

تعیین بهترین شرایط تولید پیوسته سوخت زیستی در راکتور لوله‌ای دارای همزن ثابت و بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر در فرآیند به کمک روش طراحی آزمایش تاگوچی

مینا ادیبی^{۱*}، داوود رشتچیان^۲ و محسن آزادفر^۲

۱- پژوهشکده گاز، گروه فناوری‌های تصفیه گاز، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

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

تاریخ پذیرش: ۹۵/۹/۱۶

تاریخ دریافت: ۹۵/۲/۱۲

چکیده

کاهش سطح ذخایر نفتی و تغییرات قیمت سوخت‌های فسیلی و تأثیر سوء گازهای ایجادشده از احتراق آن‌ها، باعث افزایش روزافزون ارزش و اهمیت سوخت زیستی شده است و توجه زیادی را به خود جلب کرده است. سوخت زیستی که از سوخت‌های پاک بوده و از منابع تجدیدپذیری مانند روغنی و گیاهی ساخته می‌شود، برای جایگزینی سوخت‌های فسیلی انتخاب مناسبی است. در این تحقیق بررسی تولید پیوسته سوخت زیستی از خوراک روغن سویا و متانول به روش ترانس استریفیکاسیون در حضور کاتالیست همگن بازی (هیدروکسید سدیم) و بهینه‌سازی پارامترهای مهم و تأثیرگذار در فرآیند تولید مدنظر قرار گرفت. راکتور مورد استفاده، راکتور لوله‌ای مجهز به همزن ثابت با بازدهی بالا و شرایط عملیاتی قابل کنترل با هزینه ساخت پایین است. در طراحی این راکتور از ترکیب مزایای چند راکتور دیگر بهره برده شده است؛ و در نتیجه موفق به دستیابی به درصد تبدیل واکنش ۹۴/۷۲٪ در زمان ماند ۱/۶۱ min شد. همچنین پارامترهای مؤثر در این فرآیند شامل دما، شدت جریان، نسبت مولی الکل به روغن و درصد کاتالیست به کمک طراحی آزمایش با روش تاگوچی در سه سطح متفاوت بهینه‌سازی شد. درصد تبدیل واکنش در نقطه بهینه محاسبه‌شده توسط آنالیز واریانس برابر ۹۸/۵۳٪ هست که این مقدار در نقطه عملکرد بهینه بعد از ادغام فاکتور دما برابر ۹۸/۰۲٪ می‌شود.

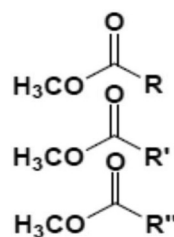
کلمات کلیدی: تولید سوخت زیستی، ترانس استریفیکاسیون، کاتالیست همگن بازی، طراحی آزمایش تاگوچی، راکتور همزن ثابت.

مقدمه

با توجه به رشد روزافزون جمعیت، افزایش مصرف سوخت، کاهش سطح مخازن سوخت، تغییرات قیمت سوخت و مهم‌تر از آن افزایش نگرانی‌های محیط زیستی و آلودگی هوا به دلیل انتشار گازهای گلخانه‌ای، نیاز شدیدی به یک سوخت مناسب به منظور جایگزینی سوخت‌های فسیلی و کاهش مشکلات پیش رو وجود دارد. به همین دلیل تولید سوخت زیستی در چند سال اخیر به موضوعی داغ در دستور کار سیاست‌های توسعه پایدار اغلب کشورها تبدیل شده است.

از نظر شیمیایی، سوخت زیستی، مونو آلکیل استر اسیدهای چرب با زنجیره بلند^۱ است (شکل ۱) که نوع و درصد زنجیره‌های کربنی آن (R, R', R'') بستگی به نوع تری گلیسیرید مصرفی دارد و در محدوده تقریبی C14 تا C22 قرار می‌گیرد.

سوخت زیستی که از واکنش ترانس استریفیکاسیون^۲ روغن‌های گیاهی یا چربی حیوانات با متانول حاصل می‌گردد با عنوان متیل استر اسیدهای چرب، با علامت اختصاری^۳ FAME نامیده می‌شود (شکل ۱) [۱ و ۲].



شکل ۱ ساختار مولکولی سوخت زیستی (FAME).

تشابه بین بیودیزل و دیزل پایه فسیلی باعث شده که بیودیزل علی‌رغم وجود چالش‌ها [۳]، به‌عنوان یکی از خوش آتیه‌ترین جایگزین‌های سوخت اتومبیل‌ها مطرح باشد که می‌تواند با هر درصد ترکیبی از گازوئیل و یا حتی به شکل خالص (پس از اصلاح موتور) در موتورهای دیزل استفاده شود.

ترانس استریفیکاسیون روغن‌های گیاهی با کاتالیست بازی همگن، سریع‌تر از واکنش با کاتالیست اسیدی پیش می‌رود. برای انجام واکنش کامل با کاتالیست بازی، غلظت اسید چرب آزاد کمتر از ۰/۵ درصد جرمی و آب باید کمتر از ۰/۰۶٪ جرمی باشد [۴ و ۵].

در واکنش ترانس استریفیکاسیون روغن‌های گیاهی با کاتالیست اسیدی [۲] معمولاً از سولفوریک اسید، هیدروکلریک اسید و سولفونیک اسید به‌عنوان کاتالیست‌های همگن اسیدی استفاده می‌شود. از متداول‌ترین کاتالیست‌های بازی ناهمگن می‌توان به زئولیت‌های بازی، اکسید فلزات قلیایی و هیدروتالسیت‌ها اشاره کرد. متداول‌ترین کاتالیست‌های اسیدی ناهمگن عبارت از: نیون (NR-50)، سولفات زیرکینا و تنگستات زیرکینا هستند [۲ و ۴].

تولید بیودیزل به روش پیوسته

فرآیند تولید بیودیزل مانند سایر فرآیندهای تولید با دو سیستم پیوسته و ناپیوسته قابل اجرا هست، که هر یک از این سیستم‌ها دارای مزایا و معایب خاص خود می‌باشند. پارامتر اصلی در انتخاب نوع سیستم حجم تولید هست، به عبارتی اگر مقدار حجم تولید کم باشد از سیستم ناپیوسته و اگر مقدار حجم تولید زیاد بود از سیستم پیوسته استفاده می‌شود.

مطالعه بر روی تولید سوخت زیستی توسط راکتورهای مخزنی پشت سرهم (CSTRs) [۶]، راکتورهای کاویتاسیون (صوتی و هیدرودینامیکی) [۷]، راکتور لوله‌ای چرخان [۸]، راکتور دیسک چرخان [۹]، راکتور چرخان بستر ثابت^۴ [۱۰ و ۱۱]، تماس دهنده سانترفیوژی بهبودیافته [۱۲ و ۱۳]، راکتور بستر آکنده با کمک کاتالیست ناهمگن، [۱۴ و ۱۵]

1. Mono-alkyl Esters of Long Chain Fatty Acids
2. Transesterification Reaction
3. Fatty Acid Methyl Ester
4. Rotating Packed Bed

همزن ثابت به همراه سیستم تزریق نوسانی و استفاده از سینترگلاس برای افزایش توزیع خوراک است. سپس برای انجام واکنش، پارامترهای مؤثر در واکنش به کمک روش تاگوچی بهینه شد.

بخش تجربی

مواد مصرفی

در این پروژه از روغن سویا تصفیه‌شده تجارتي (محصول شرکت هنگامه)، متانول تجارتي محصول پتروشیمی شیراز و دارای خلوص ۹۹/۴٪، سدیم هیدروکسید شرکت مرک با خلوص ۹۹٪، اسید فسفریک شرکت مرک با خلوص ۸۵٪ و آب مقطر تولیدشده در پژوهشگاه صنعت نفت برای شستشوی محصول بیودیزل استفاده‌شده است.

دستگاه‌ها و تجهیزات

سامانه آزمایشگاهی: برای تولید بیودیزل به روش پیوسته یک سامانه آزمایشگاهی متشکل از چهار بخش اصلی راکتور، تزریق خوراک، کنترل دما و همزن‌های ثابت استفاده شده است

بخش راکتور

راکتور این سامانه آزمایشگاهی از سه بخش اصلی: توزیع‌کننده به طول ۳ cm، دو لوله هم‌مرکز شیشه‌ای به طول ۶۰ cm و نازل خروجی و محل دماسنج به طول ۲ cm تشکیل شده است، حجم مناسب برای انجام واکنش در این راکتور در حدود ۶۸ mL است.

بخش تزریق خوراک

در این سامانه آزمایشگاهی پمپ‌های پریستالتیک استفاده‌شده جهت تزریق روغن (Heidolph مدل ۵۲۰۶ با دقت ۱/۱ g/min) و برای تزریق محلول متانول و سود (ZISTECH مدل P566 با دقت ۰/۴ g/min) و ترازوهای دیجیتالی استفاده‌شده با مدل AND GF-3000 با دقت ۰/۰۱ g است. تزریق خوراک در این تحقیق با خطای کمتر از ۱٪± انجام گرفت.

راکتور بستر ثابت با کاتالیزور آنزیم [۱۶]، راکتور همزن ثابت مجهز به همزن ثابت هلیکال [۱۷] و یا پرکن‌های مختلف [۲۱-۱۸]، راکتور جریان نوسانی به‌صورت پیوسته [۲۲]، راکتور ریز (سایز مزو) جریان تناوبی [۲۳]، راکتور میکرو کانال [۲۴-۲۶]، راکتور غشایی [۲۷ و ۲۸]، راکتور مارپیچی که هم از اولتراسونیک بهره برده و هم از میکرو همزن [۲۹] و سیستم تقطیر واکنشی^۱ [۱۰ و ۳۰] در منابع آورده شده است که در اغلب آن‌ها بازده و یا زمان تولید نسبت به راکتورهای مخزنی غیر پیوسته ارتقاء یافته است.

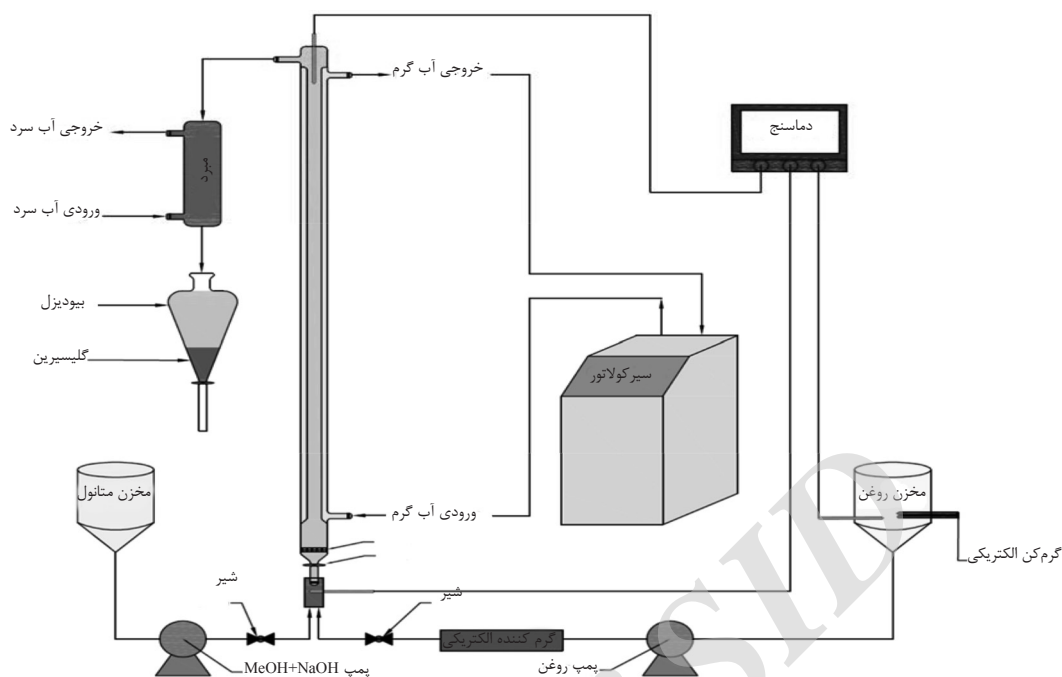
استفاده از منابع انرژی غیرمتعارف مانند تابش ریزموج [۳۱-۳۳]، مافوق صوت [۳۴] و یا انجام واکنش در فاز مایع-گاز [۳۵] و یا به‌کارگیری راکتور همزن دار با جریان دوگانه جت مایع در یک مدار پیوسته [۳۶] برای تولید سوخت زیستی گزارش شده است. یکی از روش‌های مرسوم جهت طراحی آزمایش‌ها روش تاگوچی است. در این روش کل فاکتورها مورد آزمایش قرار نمی‌گیرند بلکه با تغییر برخی از فاکتورها عملیات ساده‌تر، کم‌هزینه‌تر و سریع‌تر خواهد بود و چون در این آزمایش‌ها تنها بخشی از یک مجموعه ارزیابی می‌شود، تفسیر این آزمایش‌ها باید همراه با تحلیل اطمینان باشد تا بتوان با قطعیت در مورد نتایج اظهار نظر و یا از آن استفاده کرد. در یک روش استاندارد آماری که تحلیل واریانس^۲ نامیده می‌شود می‌توان با تحلیل و بررسی تغییرات داده‌ها، درجه اطمینان را محاسبه کرد تا مشخص شود آیا تغییرات مشاهده‌شده در پاسخ ناشی از تغییر سطوح پارامترها مورد نظر است یا این تغییرات صرفاً به خطاهای تصادفی اندازه‌گیری‌ها مربوط می‌شوند [۳۷ و ۳۸].

در این تحقیق از روش ترانس استریفیکاسیون با کاتالیست قلیایی برای تولید سوخت زیستی استفاده شد و برای بهبود راکتور واکنش از چند مزیت راکتورهای مختلف به صورت یکجا استفاده شده است. راکتور لوله‌ای^۳ اصلاح شده با انواع

1. Reactive Distillation

2. ANOVA Analysis of Variance Example

3. Plug Flow Reactor



شکل ۲ شماتیک سامانه آزمایشگاهی استفاده شده در این تحقیق.

قطعه راست گرد و ۱۶ قطعه چپ گرد است که هر قطعه یک چرخش ۱۸۰ درجه داشته و نسبت به قطعه بعدی یک اختلاف زاویه ۹۰ درجه دارد، درصد حجم خالی این همزن ثابت داخل راکتور ۸۸٪ است که حجم مفید ۶۰ mL را برای واکنش تأمین می کند.

بفل تک بخشی

بفل تک بخشی از یک پیچ بلند ۶۳ cm به قطر ۵ mm از جنس استیل ضد زنگ و ۱۰۷ سکه به قطر ۱۰ mm با برش ۱۵ mm (۱/۱۵) به ضخامت ۲ mm از جنس تفلون تشکیل شده است که هر یک از بفل ها (سکه ها) به فاصله ۴ mm (۰/۴ برابر قطر) و اختلاف فاز ۱۸۰ درجه از یکدیگر قرار گرفته اند (شکل ۳ ب). بفل تک بخشی استفاده شده دارای حجم خالی ۶۲٪ است که حجم مفید واکنش ۴۲ mL را تأمین می کند.

ساجمه

ساجمه های استفاده شده در این بخش (شکل ۳ ج) دارای قطر ۵/۳ الی ۴/۵ mm از جنس شیشه بوده و دارای حجم خالی ۴۱٪ می باشند که حجم مفید ۲۸ mL را برای واکنش تأمین می کند.

بخش کنترل دما

برای کنترل دما و عدم گرادیان دمایی در طول انجام واکنش، از یک دستگاه ترمومتر دیجیتالی سه کاناله مدل ۱۰۰ Gr، هیتر برقی برای کنترل دمای روغن مصرفی، المنت های برقی برای حفظ دمای مسیر تزریق روغن تا راکتور (پیش گرم کن) و از یک دستگاه سیرکولاتور برای حفظ دمای راکتور از یک کندانسور برای سرد کردن محصول خروجی از راکتور استفاده شده است. در سه نقطه از این سامانه آزمایشگاهی (۱- ظرف ذخیره روغن مصرفی ۲- ورودی خوراک به راکتور و ۳- خروجی محصول از راکتور)، دما با استفاده از دستگاه دماسنج دیجیتالی درجه با دقت ۰/۱°C اندازه گیری می شود.

بخش همزن های ثابت

جهت تولید بیودیزل در این سامانه آزمایشگاهی، ایجاد اختلاط در مواد واکنش دهنده توسط پنج نوع همزن ثابت با کارایی نسبتاً بالا استفاده شده است. این همزن ها عبارت اند از:

همزن ثابت ماریچ

همزن ثابت ماریچ ساخته شده (شکل ۳ الف) دارای قطر ۱ cm و طول هر جزء آن ۲ cm و از ۱۶

پشم فلز^۱

تقطیر متانول، وزن می‌شود. برای خالص کردن بیودیزل و جداسازی محصولات فرعی مانند صابون و سدیم هیدروکسید اولیه، بیودیزل خام توسط آب حاوی اسید فسفریک ۱ درصد حجمی شستشو داده می‌شود (شکل ۴). در انتها سوخت زیستی خالص شده به روش تقطیر در خلأ خشک می‌شود.

مشاهدات، بررسی و تحلیل نتایج

انجام آزمایش‌ها در این تحقیق به دو بخش تقسیم می‌شود بخش اول انتخاب همزن مناسب برای ایجاد اختلاط که در شرایط عملیاتی یکسان عملکرد راکتور را مورد بررسی قرار می‌دهد و بخش دوم بهینه‌سازی شرایط انجام واکنش، که نیاز به طراحی آزمایش و تحلیل نتایج دارد.

طراحی راکتور

از میان راکتورهای سیستم پیوسته واکنش‌های شیمیایی راکتور لوله‌ای بهتر از راکتور مخزنی عمل می‌نماید چرا که مناسب برای واکنش‌های با درجه مثبت (واکنش‌هایی که غلظت بالای واکنش‌دهنده‌ها باعث افزایش سرعت واکنش می‌شود) مانند تولید بیودیزل می‌باشند [۳۹].

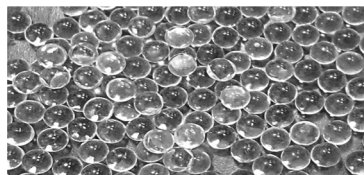
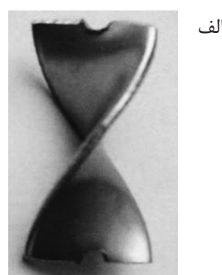
پشم فلزی که (شکل ۳) از نوار فلزی بسیار نازک و باریک (عرض ۰/۲ mm و ضخامت ۰/۱ mm) بافته شده از جنس استیل ضدزنگ بود که با استفاده از ۲۲ آن تمام حجم خالی راکتور پر شد. درصد حجم خالی این پرکن ۹۳٪ بوده که حجم مفید برای واکنش ۶۳ mL را تأمین می‌کند.

پرکن توری

پرکن‌های توری، پرکن‌هایی هستند (شبيه به راشینگ رینگ) که از لوله کردن توری بسیار ظریف از جنس استیل ضدزنگ به طول ۲۱ mm و عرض ۳ mm ساخته شده که بعد از لوله کردن به شکل یک استوانه توخالی به ابعاد ۳ mm طول و ۳ mm قطر درمی‌آید (شکل ۳ ه).

شرح انجام آزمایش

برای انجام واکنش، ابتدا روغن را تا دمای انجام واکنش گرم کرده و همزمان با محلول سود توسط پمپ به راکتور تزریق می‌شود. سپس نمونه‌گیری به‌اندازه تقریبی ۳۵۰ g (تقریباً ۴۰۰ mL) انجام می‌شود. مقدار کل محصول پس از جداسازی و



شکل ۳ همزن‌های ثابت الف- مارپیچ، ب- بفل تک بخشی، ج- ساچمه ای، د- پشم فلز، ه- پرکن توری.

عملیاتی و کاهش تکرار آزمایش‌ها از طراحی آزمایش به روش تاگوچی استفاده شد. در حقیقت فاکتورهای زیادی در تولید سوخت زیستی مطرح می‌باشند ولی برخی از آن‌ها تأثیر بیشتری داشته و فاکتورهای عملیاتی محسوب می‌شوند. پارامترهایی که در بهینه‌سازی این تحقیق مورد بررسی قرار گرفتند عبارت‌اند از: دما، شدت جریان (که البته این پارامتر بر زمان ماند و شدت اختلاط تأثیر می‌گذارد)، نسبت مولی الکل به روغن و درصد وزنی کاتالیست به روغن؛ که بنا به اطلاعات موجود در مقالات و منابع، از مهم‌ترین فاکتورهای عملیاتی می‌باشند؛ سطوح هر فاکتور نیز بر اساس آزمایش‌ها اولیه و مقادیر موجود در مقالات انتخاب شده است و در جدول ۱ به نمایش درآمده است [۳۷].

آزمایش‌ها طراحی شده به روش تاگوچی در این تحقیق با استفاده از آرایه‌های ارتوگونال L9 (جدول ۲) و توسط نرم‌افزار (Design-Expert® Trial version 7.1.3 Stat-Ease, Inc.) انجام شده است. ترتیب آزمایش‌ها به صورت استاندارد بوده و جهت حداقل نمودن خطاهای سیستماتیک، آزمایش‌ها به صورت تصادفی انجام شدند که ترتیب انجام آزمایش‌ها و شرایط انجام هر آزمایش در جدول ۳ به نمایش درآمده است. از بین کاتالیست‌های قلیایی، هیدروکسید سدیم (NaOH) علاوه بر عملکرد و بازده از قیمت مناسب‌تری نسبت به سایر کاتالیست‌ها بهره‌مند است.

از میان الکل‌های مورد استفاده در واکنش ترانس استریفیکاسیون متانول و اتانول متداول‌تر بوده و متانول به علت قیمت پایین‌تر و خواص فیزیکی سوخت زیستی حاصله، ترجیح داده می‌شود [۴۰].



شکل ۴ نمونه سوخت زیستی جدا شده از آب پس از شستشو.

راکتور لوله‌ای مورد استفاده، دارای ویژگی‌های منحصر به فردی است که با الگو گرفتن از مزایای راکتورهای مختلف طراحی شده است. یکی از ویژگی‌های راکتور مورد استفاده در این تحقیق، استفاده از کمترین قطر ممکن هست و هدف آن کم کردن فاصله نفوذ و مقاومت انتقال جرم است که ایده آن از راکتورهای میکروکانال گرفته شده است. ویژگی دیگر این راکتور استفاده از پمپ پریستالتیکی است که تزریقی پیوسته، دقیق و نسبتاً نوسانی داشته و باعث بهبود اختلاط در درون راکتور می‌شود و ایده آن نیز از راکتورهای جریان تناوبی گرفته شده است، و استفاده از یک توزیع کننده بسیار مناسب (از جنس سینترگلس)^۱ در ورودی خوراک به داخل راکتور، که تأثیر زیادی در اختلاط مناسب خوراک در راکتور را دارد نیز از دیگر ویژگی‌های راکتور استفاده شده در این تحقیق است.

طراحی آزمایش

در این تحقیق برای بهینه‌سازی شرایط و پارامترهای مؤثر در واکنش و به دست آوردن بهترین وضعیت

جدول ۱ فاکتورها و سطوح بررسی شده در این تحقیق برای دستیابی به نقطه بهینه.

فاکتور سطح	فاکتور A: دبی روغن (g/min)	فاکتور B: دما (°C)	فاکتور C: درصد وزنی کاتالیست به روغن	فاکتور D: نسبت مولی متانول به روغن (mol MeOH/mol Oil)
۱	۳۰	۵۵	۰/۵	۴/۵
۲	۴۵	۶۰	۱	۶
۳	۶۰	۶۵	۱/۵	۷/۵

1. Sintered Glass

جدول ۲ آرایه‌های ارتوگونال L9.

شماره آزمایش	فاکتور A	فاکتور B	فاکتور C	فاکتور D
۱	۱	۱	۱	۱
۲	۱	۲	۲	۲
۳	۱	۳	۳	۳
۴	۲	۱	۲	۳
۵	۲	۲	۳	۱
۶	۲	۳	۱	۲
۷	۳	۱	۳	۲
۸	۳	۲	۱	۳
۹	۳	۳	۲	۱

جدول ۳ ترتیب انجام آزمایش‌ها و شرایط انجام هر آزمایش در بخش تعیین شرایط بهینه تولید سوخت زیستی.

ترتیب انجام آزمایش‌ها	ترتیب استاندارد	دبی روغن (g/min)	دما (°C)	درصد وزنی کاتالیست به روغن	نسبت مولی متانول به روغن (mol MeOH/mol Oil)
۱	۳	۳۰	۶۵	۱/۵	۷/۵
۲	۹	۶۰	۶۵	۱	۴/۵
۳	۸	۶۰	۶۰	۰/۵	۷/۵
۴	۵	۴۵	۶۰	۱/۵	۴/۵
۵	۷	۶۰	۵۵	۱/۵	۶
۶	۲	۳۰	۶۰	۱	۶
۷	۴	۴۵	۵۵	۱	۷/۵
۸	۱	۳۰	۵۵	۰/۵	۴/۵
۹	۶	۴۵	۶۵	۰/۵	۶

نمونه‌ها و کالیبراسیون وقت‌گیر است. خطای این روش در حدود ۲٪ است که نسبت به مزایای آن روشی بسیار مناسب، سریع و مطمئن برای به دست آوردن مقدار درصد تبدیل است [۱۹ و ۴۱]. تمامی نتایج آزمایشگاهی به‌دست‌آمده در این تحقیق توسط سامانه کاملی که در شکل ۵ مشاهده می‌شود به‌دست‌آمده است.

بررسی عملکرد همزن‌های ثابت مختلف در راکتور لوله‌ای برای تولید سوخت زیستی

در این بخش سعی بر آن شده است که شرایط عملیاتی کاملاً یکسانی برای انجام واکنش‌ها ایجاد شده و تنها متغیر این بخش نوع همزن ثابت استفاده‌شده در راکتور باشد. آزمایش‌ها این بخش در شرایط جدول ۶ انجام‌گرفته است.

روغن مصرفی در این تحقیق روغن گیاهی سویا تصفیه و بی‌بو شده با ترکیب درصد اسید چرب به شرح جدول ۴ براساس شناسایی توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC) ^۱ است. برخی از مشخصه‌های اندازه‌گیری شده نیز برای این روغن در جدول ۵ آمده است.

آنالیز نمونه‌ها

روش متداول و معمول برای آنالیز نمونه‌های بیودیزل و به دست آوردن مقدار بازده و درصد تبدیل، استفاده از کروماتوگرافی گازی و یا استفاده از کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا^۲ (HPLC) است؛ ولی یک روش معتبر و سریع نیز که در برخی از مقالات به آن اشاره شده است، استفاده از روش رزونانس مغناطیسی هسته‌ای (H-NMR) است که نسبت به روش کروماتوگرافی گازی دارای مزایایی از جمله: عدم نیاز به تهیه مشتق از

1. Gas Chromatography

2. High Performance Liquid Chromatography

جدول ۴ ترکیب درصد اسید چرب روغن سویای مصرفی در این تحقیق.

درصد وزنی	نام شیمیایی	ترکیب اسیدهای چرب
صفر	Lauric	C12:0
۰/۱۱	Myristic	C14:0
۱۱/۳۳	Palmitic	C16:0
۰/۱۰	Palmitoleic	C16:1
۰/۱۰		C17:0
۰/۰۳		C17:1
۴/۸۶	Stearic ^۱	C18:0
۲۳/۱۲	Oleic	C18:1
۵۱/۵۴	Linoleic	C18:2
۷/۳۵	Linolenic	C18:3
۰/۴۰	Arachidic	C20:0
۰/۲۳	Eicosenoic	C20:1
۰/۴۱	Behenic	C22:0
صفر	Eurcic	C22:1
۰/۱۴		C24:0

جدول ۵ برخی از مشخصه‌های اندازه‌گیری شده روغن سویا مصرفی در این تحقیق.

روش آزمایش	واحد	نتایج آزمایش	نام آزمایش
ASTM D445	mm ² /s	۵۶/۱۹ ۱۷/۹۹ ۷/۶۴۴	ویسکوزیته سینماتیک در: ۲۵ °C در ۶۰ °C در ۱۰۰ °C
ASTM D4052	g/mL	۰/۹۱۶۱ ۰/۸۹۲۶	دانسیته در: ۲۵ °C در ۶۰ °C
ASTM D6304	% mass	۰/۰۳	محتوی آب
ASTM D664	mg KOH/g	۰/۲۶	عدد اسیدی کل
مرجع [۴۲]	g/mol	۹۲۰	جرم مولکولی



شکل ۵ شکل سامانه آزمایشگاهی استفاده‌شده در این تحقیق.

جدول ۶ شرایط انجام آزمایش‌ها بخش بررسی عملکرد همزن‌های ثابت.

مقدار	پارامتر
۳۰	دبی جرمی روغن (g/min)
۶۰	دما (°C)
۱	درصد وزنی کاتالیست به روغن
۶	نسبت مولی متانول به روغن (molMeOH/mol Oil)
۴/۷۹	درصد وزنی سود به متانول
۶/۲۷	دبی جرمی متانول (g/min)
۶/۵۷	دبی جرمی سود به همراه متانول (g/min)

نتایج آزمایشگاهی عملکرد همزن‌های ثابت

نتایج به‌دست‌آمده در جدول ۷ به نمایش درآمده است.

همان‌گونه که مشاهده می‌شود این راکتور تقریباً در تمام همزن‌های ثابت در زمان‌مانند تقریبی ۱ min، درصد تبدیل واکنش برابر یا بیشتر از ۹۰٪ را داشته است که در مقایسه با راکتورهای موجود در مقالات، با توجه به زمان‌مانند کوتاه نتیجه بسیار مطلوبی است. به‌غیراز فاکتور درصد تبدیل واکنش، پارامترهای حجم مفید راکتور، عملکرد مناسب، قیمت ارزان، در دسترس بودن، قابلیت تعویض آسان، چگالی بسیار کم و عدم نیاز به فناوری خاص جهت ساخت از عوامل انتخاب همزن بشمار می‌رود و با در نظر گرفتن این عوامل، همزن ثابت پرکن پشم فلز نسبت به سایر همزن‌های ثابت برتری دارد.

برای محاسبه حجم مفید راکتور و نسبت تهی

راکتور از رابطه ذیل استفاده می‌شود.
(حجم راکتور توخالی)/(حجم مفید راکتور پرشده با همزن ثابت) = نسبت تهی

بهینه‌سازی و به دست آوردن بهترین شرایط عملیاتی برای تولید سوخت زیستی توسط روش تاگوچی

پس از بررسی و انتخاب مناسب‌ترین همزن ثابت، یعنی پرکن پشم فلز، بر اساس الگوی طراحی آزمایش جدول ۴، شرایط انجام آزمایش‌ها مطابق جدول ۸ محاسبه می‌شود.

نتایج به‌دست‌آمده از انجام آزمایش‌ها جهت بهینه‌سازی شرایط عملیاتی برای تولید سوخت زیستی نتایج این بخش در جدول ۹ به نمایش درآمده است. همان‌گونه که در آزمایش شماره ۲-۸ ملاحظه می‌شود دستیابی به درصد تبدیل واکنش ۹۴/۷۲٪ در زمان‌مانند ۱/۶۱ min محقق شده است.

جدول ۷ نتایج بخش بررسی عملکرد همزن‌های ثابت.

شماره	۱-۱	۲-۱	۳-۱	۴-۱	۵-۱	۶-۱
نوع استاتیک میکسر	پرکن پشم فلز	ساجمه شیشه‌ای	پرکن توری	مارپیچ	بغل تک بخشی	راکتور توخالی
حجم مفید راکتور (mL)	۶۳	۲۸	۵۳	۶۰	۴۲	۶۸
نسبت تهی راکتور	۰/۹۳	۰/۴۱	۰/۷۸	۰/۸۸	۰/۶۲	۱/۰۰
زمان‌مانند (min)	۱/۵۰	۰/۶۸	۱/۲۸	۱/۴۷	۰/۹۹	۱/۶۳
نسبت جرمی سوخت زیستی تولیدشده به روغن مصرف‌شده	۰/۹۸۶	۰/۹۸۸	۰/۹۹۰	۰/۹۸۸	۰/۹۸۴	۰/۹۸۶
درصد تبدیل (H NMR)	۹۱/۶۷	۹۱/۸۹	۹۰/۹۹	۸۹/۸۱	۸۹/۷۸	۹۲/۰۲

جدول ۸ شرایط انجام آزمایش‌ها تولید سوخت زیستی با استفاده از پرکن پشم فلز.

شماره	۱-۲	۲-۲	۳-۲	۴-۲	۵-۲	۶-۲	۷-۲	۸-۲	۹-۲
دبی جرمی روغن (g/min)	۳۰	۶۰	۶۰	۴۵	۶۰	۳۰	۴۵	۳۰	۴۵
دما (°C)	۶۵	۶۵	۶۰	۶۰	۵۵	۶۰	۵۵	۵۵	۶۵
درصد وزنی کاتالیست به روغن	۱/۵	۱	۰/۵	۱/۵	۱/۵	۱	۱	۰/۵	۰/۵
نسبت مولی متانول به روغن (mol MeOH/mol Oil)	۷/۵	۴/۵	۷/۵	۴/۵	۶	۶	۷/۵	۴/۵	۶
درصد وزنی سود به متانول	۵/۷۴۳	۶/۳۸۱	۱/۹۱۴	۹/۵۷۱	۷/۱۷۹	۴/۷۸۶	۳/۸۲۹	۳/۱۹۰	۲/۳۹۳
دبی جرمی متانول (g/min)	۷/۸۳۶	۹/۴۰۳	۱۵/۶۷۲	۷/۰۵۲	۱۲/۵۳۷	۶/۲۶۹	۱۱/۷۵۴	۴/۷۰۲	۹/۶۲۸

جدول ۹ نتایج بهینه‌سازی شرایط عملیاتی تولید سوخت زیستی.

شماره	۲-۱	۲-۲	۲-۳	۲-۴	۲-۵	۲-۶	۲-۷	۲-۸	۲-۹
زمان ماند (min)	۱/۴۴	۰/۸۰	۰/۷۶	۱/۶۰	۰/۷۶	۱/۵۰	۱/۰۰	۱/۶۱	۱/۰۲
درصد تبدیل (H NMR)	۳۹/۵۱	۹۳/۵۲	۸۸/۹۸	۹۲/۲۴	۹۴/۳۱	۹۱/۶۶	۸۲/۳۰	۹۴/۷۲	۸۷/۶۷
نسبت جرمی سوخت زیستی تولیدشده به روغن مصرف‌شده	۰/۱۹۹	۰/۹۸۱	۰/۹۹۷	۰/۷۹۴	۰/۸۵۸	۰/۹۸۶	۰/۹۹۹	۰/۹۶۱	۰/۹۶۵

آنالیز واریانس

($fe=0$) واریانس خطا، نسبت واریانس فاکتورها و مجموع مربعات خالص را نمی‌توان محاسبه کرد. در این حالت، ابتدا باید درصد مشارکت فاکتورها را با استفاده از مجموع مربعات محاسبه کرد. سپس اگر فاکتورهایی وجود داشته باشند که سهم ناچیزی در نتایج دارند را باید ادغام کرده تا درجه آزادی خطا تبدیل به یک مقدار غیر صفر شود و مجدداً درصد مشارکت اصلاح‌شده را با استفاده از مجموع مربعات خالص محاسبه کرد.

انجام تحلیل واریانس با استفاده از مرجع [۱۷] و نرم‌افزار Design-Expert برای پاسخ اصلی درصد تبدیل واکنش انجام می‌شود (جدول ۱۰). منظور از فاکتورهای A، B، C و D در تمامی محاسبات، همان‌طور که در جدول ۴ توضیح داده شد به ترتیب فاکتورهای دبی جرمی روغن، دمای واکنش، درصد جرمی سود به روغن و نسبت مولی متانول به روغن است.

ادغام فاکتورهای کم اثر

هنگامی که درجه آزادی خطا برابر با صفر می‌شود

جدول ۱۰ جدول ANOVA در درصد تبدیل واکنش.

ویژگی	فاکتور	کل	فاکتور A	فاکتور B	فاکتور C	فاکتور D	خطا
مجموع مربعات S	۱۲۸/۸۰	۵۷/۵۵	۱/۵۱	۲۶/۰۵	۴۳/۶۹	۰/۰۰	
درجه آزادی f	۸	۲	۲	۲	۲	۰	
درصد مشارکت P	۱۰۰/۰۰	۴۴/۶۸	۱/۱۷	۲۰/۲۳	۳۳/۹۲	۰/۰۰	
واریانس V	۲۸/۷۸	۰/۷۶	۱۳/۰۳	۲۱/۸۴	۰/۰		

مقدار مشارکت کم ادغام می‌شوند، مقدار خطا افزایش می‌یابد. در اثر این افزایش خطا و ادغام کردن فاکتور ها، کمی فاصله بین نتایج حقیقی و پیش‌بینی شده به وجود می‌آید که در شکل ۶ به نمایش درآمده است.

تأثیر پارامترهای مؤثر در درصد تبدیل واکنش

نتایج تغییرات میانگین سطوح فاکتورها نسبت به درصد تبدیل واکنش در شکل‌های ۷ الی ۱۱ به نمایش درآمده است.

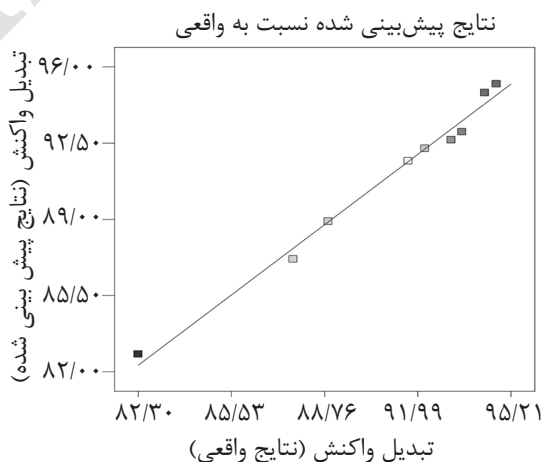
بنا به بررسی‌های انجام‌گرفته، معلوم شد که درصد مشارکت فاکتور B یعنی دمای انجام واکنش (۰/۱۱۷) نسبت به سایر فاکتورها کم‌رنگ‌تر بوده و برای ادغام کردن، فاکتور مناسبی است. نتایج اصلاح‌شده پس از ادغام کردن فاکتور دمای واکنش در جدول ۱۱ به نمایش درآمده است.

تطابق نتایج حقیقی و پیش‌بینی شده

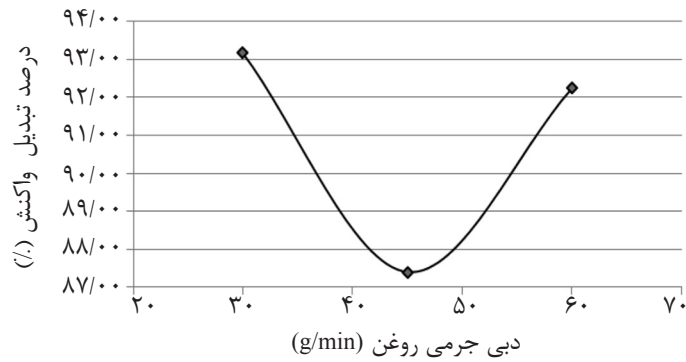
در اثر ادغام کردن و افزایش درجه آزادی بخش خطا، سطح اطمینان فاکتورهای اصلی افزایش پیدا می‌کند و از طرفی هنگامی که فاکتورهای با

جدول ۱۱ جدول ANOVA در درصد تبدیل واکنش پس از ادغام فاکتور دما B.

ویژگی	فاکتور	کل	فاکتور A	فاکتور B	فاکتور C	فاکتور D	خطا
درجه آزادی f	۸	۲	ادغام‌شده	۲	۲	۲	۲
مجموع مربعات S	۸۰/۱۲۸	۵۷/۵۵	ادغام‌شده	۲۶/۰۵	۴۳/۶۹	۱/۵۱	
واریانس V	۷۸/۲۸	۳۸/۰۶	ادغام‌شده	۱۳/۰۳	۲۱/۸۴	۰/۷۶	
نسبت واریانس F			ادغام‌شده	۱۷/۲۳	۲۸/۸۹		
مجموع مربعات خالص S'		۵۶/۰۴	ادغام‌شده	۲۴/۵۴	۴۲/۱۷	۶/۰۵	
درصد مشارکت اصلاح‌شده P'	۱۰۰/۰۰	۵۱/۴۳	ادغام‌شده	۱۹/۰۵	۲۳/۷۴	۴/۷۰	



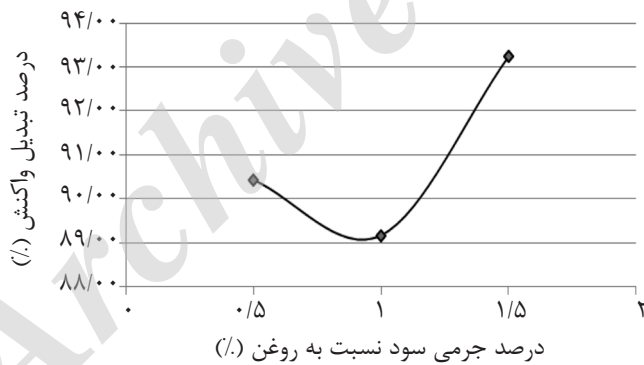
شکل ۷ اختلاف بین نتایج حقیقی و پیش‌بینی شده در درصد تبدیل واکنش.



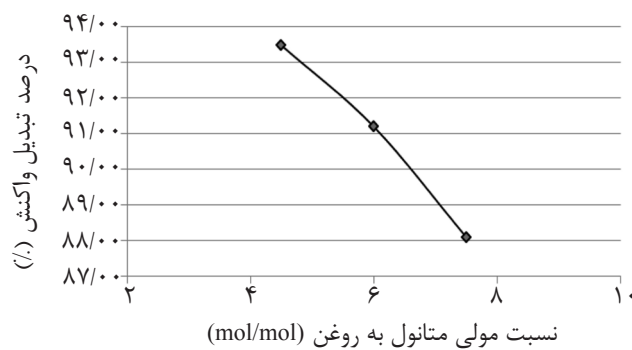
شکل ۸ تأثیر متوسط دبی جرمی روغن بر درصد تبدیل واکنش.



شکل ۹ تأثیر متوسط دمای واکنش بر درصد تبدیل واکنش.



شکل ۱۰ تأثیر متوسط درصد جرمی سود نسبت به روغن بر درصد تبدیل واکنش.



شکل ۱۱ تأثیر متوسط مولی متانول به روغن بر درصد تبدیل واکنش.

مقدار درصد تبدیل واکنش در نقطه عملکرد بهینه بعد از ادغام فاکتور B یعنی دما، برابر $0.2/98\%$ می شود.

نتیجه گیری

با توجه به محدوده مثبت درجه واکنش تولید سوخت زیستی، راکتور لوله‌ای برای واکنش تولید سوخت زیستی مناسب‌تر است. به کارگیری راکتور با قطر کم (۱ cm) که سبب کم کردن فاصله نفوذ و مقاومت انتقال جرم می شود، همچنین استفاده از پمپ پرستالتیکی که سبب تزریق دقیق، پیوسته و نسبتاً نوسانی و بهبود اختلاط در درون راکتور می شود و نیز استفاده از یک توزیع کننده از جنس سینترگلس برای ورود خوراک به راکتور، که تأثیر زیادی در اختلاط مناسب خوراک در راکتور دارد از ویژگی های راکتور استفاده شده در این تحقیق است. عملکرد این راکتور تقریباً در انواع همزن های ثابت آزمایش شده، در زمان ماند تقریبی $1/3$ min، درصد تبدیل واکنش بالای 90% را داشته که در مقایسه با سایر راکتورهای استفاده شده در مقالات، در این زمان کوتاه ماند، نتیجه بسیار مطلوبی است. همزن ثابت انتخابی برای انجام آزمایش های بهینه سازی پارامترها، پرکن پشم فلز است که دارای مزایایی از جمله عملکرد بالا، قیمت ارزان، در دسترس بودن، قابلیت تعویض آسان و راحت، چگالی بسیار کم و عدم نیاز به فناوری خاص جهت ساخت است که آن را نسبت به سایر همزن های ثابت ممتاز نموده است.

نتایج به دست آمده از طراحی آزمایش به روش تاگوچی نشان می دهد که برای پاسخ مقدار درصد تبدیل واکنش، درصد مشارکت خطا کم بوده ($0.4/7$) و تطابق خوبی در مقادیر واقعی و پیش بینی شده مشاهده می شود. فاکتور ادغام شده برای بهبود نتایج در این پاسخ، فاکتور دما (با درصد مشارکت $0.1/17$) است.

فاکتور دبی جرمی دارای مینیمم بوده و در مقدار کم خود به خاطر بالا بودن زمان ماند بهترین نتیجه را دارد و در مقدار زیاد خود به خاطر ازدیاد شدت اختلاط تأثیر مثبتی در نتیجه داشته است. فاکتور دما روند خطی رو به رشد داشته و دارای مینیمم بوده و در مقادیر بالای خود بیشترین تأثیر مثبت را دارا است زیرا واکنش استریفیکاسیون دارای انرژی اکتیواسیون مثبت بوده و گرماگیر می باشد بنابراین افزایش راندمان با افزایش دمای واکنش مورد انتظار است.

فاکتور نسبت مولی متانول به روغن روند رو به تنزل را داشته است. با توجه به تعادلی بودن واکنش، افزایش مقدار متانول از مقدار استوکیومتری (نسبت ۳ برابر متانول به روغن) تعادل را به سمت تشکیل بیودیزل پیش می برد (تا نسبت $4/5$) از این مقدار به بعد افزایش متانول سبب انحلال بیشتر گلیسرین در محصول و در نتیجه جداسازی سخت تر بیودیزل از مخلوط واکنشی شده و راندمان را کاهش می دهد.

فاکتور درصد کاتالیست نیز دارای مینیمم بوده و در مقادیر بالای خود بیشترین تأثیر مثبت را داشته است.

نقطه عملکرد بهینه

نقطه بهینه درصد تبدیل واکنش با مشخصه "بزرگ تر، بهتر" در وضعیت A1B3C3D1 یعنی در دبی جرمی کمتر روغن (30 g/min)، دمای واکنش بالاتر (65°C)، درصد کاتالیست بیشتر ($0.1/5$) و نسبت مولی متانول کمتر ($4/5$) قرار دارد. برای محاسبه مقدار عددی درصد تبدیل واکنش در نقطه عملکرد بهینه از رابطه ذیل استفاده می شود.

$$Y_{opt} = \frac{T}{N} + \left(\bar{A}_1 - \frac{T}{N}\right) + \left(\bar{B}_3 - \frac{T}{N}\right) + \left(\bar{C}_3 - \frac{T}{N}\right) + \left(\bar{D}_1 - \frac{T}{N}\right)$$

که در آن T جمع کل نتایج و N تعداد نتایج است و مقدار درصد تبدیل واکنش در نقطه عملکرد بهینه برابر است با:

$$Y_{opt} = 0.98/53$$

برای این پاسخ برابر $0.2/98\%$ در دبی جرمی روغن کم، دمای بالا، درصد کاتالیست زیاد و نسبت مولی متانول به روغن کم حاصل شده است.

به ترتیب فاکتور های دبی جرمی روغن، نسبت مولی متانول به روغن و درصد کاتالیست بیشترین تأثیر را در این پاسخ داشته‌اند و نقطه عملکرد بهینه

مراجع

- [1]. Marchetti J. M., *Biodiesel Production Technologies*, NOVA 2010.
- [2]. BP, B.P., *Statistical Review of World Energy*, June, 2006.
- [.]. یزدانی آ. و ادیبی م., "چالش‌های تولید و استفاده سوخت زیستی به عنوان جایگزینی برای سوخت‌های فسیلی مجله فرایند نو", شماره ۵۱, صفحه ۵, پاییز ۱۳۹۴.
- [4]. <http://en.wikipedia.org>.
- [5]. Bart J. C., Palmeri N., and Cavallaro S., "*Biodiesel science and technology: from soil to oil*," Woodhead Publishing Ltd. 2010.
- [6]. Komers K., Skopal F. and Čegan A., "*Continuous biodiesel production in a cascade of flow ideally stirred reactors. Bioresource technology*," Vol. 101, Issue 10, pp. 3772-3775, 2010.
- [7]. Qiu Z., Zhao L. and Weatherley L., "*Process intensification technologies in continuous biodiesel production*," *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, Vol. 49, Issue 4, pp. 323-330, 2010.
- [8]. Lodhar H. and Jachuck R., "*Intensified biodiesel reaction using continuous rotating tube reactor technology*," in *Proceedings of the AIChE Annual Meeting*, Salt Lake City, USA. 2007.
- [9]. Qiu Z., J. Petera and Weatherley L., "*Biodiesel synthesis in an intensified spinning disk reactor*," *Chemical Engineering Journal*, Vol. 210, 1, pp. 597-609 2012.
۱۰. عباسی سوهاش., "بررسی آزمایشگاهی تولید بیودیزل با استفاده از روغن سوخته در فرآیند کاتالیستی ناهمگن", محیط زیست. دانشگاه صنعتی شریف, ۱۳۹۰.
- [11]. Chen Y. H., Huang, Y. H., Lin R. H., Shang N. C., Chang C. Y., Chang C. C., Chiang P. C. and Hu C.Y., "*A continuous-flow biodiesel production process using a rotating packed bed*," *Bioresource Technology*, Vol. 101, Issue 2, pp. 668-673, Janu. 2010.
- [12]. <http://www.nu-industries.com/our-technology.php>.
- [13]. Kraai G.N., van Zwol F., Schuur B. and de Vries J. G., "*Two-phase (bio) catalytic reactions in a table-top centrifugal contact separator*," *Angewandte Chemie International Edition*, 47(21): pp. 3905-3908, 2008.
- [14]. Feng, Y., Zhang D., Liu T., Chen S., Miao M., Cheng J., Zhang A. and Chen S., "*A continuous process for biodiesel production in a fixed bed reactor packed with cation-exchange resin as heterogeneous catalyst*," *Bioresource Technology*, Vol. 102, Issue 3, pp. 3607-3609, 2011.
- [15]. Hsieh L. S., Kumar U. and Wu J., "*Continuous production of biodiesel in a packed-bed reactor using shell-core structural $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2)_2/\text{CaCO}_3$ catalyst*," *Chemical Engineering Journal*, Vol. 158, (2): pp. 250-256, 2010.
- [16]. Halim S. F. A., Kamaruddin A. H. and Fernando W., "*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*, Vol. 100, (2): pp. 710-716, 2009.

- [17]. Thompson J. and He B., "Biodiesel production using static mixers Transactions of the ASABE," Vol. 50, (1), pp. 161-165, 2007.
- [18]. Boucher M. B., Weed C., Leadbeater N. E., Wilhite B. A., Stuart J. D. and Parnas R. S., "Pilot scale two-phase continuous flow biodiesel production via novel laminar flow reactor- separator," Energy & Fuels, Vol. 23, (5): pp. 2750-2756, 2009.
- [19]. Santacesaria E., Turco R., Tortorelli M., Russo V., Di Serio M. and Tesser R., "Biodiesel process intensification by using static mixers tubular reactors," Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 51, (26): pp. 8777-8787, 2011.
- [20]. Alamsyah R., Armansyah H. Tambunan, Y. Aris Purwanto and Dadan Kusdiana, "Comparison of static-mixer and blade agitator reactor in biodiesel production," Agricultural Engineering International: CIGR Journal, Vol. 12, No. 1, 2010.
- [21]. Phan A. N., Harvey A. P. and Rawcliffe M., "Continuous screening of base-catalysed biodiesel production using New designs of mesoscale oscillatory baffled reactors," Fuel Processing Technology, Vol. 92, (8): pp. 1560-1567, 2011.
- [22]. Harvey A. P., Mackley M. R. and Seliger T., "Process intensification of biodiesel production using a continuous oscillatory flow reactor," J. of Chemical Technology and Biotechnology, Vol. 78, (2-3): pp. 338, 2003.
- [23]. Zheng M., Skelton R. and Mackley M., "Biodiesel reaction screening using oscillatory flow meso reactors," Process Safety and Environmental Protection, 85(5): pp. 365-371, 2007.
- [24]. Canter N., "Tech Beat-Developing a motorized nanocar; synthesis and characterization of noble metal nitrides; making biodiesel in a microreactor," Tribology and Lubrication Technology, Vol. 62, (8): pp.10-17, 2006.
- [25]. Wen Z., Yu Y. C., Tu S. H., Yan J. Yang H. and Dahlquist, "Intensification of biodiesel synthesis using zigzag micro-channel reactors," Bioresource Technology, Vol. 100, Issue 12, pp. 3054-3060, 2009.
- [26]. Guan G, Castilhos F. de, Oliveira J. V. and Filho L. C., "Continuous production of biodiesel using a microtube reactor," Chem. Eng., 14, 2008.
- [27]. Dubé M., Tremblay A. and Liu J., "Biodiesel production using a membrane reactor", Bioresource Technology, Vol. 98, (3): pp. 639-647, 2007.
- [28]. Baroutian S., Aroua M. K., Raman A. A. A. and Sulaiman N. M. N., "A packed bed membrane reactor for production of biodiesel using activated carbon supported catalyst," Bioresource Technology, Vol. 102, Issue 2, pp. 1095-1102, 2011.
- [29]. Avellaneda F. and Salvadó J., "Continuous transesterification of biodiesel in a helicoidal reactor using recycled oil," Fuel Processing Technology, Vol. 1, 92, pp. 83-91, 2011.
- [30]. He B., Singh A. and Thompson J., "Novel continuous flow reactor using reactive distillation technique for biodiesel production," Trans. ASABE., Vol. 1, 49,: pp. 107-112, 2006.
- [31]. Breccia A., Esposito B., Breccia Fratadocchi G. and Fini A., "Reaction between methanol and commercial seed oils under microwave irradiation," Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy, Vol. 34, Issue 1, pp. 2-7, 1999.
- [32]. Leadbeater N. E., Barnard T. M. and Stencel L. M., "Batch and continuous-flow preparation of biodiesel

- derived from butanol and facilitated by microwave heating,* Energy & Fuels, Vol. 22, (3): pp. 2005-2008, 2008.
- [33]. Tipayawong N. and Sittisun P., "Continuous-flow transesterification of crude jatropha oil with microwave irradiation," Scientia Iranica, Vol. 19, (5), pp. 1324-1328, 2012.
- [34]. Somnuk K., Smithmairie P. and Prateepchaikul G., "Optimization of continuous acid-catalyzed esterification for free fatty acids reduction in mixed crude palm oil using static mixer coupled with high-intensity ultrasonic irradiation," Energy Conversion and Management, Vol. 68: pp. 193-199, 2013.
- [35]. Behzadi S. and Farid M. M., "Production of biodiesel using a continuous gas-liquid reactor," Bioresource technology, Vol. 100(2): pp. 683-689, 2009.
- [36]. Reyes J., Malverde P. E., Melin P. S., De Bruijn J. P., "Biodiesel production in a jet flow stirred reactor," Fuel, Vol. 89, Issue 10, pp. 3093-3098, 2010.
۳۷. رانجیت ر. ر., "آشنایی با روش طراحی آزمایشات تاگوچی", انتشارات دانشگاه زنجان, ۱۳۸۶.
۳۸. عسگری م., "تصفیه پساب‌های آبی - آلی جهت رفع معضلات زیست محیطی صنایع غذایی", دانشگاه صنعتی شریف, ۱۳۸۵.
- [39]. Turner T. L., "Modeling and simulation of reaction kinetics for biodiesel production," MSc Theses 2005.
۴۰. قادری‌نژاد ف., "تولید بیودیزل از روغن‌های گیاهی مصرف شده با استفاده از میکروارگانیزم‌های زنده، بیوتکنولوژی، دانشگاه صنعتی شریف, ۱۳۹۰.
- [41]. Gelbard G., Brès O., Vargas R. M., Vielfaure F. and Schuchardt U. F., "1 H nuclear magnetic resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseed oil with methanol," J. of the American Oil Chemists' Society, Vol. 72(10): pp. 1239-1241, 1995.
- [42]. www.biodiesel.org/docs/ffs-performance.../chemical-weight-formula.pdf.