

بهینه‌سازی فرایند تولید بیودیزل از روغن کلزای غیرخوراکی با استفاده از روش سطح پاسخ

سارا الماسی^۱، برات قبادیان^{۲*} و غلامحسن نجفی^۳

۱- دانشجوی کارشناس ارشد، مهندسی مکانیک بیوسیستم، دانشگاه تربیت مدرس، sara.almasi@modares.ac.ir

۲- استاد، مهندسی مکانیک بیوسیستم، دانشگاه تربیت مدرس، ghobadib@modares.ac.ir

۳- دانشیار، مهندسی مکانیک بیوسیستم، دانشگاه تربیت مدرس، g.najafi@modares.ac.ir

* نویسنده مخاطب

(تاریخ دریافت: ۹۶/۱۲/۱۵، دریافت آخرین اصلاحات: ۹۷/۲/۲۶، پذیرش: ۹۷/۳/۲۲)

چکیده: در طول سال‌های اخیر، با توجه به شرایط آب‌وهوایی مطلوب ایران، کشت کلزا به میزان قابل توجهی افزایش یافت، به طوری که در سال ۲۰۱۰ تولید کلزا در ایران به ۱۴۵۹۰۰ تن در سال بود که در سال ۲۰۱۳ به ۱۷۴۹۹۹ تن در سال رسید. هدف از این تحقیق بررسی امکان تولید بیودیزل از روغن کلزای غیرخوراکی با استفاده از سامانه فراصوت است. در این تحقیق، چهار فاکتور مختلف، از جمله نسبت مولی، زمان واکنش، پالس و دامنه، در سه سطح در نظر گرفته شد. برای تجزیه و تحلیل آماری از نرم‌افزار Designe Exeprt، روش سطح پاسخ (RSM) و طرح Box Behnken برای شناسایی شرایط مطلوب روند استفاده شد. پس از تجزیه و تحلیل داده‌ها و بهینه‌سازی واکنش تولید بیودیزل نتیجه تحقیق نشان داد که در شرایط بهینه تولید بیودیزل در نسبت مولی ۱:۴/۸۷، زمان واکنش ۳/۷۷ دقیقه، پالس ۹۹/۵۸ درصد و دامنه ۷۳/۵ درصد، بازده واکنش ۸۹/۲۶ درصد به دست آمد. خواص فیزیکی و شیمیایی بیودیزل تولیدشده با استاندارد EN 14112 مطابقت دارد و نشان‌دهنده این است که بیودیزل تولیدشده دارای عملکرد قابل قبولی است و می‌توان به‌عنوان سوخت جایگزین در موتور دیزل استفاده کرد

کلیدواژگان: بیودیزل، ترانس استریفیکاسیون، روش سطح پاسخ، روغن کلزای غیرخوراکی، فراصوت

مقدمه

موتور دیزل، به دلیل بازده حرارتی بالا، آلاینده آگروز کمتر و اقتصاد سوخت بهتر، از اهمیت بالایی برخوردار است و مورد توجه صنایع و کارخانه‌های زیادی قرار گرفته است [۱، ۲]. انرژی مورد نیاز موتور دیزل به وسیله منابع تجدیدناپذیر مانند سوخت‌های فسیلی تأمین می‌شود. استفاده از منابع نفتی با مشکلات زیادی همراه است از جمله کاهش ذخایر نفتی و عدم ثبات قیمت جهانی نفت. همچنین، وجود آلودگی‌های زیست‌محیطی ناشی از منابع نفتی نگرانی‌هایی را برای استفاده از منابع نفتی به همراه آورده است. از این رو، بسیاری از محدودیت‌ها در استفاده از چنین سوخت‌هایی توسط مقامات محیط زیست و جوامع بین المللی در سال‌های اخیر اعمال شده است [۳، ۴]. براساس مطالعات انجام‌شده، انرژی‌های تجدیدپذیر جایگزین مناسب برای منابع فسیلی‌اند [۵-۷]. یک جایگزین مناسب برای سوخت دیزل، استفاده از منابع دوست‌دار محیط‌زیست، از جمله روغن‌های گیاهی است.

روغن‌های گیاهی، به دلیل خواص مهمی همچون نقطه اشتعال بالا، زیست‌تخریب‌پذیری بالا، تجدیدپذیر بودن، شاخص گرانبوی بالا و قدرت روانکاری بالا، یک منبع پایدار برای جایگزینی سوخت‌های فسیلی محسوب می‌شوند. بنابراین، استفاده از سوخت بیودیزل، به دلیل آلاینده‌گی پایین در طول فرایند احتراق، به صورت چشمگیری مورد توجه قرار گرفته است [۶، ۸، ۹]. اما،

مشکلی که روغن‌های گیاهی دارند گرانبوی بالای آنهاست که به همین دلیل نمی‌توان آن‌ها را به صورت مستقیم داخل موتور تزریق کرد. لذا، از روش‌های مختلفی برای کاهش گرانبوی روغن‌های گیاهی استفاده شده است که شامل پیرولیز (تجزیه در اثر حرارت)، میکروامولسیون، رقیق‌سازی و ترانس‌استریفیکاسیون است. در بین روش‌های مختلف تولید بیودیزل، معمولاً، ترانس‌استریفیکاسیون مرسوم‌تر از سایر روش‌هاست و کاربرد بیشتری در تحقیقات و تولید صنعتی بیودیزل دارد [۱۱، ۱۰]. واکنش ترکیب دو واکنش‌دهنده روغن و الکل به‌کندی صورت می‌گیرد. بنابراین، برای افزایش سرعت واکنش، نیاز به تشدید اختلاط دو واکنش‌دهنده از طریق افزایش سطح تماس آنهاست. معمولاً، برای این کار از همزن‌های مکانیکی استفاده می‌شود که نیازمند انرژی بالایی است [۱۲]. یکی از روش‌های جایگزین برای افزایش سرعت واکنش اختلاط بهتر واکنش‌دهنده‌ها، افزایش بازده واکنش، کاهش میزان کاتالیزور و انرژی مصرفی استفاده از امواج فراصوت است [۱۳]. حباب‌های کائوچویی حاصل از امواج التراسونیک با ایجاد میکروجهت‌هایی سبب تولید امولسیون خوبی بین دو فاز می‌شود [۱۴]. نتایج تحقیقات پیشین نشان می‌دهد که تولید بیودیزل به روش التراسونیک، در مقایسه با روش متداول، دارای میزان محصول بیشتری است و میزان کاتالیست مصرفی و زمان واکنش به‌طور چشمگیری کاهش می‌یابد و منجر به افزایش صرفه اقتصادی تولیدی بیودیزل خواهد شد. تاکنون مطالعات محدودی به منظور تولید بیودیزل با استفاده از سامانه فراصوت انجام شده است که در این قسمت این تحقیقات مرور می‌شوند [۱۵-۱۸].

تیکسریا و همکاران از روش سنتی و سامانه فراصوت برای تولید بیودیزل از روغن پیه گاو استفاده کردند. در این مطالعه، واکنش ترانس‌استریفیکاسیون پیه گاو و متانول در حضور پتاسیم هیدروکسید، به‌عنوان کاتالیزور، با استفاده از امواج فراصوت انجام شد. زمان، بازده واکنش و کیفیت بیودیزل تولیدشده با استفاده از سامانه فراصوت با روش معمولی مقایسه شد. نتایج نشان داد که استفاده از امواج فراصوت موجب کاهش زمان واکنش می‌شود، در حالی که بازده و کیفیت بیودیزل تولیدشده همانند روش‌های معمولی است [۱۹]. کومار و همکاران تأثیر امواج فراصوت را در کاهش زمان واکنش تولید بیودیزل از روغن نارگیل بررسی کردند. نتایج مطالعه نشان داد که استفاده از امواج فراصوت موجب کاهش زمان واکنش به مدت ۱۵ تا ۴۰ دقیقه می‌شود [۲۰]. مقامی و همکاران در تحقیقی واکنش تولید بیودیزل از روغن ضایعات ماهی (WFO) ^۱ با استفاده از روش معمولی و روش التراسونیک را مقایسه کردند. نتایج این مطالعه نشان داد که شرایط مطلوب برای تولید بیودیزل در نسبت مولی الکل به روغن ۶ به ۱، دمای واکنش ۵۵ درجه سلسیوس و کاتالیست KOH به مقدار ۱ درصد وزنی روغن است. در این شرایط، بازده بیودیزل تولیدشده از روش سنتی و اولتراسونیک به ترتیب ۷۸ درصد و ۷۹/۶ درصد بود. همچنین، نتایج نشان داد که استفاده از سامانه فراصوت زمان واکنش را ۳۰ دقیقه کاهش می‌دهد [۲۱].

حسین‌زاده سامانی و همکاران از دانه روغنی پسته وحشی ^۲ با کمک سامانه فراصوت بیودیزل تولید کردند. نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که افزایش دامنه و پالس منجر به افزایش بازده متیل استر می‌شود. همچنین، نتایج نشان داد، با افزایش زمان واکنش و نسبت مولی، بازده متیل استر افزایش می‌یابد [۱۲]. مصطفایی و همکاران با بهینه‌سازی اثر متغیرهای مختلف فراصوت از جمله فاصله تابش، قطر پروب، دامنه مافوق صوت و ارتعاش پالس راکتور بر بازده واکنش تولید بیودیزل با استفاده از روش سطح پاسخ به این نتیجه رسید که عوامل بهینه‌سازی شده منجر به افزایش بازده تبدیل بیودیزل به ۹۱/۶ درصد می‌شود. همچنین، مشخص شد که تولید بیودیزل به روش مافوق صوت نسبت به روش مکانیکی دارای بازده بیشتری است و زمان و انرژی بسیار کمتر مصرف می‌شود [۲۲]. پراپتی‌جانتو و همکاران در سال ۲۰۱۵ تحقیقی انجام دادند که در آن تحقیق زمان واکنش تولید بیودیزل از روغن جاتروفا به‌وسیله سامانه فراصوت را بهینه‌سازی کردند و به این نتیجه رسیدند که بیودیزل تولیدشده با استفاده از سامانه فراصوت زمان واکنش را حدود ۴۰ تا ۹۰ درصد نسبت به روش معمولی کاهش می‌دهد. با بررسی مطالعات انجام‌شده مشخص شد که استفاده از سامانه فراصوت به‌منظور تولید بیودیزل زمان تولید و همچنین انرژی مورد نیاز

1. Waste fish oil
2. Pistacia atlantica

به منظور تولید را به مقدار قابل توجهی کاهش می‌دهد [۲۳]. حسین‌زاده سامانی و همکاران در سال ۲۰۱۶ تحقیقی به منظور تولید بیودیزل از روغن پسته وحشی به روش سطح پاسخ با استفاده از سامانه فراصوت انجام دادند و به این نتیجه رسیدند که سامانه فراصوت زمان واکنش تولید بیودیزل را به صورت معناداری کاهش می‌دهد و بازده واکنش تولید بیودیزل ۹۶/۶ درصد است همچنین، بیان کردند بیودیزل تولید شده با استفاده از سامانه فراصوت ۷/۵ برابر بیشتر از بیودیزل تولید شده به روش سنتی است [۱۲]. کوکات و همکاران با استفاده از امواج فراصوت اقدام به تولید بیودیزل از دانه روغنی کلزا کردند. در این تحقیق، از کلسیم اکسید (CaO) و کلسیم دولومیت و دی گلیسروکساید کلسیم (CaDG) به عنوان کاتالیزور در واکنش ترانس استریفیکاسیون استفاده شد. نتایج تحقیق نشان داد زمانی که از کلسیم اکسید به عنوان کاتالیزور استفاده شود بیشترین درصد بازده بیودیزل حاصل می‌شود. لذا، از کاتالیزور کلسیم اکسید برای ادامه آزمایش استفاده شد. در نهایت، مشخص شد در شرایط بهینه زیر درصد بازده بیودیزل برابر ۹۹/۴ درصد خواهد بود: مقدار کاتالیزور برابر ۵/۳۵ درصد وزن روغن، نسبت متانول به روغن برابر ۷/۴۸، قدرت التراسونیک برابر ۴۰W، زمان واکنش برابر ۱۵۰ دقیقه و دمای واکنش برابر ۶۰ درجه سلسیوس. تحقیق‌های زیادی در زمینه تولید بیودیزل با کمک سامانه فراصوت انجام شده است، اما تحقیقی در زمینه استفاده از سامانه فراصوت به منظور تولید بیودیزل از روغن کلزای غیرخوراکی انجام نشده است. با توجه به این واقعیت که ایران پتانسیل بالایی برای کشت محصولات غیرخوراکی دارد، این مطالعه به منظور بررسی امکان تولید بیودیزل از روغن کلزای غیرخوراکی با روش التراسونیک انجام شد. برای پیدا کردن شرایط بهینه تولید بیودیزل از نرم‌افزار Designe Expert و روش سطح پاسخ (RSM) ^۱ و طرح باکس ^۲ بنکن استفاده شد [۲۴]. بوز و همکاران با استفاده از واکنش تراکنس استریفیکاسیون از دانه روغنی کلزا بیودیزل تولید کردند. در این تحقیق، از پتاسیم هیدروکسید (KOH)، کلسیم کربنات (K₂CO₃) و پتاسیم فلوراید (KF) به عنوان کاتالیزور استفاده شد. از پارامترهایی از جمله زمان واکنش، نسبت مولی متانول به روغن، دما و درصد وزنی کاتالیزور به عنوان متغیرهای مستقل استفاده شد. نتایج تحقیق نشان داد که بیشترین درصد بازده بیودیزل برابر ۹۸/۲ درصد خواهد بود که این درصد برای زمانی است که از پتاسیوم فلوراید به عنوان کاتالیزور استفاده می‌شود [۲۵].

مواد و روش‌ها

استریفیکاسیون روغن

در این تحقیق، از روغن کلزای غیرخوراکی به منظور تولید بیودیزل استفاده شد. این روغن از شهرک صنعتی جویبار واقع در استان مازندران تهیه شد. برای تعیین اسیدیته روغن و نقطه پایانی تیتراسیون از روش شناساگر فنول فتالین استفاده شد؛ به این ترتیب که مقدار مشخصی (در حدود یک گرم) روغن در ۱۰ میلی‌لیتر الکل پروپانول حل و سه قطره شناساگر فنول فتالین به آن اضافه شد. محلول پتاسیم هیدروکسید الکلی با غلظت ۰/۱ مول در لیتر به کمک بورت ۵۰ میلی‌لیتری (با دقت ۰/۱ میلی‌لیتر) قطره‌قطره به آن اضافه شد. این کار همراه با هم‌زدن محلول تا تغییر خنثی (ثابت ماندن رنگ ارغوانی در حدود ۱۵ ثانیه) ادامه یافت. با سه بار تکرار آزمایش، میانگین محلول پتاس مصرفی در روابط (۱) و (۲) قرار گرفته، عدد اسیدی و اسیدیته روغن محاسبه شد [۲۶].

$$AV = \frac{56.1 \times V \times C}{m} \quad (1)$$

$$A = \frac{282 \times AV}{561} \quad (2)$$

1. Response Surface Methodology
2. Box Behnken

که در آن‌ها، AV عدد اسیدی روغن (mg KOH/g Oil)، A اسیدیته روغن (درصد)، V میانگین حجم مصرفی پتاسیم هیدروکسید (ml)، C = غلظت محلول پتاسیم هیدروکسید (mol/L)، m وزن نمونه روغن (gr) است. محققان به این نتیجه رسیده‌اند که برای انجام کامل واکنش ترانس استریفیکاسیون اسیدیته روغن باید کمتر از سه درصد باشد [۲۷،۲۲] که در این تحقیق اسیدیته روغن ۰/۵۷ درصد به‌دست آمد.

بررسی ساختارهای اسید چرب روغن

برای تعیین ساختار اسیده‌های چرب روغن از کروماتوگرافی گازی استفاده شد که در ابتدا اسیده‌های چرب روغن با روش BF_3 مشتق‌سازی و سپس با کمک کروماتوگرافی گازی (GC) اندازه‌گیری شدند [۲۸]. ساختار اسید چرب روغن کلزای غیرخوراکی در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱- ساختار اسید چرب روغن کلزای غیرخوراکی

Table 1- Fatty acid profile of none-edible rapeseed

Properties	Unit	Amount
Palmitic (C16:0)	wt. %	4.30
Palmitoleic (C16:1)	wt. %	0.19
Stearic (C18:0)	wt. %	2.21
Oleic (C18:1)	wt. %	65.94
Linoleic (C18:2)	wt. %	17.32
Linolenic (C18:3)	wt. %	6.05
Other fatty acids	wt. %	3.99
Mean molecular weight of used oil	gr.mol ⁻¹	882.92

انجام واکنش ترانس استریفیکاسیون

به‌منظور آماده‌کردن روغن برای انجام واکنش ترانس استریفیکاسیون از کاتالیست پتاسیم هیدروکسید با درصد خلوص ۹۹ درصد و متانول دارای خلوص ۹۹/۹ درصد استفاده شد. قابل توجه است که مواد شیمیایی مورد نیاز در این تحقیق از شرکت مرک آلمان تهیه شد. در این تحقیق، به‌منظور افزایش انحلال، واکنش‌پذیری کاتالیزور و افزایش سرعت واکنش، مخلوط کاتالیزور و متانول (محلول متوکسید) به‌صورت جداگانه و قبل از واکنش ترانس استریفیکاسیون تهیه شد. در این پژوهش، به‌منظور حل کردن پتاسیم هیدروکسید در متانول از همزن مغناطیسی مدل MR 3001 ساخت شرکت Heidolph آلمان استفاده شد. برای انجام واکنش ترانس استریفیکاسیون تولید بیودیزل از دستگاه فراصوت مدل UP400S شرکت Hielscher آلمان به‌عنوان منبع تولیدکننده امواج فراصوت استفاده شد. این دستگاه دارای توان فراصوتی حداکثر ۴۰۰ وات، فرکانس ۲۴ کیلوهرتز (با نوسانات ± 1 کیلوهرتز) و قابلیت تنظیم پالس ارتعاش میله (در محدوده ۰/۱ تا ۱ ثانیه) و شدت دامنه ارتعاش (در محدوده ۲۰ تا ۱۰۰ درصد) است. پروب اولتراسونیک از جنس تیتانیوم با قطر ۷ میلی‌متر و طول تقریباً ۱۰۰ میلی‌متر ساخته شده است. تصویری از نمای اصلی و طرحواره آزمایش در شکل ۱ دیده می‌شود.

در ابتدا، ۵۰ گرم روغن کلزا وزن شد و درون بشر ریخته شد. به‌منظور انجام واکنش، از کاتالیزور پتاسیم هیدروکسید به نسبت ۱ درصد وزنی روغن و نسبت مولی الکل به روغن مناسب استفاده شد. روغن و متوکسید تهیه‌شده در ابتدا تا دمای مطلوب واکنش گرم شدند. سپس، داخل راکتور ریخته شدند و واکنش برای مدت‌زمان مشخصی در دمای ۵۵ درجه سلسیوس انجام شد. به‌منظور کنترل دما از چرخاننده حلال^۲ استفاده شد. آب توسط پمپ داخل چرخاننده حلال در داخل یک راکتور دوجداره جریان پیدا می‌کرد و توسط سامانه کنترلی موجود در سیرکولاتور دما در ۵۵ درجه سلسیوس تنظیم شد. بعد از گذشت مدت‌زمان مشخص و کامل‌شدن واکنش، مخلوط به‌دست‌آمده در داخل کیف دکانتور ریخته شد. بعد از گذشت ۴

1. Boron trifluoride
2. Circulator

ساعت، مخلوط دو فاز شد که فاز بالا متیل استر و فاز پایین گلیسرین است. پس از جداسازی گلیسرین (فاز پایین) از متیل استر (فاز بالا) برای حذف کاتالیست و اسیدهای چرب آزاد، متیل استر ۵ مرتبه با آب مقطر آبشویی شد. پس از ته نشینی آب، متیل استر جدا شد. سپس، برای جداسازی آب باقی مانده، به مدت یک ساعت متیل استر آبشویی شده در داخل آون در دمای ۹۰ درجه سلسیوس قرار داده شد.

در پایان هر آزمایش و قبل از آبشویی، ۲ میلی لیتر نمونه از داخل راکتور برداشته و به منظور متوقف کردن واکنش، نمونه در داخل محلول آب و یخ گذاشته شد. برای جدا کردن متیل استر از گلیسرین در طول واکنش، ابتدا، لوله های آزمایش به مدت ۲ دقیقه در داخل سانتریفیوژ با سرعت چرخشی ۴۰۰۰ rpm قرار گرفت. در نهایت، ۵۰ میلی گرم از فاز متیل استر به داخل میکروتیوپ منتقل و یک میلی لیتر محلول استاندارد داخلی (C17) با غلظت ۷ mg/mL به آن اضافه شد. در حدود ۰/۵ میکرولیتر از محلول تهیه شده به دستگاه GC تزریق شد. سپس، درصد تبدیل بیودیزل محاسبه شد.

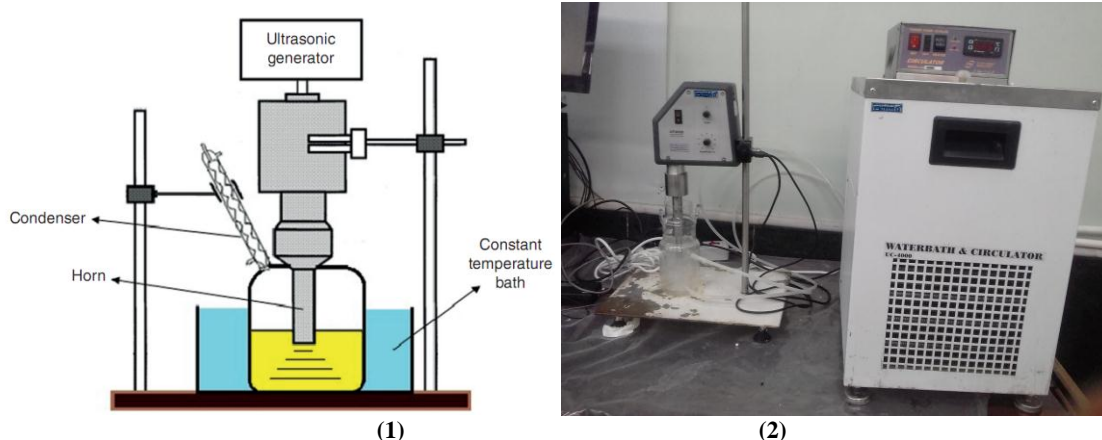


Figure 1- The set-up for ultrasonic assisted biodiesel-diesel production process: (1) schematic, (2) apparatus
 شکل ۱- سامانه فراصوت در نظر گرفته شده به منظور انجام واکنش تولید بیودیزل: (۱) طرحواره، (۲) نمای واقعی

تحلیل آماری و بهینه سازی فرایند تولید بیودیزل

یکی از اهداف این تحقیق تعیین شرایط بهینه است. برای رسیدن به این هدف از روش سطح پاسخ استفاده شد. در این تحقیق، مقدار کاتالیزور (۱ درصد وزنی روغن)، دمای واکنش (۵۵ درجه سلسیوس)، ارتفاع پروب (مرز مشترک دو مخلوط غیرقابل امتزاج) به عنوان عوامل ثابت واکنش تولید بیودیزل در نظر گرفته شدند.

چهار متغیر مستقل، از جمله نسبت مولی متانول به روغن، زمان واکنش، دما و پالس ارتعاشی، بر اساس تأثیرگذاری در نتایج پایا و همکاران، سبزی ملکی و همکاران و نوپین و کومار انتخاب شدند [۲۹-۳۰]. سطوح متغیرهای مستقل به صورت جدول ۲ انتخاب شد. با استفاده از طرح باکس بنکن تیمارهای لازم به منظور انجام آزمایش تعیین شد.

جدول ۲- سطوح کدگذاری شده متغیرهای مستقل

Table 2- Selected independent variables on response surface method.

Independent variables	Symbols	Levels of each factor		
Molar ratio (alcohol to oil)	A	4:1	5:1	6:1
Reaction time (min)	B	3	5	7
Pulse (s)	C	0.4	0.7	1
Amplitude (%)	D	50	65	80

به منظور مدل کردن بازده، مدل های آماری مختلف پیشنهاد شده توسط نرم افزار در جدول ۳ آورده شده است.

جدول ۳- خلاصه مدل‌های آماری
Table 4- Summary of statistical models

Statistical Model	Std. Dev.	CV%	R ²	Adjusted R ²	Predicted R ²	
Linear	1.44	1.66	0.22	-0.06	-0.28	
2FI	1.6	1.84	0.33	-0.15	-1.54	
Quadratic	<u>0.39</u>	0.45	<u>0.97</u>	<u>0.93</u>	<u>0.85</u>	Suggested
Cubic	0.47	0.54	0.98	0.9		Aliased

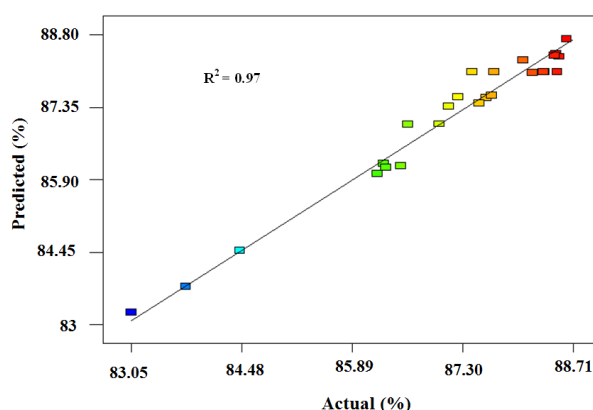
نتایج و بحث

معادله رگرسیونی و نتایج تحلیل آماری

معادله رگرسیونی بین متغیرهای مستقل (به صورت کدگذاری) و متغیر وابسته (بازده واکنش) به صورت معادله درجه دوم در رابطه ۶ به دست آمد. این معادله به صورت فاکتورهای کدشده بوده و می‌توان مقادیر بازده واکنش تحت شرایط مختلف کاری را پیش‌بینی و تشخیص داد.

$$\text{Yield}(\%) = +88.06 - 1.12 \times \text{molar ratio} + 0.68 \times \text{cycle} + 0.35 \times \text{amplitude} + 1.39 \times \text{molar ratio} \times \text{time} - 0.51 \times \text{molar ratio} \times \text{cycle} - 0.68 \times \text{time} \times \text{cycle} - 0.94 \times \text{cycle} \times \text{amplitude} - 2.22 \times \text{molar ratio}^2 + 0.37 \times \text{time}^2 - 0.86 \times \text{amplitude}^2 \quad (6)$$

شکل ۲ نشان می‌دهد که نتایج به دست آمده به صورت تجربی با نتایج پیش‌بینی شده توسط نرم‌افزار مطابقت دارد و همچنین ضریب تبیین معادل $R^2 = 0.97$ است که نزدیکی نتایج پیش‌بینی با داده‌های واقعی را نشان می‌دهد؛ یعنی ۹۷ درصد تغییرات متغیر وابسته به متغیرهای مستقل بستگی دارد و تنها سه درصد از متغیر وابسته با استفاده از متغیر مستقل قابل توضیح دادن نیست که اعتبار مدل توسعه یافته را ثابت می‌کند.



شکل ۲- مقایسه نتایج واقعی با نتایج پیش‌بینی شده بازده متیل استر
Figure 2- Comparison of actual results with the results predicted yield of methyl ester

در جدول ۴ نتایج تجزیه واریانس برای ارزیابی اثر متغیر مستقل بر بازده بیودیزل ارائه شد. مقدار P-value در جدول تجزیه واریانس اثر معنادار هر یک از متغیرهای مستقل بر متغیر وابسته را نشان می‌دهد. طبق جدول، مشخص است که مدل استفاده شده برای بررسی تأثیر متغیرهای مستقل بر متغیرهای وابسته معنادار است و با استفاده از معادله چندجمله‌ای درجه دوم می‌توان پیش‌بینی کرد که متغیرهای مستقل چه تأثیری بر روی متغیر وابسته می‌گذارند. با مشاهده مقدار P-value می‌توان نتیجه گرفت که نسبت مولی و پالس ارتعاشی در سطح ۱ درصد و دامنه ارتعاشی در سطح ۵ درصد، اثر متقابل نسبت مولی و زمان و اثر متقابل پالس و دامنه در سطح ۱ درصد، اثر متقابل پالس و زمان و اثر متقابل نسبت مولی و پالس در سطح ۵ درصد، ضرایب درجه دوم نسبت مولی و ضرایب درجه دوم دامنه در سطح ۱ درصد و ضرایب درجه دوم زمان در سطح ۵ درصد تأثیر معناداری بر بازده واکنش دارد.

جدول ۴- جدول تجزیه واریانس برای میزان درصد تبدیل بیودیزل

Table 6- Analysis table of variance for the percentage of biodiesel conversion.

P -value (Prob > F)	F-Value	Mean Square	Df ¹	Sun of squares	Source
0.0001	23.79**	3.71	14	51.88	Model
0.0001	70.44**	10.97	1	10.97	molar ratio - A
0.1	3.21 ^{ns}	0.5	1	0.5	time - B
0.0006	23.81**	3.71	1	3.71	Cycle -C
0.02	7.69*	1.2	1	1.2	amplitude -D
0.001	18.56**	2.89	1	2.89	AB
0.03	6.61*	1.03	1	1.03	AC
0.2	1.89 ^{ns}	0.29	1	0.29	AD
0.02	6.91*	1.08	1	1.08	BC
0.7	0.16 ^{ns}	0.026	1	0.026	BD
0.004	13.57**	2.11	1	2.11	CD
<0.0001	162.39**	25.29	1	25.29	A ²
0.08	3.88 ^{ns}	0.6	1	0.6	B ²
0.2	1.79 ^{ns}	0.28	1	0.28	C ²
0.0006	**۲۳/۹۵	3.73	1	3.73	D ²
		0.16	10	1.55	Residual
0.78	0.51 ^{ns}	0.11	6	0.67	Lack of Fit
		0.22	4	0.88	Pure Error
			24	53.43	Cor Total

در شکل ۳ نمودارهای سطح پاسخ متغیر وابسته (بازده واکنش) به ازای تغییر نسبت مولی الکل به روغن و زمان واکنش به صورت اثر متقابل و سه بعدی دیده می شود.

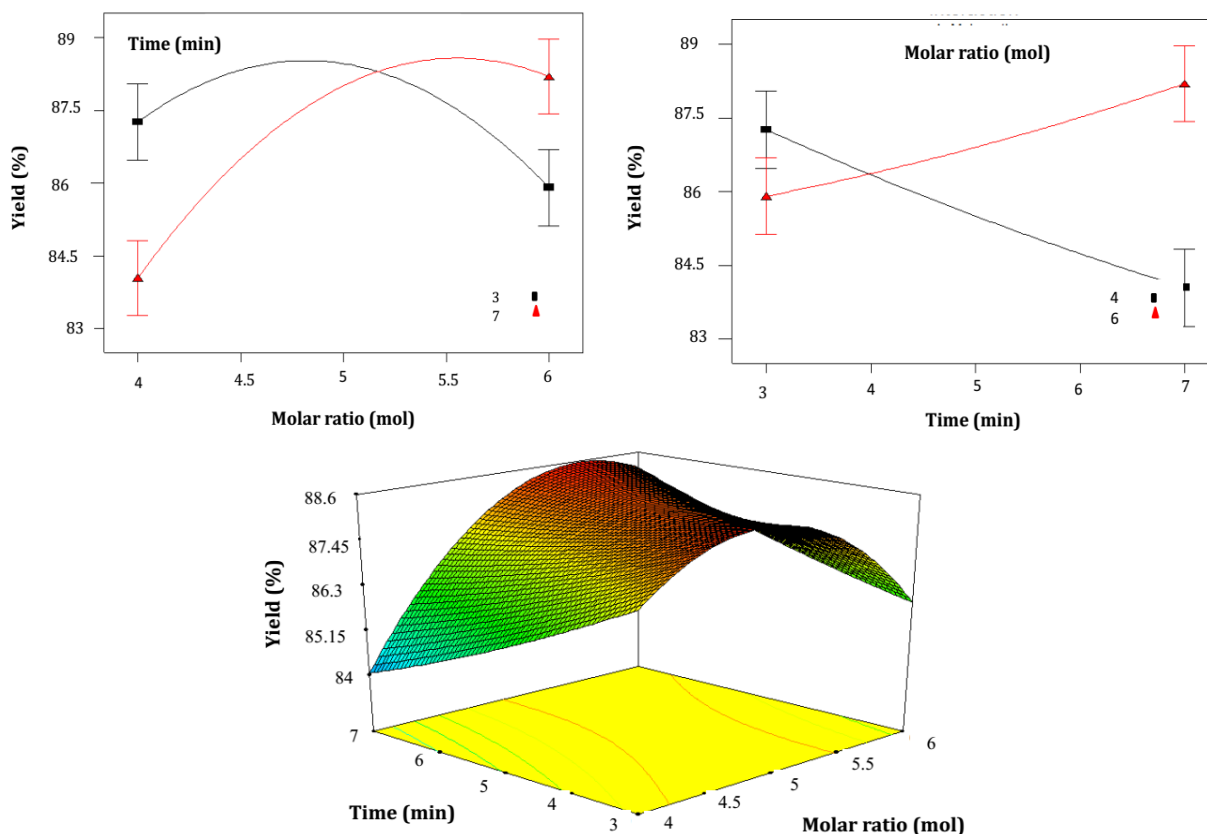


Figure 3- Interaction of reaction time and molar ratio on yield (methyl ester content)

شکل ۳- اثر متقابل بین نسبت مولی و زمان واکنش بر بازده واکنش متیل استر

1. Degree of freedom (DF)

با توجه به اجزای شکل مذکور، مشاهده می‌شود که با افزایش نسبت مولی متانول بازده متیل استر افزایش می‌یابد، اما با افزایش بیش از حد متانول، پس از کامل شدن واکنش تولید متیل استر، به دلیل وجود الکل‌های واکنش‌ناده، بازده متیل استر کاهش می‌یابد. همچنین، با افزایش بیشتر متانول، جداسازی متیل استر از گلیسرین سخت می‌شود و ممکن است در فاز بالایی که بیودیزل است، گلیسرین وجود داشته باشد و در نتیجه بازده متیل استر کاهش می‌یابد. نتیجه به دست آمده با نتایج مصطفایی و همکاران [۲۲]، فیاضی و همکاران [۳۱] و مقامی و همکاران [۲۱] مطابقت دارد. با توجه به شکل ۴، با افزایش زمان واکنش، در نسبت مولی بالا بازده متیل استر افزایش می‌یابد، زیرا واکنش فرصت بیشتری برای کامل شدن دارد. با افزایش زمان واکنش در نسبت‌های مولی پایین، بازده متیل استر کاهش می‌یابد، زیرا میزان تحت تابش بودن مخلوط واکنش افزایش یافته و به همان نسبت اثر امواج فراصوت روی محیط واکنش افزایش می‌یابد، همچنین، واکنش ترانس استریفیکاسیون واکنشی تعادلی است. کاهش میزان واکنش‌دهنده‌ها (متانول رو به تمام شدن) در محیط باعث برگشت‌پذیری واکنش شده و بازده متیل استر کاهش می‌یابد. همچنین، با افزایش نسبت مولی، مقدار الکل بیشتری برای واکنش با تری-گلیسریدها در دسترس است و با افزایش زمان واکنش بازده متیل استر افزایش می‌یابد.

در شکل ۴، نمودار سطح پاسخ متغیر وابسته (بازده) به‌ازای تغییر نسبت مولی الکل و پالس ارتعاشی، به صورت دویعدی و سه‌بعدی، دیده می‌شود.

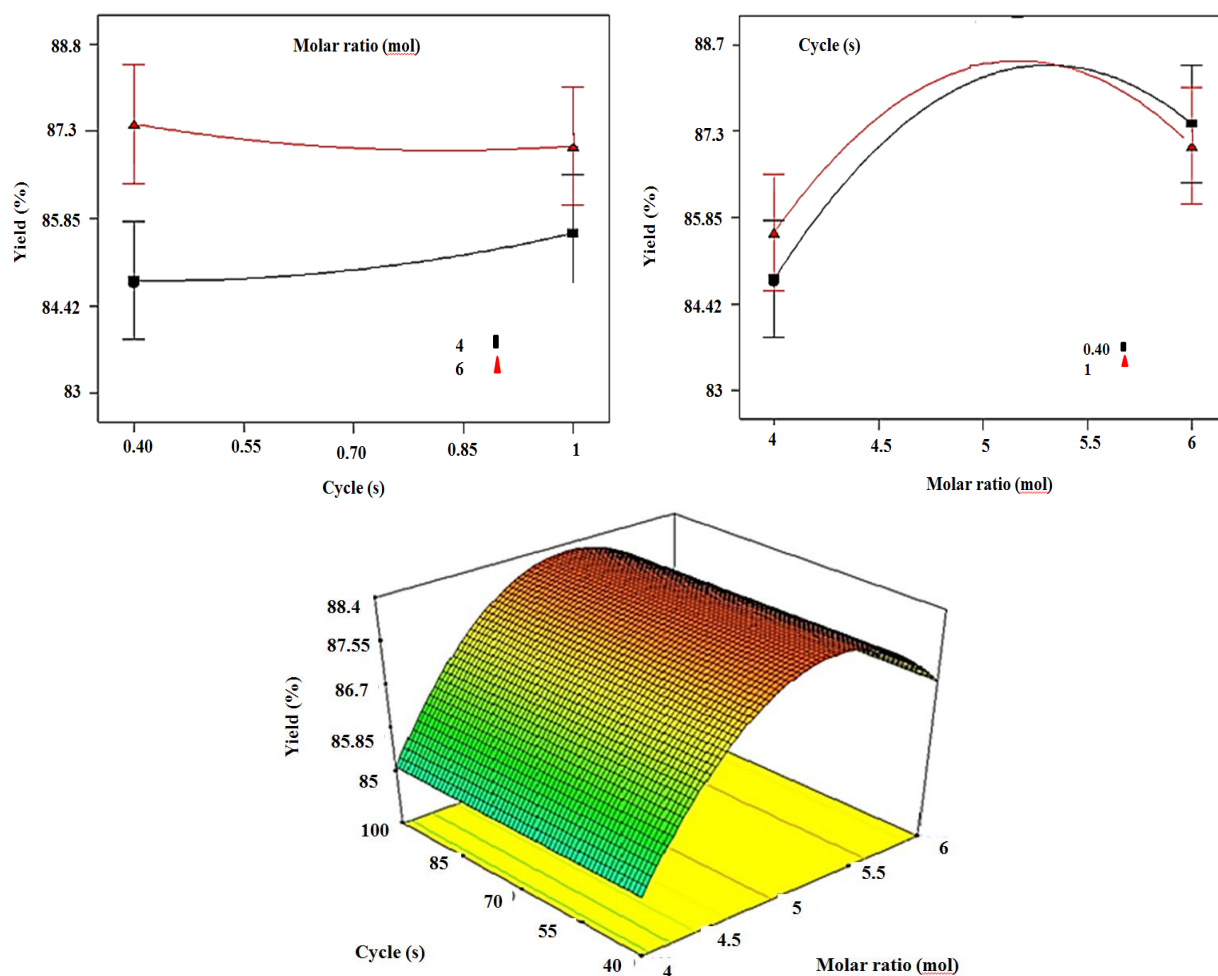


Figure 4- Interaction effect of pulse and molar ratio on yield (methyl ester content)

شکل ۴- اثر متقابل پالس ارتعاشی و نسبت مولی بر بازده واکنش متیل استر

با توجه به این نمودارها، مشاهده می‌شود، با افزایش زمان روشن بودن فراصوت به خاموش بودن آن (پالس)، مقدار بازده متیل استر تا حدودی افزایش می‌یابد. با افزایش پالس، نمونه‌ها در معرض امواج بیشتر اولتراسونیک قرار می‌گیرند و در نتیجه، بازده بیشتر به دست می‌آید. از آنجا که اثر شوک ارتعاشی که به نمونه‌ها داده می‌شود بعد از مدتی با موج یکنواخت به برابری می‌رسد، بنابراین اگر پالس از میزان مشخصی فراتر رود، بازده با شیب پایین‌تر افزایش می‌یابد. طبق نمودار اثر متقابل مشاهده می‌شود که در نسبت مولی پایین با افزایش پالس بازده متیل استر افزایش یافته است و در نسبت مولی بالا با افزایش پالس بازده متیل استر کاهش یافته است. دلیل این موضوع این است که در نسبت مولی بالا، به دلیل وجود متانول اضافی که واکنش نداده است، جداسازی گلیسیرین از متیل استر سخت است. بنابراین، افزایش پالس باعث تشدید برگشت پذیری واکنش متیل استر می‌شود که نتایج به دست آمده با نتایج حسین‌زاده سامانی و همکاران [۱۲]، مصطفایی و همکاران [۲۲] و سبزی ملکی و همکاران [۱۴] مطابقت دارد.

در شکل ۵ نمودار سطح پاسخ متغیر وابسته (بازده) به ازای تغییر زمان و پالس ارتعاشی دیده می‌شود. طبق نمودار سه بعدی مشاهده می‌شود که با افزایش زمان واکنش و افزایش پالس بازده واکنش افزایش می‌یابد، زیرا به هر اندازه که زمان بگذرد، میله ارتعاشی در مدت زمان بیشتری داخل محلول واکنش ارتعاش دارد؛ در نتیجه بازده واکنش افزایش می‌یابد. طبق نمودار اثر متقابل مشاهده می‌شود با افزایش پالس در زمان پایین بازده متیل استر افزایش می‌یابد، اما با افزایش پالس در زمان بالا، بازده واکنش تقریباً یکسان است، زیرا اثر شوک ارتعاشی که به نمونه‌ها داده می‌شود بعد از مدتی با موج یکنواخت به برابری می‌رسد. نتایج به دست آمده با نتایج مصطفایی و همکاران [۲۲]، سامانی و همکاران [۱۲]، سبزی ملکی و همکاران [۱۴] و کومار و همکاران [۳۲] مطابقت دارد.

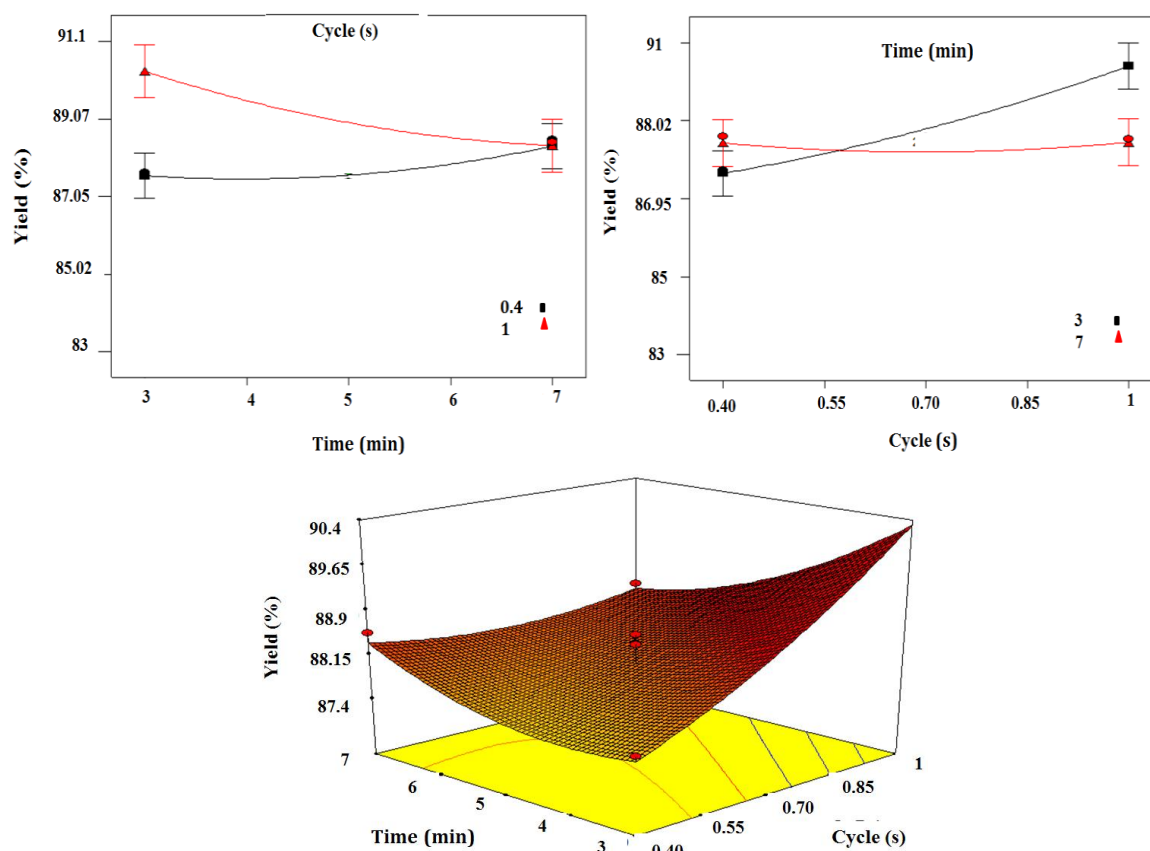


Figure 5- Interaction effect of time and pulse on yield (methyl ester content)
 شکل ۵- اثر متقابل زمان و پالس ارتعاشی بر بازده واکنش متیل استر

در شکل ۶ نمودار سطح پاسخ متغیر وابسته (درصد تبدیل) به‌ازای تغییر پالس و دامنه ارتعاشی به‌صورت اثر متقابل، سه‌بعدی و خطوط تراز دیده می‌شود. طبق نمودار سه‌بعدی مشاهده می‌شود با افزایش دامنه ارتعاشی بازده واکنش افزایش می‌یابد. افزایش دامنه ارتعاشی موجب انتقال امواج فراصوتی به فاصله دورتری از رآکتور می‌شود و با ایجاد پدیده کاویتاسیون و به‌دنبال آن آشفته‌گی محلی و جریان چرخشی سریع مایع، موجب اختلاط مناسب محلول واکنش می‌شود و با برهم‌زدن لایه مرزی امولسیون خوبی بین دو فاز ایجاد می‌شود. به این طریق انتقال جرم صورت می‌گیرد و بازده افزایش می‌یابد. همچنین، با افزایش پالس، نمونه‌ها در معرض امواج بیشتر اولتراسونیک قرار می‌گیرند و بازده متیل استر افزایش می‌یابد. طبق نمودار اثر متقابل مشاهده می‌شود که با افزایش هم‌زمان پالس و دامنه مولکول‌های متیل استر تخریب می‌شوند و بازده متیل استر افت پیدا می‌کند. نتایج به‌دست‌آمده با نتایج مصطفایی و همکاران [۲۲]، سامانی و همکاران [۱۲] و کومار و همکاران [۳۲] مطابقت دارد.

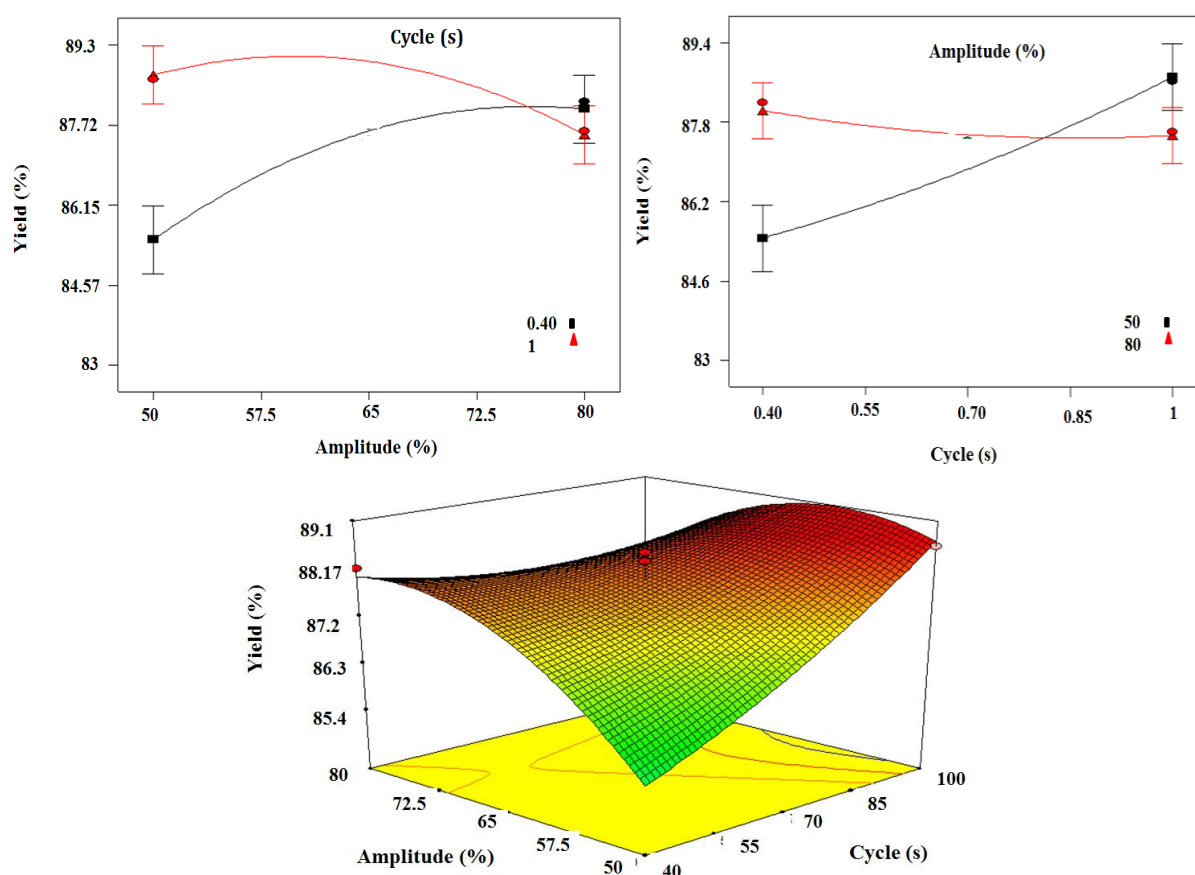


Figure 6- Interaction effect of pulse and amplitude on yield (methyl ester content)

شکل ۶- اثر متقابل پالس و دامنه ارتعاشی بر بازده واکنش متیل استر

بهبودسازی روند تولید بیودیزل

برای بهبودسازی فرایند تولید بیودیزل، لازم است که ترکیبی از متغیرهای مستقل به‌دست آید که در آن ترکیب بازده واکنش به حداکثر مقدار ممکن خود برسد. بنابراین، شرایط مرزی متغیرهای مستقل همان محدوده تعیین‌شده برای آزمایش‌ها انتخاب شد و متغیر وابسته بیشترین مقدار در نظر گرفته شد.

شرایط مرزی و وزن‌دهی واکنش بهینه تولید بیودیزل توسط نرم‌افزار Design expert اعمال شد که نقطه بهینه در نسبت مولی ۴/۸۷:۱، زمان واکنش ۳/۷۷ دقیقه، پالس ۹۹/۵۸ و دامنه ۷۳/۵ درصد تعیین شد که در این شرایط بازده واکنش ۸۹/۲۶ درصد بود (شکل ۷). نتایج به‌دست آمده برای نقطه بهینه سه‌بار به‌صورت تجربی ارزیابی شد. پس از جداسازی گلیسرین از متیل استر، بازده متیل استر تعیین شد. میانگین بازده واکنش ۸۸/۵ درصد به‌دست آمد. مقدار بازده به‌دست‌آمده به‌صورت تجربی با مقدار پیش‌بینی‌شده به‌وسیله نرم‌افزار مقایسه شد. درصد خطای مقادیر به‌دست آمده با نتایج پیش‌بینی‌شده ۰/۸۵ درصد است که نشان‌دهنده قدرت پیش‌بینی بالای مدل ارائه‌شده است.

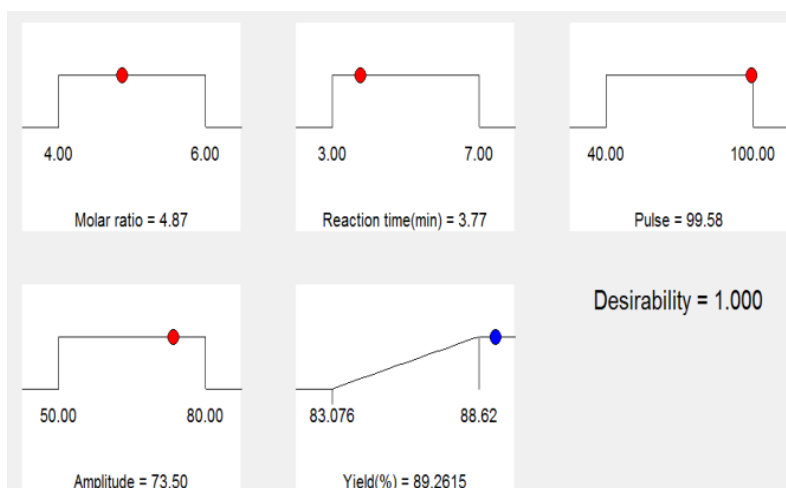


Figure 7- Optimization conditions for independent variables to maximize biodiesel conversion
شکل ۷- شرایط بهینه سازی مدل سطح پاسخ برای یافتن بیشترین بازده متیل استر

خصوصیات متیل استر روغن کلزای غیرخوراکی

خواص فیزیکی و شیمیایی متیل استر روغن کلزای غیرخوراکی با استاندارد ASTM اندازه‌گیری شد. بعد از اینکه نتایج به‌دست آمده با استاندارد EN 14214 مقایسه شدند، نتایج نشان داد که اکثر خصوصیات با این استاندارد مطابقت دارد و می‌توان از آن به‌عنوان جایگزین سوخت دیزل در صنعت موتورهای درونسوز استفاده کرد (جدول ۵).

جدول ۵- خواص متیل استر روغن کلزای غیرخوراکی

Table 6- Physico chemical characterization of none-edible Rapeseed biodiesel

Property	Test Method	Limits	Units	Measured Property
Water and Sediment	ASTMD2709	Max 0.05	% volume	<0.004
Density at 15°C	ASTM D4052	0.86-0.90	g/cm ³	0.88
Kinematic Viscosity @ 40°C	ASTMD445	1.9-6.0	mm ² /s	4.65
Oxidation stability	EN 14112	Min 3	h	3.2
Flash Point, Closed Cup	D93	Min 130	°C	213
Pour point	ASTM D6751	-15 to 10	°C	-9
acid Number	ASTMD664	Max 0.50	mgKOH/g	0.29

نتیجه‌گیری کلی

امکان‌سنجی تولید بیودیزل با استفاده از روغن کلزای غیرخوراکی با استفاده از سامانه فراصوت بررسی شد و شرایط بهینه واکنش با استفاده از روش سطح پاسخ به‌دست آمد. نتایج به‌دست آمده از این پژوهش عبارت است از:

- ۱- روش سطح پاسخ توانست به‌خوبی و با دقت بالا و به کمک یک معادله چندجمله‌ای درجه دوم بازده واکنش تولید بیودیزل حاصل از روغن کلزای غیرخوراکی را برآورد کند.

- ۲- نتایج تجزیه واریانس نشان داد که تغییرات نسبت مولی، پالس، دامنه، اثر متقابل نسبت مولی و زمان، نسبت مولی و پالس، زمان و پالس، پالس و دامنه، ضرایب درجه دوم نسبت مولی و دامنه تأثیر معناداری بر بازده بیودیزل دارد.
- ۳- شرایط بهینه برای تولید بیودیزل در نسبت مولی ۱/۴/۸۷، زمان واکنش ۳/۷۷ دقیقه، پالس ۹۹/۵۸ درصد و دامنه ۷۳/۵ درصد تعیین شد که در این شرایط میزان بازده ۸۹/۲۶ درصد بود.
- ۴- تولید بیودیزل با استفاده از روش سامانه فراصوت نسبت به روش همزن سرعت واکنش ترانس استریفیکاسیون را ۱۵ برابر افزایش می‌دهد و زمان تولید بیودیزل را از ۴۵ دقیقه به ۳ دقیقه کاهش می‌دهد و موجب کاهش قابل ملاحظه زمان و صرفه اقتصادی شده است.
- ۵- خواص فیزیکی و شیمیایی بیودیزل تولیدشده از روغن کلزای غیرخوراکی اندازه‌گیری شد و نتایج حاصل از آزمایش نشان داد که خواص بیودیزل متناسب با استاندارد EN 14214 است و می‌توان از آن به‌عنوان جایگزین سوخت دیزل در صنعت موتورهای درونسوز استفاده کرد.

منابع

1. M. V. Twigg, "Progress and future challenges in controlling automotive exhaust gas emissions," *Applied Catalysis B: Environmental*, 70, No. 1-4, 2007, pp. 2-15.
2. J. Wang, "Hybrid robust air-path control for diesel engines operating conventional and low temperature combustion modes," *IEEE Transactions on Control Systems Technology*, 16, No. 6, 2008, pp. 1138-1151.
3. V. Ş. Ediger, and E. Kentel, "Renewable energy potential as an alternative to fossil fuels in Turkey," *Energy Conversion and Management*, 40, No. 7, 1999, pp. 743-755.
4. F. Barbir, T. Veziroğlu, and H. Plass Jr, "Environmental damage due to fossil fuels use," *International Journal of Hydrogen Energy*, 15, No. 10, 1990, pp. 739-749.
5. C. Carraretto, et al., "Biodiesel as alternative fuel: experimental analysis and energetic evaluations," *Energy*, 29, No. 12-15, 2004, pp. 2195-2211.
6. D. Huang, H. Zhou, and L. Lin, "Biodiesel: an alternative to conventional fuel," *Energy Procedia*, 16, 2012, pp. 1874-1885.
7. N. Gaurav, et al., "Utilization of bioresources for sustainable biofuels: A Review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 73, 2017, pp. 205-214.
8. A. Datta, and B. K. Mandal, "A comprehensive review of biodiesel as an alternative fuel for compression ignition engine," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57, 2016, pp. 799-821.
9. S. Hoseini, et al., "The effect of combustion management on diesel engine emissions fueled with biodiesel-diesel blends," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 73, 2017, pp. 307-331.
10. A. Atabani, et al., "Non-edible vegetable oils: a critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance and emissions production," *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, 18, 2013, pp. 211-245.
11. S. Singh, and D. Singh, "Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: a review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, No. 1, 2010, pp. 200-216.
12. B. H. Samani, et al., "Ultrasonic-assisted production of biodiesel from Pistacia atlantica Desf. oil," *Fuel*, 168, 2016, pp. 22-26.
13. B. Mostafaei, et al., "Optimization of ultrasonic reactor geometry for biodiesel production using response surface methodology," *Journal of Agricultural Science and Technology*, 15, No. 4, 2013, pp. 697-708.
14. M. Sabzimalaki, et al., "Optimization of biodiesel ultrasound-assisted synthesis from castor oil using response surface methodology (rsm)," *Chemical Product and Process Modeling*, 10, No. 2, 2015, p. 123-133.
15. S. K. Bhangu, S. Gupta, and M. Ashokkumar, "Ultrasonic enhancement of lipase-catalysed transesterification for biodiesel synthesis," *Ultrasonics Sonochemistry*, 34, 2017, pp. 305-309.
16. S. V. Mazanov, et al., "Continuous production of biodiesel from rapeseed oil by ultrasonic assist transesterification in supercritical ethanol," *The Journal of Supercritical Fluids*, 118, 2016, pp. 107-118.
17. H. D. Hanh, et al., "Biodiesel production through transesterification of triolein with various alcohols in an ultrasonic field," *Renewable Energy*, 34, No. 3, 2009, pp. 766-768.
18. P. Maneechakr, et al., "Experimental design and kinetic study of ultrasonic assisted transesterification of waste cooking oil over sulfonated carbon catalyst derived from cyclodextrin," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 32, 2015, pp. 128-136.
19. L. S. Teixeira, et al., "Comparison between conventional and ultrasonic preparation of beef tallow biodiesel," *Fuel Processing Technology*, 90, No. 9, 2009, pp. 1164-1166.

20. D. Kumar, G. Kumar, and C. Singh, "Fast, easy ethanolysis of coconut oil for biodiesel production assisted by ultrasonication," *Ultrasonics Sonochemistry*, 17, No. 3, 2010, pp. 555-559.
21. M. Maghami, S. Sadrameli, and B. Ghobadian, "Production of biodiesel from fishmeal plant waste oil using ultrasonic and conventional methods," *Applied Thermal Engineering*, 75, 2015, pp. 575-579.
22. M. Mostafaei, et al., "Optimization of ultrasonic assisted continuous production of biodiesel using response surface methodology," *Ultrasonics Sonochemistry*, 27, 2015, pp. 54-61.
23. A. Praptijanto, et al., "Sonochemistry approach to reducing biodiesel reaction time from Jatropha Curcas oil by clamp on tubular reactor," *Energy Procedia*, 68, 2015, pp. 480-489.
24. I. Korkut, and M. Bayramoglu, "Selection of catalyst and reaction conditions for ultrasound assisted biodiesel production from canola oil," *Renewable Energy*, 116, 2018, pp. 543-551.
25. N. Boz, N. Degirmenbasi, and D. M. Kalyon, "Transesterification of canola oil to biodiesel using calcium bentonite functionalized with K compounds," *Applied Catalysis B: Environmental*, 138-139, 2013, pp. 236-242.
26. Z. Hosseini, *Conventional Methods in Food Analysis*, PhD Thesis, School of Agriculture, Shiraz university, Shiraz, Iran, 2008. (In Persian)
27. A. Demirbas, "Biodiesel production via non-catalytic SCF method and biodiesel fuel characteristics," *Energy conversion and Management*, 47, No. 15-16, 2006. pp. 2271-2282.
28. L. Metcalfe, A. Schmitz, and J. Pelka, "Rapid preparation of fatty acid esters from lipids for gas chromatographic analysis," *Analytical Chemistry*, 38, No. 3, 1966, pp. 514-515.
29. K. Noipin, and S. Kumar, "Optimization of ethyl ester production assisted by ultrasonic irradiation," *Ultrasonics Sonochemistry*, 22, 2015, pp. 548-558.
30. E. J. Paiva, et al., "Non-edible babassu oil as a new source for energy production-a feasibility transesterification survey assisted by ultrasound," *Ultrasonics Sonochemistry*, 20, No. 3, 2013, pp. 833-838.
31. E. Fayyazi, et al., "An ultrasound-assisted system for the optimization of biodiesel production from chicken fat oil using a genetic algorithm and response surface methodology," *Ultrasonics Sonochemistry*, 26, 2015, pp. 312-320.
32. G. Kumar, et al., "Enzymatic transesterification of Jatropha curcas oil assisted by ultrasonication," *Ultrasonics Sonochemistry*, 18, No. 5, 2011, pp. 923-927.

English Abstract

Optimasiton of biodiesel production process from Non-edible rapeseed using response surface method (RSM)

Sara Almasi¹, Barat Ghobadian² and Gholamhassan Najafi³

1- Biosystems engineering Department, TarbiatModares University, Tehran, Iran, sara.almasi@modares.ac.ir

2- Biosystems engineering Department, TarbiatModares University, Tehran, Iran, ghobadib@modares.ac.ir

3- Biosystems engineering Department, TarbiatModares University, Tehran, Iran, g.najafi@modares.ac.ir

(Received: 2017.3.16, Received in revised form: 2018.5.16, Accepted: 2018.6.12)

*Corresponding author

In recent years, due to the favorable climate conditions of Iran, rapeseed cultivation has increased significantly. Iran's canola production was 145,900 tons per year in 2010, which reached 174,999 tons per year in 2013. The purpose of this study was to investigate the possibility of biodiesel production from non-edible rapeseed oil using ultrasonic device. In this research, four different factors such as molar ratio, reaction time, pulse and amplitude were considered at three levels. Statistical analysis using Designe Exeprt software, response surface method (RSM) and Box Behnken layout was used to identify the optimal conditions of the process. After analyzing the data and optimizing the biodiesel production process, the biodiesel yield was 89.26% under the optimized conditions, i.e., a methanol-to-oil molar ratio of 4.87:1, pulse of 0.99 s, amplitude 73.5%, and a reaction time of 3.77 min. The biodiesel prepared from None-edible rapeseed oil complies with the criteria dictated by EN 14112 standards. So, the produced biodiesel from none-edible rapeseed can be used as an alternative fuel for a diesel engine.

Keywords: Biodiesel, Transestrification, RSM, None-edible rapeseed oil, Ultrasonic