ ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی بیودیزل

ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی بیودیزل تهیه‌شده در شرایط بهینه با استفاده از روش‌های پیشنهادشده استاندارد ASTM اندازه‌گیری شد. رضایا و همکاران [۳۱] خصوصیات فیزیکی و شیمیایی اولیه سوخت مانند نقطه اشتعال^۱ (ASTM D 93)، نقطه ریزش^۲ (ASTM D 2500)، نقطه ابری^۳ (ASTM D 97)، چگالی در ۱۵ °C (ASTM D 1298)، گرانروی در ۴۰ °C (ASTM D 445) بر اساس استاندارد ASTM اندازه‌گیری کردند. سایر خواص سوخت بیودیزل مانند عدد ستان^۴، عدد صابونی^۵ و عدد یدی^۶ بر اساس سایر استانداردها اندازه‌گیری شد. بر اساس نتایج جدول (۸)، تمامی خواص فیزیکی و شیمیایی بیودیزل تولیدشده در محدوده استاندارد ASTM

1. Flash Point
2. Pour Point
3. Cloud Point
4. Cetane Number
5. Saponification Value
6. Iodine Value

۴. نتیجه‌گیری نهایی

در این مطالعه، بهینه‌سازی فرایند استریفیکاسیون روغن پسماند آشپزی با استفاده از کاتالیست هموزن اسیدی فسفومولیبدیک اسید با استفاده از روش RSM-CCD انجام و اثر سه مؤلفه درصد وزنی کاتالیست، زمان و نسبت الکل به روغن بر روی بازده نهایی بیودیزل بررسی شد. حداکثر بازده بیودیزل ۹۴/۷۴٪ در حضور ۳/۵۸wt% کاتالیست فسفومولیبدیک اسید، نسبت مولی متانول به روغن ۱:۷/۸۴، مدت زمان ۸/۲۴ ساعت، ولتاژ ۱۰V و در دمای اتاق به دست آمد. مقدار بالای $R^2=0/9933$ نشانگر این است که مدل پیش‌بینی شده دارای دقت کافی برای تخمین مؤلفه‌های واکنش است. بر اساس نتایج تجربی فسفومولیبدیک اسید کاتالیست اسیدی فعالی است که می‌تواند برای تولید بیودیزل در مقیاس صنعتی استفاده شود. خواص فیزیکی و شیمیایی بیودیزل کاملاً منطبق با استاندارد ASTM بود.

مراجع

- [7] Lefebvre, F., "Synthesis, characterization and applications in catalysis of polyoxometalate/zeolite composites", *Inorganics*, 4(2): pp. 13, (2016).
- [8] Mizuno, N., Kamata, K., Yamaguchi, K., "Liquid-phase selective oxidation by multimetallic active sites of polyoxometalate-based molecular catalysts", *Bifunctional Molecular Catalysis*. Springer, pp. 127-60, (2011).
- [9] Tessonnier, J. -P., Goubert-Renaudin, S., Alia, S., Yan, Y., Barteau, M. A., "Structure, Stability, and Electronic Interactions of Polyoxometalates on Functionalized Graphene Sheets", *Langmuir*, 29:pp.393-402, (2013).
- [10] Avramidou, K.V., Zaccheria, F., Karakoulia, S. A., Triantafyllidis K. S., Ravasio, N., "Esterification of free fatty acids using acidic metal oxides and supported polyoxometalate (POM) catalysts", *Molecular Catalysis*, 439:pp. 60-71, (2017).
- [11] Li, B., Ma, W., Liu, J., Zuo, S., Li, X., "Preparation of MCM-41 incorporated with lacunary Keggin polyoxometalate and its catalytic performance in esterification. *Journal of Colloid and Interface Science*", 362(1): pp. 42-9, (2011).
- [12] Guan, G., Kusakabe, K., "Synthesis of biodiesel fuel using an electrolysis method", *Chemical Engineering Journal*, 153(1): pp. 159-63, (2009).
- [13] Putra, R. S., Pratama, K., Antono, Y., Idris, M., Rua, J., Ramadhani, H., "Enhanced electrocatalytic biodiesel production with chitosan gel (hydrogel and xerogel)", *Procedia engineering*, 609: pp. 14-48, (2016).
- [14] Helmi, M., Tahvildari, K., "The effect of changing the concentration of loaded KOH to a zeolite heterogeneous catalyst activity in biodiesel production by electrolysis", *International Journal of Advanced, Biotechnology and Research (IJBR)*, 7: pp. 79-85, (2016).
- [15] Marwaha, A., Roshia, P., Mohapatra, S. K., Mahla, S. K., Dhir, A., "Waste materials as potential catalysts for biodiesel production: Current state and future scope", *Fuel Processing Technology*, 181: pp. 175-86, (2018).
- [16] Singh, V., Belova, L., Singh, B., Sharma, Y. C., "Biodiesel production using a novel heterogeneous catalyst, magnesium zirconate ($Mg_2Zr_5O_{12}$): Process optimization through response surface methodology (RSM)", *Energy Conversion and Management*, 174: pp. 198-207, (2018).
- [17] Thangarasu, V., Siddharth, R., Ramanathan, A., "Modeling of process intensification of biodiesel production from Aegle Marmelos Correa seed oil using microreactor assisted with ultrasonic mixing", *Ultrasonics Sonochemistry*, 60: pp. 104764, (2020).
- [1] Marwaha, A., Roshia, P., Mohapatra, S. K., Mahla, S. K., Dhir, A., "Biodiesel production from Terminalia bellerica using eggshell-based green catalyst: An optimization study with response surface methodology", *Energy Reports*, 5: pp. 1580-8, (2019).
- [2] Wang Y. -T, Yang X. -X, Xu, J., Wang, H. -L., Wang, Z. -B., Zhang, L., "esterification of oleic acid by a sulfonated magnetic solid acid catalyst", *Renewable Energy* 139: pp. 688-95, (2019).
- [3] Dahdah, E., Estephane, J., Haydar, R., Youssef, Y., El Khoury, B., Gennequin, C., "Biodiesel production from refined sunflower oil over Ca-Mg-Al catalysts: Effect of the composition and the thermal treatment", *Renewable Energy*, 146: pp. 1242-8, (2020).
- [4] Li, T. -F., Wang, X. -Q., Jiao, J., Liu, J. -Z., Zhang, H. -X., Niu, L. -L., "Catalytic transesterification of Pistacia chinensis seed oil using HPW immobilized on magnetic composite graphene oxide/cellulose microspheres", *Renewable Energy*, 127: pp. 1017-25, (2018).
- [5] Guo, J., Sun, S., Liu, J., "Conversion of waste frying palm oil into biodiesel using free lipase A from *Candida antarctica* as a novel catalyst", *Fuel*, 267: pp. 117323, (2020).
- [6] Granjo, J. F. O., Duarte, B. P. M., Oliveira, N. M. C., "Integrated production of biodiesel in a soybean biorefinery: Modeling, simulation and economical assessment", *Energy*, 129: pp. 273-91, (2017).

- [18] Ghoreishi, S. M., Moein, P., "Biodiesel synthesis from waste vegetable oil via transesterification reaction in supercritical methanol", *The Journal of Supercritical Fluids*, 76: pp. 24-31, (2013).
- [19] Talebian-Kiakalaieh, A., Amin, N. A.S., Zarei, A., Noshadi, I., "Transesterification of waste cooking oil by heteropoly acid (HPA) catalyst: Optimization and kinetic model", *Applied Energy*, 102: pp. 283-92, (2013).
- [20] Zhang, H., Li, H., Pan, H., Wang, A., Xu, C., Yang, S., "Magnetically recyclable basic polymeric ionic liquids for efficient transesterification of Firmiana platanifolia L.f. oil into biodiesel", *Energy Conversion and Management*, 153: pp. 462-72, (2017).
- [21] Xie, W., Wang, H., "Synthesis of heterogenized polyoxometalate-based ionic liquids with Brønsted-Lewis acid sites: A magnetically recyclable catalyst for biodiesel production from low-quality oils", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 87: pp. 162-72, (2020).
- [22] Xu, L., Yang, X., Yu, X., Guo, Y., "Maynurkader. Preparation of mesoporous polyoxometalate-tantalum pentoxide composite catalyst for efficient esterification of fatty acid", *Catalysis Communications*, 9(7): pp. 1607-11, (2008).
- [۲۳] طلوعی، س.، کاه‌فروشان، د.، محمدی، م.، "بررسی و ارزیابی استفاده از فرایند ازن‌زنی در حذف باقیمانده سم کاربندازیم از محیط‌های آبی." *مهندسی شیمی ایران*، ۱۸(۱۰۵): ۵۲-۶۴، (۲۰۱۹).
- [24] Halim, S. F. A., Kamaruddin, A. H., Fernando, W. J. N., "Continuous biosynthesis of biodiesel from waste cooking palm oil in a packed bed reactor: Optimization using response surface methodology (RSM) and mass transfer studies", *Bioresource Technology*, 100(2): pp. 710-6, (2009).
- [25] Noshadi, I., Amin, N. A. S., Parnas, R. S., "Continuous production of biodiesel from waste cooking oil in a reactive distillation column catalyzed by solid heteropolyacid: Optimization using response surface methodology (RSM)", *Fuel*, 94: pp. 156-64, (2012).
- [26] Aghel, B., Mohadesi, M., Ansari, A., Maleki, M., "Pilot-scale production of biodiesel from waste cooking oil using kettle limescale as a heterogeneous catalyst", *Renewable Energy*, 142: pp. 207-14, (2019).
- [27] Anting, N., Din, M. F. M., Iwao, K., Ponraj, M., Siang, A. J. L. M., Yong, L. Y., "Optimizing of near infrared region reflectance of mix-waste tile aggregate as coating material for cool pavement with surface temperature measurement", *Energy and Buildings*, 158: pp. 172-80, (2018).
- [28] Farooq, M., Ramli, A., Naeem, A., "Biodiesel production from low FFA waste cooking oil using heterogeneous catalyst derived from chicken bones", *Renewable Energy*, 362: pp. 7-76, (2015).
- [29] Rabie, A. M., Shaban, M., Abukhadra, M. R., Hosny, R., Ahmed, S. A., Negm, N. A., "Diatomite supported by CaO/MgO nanocomposite as heterogeneous catalyst for biodiesel production from waste cooking oil", *Journal of Molecular Liquids*, 279: pp.224-31, (2019).
- [30] Jing, X., Li, Z., Lu, B., Han, Y., Chi, Y., Hu, C., "Assembly of polyoxometalate with graphene foam as a compressible monolithic catalyst for biodiesel production", *Applied Catalysis A: General*, 598: pp. 117613, (2020).
- [31] Rezayan, A., Taghizadeh, M., "Synthesis of magnetic mesoporous nanocrystalline KOH/ZSM-5-Fe₃O₄ for biodiesel production: Process optimization and kinetics study", *Process Safety and Environmental Protection*, 117: pp. 711-21, (2018).