

تولید بیودیزل از روغن پسماند خوراکی به روش متانول فوق بحرانی و بهینه سازی آن توسط روش سطح پاسخ

پیمان معین^۱، سید محمد قریشی^۲

دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی شیمی

p.moein.chemeng@gmail.com

چکیده

استفاده از روغن پسماند خوراکی به عنوان ماده اولیه برای تولید بیودیزل یکی از راهکارهای مناسب برای کنترل آلودگی های ناشی از این نوع پسماند به شمار می رود. علاوه بر آن بیودیزل به عنوان یک سوخت پاک و تجدید پذیر جایگزین مناسبی برای سوخت های فسیلی است. تولید بیودیزل از روغن پسماند خوراکی با استفاده از روش های معمول کاتالیستی علاوه بر زمان طولانی واکنش و انجام واکنش های جانبی تولید صابون نیاز به مراحل خالص سازی و جداسازی محصولات از کاتالیست دارد در حالیکه در روش متانول فوق بحرانی به دلیل عدم حضور کاتالیست در فرآیند و همینطور حذف مقاومت های انتقال جرم بین اجزاء زمان واکنش بسیار کوتاهتر بوده و روش مناسبی برای تولید بیودیزل از روغن پسماند خوراکی به شمار می رود. در این مطالعه اثر چهار پارامتر نسبت مولی متانول به روغن، دمای واکنش، فشار کربن دی اکسید و زمان واکنش بر روی بازده تولید بیودیزل به روش متانول فوق بحرانی توسط روش سطح پاسخ بررسی شده و مقادیر بهینه هر کدام از پارامترها مشخص شده اند. همچنین یک مدل درجه دوم بر اساس داده های تجربی به دست آمده به منظور پیش بینی رفتار سیستم ارائه شده و صحت آن توسط روش آنالیز واریانس مورد بررسی قرار گرفته است. نمودارهای اثر پارامترهای متقابل بر روی بازده تولید بیودیزل نیز ارائه شده اند.

واژه های کلیدی: روغن پسماند خوراکی، بیودیزل، واکنش ترانس استریفیکاسیون، متانول فوق بحرانی، روش سطح پاسخ

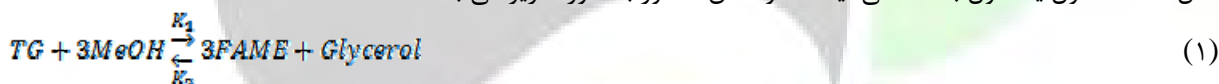
۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی اصفهان

۲- استاد دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی اصفهان

۱- مقدمه

روغن پسماند خوراکی روغنی است که پس از استفاده در صنایع غذایی قابلیت استفاده بیشتر برای تولید مواد غذایی سالم را نداشته و اغلب به عنوان یک ماده پسماند، دور ریخته می شود. این روغن دارای منابع مختلف خانگی، تجاری و صنعتی بوده که رهاسازی آن به محیط زیست می تواند مشکلات فراوانی را ایجاد کند. ورود روغن پسماند خوراکی به شبکه لوله کشی فاضلاب به سرعت باعث گرفتگی لوله ها به دلیل جامد شدن روغن و خوردگی فلزات و اتصالات شبکه فاضلاب می گردد. همچنین می تواند بر روی تأسیسات تصفیه فاضلاب اثر گذاشته و افزایش هزینه تصفیه آب از مواد آلاینده را به دنبال خواهد داشت [۱]. از طرفی تغذیه حیوانات با این نوع روغن می تواند باعث تجمع آن در زنجیره غذایی شده و در نهایت سلامتی انسان ها را به خطر خواهد انداخت [۲]. بنابراین ارائه راهکارهای مناسب به منظور مدیریت این نوع پسماند، ضروری به نظر می رسد. یکی از راه های استفاده بهینه از روغن پسماند خوراکی استفاده از آن به عنوان ماده اولیه برای تهیه بیودیزل (سوخت زیستی) می باشد.

امروزه به دلیل رشد سریع علم و فن آوری تقاضا برای سوخت های فسیلی مانند فرآورده های نفتی و گاز طبیعی در سراسر جهان رو به افزایش است. از طرفی به علت کمبود منابع این نوع سوخت در جهان، در سال های اخیر با افزایش قیمت سوخت های فسیلی مواجه بوده ایم. همچنین به کارگیری این نوع منابع انرژی یکی از دلایل اصلی آلودگی محیط زیست بوده است. فرآیند احتراق سوخت های فسیلی که از جمله منابع انرژی تجدید ناپذیر به شمار می آیند، باعث انتشار گازهای سمی شامل کربن مونوکسید (CO)، نیتروژن دی اکسید (NO₂) و سولفور دی اکسید (SO₂) می شود [۳-۶]. بیودیزل که یک سوخت تجدید پذیر، زیست تجزیه پذیر، غیر سمی، سازگار با محیط زیست و دارای آلودگی بسیار کمتری نسبت به دیزل معمولی است، به عنوان آلکیل استر اسید های چرب تعریف شده و از واکنش ترانس استریفیکاسیون^۲ تری گلیسریدها با یک الکل مانند متانول یا اتانول بدست می آید [۷]. واکنش مذکور به صورت زیر می باشد:



در واکنش فوق یک مول تری گلیسرید با سه مول الکل (در اینجا متانول) در حضور کاتالیزور واکنش داده و سه مول متیل استر اسید چرب (بیودیزل) به همراه یک مول گلیسرول تولید می شود. به طور کلی منابع تری گلیسریدها از دانه های روغنی مانند سویا، آفتابگردان، پنبه دانه و ... و همچنین چربی های حیوانی تأمین می شود. تولید بیودیزل با استفاده از روغن های خوراکی به عنوان ماده اولیه، به دلیل قیمت بالا و مصارف متنوع غذایی مقرون به صرفه نیست. به همین دلیل امروزه بیشتر توجهات به سمت استفاده از روغن های گیاهی غیر خوراکی و روغن های پسماند خوراکی معطوف شده است. استفاده از روغن های پسماند خوراکی به علت در دسترس بودن و قیمت پایین به عنوان یک گزینه مناسب برای تولید بیودیزل مطرح است.

واکنش ترانس استریفیکاسیون می تواند توسط کاتالیست های قلیایی، اسیدی یا آنزیم ها انجام شود. واکنش های کاتالیستی قلیایی و اسیدی نسبت به واکنش های آنزیمی دارای سرعت بیشتر و هزینه کمتری می باشند [۸]. به طور کلی روغن پسماند نسبت به روغن تازه دارای مقادیر بیشتر اسیدهای چرب آزاد (FFA) و آب می باشد. استفاده از این نوع روغن در انجام واکنش های کاتالیستی ترانس استریفیکاسیون سبب انجام واکنش های جانبی تولید صابون به دلیل حضور کاتالیست در واکنش می شود. تولید صابون در محیط واکنش از یک طرف با احاطه کاتالیست باعث مصرف بیشتر آن و از طرف دیگر سبب مشکل تر شدن جداسازی گلیسرول از متیل استر اسیدهای چرب خواهد شد [۱۰]. روش های متعددی برای تولید بیودیزل به روش کاتالیستی با استفاده از روغن پسماند خوراکی پیشنهاد شده است. این روش ها شامل یک مرحله پیش تصفیه توسط

^۲ Transesterification

کاتالیست اسیدی و به دنبال آن مرحله انجام واکنش ترانس استریفیکاسیون توسط کاتالیست قلیایی می باشد. مرحله پیش تصفیه به منظور کاهش اسیدهای چرب آزاد به مقداری کمتر از ۱٪ (وزنی-وزنی) برای جلوگیری از تولید صابون انجام می شود [۱۱-۱۳]. از جمله معایب روش های دو مرحله ای می توان به زمان طولانی واکنش، بازیابی کم کاتالیست و نیاز به مراحل پیش تصفیه و خالص سازی محصول از کاتالیست که مستلزم مصرف انرژی و آب فراوان برای شستشوی محصول است اشاره کرد. به منظور رفع این مشکلات روش الکل فوق بحرانی^۴ که یک روش با بازدهی بالای تولید بیودیزل، بدون استفاده از کاتالیست و زمان واکنش کوتاه است پیشنهاد شده است. در این روش مخلوط روغن و الکل به دما و فشاری بالاتر از دما و فشار بحرانی الکل رسانده می شود. در این حالت به دلیل تشکیل یک فاز محلول همگن، مقاومت انتقال جرم بین اجزاء از بین رفته و واکنش در زمانی بسیار کمتر از زمان معمول در واکنش های کاتالیستی انجام می شود. علاوه بر آن به دلیل عدم حضور کاتالیست در محیط واکنش، نیازی به مراحل پیچیده خالص سازی و جداسازی محصول از کاتالیست ندارد [۱۴]. در جدول ۱ دما و فشار بحرانی تعدادی از الکل های مورد استفاده در انجام واکنش ترانس استریفیکاسیون آورده شده است. استفاده از کمک حلال هایی مانند کربن دی اکسید، پروپان و هگزان می تواند با افزایش حلالیت الکل و روغن باعث کاهش دما و فشار عملیاتی سیستم و همچنین کاهش نسبت مولی الکل به روغن شود [۱۵-۱۷].

جدول ۱. دما و فشار بحرانی تعدادی از الکل ها

الکل	دمای بحرانی (°C)	فشار بحرانی (MPa)
متانول	۲۳۹	۸/۱
اتانول	۲۴۳	۶/۴
پروپانول	۲۶۴	۵/۱
بوتانول	۲۸۷	۴/۹

جدول ۲ شرایط عملیاتی و بازده تولید بیودیزل توسط روش الکل فوق بحرانی گزارش شده در تعدادی از مقالات قبلی را نشان می دهد. همان طور که در جدول نشان داده شده با استفاده از کمک حلال می توان در شرایط عملیاتی متعادل تری به بازدهی بالایی از تولید بیودیزل دست یافت.

جدول ۲. شرایط عملیاتی و بازده تولید بیودیزل گزارش شده به روش الکل فوق بحرانی

مرجع	بازده (%)	نوع روغن	دما (°C)	فشار (MPa)	نسبت مولی متانول به روغن	زمان واکنش (min)	نسبت مولی کمک حلال به الکل
[۱۸]	۹۵	پنبه دانه	۳۵۰	گزارش نشده	۴۱:۱	۵	-
[۱۹]	۹۷	آفتابگردان	۴۰۰	۲۰	۴۰:۱	۳۰	-
[۲۰]	۹۹/۶	پسماند	۲۸۷	گزارش نشده	۴۱:۱	۳۰	-
[۱۷]	۹۵	سویا	۳۲۰	گزارش نشده	۳۳:۱	۱۰	-
	۹۸	سویا	۲۸۰	۱۲/۸	۲۴:۱	۱۰	پروپان/متانول = ۰/۰۵
[۲۱]	۹۹	سویا	۲۸۸	۹/۶	۶۶:۱	۱۰	پروپان/متانول = ۰/۰۵
[۱۷]	۹۸	سویا	۲۸۰	۱۴/۳	۲۴:۱	۱۰	کربن دی اکسید/متانول = ۰/۰۵

در این مقاله بهینه سازی تولید بیودیزل از روغن پسماند خوراکی توسط روش الکل فوق بحرانی انجام شده است. الکل مورد استفاده متانول بوده و اثر چهار پارامتر نسبت مولی الکل به روغن، دمای واکنش، فشار کربن دی اکسید و زمان واکنش بر

^۴ Supercritical alcohol method

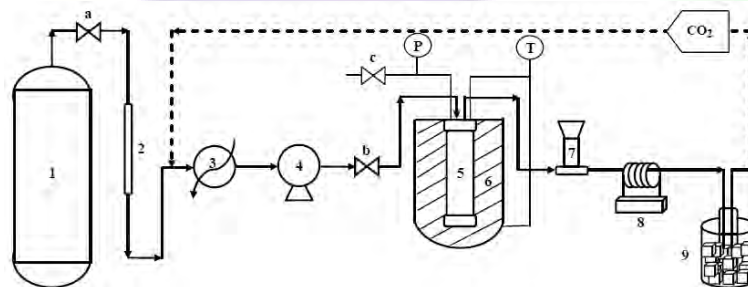
روی بازده تولید بیودیزل بررسی شده است. طراحی آزمایش به وسیله نرم افزار Minitab 16 انجام شده و نتایج برای به دست آوردن یک رابطه تجربی بین بازده تولید بیودیزل و پارامترهای واکنش توسط روش سطح پاسخ^۵ استفاده شده است.

۲- روند تجربی

۲-۱- مواد و روش ها

روغن پسماند خوراکی از یکی از رستوران های محلی تهیه شده است. ترکیب درصد اسیدهای چرب موجود در روغن در جدول ۳ آورده شده است. الکل مورد استفاده متانول ۹۹٪ (شرکت سیگما) بوده و کربن دی اکسید با خلوص ۹۹٪ مورد استفاده قرار گرفته است. متیل استر اسیدهای چرب شامل متیل مایریستات (C14:0)، متیل پالمیتات (C16:0)، متیل استئرات (C18:0)، متیل اولئات (C18:1)، متیل لینولئات (C18:2) و متیل لینولئات (C18:3) به عنوان مواد استاندارد از شرکت سوپلکو خریداری شده است. N,N-دی متیل آنیلین (۹۹٪، مرک) به عنوان استاندارد داخلی مورد استفاده قرار گرفته است.

شکل ۱ سیستم تولید بیودیزل از روغن پسماند خوراکی را به روش متانول فوق بحرانی به صورت شماتیک نشان می دهد. راکتور مورد استفاده از جنس استیل ۳۱۶ با قطر ۰/۳۸ اینچ و حجمی در حدود ۸ سانتی متر مکعب بوده است. به منظور بالا بردن دمای راکتور از حمام روغن سیلیکا استفاده شده است. روغن پسماند خوراکی بعد از فیلتر شدن و جداسازی ذرات جامد از آن به همراه متانول با نسبت مولی مشخص داخل راکتور ریخته شده و در حمام روغن فرو برده می شود. فشار داخل راکتور توسط کربن دی اکسید بالا برده می شود. در این تحقیق CO₂ به عنوان کمک حلال نیز استفاده شده است. گاز CO₂ پس از خروج از کپسول به منظور خالص سازی بیشتر از یک فیلتر عبور کرده و وارد یک مبدل حرارتی می شود. سیال خنک کننده مبدل حرارتی مخلوط ۵۰٪ (حجمی-حجمی) آب و اتیلن گلیکول بوده که باعث کاهش دمای CO₂ تا ۱۰°C- و در نهایت مایع شدن آن می شود. CO₂ مایع شده از یک پمپ فشار بالا عبور کرده و وارد راکتور می شود. در این حالت شیر فشار برگشتی کاملاً بسته بوده و سبب بالا رفتن فشار داخل راکتور می گردد. بعد از رسیدن دما و فشار داخل راکتور به مقادیر مورد نظر زمان انجام واکنش آغاز می شود. بعد از اینکه واکنش در زمان مربوطه انجام شد، شیر فشار برگشتی باز شده و به دلیل اختلاف فشار، محتویات راکتور به سمت حمام آب و یخ به منظور سرد شدن و توقف سریع واکنش حرکت می کنند. یک گرمکن الکتریکی جهت جلوگیری از انسداد خط لوله در خروجی سیستم تعبیه شده است. الکل واکنش نداده توسط تبخیر در دمای ۷۰°C به مدت یک ساعت از محصول نهایی جدا می شود. سپس مخلوط بیودیزل و گلیسرول توسط ته نشینی به مدت یک ساعت از یکدیگر جدا شده و برای آنالیز جمع آوری می شود.



شکل ۱. شماتیک سیستم انجام واکنش ترانس استریفیکاسیون توسط روش الکل فوق بحرانی. ۱- کپسول CO₂، ۲- فیلتر، ۳- مبدل حرارتی، ۴- پمپ فشار بالا، ۵- راکتور، ۶- حمام روغن، ۷- شیر فشار برگشتی، ۸- گرمکن الکتریکی، ۹- حمام آب و یخ

^۵ Response Surface Methodology (RSM)

۲-۲- آنالیز

مقدار متیل استر اسیدهای چرب موجود در نمونه جمع آوری شده بیودیزل توسط دستگاه کروماتوگرافی گاز (GC) مجهز به شناساگر FID و ستون موئین (SGE, SOLGEL-WAX, 60 m×0.25 mm×0.25 μm) اندازه گیری شده است. گاز حامل نیتروژن بوده و برنامه دمایی به این صورت تنظیم شده است: ابتدا آون به مدت ۱۳ دقیقه تحت دمای ۱۹۵ °C قرار می گیرد. سپس دمای آون با سرعت ۱۰ °C/min به ۲۲۰ °C رسیده و ۵ دقیقه در این دما باقی می ماند. بعد از رسیدن دمای آون به ۲۳۰ °C با سرعت ۱۰ °C/min و ۱۰ دقیقه باقی ماندن در این دما برنامه دمایی به اتمام می رسد. دمای تزریق کننده و شناساگر به ترتیب در ۲۵۰ °C و ۳۰۰ °C تنظیم شدند. بازده تولید متیل استر با استفاده از فرمول زیر محاسبه شده است:

$$\text{بازده (\%)} = \frac{\text{وزن کل متیل استرها}}{\text{وزن کل روغن در نمونه}} \times 100 \quad (2)$$

جدول ۳. ترکیب درصد اسیدهای چرب موجود در روغن پسماند

اسید چرب	درصد وزنی
مایریستیک (C14:0)	۰/۶۵
پالمیتیک (C16:0)	۲۷/۷۹
استئاریک (C18:0)	۴/۵۷
اولئیک (C18:1)	۳۸/۸۲
لینولئیک (C18:2)	۲۴/۹۲
لینولئیک (C18:3)	۰/۹۶
سایر	۲/۲۹

۲-۳- طراحی آزمایش

به منظور بررسی اثر شرایط عملیاتی فرآیند ترانس استریفیکاسیون الکل فوق بحرانی بر روی میزان بازده بیودیزل تولیدی از روش سطح پاسخ استفاده شده است. پارامترهای مورد بررسی و محدوده تغییرات آن ها به این صورت است: نسبت مولی متانول به روغن پسماند خوراکی (X_1) از ۱۰ تا ۵۰، دمای واکنش (X_2) از ۲۴۰ تا ۲۸۰ °C، فشار CO_2 (X_3) از ۱۰ تا ۳۰ MPa و زمان واکنش (X_4) از ۵ تا ۲۵ min. پارامترهای کد گذاری شده و مقادیر واقعی هر کدام در جدول ۴ آورده شده است. طراحی آزمایش بر اساس طرح مرکب مرکزی دوران پذیر^۶ انجام گرفته است. ترتیب آزمایش ها به صورت تصادفی بوده و تمام آزمایش ها غیر از نقطه مرکزی دو بار انجام شده است. نقطه مرکزی به منظور تکرار پذیر بودن آزمایش ها با هفت بار تکرار انجام شده است. طراحی مرکب مرکزی دوران پذیر و مقادیر پاسخ ها (بازده بیودیزل تولیدی) در جدول ۵ آورده شده است.

جدول ۴. پارامترهای کدگذاری شده و مقادیر واقعی آن ها

متغیر مستقل	نماد	سطوح کد گذاری شده
		-۲ -۱ ۰ ۱ ۲
نسبت مولی متانول به روغن	X_1	۱۰ ۲۰ ۳۰ ۴۰ ۵۰
دما (°C)	X_2	۲۴۰ ۲۵۰ ۲۶۰ ۲۷۰ ۲۸۰
فشار CO_2 (MPa)	X_3	۱۰ ۱۵ ۲۰ ۲۵ ۳۰
زمان (min)	X_4	۵ ۱۰ ۱۵ ۲۰ ۲۵

۲-۴- آنالیز آماری

^۶ Central Composite Rotatable Design (CCRD)

یک مدل برازش از نوع چند جمله ای درجه دوم برای بیان رفتار سیستم مورد استفاده قرار گرفته است. شکل کلی معادله درجه دوم مذکور به صورت زیر بیان می شود:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^4 \beta_i X_i + \sum_{i=1}^4 \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=i+1}^4 \beta_{ij} X_i X_j \quad (3)$$

در معادله فوق Y پاسخ، β_0 ثابت، β_i ، β_{ii} و β_{ij} به ترتیب ضرایب خطی، درجه دوم و متقابل و X_i و X_j سطوح متغیرها می باشند. ضرایب چندجمله ای توسط روش کمترین مربعات^Y به وسیله نرم افزار Minitab 16 تخمین زده شده و بررسی صحت مدل توسط آنالیز واریانس انجام شده است.

جدول ۵. طراحی مرکب مرکزی دوران پذیر و پاسخ ها

شماره آزمایش	نسبت مولی (%)	دما (%)	فشار CO ₂ (%)	زمان (%)	بازده (%)
۱	-۱	۱	-۱	-۱	۱۶/۷۷
۲	۰	۰	۰	۰	۶۸/۸۷
۳	۱	-۱	۱	-۱	۴۳/۷۶
۴	۰	۰	۰	۰	۸۴/۸۹
۵	-۱	-۱	-۱	۱	۹۲/۸۷
۶	۰	۰	۰	۰	۲۶/۹۰
۷	۰	۰	۰	۰	۹۰/۶۱
۸	۱	۱	۱	۱	۳۲/۹۶
۹	۰	۲	۰	۰	۲۶/۹۰
۱۰	۱	۱	-۱	۱	۸۰/۹۲
۱۱	۰	۰	-۲	۰	۰۲/۸۵
۱۲	-۱	-۱	۱	-۱	۵۳/۶۸
۱۳	-۱	-۱	۱	۱	۶۳/۸۹
۱۴	۰	۰	۰	۰	۱۳/۸۹
۱۵	۲	۰	۰	۰	۲۷/۸۸
۱۶	۰	۰	۰	۲	۶۴/۹۱
۱۷	۱	-۱	-۱	۱	۶۳/۹۰
۱۸	۰	۰	۲	۰	۱۲/۸۶
۱۹	-۲	۰	۰	۰	۳۲/۸۳
۲۰	۱	۱	-۱	-۱	۹۱/۸۰
۲۱	-۱	-۱	-۱	-۱	۸۵/۶۸
۲۲	۰	۰	۰	-۲	۱۴/۶۳
۲۳	۱	۱	۱	-۱	۷۴/۸۳
۲۴	-۱	۱	-۱	۱	۹۳/۹۲
۲۵	۱	-۱	-۱	-۱	۳۷/۷۲
۲۶	-۱	۱	۱	۱	۹۷/۹۳
۲۷	-۱	۱	۱	-۱	۶۶/۷۸
۲۸	۰	۰	۰	۰	۴۳/۸۸
۲۹	۱	-۱	۱	۱	۱۱/۹۲
۳۰	۰	۰	۰	۰	۴۹/۸۷
۳۱	۰	-۲	۰	۰	۳۶/۸۲

^Y Least Square Method

۳- نتایج

۳-۱- مدل رگرسیونی و آنالیز واریانس

ضرایب تخمین زده شده معادله ۳ و آنالیز واریانس برای بازده تولید بیودیزل در روش الکل فوق بحرانی به ترتیب در جدول های ۶ و ۷ آورده شده است. با توجه به جدول ۶ مقدار P برای تمام ضرایب خطی، ضرایب درجه دوم و ضرایب متقابل نسبت مولی-زمان و دما-زمان کمتر از ۰/۰۵ می باشد. بنابراین ضرایب ذکر شده اثر قابل توجهی در مدل دارند. همان طور که در جدول ۷ نشان داده شده است مقدار P برای عدم برازش بیشتر از ۰/۰۵ بوده که بیانگر بی اثر بودن این مؤلفه در مدل برازش شده می باشد. مقدار ۰/۹۸۶ برای ضریب تشخیص (R^2) نشان دهنده برازش مناسب داده های تجربی توسط مدل درجه دوم پیشنهاد شده می باشد.

جدول ۶. تخمین ضرایب رگرسیون برای بازده بیودیزل تولیدی

ترم	ضریب رگرسیونی	انحراف معیار	T-value	P-value
ثابت	۰.۶۲۹/۸۹	۵۰.۳۸/۰	۷۶۸/۱۷۶	۰/۰۰۰
X_1	۵۶۵۰/۱	۲۷۲۱/۰	۷۵۱/۵	۰/۰۰۰
X_2	۷۴۲۵/۲	۲۷۲۱/۰	۰.۷۹/۱۰	۰/۰۰۰
X_3	۷۵۰۸/۰	۲۷۲۱/۰	۷۵۹/۲	۰.۱۴/۰
X_4	۷۷۷۵/۷	۲۷۲۱/۰	۵۸۳/۲۸	۰/۰۰۰
X_1^2	-۷۸۸۸/۰	۲۴۹۳/۰	-۱۶۴/۳	۰.۰۶/۰
X_2^2	-۶۶۰۱/۰	۲۴۹۳/۰	-۶۴۸/۲	۰.۱۸/۰
X_3^2	-۸۴۵۱/۰	۲۴۹۳/۰	-۳۹۰/۳	۰.۰۴/۰
X_4^2	-۸۹۰۱/۲	۲۴۹۳/۰	-۵۹۴/۱۱	۰/۰۰۰
X_1X_2	-۳۴۷۵/۰	۳۳۳۳/۰	-۰.۴۳/۱	۳۱۳/۰
X_1X_3	۴۹۷۵/۰	۳۳۳۳/۰	۴۹۳/۱	۱۵۵/۰
X_1X_4	-۸۰۲۵/۰	۰/۳۳۳۳	-۴۰۸/۲	۰.۲۸/۰
X_2X_3	۱۲۲۵/۰	۳۳۳۳/۰	۳۶۸/۰	۷۱۸/۰
X_2X_4	-۱۶۰۰/۱	۳۳۳۳/۰	-۴۸۱/۳	۰.۰۳/۰
X_3X_4	-۰.۲۰۰/۰	۳۳۳۳/۰	-۰.۶۰/۰	۹۵۳/۰

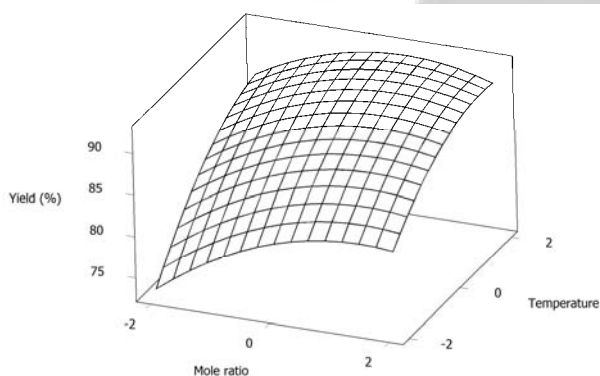
$R^2 = ۹۸/۶۰\%$

جدول ۷. آنالیز واریانس برای بازده بیودیزل تولیدی

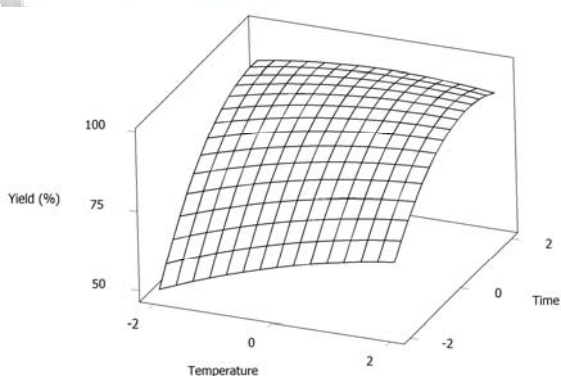
منبع تغییر	درجه آزادی	مجموع مربعات	میانگین مربعات	F-value	P-value
مدل رگرسیونی	۱۴	۱۸/۱۹۹۷	۱۸/۱۹۹۷	۲۸/۸۰	۰.۰۰/۰
پارامترهای خطی	۴	۵۷/۱۷۰۴	۵۷/۱۷۰۴	۸۱/۳۳۹	۰.۰۰/۰
پارامترهای مربع	۴	۶۴/۲۵۴	۶۴/۲۵۴	۸۲/۳۵	۰.۰۰/۰
پارامترهای متقابل	۶	۹۷/۳۷	۹۷/۳۷	۵۶/۳	۰.۲۰/۰
خطای باقیمانده	۱۶	۴۳/۲۸	۴۳/۲۸		
عدم برازش	۱۰	۲۱/۱۹	۲۱/۱۹	۲۵/۱	۴۰۹/۰
خطای خالص	۶	۲۲/۹	۲۲/۹		
کل	۳۰	۶۱/۲۰۲۵			

۳-۲- اثر پارامترهای فرآیند

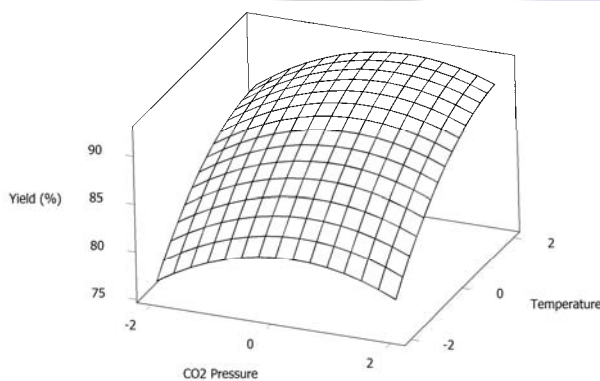
نمودارهای سطح پاسخ (بازده تولید بیودیزل) بر حسب پارامترهای فرآیند در شکل های ۲ تا ۵ آورده شده است. شکل ۲ نمودار بازده بیودیزل بر حسب نسبت مولی متانول به روغن و دمای واکنش را نشان می دهد. با توجه به نمودار با افزایش نسبت مولی، سطح تماس الکل و روغن نیز افزایش یافته و بازده بیودیزل نیز افزایش می یابد. در نسبت های مولی بالاتر متانول به روغن با کاهش دمای بحرانی مخلوط واکنش، تجزیه متیل استرها تولید شده در دماهای بالا باعث کاهش بازده تولید بیودیزل می شود. علاوه بر آن واکنش بین متیل استرها و گلیسرول تولید شده سبب بازگشت واکنش و کاهش میزان متیل استر تولیدی خواهد شد [۲۲]. اثر دما و زمان واکنش بر روی بازده تولید بیودیزل در شکل ۳ نشان داده شده است. افزایش دما تا رسیدن به یک مقدار بهینه باعث افزایش میزان بازده می شود. در دماهای بالاتر با تجزیه متیل استر اسیدهای چرب غیراشباع میزان بازده اندکی کاهش می یابد. این تجزیه به دلیل تبدیل ایزومری پیوندهای دوگانه کربن در دماهای بالا از نوع سیس به نوع ترانس بوده که ماهیت ناپایدارتری دارند [۲۳]. زمان واکنش اثر قابل توجهی بر روی بازده تولید بیودیزل دارد. افزایش زمان واکنش که سبب کامل تر شدن واکنش می شود بازده تولید را افزایش می دهد ولی انجام واکنش های جانبی تجزیه متیل استرها تولید شده در زمان های بالاتر باعث کاهش بازده بیودیزل تولیدی خواهد شد [۲۴ و ۲۵].



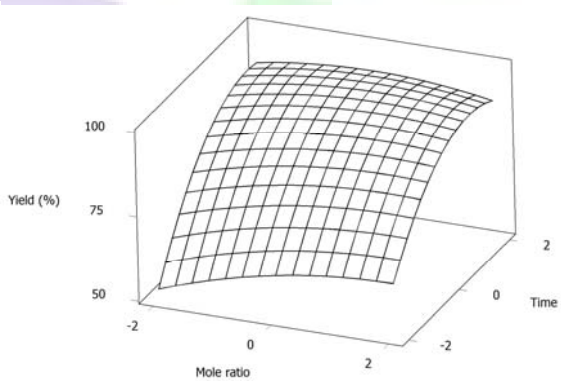
شکل ۳. نمودار سطح پاسخ (بازده بیودیزل) بر حسب دما و زمان واکنش



شکل ۲. نمودار سطح پاسخ (بازده بیودیزل) بر حسب نسبت مولی متانول به روغن و دمای واکنش



شکل ۵. نمودار سطح پاسخ (بازده بیودیزل) بر حسب نسبت مولی متانول به روغن و زمان واکنش



شکل ۴. نمودار سطح پاسخ (بازده بیودیزل) بر حسب فشار کربن دی اکسید و دمای واکنش

شکل ۴ اثر دمای واکنش و فشار کربن دی اکسید را بر روی میزان بازده تولید بیودیزل نشان می دهد. افزایش فشار تا رسیدن به یک مقدار بهینه با افزایش حلالیت الکل و روغن باعث افزایش میزان تولید متیل استر می شود. درحالیکه با افزایش بیشتر فشار، میزان کربن دی اکسید به عنوان کمک حلال افزایش یافته و سبب رقیق سازی واکنش دهنده ها و جلوگیری از انجام واکنش بین آن ها می شود. بنابراین میزان بازده در فشارهای بالاتر کربن دی اکسید کاهش می یابد [۲۶]. شکل ۵ اثر

متقابل نسبت مولی متانول به روغن و زمان واکنش را نشان می دهد. با توجه به شکل در نسبت های مولی بالای متانول به روغن و در زمان های طولانی واکنش به دلیل انجام واکنش در جهت برگشت و همچنین واکنش های جانبی تجزیه متیل استرهای تولید شده میزان بازده تولید بیودیزل کاهش می یابد. مقادیر بهینه محاسبه شده هر کدام از متغیرهای واکنش توسط روش سطح پاسخ برای انجام واکنش ترانس استریفیکاسیون در شرایط فوق بحرانی به این صورت بوده است: نسبت مولی متانول به روغن ۳۳/۸، دمای واکنش ۲۷۱/۱°C، فشار کربن دی اکسید ۲۳/۱MPa و زمان واکنش ۲۰/۴ دقیقه. ماکزیمم بازده تولید بیودیزل محاسبه شده نیز در شرایط بهینه ۹۵/۲۷٪ بوده است.

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق تولید بیودیزل از روغن پسماند خوراکی به روش متانول فوق بحرانی بررسی شد. کربن دی اکسید به عنوان عامل افزایشده فشار و همینطور به عنوان کمک حلال به منظور حلالیت بیشتر متانول و روغن و در نتیجه کاهش مقدار بهینه شرایط عملیاتی مورد استفاده قرار گرفت. به منظور بهینه سازی پارامترهای مؤثر بر روی بازده تولید بیودیزل از روش سطح پاسخ استفاده شد و یک مدل درجه دوم برای بیان رفتار سیستم پیشنهاد گردید. شرایط عملیاتی بهینه برای این فرایند به این صورت محاسبه شد: نسبت مولی متانول به روغن ۳۳/۸، دمای واکنش ۲۷۱/۱°C، فشار کربن دی اکسید ۲۳/۱MPa و زمان واکنش ۲۰/۴ دقیقه. بازده تولید بیودیزل در شرایط بهینه ۹۵/۲۷٪ بود.

علائم و متغیرها

متغیر	واحد	نماد
نسبت مولی الکل به روغن	[-]	X_1
دمای واکنش	[°C]	X_2
فشار CO ₂	[MPa]	X_3
زمان واکنش	[min]	X_4
مقدار ثابت	[-]	β_0
ضریب خطی	[-]	β_1
ضریب مربع	[-]	β_{11}
ضریب متقابل	[-]	β_{1j}

مراجع

- [1] Szmigielski, M.; Maniak, B.; Piekarski, W., (2008). Evaluation of chosen quality parameters of used frying rape oil as fuel biocomponent. *Int. Agrophys.*, 22 (4), 361-364 (4 pages).
- [2] Costa Neto, P.R., Rossi, L., Zagonel, G., Ramos, L., 2000. Producao de Biocombustiyel Alternativo ao oleo Diesel Atraves da Transesterificacao de oleo de Soja Usado em Frituras. *Quim. Nova.* 23, 531-537.
- [3] Tan KT, Lee KT, Mohamed AR, Bhatia S. Palm oil: addressing issues and towards sustainable development. *Renew Sustain Energy Rev* 2009;13: 420-7.
- [4] Jayed MH, Masjuki HH, Saidur R, Kalam MA, Jahirul MI. Environmental aspects and challenges of oilseed produced biodiesel in Southeast Asia. *Renew Sustain Energy Rev* 2009;13:2452-62.
- [5] Murugesan A, Umarani C, Subramanian R, Nedunchezian N. Bio-diesel as an alternative fuel for diesel engines – a review. *Renew Sustain Energy Rev* 2009;13:653-62.
- [6] Macor A, Pavanello P. Performance and emissions of biodiesel in a boiler for residential heating. *Energy* 2009;34:2025-32.
- [7] Marchetti JM, Miguel VU, Errazu AF. Possible methods for biodiesel production. *Renew Sustain Energy Rev* 2007;11:1300-11.

- [8] Dorado MP, Ballesteros E, Lopez FJ, Mittelbach M. Optimization of alkalicatalyzed transesterification of Brassica carinata oil for biodiesel production.
- [9] Marchetti JM, Miguel VU, Errazu AF. Possible methods for biodiesel production. *Renew Sustain Energy Rev* 2007;11:1300–11.
- [10] Encinar, J.M., Gonzales, J.F., Rodriguez-Reinares, A., 2007. Etanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization. *Fuel Process. Technol.* 88, 513– 522.
- [11] Y. Zhang, M.A. Dube, D.D. McLean, M. Kates, Biodiesel production from waste cooking oil: process design and technological assessment, *Bioresource Technology* 89 (2003) 1–16.
- [12] M.I. Al-Widyan, A.O. Al-Shyoukh, Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel, *Bioresource Technology* 85 (2002) 253–256.
- [13] G.M. Tashtoush, M.I. Al-Widyan, A.O. Al-Shyoukh, Experimental study on evaluation and optimization of conversion of waste animal fat into biodiesel, *Energy Conversion and Management* 45 (2004) 2697–2711.
- [14] Tan KT, Lee KT, Mohamed AR. Effects of free fatty acids, water content and cosolvent on biodiesel production by supercritical methanol reaction. *J Supercrit Fluids* 2010;53:88–91.
- [15] Cao WL, Han HW, Zhang JC. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent. *Fuel* 2005;84:347–51.
- [16] Demirbas A. Biodiesel from sunflower oil in supercritical methanol with calcium oxide. *Energy Conv Manage* 2007;48:937–41.
- [17] Han HW, Cao WL, Zhang JC. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and CO₂ as co-solvent. *Process Biochem* 2005;40:3148–51.
- [18] A. Demirbas, Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol, *Energy Conversion and Management* 43 (2002) 2349–2356.
- [19] G. Madras, C. Kolluru, R. Kumar, Synthesis of biodiesel in supercritical fluids, *Fuel* 83 (2004) 2029–2033.
- [20] Demirbas A. Biodiesel from waste cooking oil via base-catalytic and supercritical methanol transesterification. *Energy Convers Manage* 2009;50: 923–7.
- [21] Cao W, Han H, Zhang J. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent. *Fuel* 2005;84:347–51.
- [22] Hegel, P., Andreatta, A., Pereda, S., Bottini, S., Brignole, E., 2008. High pressure phase equilibria of supercritical alcohols with triglycerides, fatty esters and cosolvents. *Fluid Phase Equilib.* 266, 31–37.
- [23] Imahara, H., Minami, E., Hari, S., Saka, S., 2008. Thermal stability of biodiesel in supercritical methanol. *Fuel* 87, 1–6.
- [24] He, H.; Wang, T.; Zhu, S. Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process. *Fuel* 2007, 86, 442–447.
- [25] Vieitez, I., Silva, C., Alckmin, I., Borges, G.R., Corazza, F., Oliveira, J.V., Grompone, M.A., Jachmanian, I., 2009. Effect of temperature on the continuous synthesis of soybean esters under supercritical ethanol. *Energy Fuels* 23, 558–563.
- [26] H. Imahara, J. Xin, S. Saka, Effect of CO₂/N₂ addition to supercritical methanol on reactivities and fuel qualities in biodiesel production, *Fuel* 88 (2009) 1329–1332.