مقاله پژوهشی

علوم و تکنولوژی محیط زیست، دوره بیست و شش، شماره چهار، تیر ماه ۱۴۰۳(۱۴۸-۱۲۷)

بررسی و بهینه سازی پارامترهای فرآیند تولید سوخت زیستی بیودیزل از روغن پسماند خوراکی به روش سطح پاسخ

احمد عباس زاده مایوان [*][1]

abbaszadeh@gau.ac.ir

عباس رضایی اصل[2]

احمد تقی زاده علی‌سرایی[2]

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۲/۷ **تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۰/۲۰**

چکیده

زمینه و هدف: امروزه با توجه به نگرانی‌های زیست محیطی و بحران‌های انرژی، استفاده از سوخت‌های زیستی نظیر بیودیزل از جایگاه ویژه‌ای برخوردار است. از این‌رو، هدف اصلی پژوهش حاضر بررسی، مدل‌سازی و یافتن شرایط بهینه فرآیند تولید بیودیزل از روغن پسماند خوراکی است.

روش بررسی: به منظور بررسی، مدل‌سازی و بهینه سازی پارامترهای موثر بر فرآیند تولید بیودیزل از روغن پسماند خوراکی از روش سطح پاسخ و طرح آزمایشی باکس-بنکن استفاده شد. پارامترهای مستقل انتخابی شامل نسبت متانول به روغن (m/m ۱:۳ – ۱:۹)، غلظت کاتالیزور (w/w٪ ۲-۱) و دمای واکنش (°C ۵۵-۴۵) در نظر گرفته شد. با توجه به طرح آزمایشی تمامی ۱۷ آزمایش، پس از اعمال شرایط یکسان (همزنی rpm ۶۰۰ و زمان واکنش min ۷۵) انجام و بازده تولید به عنوان پاسخ در نظر گرفته شد.

یافته‌ها: بر اساس نتایج مدل‌سازی، مدل رگرسیونی درجه دوم با ضریب تبیین، خطای استاندارد و ضریب تغییرات به ترتیب برابر ۹۷/۴۰ ٪، ۰/۸۲۷ و ۰/۸۸۲ ٪ حاصل شد. نتایج نشان داد اثر تکی تمامی پارامترهای انتخابی و اثر متقابل غلظت کاتالیزور و دمای واکنش بر میزان بازده بیودیزل معنی‌دار بوده است. نتایج فرآیند بهینه سازی نشان داد که شرایط بهینه متغیرهای مستقل شامل نسبت متانول به روغن، غلظت کاتالیزور و دمای واکنش به ترتیب به صورت ۶/۲۳ : ۱، w/w% ۱/۶۳ و °C ۵۴/۲۴ منجر به بیشترین بازده تولید بیودیزل (۹۸٪/۶۲) خواهد شد.

۱- استادیار گروه مهندسی مکانیک بیوسیستم، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران. [*](مسوول مکاتبات)

۲- دانشیار گروه مهندسی مکانیک بیوسیستم، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران.

بحث و نتیجه‌گیری: با توجه به تعادلی بودن واکنش ترانس‌استریفیکاسیون و تبخیر متانول از محیط واکنش، روند بازده بیودیزل تولیدی ابتدا افزایشی و در ادامه به‌صورت کاهشی مشاهده شد. لذا یافتن شرایط بهینه واکنش تاثیر به‌سزایی در رسیدن به بازده بیشتر خواهد داشت. همچنین تفاوت قابل توجهی بین ویژگی‌های بیودیزل تولید شده از روغن‌های پسماند و تازه مشاهده نگردید و تنها فرآیندهای پیش فرآوری، جداسازی گلیسرین و خالص‌سازی با چالش‌های فنی و اقتصادی بیشتری همراه می‌شود.

واژه‌های کلیدی: بیودیزل، روغن پسماند خوراکی، روش سطح پاسخ، بهینه سازی، ویژگی‌های سوخت.

J. Env. Sci. Tech., Vol 26, No. 4, July, 2024

Modeling and optimization of biodiesel production process from waste cooking oil using response surface methodology

Ahmad Abbaszadeh-Mayvan [1*]
abbaszadeh@gau.ac.ir
Abbas Rezaeiasl [2]
Ahmad Taghizadeh-Alisaraei [2]

Admission Date: January 10, 2024 Date Received: April 27, 2023

Abstract

Background and Objective: Nowadays, due to environmental concerns and energy crises, the use of biofuel resources such as biodiesel has become very important. Therefore, the main goal of the current study is to investigate, model and, find the optimal conditions for the biodiesel production process from waste cooking oils using the response surface method.

Material and Methodology: RSM based on Box-Behnken was applied to investigate, model and, optimize the influence of reaction parameters, such as methanol to oil ratio (3:1–9:1 m/m), catalyst concentration (1–2 w/w%), and reaction temperature (45–55 ℃), on biodiesel yield from waste cooking oil (WCO). According to the DOE, all 17 runs were performed after applying the same reaction conditions (mixing 600 rpm and reaction time 75 min) and the biodiesel yield was considered as a response.

Findings: Based on the modeling results, the coefficient of determination, standard error and, coefficient of variation (C.V) of the regression model was 97.40%, 0.827 and 0.882%, respectively. The ANOVA results showed that all selected parameters of oil-methanol ratio, catalyst concentration and, reaction temperature had a significant effect on biodiesel yield. The results of the optimization process showed that the optimal conditions of independent variables including oil-methanol ratio, catalyst concentration and reaction temperature of 1: 6.23 (m/m), 1.63% (w/w) and, 54.24 ℃, respectively, led to the highest biodiesel yield (98.62%).

Discussion and conclusion: Considering the equilibrium nature of the transesterification reaction and methanol evaporation from the reactor, the biodiesel yields first increased and then decreased. Therefore, finding the optimal reaction conditions will have a significant impact on achieving a higher yield. Also, no significant difference was observed between the characteristics of biodiesel produced from WCO and fresh oils, and only the pre-processing processes of WCO and glycerin separation and purification will be associated with more technical and economic challenges.

Key words: Waste cooking oil, Response surface methodology, Optimization, Fuel characterization.

1- Assistant Prof., Department of Biosystems Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Gorgan, Iran. *(*Corresponding Author*)
2- Associate Prof., Department of Biosystems Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Gorgan, Iran.

مقدمه

امروزه به‌واسطه رشد روز افزون میزان انرژی مصرفی در جهان و کاهش تدریجی منابع موجود انرژی‌های فسیلی و همچنین نگرانی‌های ناشی از آلایندگی این منابع سبب شده است تا گرایش و علاقمندی‌های زیادی به بررسی امکان استفاده از منابع انرژی تجدیدپذیر در میان دولت‌ها و پژوهشگران ایجاد شود. سوخت‌های زیستی (بیوفیول) حاصل از منابع زیست توده (بیوماس) یکی از انواع منابع انرژی تجدیدپذیر می‌باشند. امروزه بخش زیادی از سوخت مصرفی خودروها (در بخش حمل و نقل)، تراکتورها و ماشین‌های خودگردان نظیر کمباین‌ها و ایستگاه‌های پمپاژ آب (در بخش کشاورزی)، سوخت پترودیزل (گازوئیل) است از این‌رو سوخت بیودیزل به دلیل خواص سوختی مشابه می‌تواند به عنوان یک جایگزین مناسب برای سوخت پترودیزل در نظر گرفته شود. سوخت بیودیزل در مقایسه با سوخت پترودیزل دارای مزایایی نظیر آلایندگی کمتر (به‌طور میانگین در حدود ۴۰ درصد)، تجدیدپذیری، غیر سمی بودن و ماده خام اولیه مورد نیاز در دسترس می‌باشد. بیودیزل عبارت است از مونوآلکیل استر اسیدهای چرب که حاصل واکنش ترانس استریفیکاسیون یک الکل (متانول و اتانول) با تری‌گلیسریدها (روغن‌های گیاهی و حیوانی) است (1).

یکی از چالش‌های اساسی پیش روی صنعت بیودیزل موضوع قابلیت رقابت پذیری قیمتی آن با سوخت پترودیزل است. با توجه به نتایج پژوهش‌ها بیش از ۷۵ درصد قیمت تمام شده سوخت بیودیزل مربوط به هزینه روغن است از این‌رو یافتن منابع روغنی ارزان قیمت و در دسترس می‌تواند گام بسیار مهمی در راستای رقابتی‌تر نمودن این زیست سوخت باشد (2–5). با توجه به این-که استفاده از روغن‌های تازه در تضاد با کاربرد این منابع به عنوان خوراک انسان است لذا، یکی از منابع روغن ارزان قیمت، روغن-های پسماند خوراکی است (2,3). روغن‌های پسماند خوراکی به عنوان یک پسماند خروجی آشپزخانه‌ها، رستوران‌ها، فست فودها و صنایع و کارخانجات صنایع غذایی شناخته می‌شوند (6). امروزه متأسفانه در کشور ایران درصد زیادی از این روغن‌های پسماند خوراکی به عنوان افزودنی خوراک دام و طیور و همچنین در صنایع آرایشی و بهداشتی و بعضاً با انجام برخی فرآیندها دوباره به مصرف انسانی می‌رسند. شکل‌های فعلی استفاده از روغن‌های پسماند می‌توانند به طور مستقیم و غیر مستقیم بر روی سلامت انسان تأثیرات منفی عمده‌ای ایجاد نمایند. به دلیل وجود ترکیبات Dioxin در پسماندها، استانداردهای ارائه شده توسط اتحادیه کشورهای اروپایی در سال ۲۰۰۳، استفاده از پسماندهای روغن‌های گیاهی را در تولید خوراک دام و طیور ممنوع اعلام کرده است.

در صورت استفاده از روغن‌های گیاهی پسماند و چربی‌های حیوانی به عنوان خوراک فرآیندهای تولید بیودیزل، هزینه‌های خوراک در مقایسه با روغن‌های گیاهی تازه، ۵۰٪ کاهش می‌یابد. کشورهای چین، ایالات متحده آمریکا و کشورهای اروپای غربی بزرگترین تولیدکنندگان بیودیزل با استفاده از روغن‌های گیاهی پسماند می‌باشند. در سال ۲۰۲۱ میلادی، هزینه تولید بیودیزل از روغن گیاهی در حدود ۸۳۰-۸۲۰ یورو به ازای هر تن بیودیزل گزارش شده است، این در حالی است که اگر از روغن‌های پسماند برای تولید بیودیزل استفاده شود هزینه‌های تولید در حدود ۶۰ درصد کاهش و به مقدار ۳۰۰-۲۹۰ یورو به ازای هر تن کاهش خواهد یافت (7). علاوه بر مزیت بالا، مشاهده شده است که بازیافت و استفاده از روغن‌های گیاهی پسماند در تولید بیودیزل منجر به کاهش ۸/۰۰۰/۰۰۰ دلار در هزینه سامانه تصفیه فاضلاب در یک منطقه شهری با جمعیت ۵۰۰۰ نفر خواهد شد (8). از این‌رو، استفاده از روغن‌های پسماند خوراکی در صنعت بیودیزل علاوه بر مزیت‌های اقتصادی، مزایای زیست محیطی نظیر جلوگیری از رهاسازی این پسماند در محیط زیست (فاضلاب‌ها) و آسان‌تر شدن فرآیند تصفیه فاضلاب‌های شهری و صنعتی را نیز به دنبال خواهد داشت.

با توجه به شرایط جمع آوری روغن‌های پسماند برخی امکان افزایش برخی مشخصات نظیر محتوی رطوبت و میزان اسیدهای چرب ازاد (FFA) وجود دارد. از این‌رو، در صورت عدم رعایت شرایط مناسب واکنش ترانس‌استریفیکاسیون، فرآیند تولید بیودیزل می‌تواند با چالش‌هایی نظیر انجام پیش واکنش استریفیکاسیون (9)، تشکیل صابون و امولسیون (10)، مشکل شدن فرآیند جداسازی گلیسیرین (11)، افزایش میزان آب مورد

نیاز فرآیند خالص‌سازی (12) و در نهایت کاهش بازده تولید بیودیزل و افزایش هزینه فرآیند و آلودگی‌های زیست محیطی را به دنبال داشته باشد. بنابراین علاوه بر نوع روغن، پارامترهای عملیاتی واکنش نیز بر کیفیت سوخت بیودیزل تولیدی و در نهایت هزینه تمام شده تاثیر گذار است. پارامترهای اصلی تاثیر گذار بر فرآیند تولید بیودیزل عبارتند از نوع رآکتور، نوع کاتالیزور و غلظت مورد استفاده، نوع الکل و نسبت مولی مورد استفاده، دمای واکنش، زمان واکنش و شدت همزنی (13,14).

انتخاب رآکتور مناسب می‌تواند تاثیر به‌سزایی در بازده و هزینه فرآیند تولید از طریق تاثیر بر زمان واکنش، میزان کاتالیزور و متانول مصرفی و انرژی مصرفی فرآیند داشته باشد. بیشتر بیودیزل تجاری در جهان با استفاده از رآکتورهای مخزن همزن-دار (STR) تولید می‌شود (14).

هدف از به‌کارگیری کاتالیزور افزایش سرعت انجام واکنش از طریق کاهش مقدار انرژی فعال‌سازی می‌باشد (14). در واکنش ترانس استریفیکاسیون سه نوع کاتالیزور استفاده می‌شود: بازی، اسیدی و آنزیمی (15,16). بر اساس این‌که کاتالیزور با مواد واکنش دهنده (روغن و الکل) دارای فاز یکسان و یا متفاوت باشد نیز کاتالیزورها به دو دسته همگن و ناهمگن تقسیم‌بندی می-شوند. در حال حاضر کاتالیزورهای همگن بازی (KOH و NaOH) به دلیل سرعت بالای واکنش و شرایط واکنشی آسان بیشترین استفاده را در صنعت تولید بیودیزل به خود اختصاص داده‌اند (16–14). یکی دیگر از پارامترهای بسیار تاثیر گذار در واکنش ترانس استریفیکاسیون، نسبت روغن به الکل می‌باشد. الکل‌های مورد استفاده شامل الکل‌های سبک نظیر اتانول، پروپانول، بوتانول و پنتانول است. از این متانول به دلیل قابلیت امتزاج بیشتر با روغن، عدم تشکیل آزتروپ با آب (17) و ارزان‌تر بودن بیشترین کاربرد را در صنعت تولید بیودیزل به خود اختصاص داده است. از نظر استوکیومتریک هر مول روغن (تری-گلیسرید) با سه مول متانول واکنش می‌دهد، اما در عمل با هدف افزایش سرعت و بازده واکنش از نسبت‌های مولی بالاتر استفاده می‌شود. مقدار متانول مورد نیاز واکنش به نوع کاتالیزور بسیار وابسته می‌باشد (18). دمای واکنش نیز از پارامترهای تاثیر گذار بر سرعت انجام واکنش می‌باشد. به‌طوری‌که افزایش دما از طریق کاهش ویسکوزیته روغن سبب اختلاط بهتر روغن و متانول (انتقال جرم بهتر) و به دنبال آن افزایش سرعت واکنش می‌گردد. اما انجام واکنش در درجه حرارت‌های بالاتر از دمای جوش الکل (متانول، ۶۴/۴ °C) منجر به کاهش بازده تولید بیودیزل خواهد شد زیرا از طرفی سبب تبخیر متانول و خارج شدن از محیط واکنش خواهد شد (19) و از طرف دیگر در دماهای بالاتر هیدرولیز بیودیزل (متیل استر اسید چرب) به اسیدهای چرب و متانول می‌گردد (20). به‌طور کلی بازده تولید بیودیزل با افزایش زمان واکنش افزایش می‌یابد اما با در نظر گرفتن برگشت پذیر بودن واکنش و اهمیت میزان انرژی مصرفی مخصوص واکنش، انجام واکنش ترانس‌استریفیکاسیون در مدت زمان بهینه از اهمیت بسیار بالایی برخودار می‌باشد. با توجه به گزارش‌ها، بهینه زمان واکنش در بازه ۱۲۰-۶۰ min در زمان استفاده از رآکتور مخزن همزن‌دار و در شرایط کاتالیزور همگن بازی و الکل متانول است (20).

با هدف دستیابی به شرایط بهینه واکنش ترانس استریفیکاسیون پژوهش‌های مختلفی انجام شده است. هاره و همکاران (۲۰۱۸) به بررسی آزمایشگاهی فرآیند تولید بیودیزل از روغن کارانجا پرداختند. نتایج پژوهش آن نشان داد که بیشترین بازده تولید بیودیزل ۸۴ درصد در شرایط نسبت مولی متانول به روغن ۹:۱، غلظت کاتالیزور (NaOH) ۱ درصد وزنی، زمان واکنش min ۹۰ و زمان واکنش ۶۰ °C به‌دست آمده است (21). آوورانتی و همکاران (۲۰۱۹) در پژوهشی به بررسی تولید بیودیزل از روغن‌های پسماند گیاهی و پالم با استفاده از رآکتور همزن مغناطیسی در دمای ۶۰ °C و شدت همزنی ۳۰۰ rpm پرداختند. نتایج آن‌ها نشان داد که بیشترین بازده تولید بیودیزل در شرایط نسبت روغن به متانول ۱۲:۱ و غلظت کاتالیزور KOH ۱/۵ درصد وزنی به ترتیب برابر با ۹۷ و ۹۰ درصد حاصل شده است (22). خوب بخت و کریمی (۲۰۲۰) در پژوهشی به بررسی تاثیر پارامترهای نسبت مولی متانول، زمان واکنش و دمای واکنش بر بیودیزل تولیدی از روغن پسماند در یک رآکتور مخزن همزن دار پرداختند. نتایج آن‌ها نشان داد که نسبت مولی متانول به روغن ۶:۱، زمان واکنش ۶۰ min و دمای واکنش ۶۰ °C

منجر به بیشترین بازده تبدیل به مقدار ۹۵ درصد شده است (23).

از این‌رو، هدف از این مقاله بررسی، مدل‌سازی و بهینه سازی تاثیر پارامترهای عملیاتی نظیر نسبت مولی متانول به روغن، غلظت کاتالیزور و دمای واکنش بر فرآیند تولید سوخت بیودیزل از روغن پسماند به روش سطح پاسخ (Response surface methodology) است.

مواد و روش‌ها

تهیه و آماده سازی خوراک آزمایش

پیش فرآوری روغن‌های پسماند

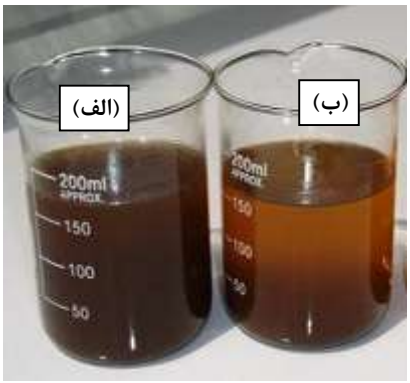
در این پژوهش از روغن های پسماند خوراکی رستوران دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان به عنوان ماده اولیه استفاده شد. در جدول ۱ برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی روغن پسماند مورد استفاده آورده شده است. اندازه‌گیری چگالی و گرانروی با استفاده از دستگاه ویسکومتر مدل SVM3000 ساخت شرکت Anton paar، و نقطه اشتعال نیز با استفاده از دستگاه مدل MINIFLASH FLP/FLA ساخت شرکت Grabner انجام شد.

جدول ۱- مشخصات روغن پسماند

Table 1. Characteristics of waste cooking oil

خصوصیت	واحد	مقدار اندازه‌گیری شده
چگالی (دمای ۱۵°C)	kg/m^3	۹۱۱/۰۴
گرانروی (دمای ۴۰°C)	mm^2/s	۳۹/۷۶
نقطه اشتعال	°C	۲۳۵
اسیدهای چرب ازاد (FFA)	%	۱/۲
وزن مولکولی	g/mol	۸۷۶/۹۲

پیش فرآوری روغن پسماند با هدف حذف باقی‌مانده مواد غذایی، جداسازی آب و کاهش سطح اسیدهای چرب آزاد می‌باشد. از این‌رو، در ابتدا روغن‌های پسماند به مدت ۲۴ ساعت درون ظرف نگهداری شدند تا ناخالصی‌هایی نظیر پسماند مواد غذایی و ذرات جامد ته نشین و جداسازی گردند. در مرحله بعد به منظور حذف آب، نمونه روغن در دمای ۱۰۰ °C به مدت ۶ ساعت در داخل آون قرار گرفت. در شکل ۲ تصویری از نمونه روغن پسماند قبل و بعد از فرآوری آورده شده است.



شکل ۱- روغن پسماند خوراکی الف) قبل و ب) بعد از مرحله پیش‌فرآوری

Figure 1. Waste cooking oil A) before pretreatment and B) after pretreatment

تیتراسیون روغن پسماند

با هدف اندازه‌گیری میزان اسیدهای چرب آزاد درون نمونه روغن پسماند از روش تیتراسیون استفاده شد. در این روش ۱ گرم از نمونه به همراه ۱۰ میلی لیتر الکل ۲-پروپانول به ارلن اضافه شد. سپس با افزودن چند قطره فنل فتالئین با سود ۰/۱ فرآیند تیتراسیون تا صورتی شدن نمونه ها ادامه یافت. در نهایت برای بررسی و اندازه گیری حجم سود استفاده شده برای آزمایش رابطه (۱) در نظر گرفته شده است تا اسید های آزاد بدست آیند (17).

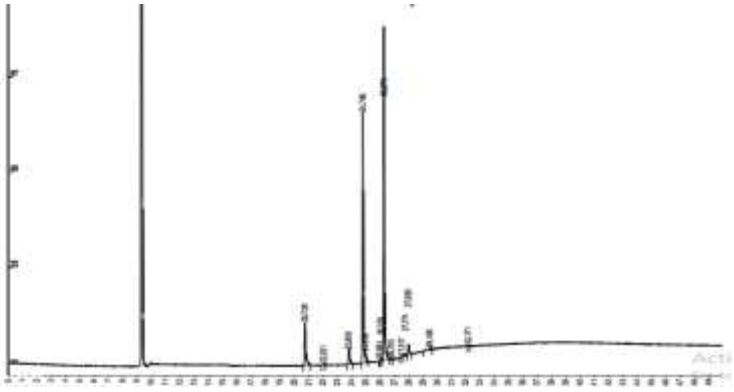
$$FFA = \frac{282 \times N \times 100 \times V}{1000 \times W} \qquad (۱)$$

که در این رابطه N: نرمالیته سود مصرفی، V: حجم سود مصرفی (mL) و W: وزن نمونه (mg) می‌باشد.

همچنین در این رابطه عدد ۲۸۲ وزن مولکولی اسید اولئیک است. پس از انجام آزمایش میزان اسیدهای چرب آزاد نمونه روغن ۱/۲ درصد محاسبه گردید که این موضوع نشان دهنده آن است که فرایند تولید بیودیزل را می‌توان بدون نیاز به استریفیکاسیون با کاتالیزور اسیدی و تنها در یک مرحله به روش ترانس استریفیکاسیون با کاتالیزور قلیایی انجام داد.

تعیین ترکیب اسیدهای چرب موجود در روغن پسماند

از دستگاه کروماتوگرافی گازی با ستون سیلیکای موئین به طول ۱۰۰ m، قطر داخلی ۰/۲ mm و ضخامت ۰/۲۵ µm و آشکار ساز FID در ساخت شرکت طیف گستر جهت اندازه گیری ترکیبات اسید چرب روغن استفاده شد. برنامه حرارتی ستون از دمای اولیه ۱۵۰ °C شروع و به تدریج با سرعت ۳ $^{\circ}C/_{min}$ افزایش و به دمای نهایی ۲۴۰ °C رسانده شد. روش کار بر مبنای پروتکل BF3 جهت اندازه گیری اسید های چرب موجود در روغن پسماند استفاده شد (24). در این پژوهش از استانداردهای ISIRI 4090 و ISO 5509 جهت انجام آزمایش ها در نظر گرفته شد. در شکل ۲ شکل کروماتوگرام نمونه روغن پسماند آورده شده است.



شکل ۲- گازکروماتوم روغن پسماند خوراکی

Figure 2. GC Chromatogram of waste cooking oil

نتایج کروماتوگرافی گازی روغن پسماند مورد استفاده در آزمایش‌ها در جدول ۲ نشان داده شده است.

جدول ۲- ترکیبات اسید چرب روغن پسماند خوراکی

Table 2. Fatty acid composition of waste cooking oil

اسم تجاری	ساختار شیمیایی	C:D	نسبت اجزای سازنده (%wt)
Palmitic	$CH_3(CH2)_{14}COOH$	(C16:0)	۸/۵۸
Stearic	$CH_3(CH2)_{16}COOH$	(C18:0)	۳/۳۲
Oleic	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$	(C18:1)	۳۶/۶۲
Linoleic	$CH_3(CH_2)_4CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$	(C18:2)	۴۶/۵۷
Linolenic	$CH_3CH_2CH=CHCH_2CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$	(C18:3)	۲/۲۸
Eicosenoic	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_9COOH$	(C20:1)	۰/۵۵
Unknown	Unknown	Unknown	۲/۰۸

پس از آماده سازی روغن و تعیین ترکیب درصد اسید چرب روغن به روش گاز کروماتوگرافی، جرم مولکولی نمونه روغن با استفاده از معادلات زیر استفاده شده است. تعیین جرم مولی نمونه روغن جهت تعیین میزان متانول مورد نیاز در واکنش ضروری است.

$$MW_{FA} = \sum (MW_i \times X_i) \quad (۲)$$

$$MW_{oil} = 3 \times \sum (MW_i \times X_i) + 38.049 \quad (۳)$$

که در آن:

MW_{FA}: جرم مولی میانگین اسیدهای چرب (g/mol)، MW_i: جرم مولی اسید چرب i ام (g/mol)، X_i : درصد جزئی اسید چرب i ام (٪) و MW_{oil} : جرم مولی میانگین روغن (g/mol) است.

عدد ۳۸/۰۴۹ در رابطه ۳ اشاره به جرم مولی هسته گلیسرولی موجود در یک مولکول تری گلیسیرید دارد. پس از انجام محاسبات جرم مولکولی نمونه روغن پسماند برابر با g/mol ۸۷۵/۳۵ محاسبه گردید.

بهینه سازی و تجزیه و تحلیل آماری

در این پژوهش با هدف یافتن شرایط بهینه واکنش تولید بیودیزل از روغن پسماند و بررسی آثار اصلی و متقابل پارامترهای واکنشی نظیر نسبت مولی متانول به روغن (m/m)، غلظت کاتالیزور (w/w%) و دمای واکنش (°C) بر بازده فرآیند تولید بیودیزل، از روش سطح پاسخ (RSM) استفاده شد. در روش سطح پاسخ، علاوه بر امکان بررسی چگونگی تاثیر فاکتورها بر نتایج آزمایش‌ها، این امکان وجود دارد تا بتوان حالت بهینه فاکتورها را نیز پیدا نمود. از این‌رو در این پژوهش، در محیط نرم افزار Design expert 11 از روش باکس- بنکن (Box–Behnken) استفاده شد. با توجه به مرور پژوهش‌های گذشته، در جدول ۳ متغیرهای مستقل، سطوح انتخاب شده و سطوح کد بندی هر یک از متغیرها نشان داده شده است.

جدول ۳- متغیرهای مستقل انتخابی و سطوح کدبندی در روش سطح پاسخ

Table 3. Actual and coded levels of variables for RSM

متغیر مستقل		سطوح کد بندی		
	نماد	۱	۰	۱-
نسبت مولی متانول به روغن (m/m)	A	۹	۶	۳
غلظت کاتالیزور (w/w%)	B	۲	۱/۵	۱
دمای واکنش (°C)	C	۵۵	۵۰	۴۵

از این‌رو، با انتخاب طرح آزمایشی BBD و در شرایط وجود ۳ متغیر، تعداد آزمایش مشخص شده ۱۷ عدد بوده که ۵ تکرار برای نقطه مرکزی در نظر گرفته شد. در جدول ۴ طرح آزمایشی و تیمارهای آزمایشی مشخص شده در طرح آزمایش باکس-بنکن آورده شده است.

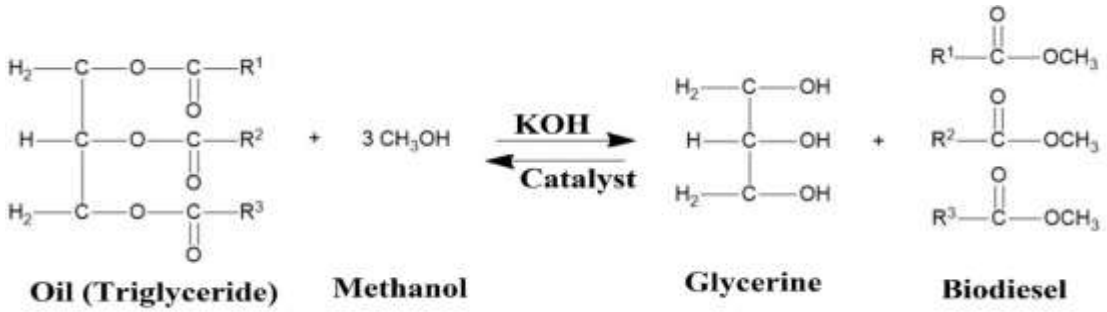
جدول ۴- ماتریس طراحی آزمایشی در طرح آزمایش باکس-بنکن به روش سطح پاسخ

Table 4- Experimental design matrix using RSM-BBD

شماره آزمایش	نسبت مولی متانول به روغن (m/m)	غلظت کاتالیزور (%w)	دمای واکنش (°C)
	A	B	C
۱	۳	۱/۵	۴۵
۲	۶	۲	۴۵
۳	۳	۲	۵۰
۴	۶	۱	۴۵
۵	۳	۱	۵۰
۶	۹	۱	۵۰
۷	۶	۱/۵	۵۰
۸	۹	۱/۵	۴۵
۹	۶	۱	۵۵
۱۰	۹	۱/۵	۵۵
۱۱	۳	۱/۵	۵۵
۱۲	۶	۵	۵۵
۱۳	۶	۱/۵	۵۰
۱۴	۶	۱/۵	۵۰
۱۵	۹	۲	۵۰
۱۶	۶	۱/۵	۵۰
۱۷	۶	۱/۵	۵۰

فرآیند تولید بیودیزل

به منظور تولید بیودیزل از روش ترانس استریفیکاسیون با کاتالیزور بازی همگن استفاده گردید. در شکل ۳ معادله واکنش ترانس استریفیکاسون آورده شده است (1,25). بر اساس نسبت استوکیومتریک در واکنش ترانس استریفیکاسیون به ازای هر یک مول روغن نیاز به سه مول متانول می‌باشد. اما به علت این‌که واکنش ترانس استریفیکاسیون یک واکنش تعادلی برگشت پذیر است در این پژوهش به جهت بررسی تأثیر نسبت مولی متانول به روغن سه نسبت مولی مختلف شامل ۱:۳، ۱:۶ و ۱:۹ مورد آزمایش قرار گرفت. از این رو، برای هر آزمایش جهت تولید بیودیزل با استفاده از جرم مولی روغن پسماند (جرم مولی ۸۷۵/۳۵ گرم بر مول) و جرم مولی متانول (جرم مولی ۳۲/۰۴ گرم بر مول) نسبت‌های مولی متانول به روغن تعیین گردید.



شکل ۳- واکنش ترانس استریفیکاسیون

Figure 3. Transesetrification reaction

(الف) **(ب)** **(ج)**

به منظور بررسی تاثیر غلظت کاتالیزور قلیایی هیدروکسید پتاسیم (KOH) بر پیشرفت واکنش ترانس استریفیکاسیون، سه غلظت کاتالیزور مختلف (۱، ۱/۵ و ۲ %w/w) مورد بررسی و ازمایش قرار گرفت. جهت افزایش اثر گذاری کاتالیزور بر پیشرفت واکنش در ابتدا کاتالیزور در داخل متانول مورد استفاده در هر ازمایش حل گردید. سپس روغن، مخلوط متانول و کاتالیزور (متوکسید) در داخل رآکتور واکنشی (ارلن یک لیتری) وارد گردید (شکل ۴-الف). به منظور اعمال درجه حرارت (۴۰، ۵۰ و ۵۵ °C) و همزنی موثر (۶۰۰ rpm) از یک همزن-هیتر مغناطیسی (شرکت آرین آزما، مدلD500) استفاده گردید (شکل ۴-ب). مدت زمان واکنش برای تمامی آزمایش‌ها min ۷۵ ثابت در نظر گرفته شد. پس از انجام واکنش، جداسازی گلیسرین به روش جداسازی ثقلی پس از گذشت min ۹۰ انجام گرفت (شکل ۴-ج). پس از جداسازی گلیسرین فاز بیودیزل به منظور خالص‌سازی با استفاده از روش آبشویی در دو مرحله پالایش گردید (شکل ۴-د) و در انتها به منظور حذف آب باقیمانده در بیودیزل، فاز بیودیزل به مدت min ۶۰ در داخل آون (شرکت فاطر الکتریک، مدل ۶۱۰) با دمای °C ۱۰۵ نگهداری گردید.

(د)

شکل ۴- مراحل انجام واکنش تولید بیودیزل الف) مخلوط واکنش قبل از شروع واکنش ترانس استریفیکاسیون ب) مخلوط واکنش در حین واکنش ج) مرحله جداسازی گلیسرین د) مرحله آبشویی بیودیزل

Figure 4. Stages of biodiesel production reaction, A) reaction mixture before starting the transesterification reaction, B) reaction mixture during the reaction, C) glycerin separation stage, D) biodiesel purification stage

پس از اتمام مراحل هر یک از واکنش‌ها (واکنش، جداسازی گلیسرین و آبشویی)، به منظور بررسی بازده تبدیل واکنش‌ها از رابطه زیر استفاده گردید (26–28).

$$\text{بازده تولید}(\%) = \left(\frac{\text{وزن فاز بیودیزل}}{\text{وزن روغن}}\right) \times 100 \qquad (۴)$$

نتایج و بحث

مدلسازی و تجزیه و تحلیل آماری

در جدول ۵ نتایج آزمایشگاهی و مقادیر پیش بینی شده بازده تولید بیودیزل به ازای هر یک از آزمایش‌ها آورده شده است. به منظور بررسی و مدل‌سازی فرآیند تولید بیودیزل در شرایط استفاده از روغن پسماند و الکل متانول و کاتالیزور هیدروکسیدپتاسیم، با توجه به تحلیل داده‌ها به روش سطح پاسخ و طرح باکس-بنکن (BBD-RSM) مشخص گردید که مدل رگرسیونی از نوع چند جمله‌ای درجه دوم کامل‌ترین مدل برای تخمین بازده تولید بیودیزل می‌باشد. شکل کلی تابع چند جمله‌ای درجه دوم به صورت رابطه ۴ می‌باشد:

$$Y=\beta_0+\sum_{i=1}^{k}\beta_i X_i+\sum_{i=1}^{k}\beta_{ii}X_i^2+\sum_{i=1}^{k}\sum_{=j=i+1}^{k}\beta_{ij}X_iX_j+\varepsilon \quad (۴)$$

که در آن Y پاسخ (متغیر وابسته)، β_0 ضریب ثابت، β_i ، β_{ii} و β_{ij} به ترتیب ضرایب خطی، مربعی و اثر متقابل پارامترها، X_i و X_j متغیرهای مستقل و ε خطای پیش بینی نشده می‌باشد.

جدول ۵- بازده بیودیزل آزمایشگاهی و تخمین زده شده (٪)

Table 5. Experimental and predicted biodiesel yield (%)

بازده تولید (٪)		
شماره آزمایش	**آزمایشگاهی (واقعی)**	**تخمین زده شده**
۱	۸۹/۱۰	۸۹/۱۳
۲	۹۴/۱۵	۹۴/۶۵
۳	۸۹/۶۵	۸۹/۱۱
۴	۹۰/۲۵	۸۹/۴۸
۵	۸۴/۶۵	۸۵/۳۸
۶	۹۰/۱۵	۹۰/۶۸
۷	۹۸/۱۰	۹۸/۲۲
۸	۹۲/۸۶	۹۳/۰۹
۹	۹۵/۳۲	۹۴/۸۱
۱۰	۹۶/۶۵	۹۶/۶۲
۱۱	۹۱/۹۰	۹۱/۶۷
۱۲	۹۴/۶۳	۹۵/۳۹
۱۳	۹۸/۳۲	۹۸/۲۲
۱۴	۹۸/۲۰	۹۸/۲۲
۱۵	۹۳/۴۶	۹۲/۷۲
۱۶	۹۸/۱۲	۹۸/۲۲
۱۷	۹۸/۴۰	۹۸/۲۲

در جدول ۶ نتایج آنالیز واریانس مدل رگرسیونی درجه دوم حاصل از تحلیل به روش سطح پاسخ برای بازده تولید بیودیزل بر اساس داده‌های جدول ۵ آورده شده است. این جدول نشان می‌دهد که مدل رگرسیونی پیشنهادی در پیش‌بینی روند تولید پیوسته بیودیزل با متغیرهای مستقل انتخابی در سطح ۱٪ معنی-دار است. نتایج تجزیه واریانس نشان داد که اثر تکی متغیرهای مستقل نسبت متانول به روغن (A)، غلظت کاتالیزور (B) و دمای واکنش (C) تأثیر معنی‌داری در سطح ۱ ٪ بر روی متغیر وابسته بازده تولید بیودیزل دارند. همچنین در یک نگاه کلی می‌توان دریافت که متغیر نسبت متانول به روغن با توجه به دارا بودن مقدار مجموع مربعات بالاتر بیشترین اثرگذاری را بر تغییرات متغیر وابسته بازده تولید بیودیزل داشته است. همچنین نتایج

تجزیه واریانس مربوط به اثرات متقابل نشان می‌دهد که اثر متقابل متغیرهای غلظت کاتالیزور و دمای واکنش (B×C) تأثیر معنی داری در سطح ۵ ٪ و ضرایب درجه دوم متغیرهای نسبت متانول به روغن (A^2) و غلظت کاتالیزور (B^2) تأثیر معنی داری در سطح ۱٪ بر روی متغیر وابسته بازده تولید بیودیزل دارند. بنابراین این‌طور می‌توان استنباط کرد که در میان اثرات متقابل بیشترین تأثیرگذاری مربوط به اثر متقابل دو متغیر غلظت کاتالیزور و دمای واکنش می‌باشد.

جدول ۶- نتایج آنالیز واریانس (ANOVA) بازده تولید بیودیزل از روغن پسماند خوراکی

Table 6. Analysis variance (ANOVA) of biodiesel yield from WCO

منبع تغییر	مجموع مربعات	درجه آزادی	F-value
مدل	۲۵۹/۳۵		۵۷/۰۹**
نسبت متانول به روغن (A)	۳۹/۶۹	۹	۷۸/۶۴**
غلظت کاتالیزور (B)	۱۶/۵۹	۱	۳۲/۸۶**
دمای واکنش (C)	۱۸/۴۲	۱	۳۶/۵۰**
A×B	۰/۷۱۴	۱	۱/۴۱ns
A×C	۰/۲۴۵	۱	۰/۴۸۵۴ns
B×C	۵/۲۷	۱	۱۰/۴۳*
A^2	۹۹/۲۶	۱	۱۹۶/۶۴**
B^2	۶۳/۸۹	۱	۱۲۶/۵۷**
C^2	۲/۳۴	۱	۴/۶۳ns
باقی‌مانده	۳/۵۳	۷	
عدم برازش	۳/۴۷	۳	۶۹/۱۱*
خطای خالص	۰/۰۶۶۹	۴	
کل	۲۶۲/۸۹	۱۶	

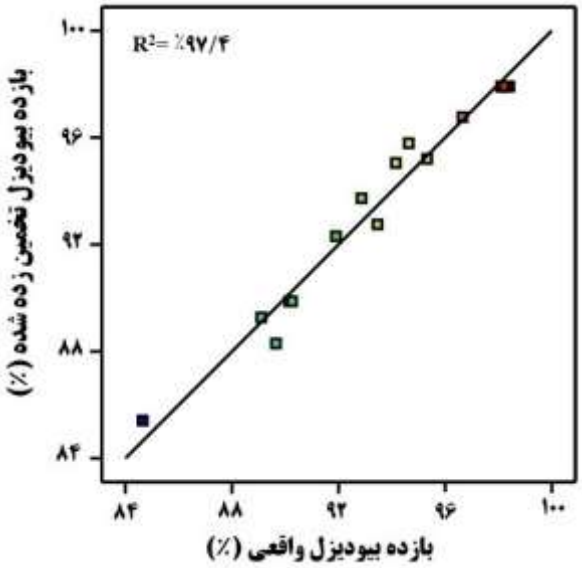
مدل اولیه رگرسیونی درجه دوم ایجاد شده برای بازده تولید در فرآیند تولید بیودیزل با در نظر گرفتن متغیرها به صورت کدبندی شده به صورت رابطه ۵ می‌باشد. علامت مثبت در پیش روی هرکدام از جمله‌ها نشان دهنده تأثیر افزایشی و علامت منفی نشان دهنده تأثیر کاهشی متغیرها بر روی پاسخ می‌باشد.

$$\text{Biodiesel Yield (\%)} = +98.23+2.23\,A+1.44\,B+1.52\,C-0.423\,(A\times B)+0.248\,(A\times C)-1.15(B\times C)-4.86A^2-3.90B^2-0.745C^2 \quad (۵)$$

با توجه به جدول ۶ پس از حذف ضرایب غیر معنی‌دار، مدل نهایی برازش داده شده با در نظر گرفتن متغیرها به صورت واقعی به صورت رابطه ۶ حاصل شد. در مدل ساده شده ضریب تبیین، خطای استاندارد و ضریب تغییرات (C.V) مدل به ترتیب برابر ۹۷/۴۰ ٪، ۰/۸۲۷ و ۰/۸۸۲ ٪ می‌باشند.

$$\text{Biodiesel Yield (\%)} = -15.45+7.27\,A+73.04\,B+0.99\,C-0.46\,(B\times C)-0.54\,A^2-15.74\,B^2 \quad (۶)$$

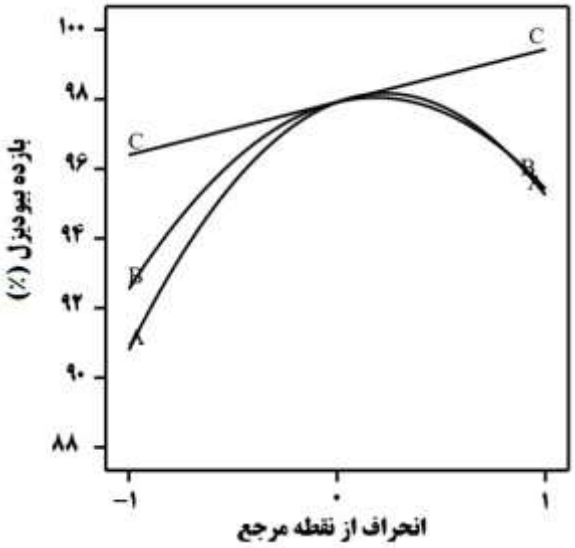
مقایسه مقادیر تجربی مشاهده شده (Actual) بازده تولید بیودیزل با مقادیر پیش بینی شده (Predicted) توسط مدل رگرسیونی در شکل ۵ تطابق نزدیک این اعداد را نشان می‌دهد.



شکل ۵- برازش داده‌های تجربی بازده تبدیل در مقابل داده‌های تخمین زده شده توسط مدل رگرسیونی BBD-RSM

Figure 5. Actual versus predicted biodiesel yield for BBD-RSM regression model

نمودار انحراف به مقایسه اثرات تمام عوامل در یک نقطه خاص از فضای طراحی کمک می‌کند. پاسخ با تغییر فقط یک عامل در دامنه خود رسم می‌شود در حالی که سایر عوامل ثابت نگه داشته می‌شوند. در شکل ۶ اثر تکی هر یک از متغیرهای مستقل بر روی بازده بیودیزل در شرایط انحراف هریک از متغیرها (بصورت کد) از نقطه مرکزی نشان داده شده است. با توجه به شکل با افزایش متغیرهای نسبت متانول به روغن (A) و غلظت کاتالیزور (B) در ابتدا میزان بازده تولید بیودیزل افزایش یافته است و بازده تولید به نقطه بیشینه خود رسیده است اما در ادامه با افزایش این دو متغیر میزان بازده بیودیزل روندی کاهشی را در پیش گرفته است. معنی دار بودن اثرات درجه دوم این دو متغیر (A^2 و B^2) در آنالیز واریانس (جدول ۶) نیز تایید کننده این موضوع است. همچنین بررسی روند تغییرات متغیر دمای واکنش (C) نشان دهنده آن است که با افزایش دمای واکنش از ۴۵ تا ۵۵ °C میزان بازده تولید بیودیزل نیز تقریبا به صورت خطی افزایش رابطه خطی بین این مقادیر نشان دهنده هم بستگی بسیار خوب (R^2= ٪۹۷/۴) بین نتایج به‌دست آمده با روش تجربی و مقادیر تخمین زده شده توسط مدل رگرسیونی می‌باشد.



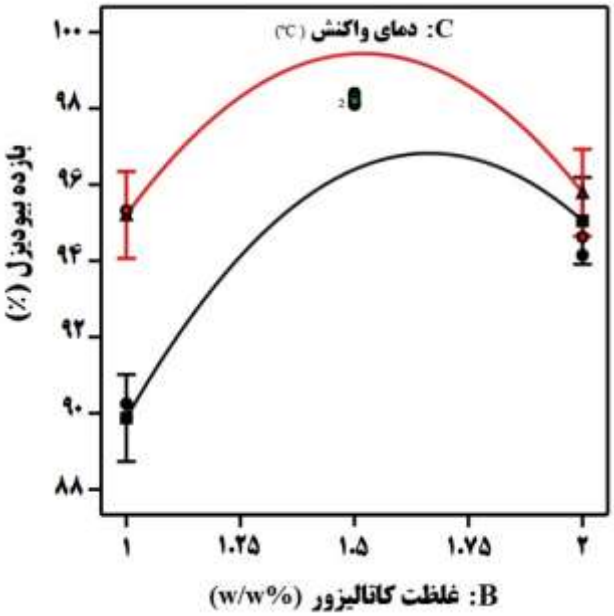
شکل ۶- نمودار تغییرات بازده بیودیزل در اثر تغییرات هر یک از متغیرهای مستقل از نقطه مرجع

Figure 6. Perturbation plot of biodiesel yield for BBD-RSM

یافته است که این موضوع در عدم معنی داری اثر درجه دوم این متغیر (C^2) نیز کاملا مشخص می‌باشد. آبا و همکاران (۲۰۱۶) نیز در پژوهشی به بررسی تاثیر درجه حرارت واکنش بر میزان بیودیزل تولید از روغن چریش در حضور کاتالیزور KOH و الکل متانول در بازه دمایی ۳۰ تا ۶۵ °C در شرایط زمان واکنش ثابت یک ساعت پرداختند نتایج آن‌ها نیز نشان داد که با افزایش دمای واکنش تا ۵۵ °C بازده بیودیزل افزایش یافته و در ادامه با نزدیک شده به دمای تبخیر متانول، بازده بیودیزل کاهش یافته است (29). در صورت استفاده از ستون رفلاکس و یا فشارهای بالتر از اتمسفر می‌توان دما های واکنش بالتر از نقطه جوش متانول را نیز استفاده کرد (30).

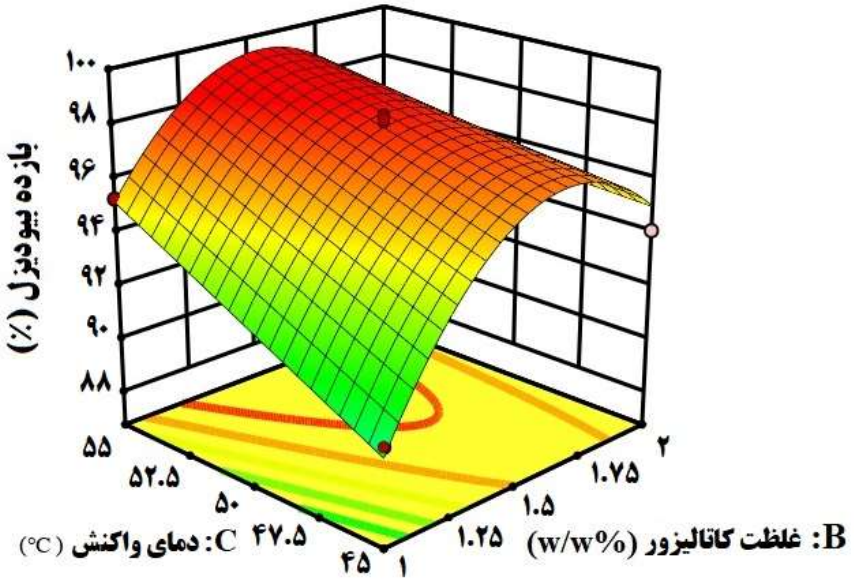
با توجه به آنالیز تجزیه واریانس و نتایج آورده شده در جدول ۶ از میان اثرات متقابل مورد بررسی تنها اثر متقابل غلظت کاتالیزور و زمان واکنش (B×C) بر روی بازده بیودیزل در سطح ٪۵ معنی‌دار می‌باشد. با توجه به شکل ۷ مشاهده می‌شود که در

شرایط غلظت کاتالیزور یکسان، با افزایش دمای واکنش بر میزان بازده بیودیزل افزوده شده است. نظر به گرماگیر بودن واکنش ترانس استریفیکاسیون، افزایش دمای واکنش در شکست پیوندهای استرهای اسید چرب از پایه گلیسرولی و واکنش تشکیل متیل استر موثر است، اما حد بالای دمای محدود کننده واکنش، دمای جوش متانول (۶۴/۷ °C) می‌باشد زیرا در دماهای بالاتر متانول موجود در محیط واکنش تبخیر و از دسترس مواد واکنش دهنده خارج می‌شود (31,32). همچنین همان‌طور که در شکل ۷ مشاهده می‌گردد در غلظت‌های کمتر کاتالیزور افزایش دمای واکنش تاثیر بیشتری بر بازده تولید بیودیزل داشته است. به عبارت دیگر با افزایش غلظت کاتالیزور علاوه بر کاهش بازده بیودیزل در هر دمای واکنش، اختلاف نمودارهای بازده تولید بیودیزل در دماهای مختلف نیز کاهش یافته است که موضوع به علت تعادلی و برگشت پذیر بودن واکنش ترانس استریفیکاسیون، افزایش ویسکوزیته مخلوط واکنشی و به دنبال آن اختلال در همزنی و انتقال جرم مناسب (22,33) و انجام واکنش های جانبی (تشکیل صابون) (34). ضریب منفی جمله مربوط به اثر متقابل این دو متغیر (B×C) در معادله ۵ نیز تایید کننده این موضوع می‌باشد به این صورت که در زمان افزایش هر دو متغیر بازده تولید بیودیزل روند کاهشی در پیش گرفته است. همچنین با توجه به شکل ۸، شیب بیشتر منحنی سطح پاسخ بازده بیودیزل در راستای محور مربوط به متغیر غلظت کاتالیزور گواه اثر گذاری بیشتر این متغیر در مقایسه با متغیر دمای واکنش بر روی بازده تولید بیودیزل می‌باشد.



شکل ۷- نمودار اثر متقابل غلظت کاتالیزور و دمای واکنش بر بازده تولید بیودیزل

Figure 7. Interaction of catalyst concentration (B) and reaction temperature (C) on the biodiesel yield



شکل ۸- منحنی سطح پاسخ بازده تولید به ازای تغییرات غلظت کاتالیزور و دمای واکنش

Figure 8. The 3D response surface plot of catalyst concentration (B) and reaction temperature (C) on the biodiesel yield

بهینه سازی فرآیند تولید بیودیزل

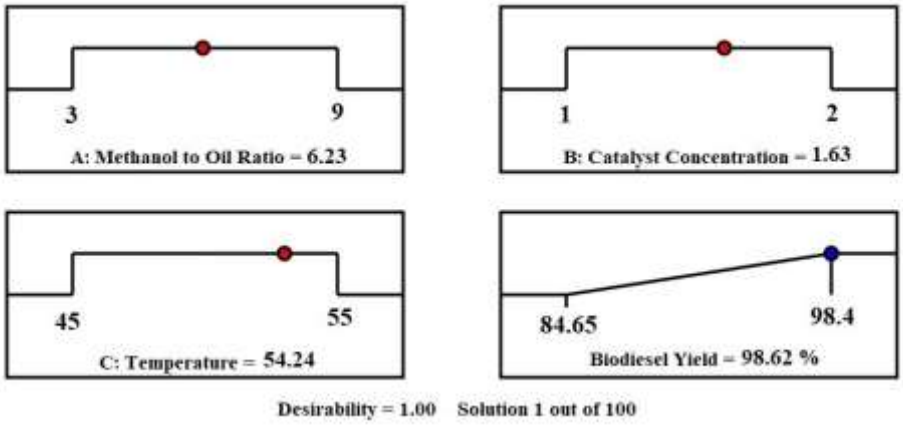
به منظور بهینه‌سازی و یافتن نقاط بهینه هر یک از متغیرهای مستقل برای شرایطی که بیشترین بازده تولید حاصل گردد، از تابع هدف (معادله ۶) استفاده شد. شرایط مرزی تعیین شده در بهینه‌سازی بدین صورت بود که مقادیر متغیرهای مستقل در محدوده آزمایش قرار بگیرند و متغیر وابسته یعنی بازده تولید بیودیزل در بیشینه ترین حالت خود باشد. در فرآیند بهینه سازی در محیط نرم افزار Design-Expert با توجه به اهمیت بالاتر بیشینه بودن بازده تولید بالاترین درجه اهمیت (+++++) برای متغیر بازده تولید و درجه اهمیت (+++) برای متغیرهای مستقل در نظر گرفته شد. خلاصه شرایط در نظر گرفته شده در فرآیند بهینه سازی در جدول ۷ آورده شده است. در ادامه نتایج بهینه سازی فرآیند تولید بیودیزل از روغن پسماند آورده شده است.

جدول ۷- شرایط در نظر گرفته شده برای متغیرهای مستقل و وابسته به منظور بهینه‌سازی عددی.

Table 7. The preset goal with constraints for all the independent and responses in numerical optimization.

متغیر	هدف	حد بالا	حد پائین	وزن دهی	درجه اهمیت
نسبت مولی متانول به روغن (m/m)	در گستره تعیین شده	۹	۳	۱	+++
غلظت کاتالیزور (w/w%)	در گستره تعیین شده	۲	۱	۱	+++
دمای واکنش (°C)	در گستره تعیین شده	۵۵	۴۵	۱	+++
بازده تولید (%)	بیشینه شدن	-		۱	+++++

با توجه به نمودار پله‌ای (شکل ۸) شرایط بهینه متغیرهای مستقل شامل نسبت روغن به متانول ۶/۲۳ : ۱، غلظت کاتالیزور w/w% ۱/۶۳ و دمای واکنش °C ۵۴/۲۴ جهت دستیابی به بیشترین بازده واکنش تولید بیودیزل (۹۸٪/۶۲) تخمین زده شده است. سایر پژوهشگران نیز نتایج مشابهی گزارش نموده‌اند (21–23,35,36).



شکل ۸- نمودار پله‌ای مطلوبیت برای نقاط بهینه متغیرهای مستقل و وابسته

Figure 8. The desirability ramps graph of the optimal conditions and combined optimization

در نهایت به منظور صحت سنجی پاسخ به‌دست آمده برای نقاط بهینه، این ترکیب بهینه به‌دست آمده در شرایط آزمایشگاه به صورت تجربی سه بار مورد ارزیابی قرار گرفت. میانگین بازده تولید برابر ۹۷/۲۷٪ به دست آمد. درصد خطای مقادیر تجربی به‌دست آمده در مقایسه با مقادیر تخمین زده شده برای بازده تولید برابر ۱/۳۶ ٪ حاصل گردید که این امر نشان دهنده تخمین مناسب مدل و نقطه بهینه پیشنهادی است.

ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی سوخت بیودیزل تولیدی از روغن پسماند

پس از انجام فرآیند بهینه سازی سوخت بیودیزل با استفاده از روش سطح پاسخ، برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نمونه سوخت بیودیزل تولیدی نظیر دانسیته، ویسکوزیته سینماتیکی، نقطه اشتعال، ارزش حرارتی و عدد ستان مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج به‌دست آمده و مقایسه انجام شده با نتایج گزارش شده توسط سایر پژوهشگران در جدول ۸ آورده شده است. نتایج به‌دست آمده نشان داد که خصوصیات بیودیزل تولیدی از روغن پسماند در پژوهش حاضر در محدوده گزارش شده توسط سایر پژوهشگران قرار دارد و تفاوت معنی داری بین خصوصیات بیودیزل تولیدی از روغن پسماند و سایر منابع روغن‌های گیاهی تازه وجود ندارد و تنها عامل تفاوت در برخی ویژگی‌ها به دلیل این است که روغن‌های پسماند خوراکی عموما از مجموع چند روغن گیاهی تازه مختلف تشکیل شده‌اند بنابراین ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن‌ها بسیار وابسته به نوع روغن‌های اولیه می‌باشد.

جدول ۸- مقایسه خصوصیات فیزیکی و شیمیایی بیودیزل تولیدی از روغن پسماند با سایر منابع روغنی

Table 8. Comparison of physical and chemical properties of biodiesel produced from WCO with other oil sources

روغن	دانسیته (g/cm^3) دمای ۱۵ °C	ویسکوزیته سینماتیکی (mm^2/s) دمای ۴۰ °C	نقطه اشتعال (°C)	ارزش حرارتی (MJ/kg)	عدد ستان	منبع
سویا	۸۸۲	۴/۱۵	۱۴۰/۱	۳۵/۷۴	۴۴/۷	(37–40)
کلزا	۸۷۹	۴/۴	۱۶۹/۵	۳۵/۸	۴۸/۲۵	(37,38)
پنبه دانه	۸۸۷	۴/۱۹	۲۱۰	۳۹/۷۵	۴۸/۱	(5,37)
نارگیل	۸۶۷	۳/۲۰	۱۱۳/۸۳	۳۵/۲	۶۴/۶۵	(41,42)
پالم	۸۷۰	۴/۵۳	۱۷۶/۷	۳۴/۴	۶۰/۵۱	(39)
آفتاب گردان	۸۶۹	۴/۲۶	۱۸۰/۳۳	۳۴/۷۱	۴۵/۷	(8,40,43–45)
روغن‌های پسماند	۸۸۰-۸۵۰	۳/۵-۵	۱۷۰-۱۲۰	۴۱-۳۴	۵۵-۴۵	(46–48)
روغن پسماند	**۸۶۰/۶۱**	**۴/۲۳**	**۱۶۲/۴**	**۳۵/۵۲**	**۵۱/۲**	**(پژوهش حاضر)**

نتیجه‌گیری

در این پژوهش با هدف بررسی و مدل‌سازی اثر پارامترهای نسبت متانول به روغن، غلظت کاتالیزور و دمای واکنش بر بازده تولید بیودیزل از روغن پسماند، از روش سطح پاسخ استفاده شد. ضریب تبیین، خطای استاندارد و ضریب تغییرات (C.V) مدل رگرسیونی به ترتیب برابر ۹۷/۴۰ ٪، ۰/۸۲۷ و ۰/۸۸۲ ٪ حاصل گردید. نتایج نشان داد تمامی پارامترهای انتخابی نسبت متانول به روغن، غلظت کاتالیزور و دمای واکنش بر بازده بیودیزل تاثیر معنی داری داشته‌اند، به‌طوری‌که با افزایش میزان سهم متانول و غلظت کاتالیزور در محیط واکنش در ابتدا شاهد افزایش میزان بازده تولید بیودیزل بوده اما در نسبت‌ها و غلظت‌های بالاتر از روند افزایشی بازده کاسته شده است. همچنین افزایش درجه حرارت واکنش، افزایش میزان بازده تولید بیودیزل را به دنبال داشته است که این موضوع به دلیل گرماگیر بودن واکنش قابل توجیه می‌باشد. نتایج فرآیند بهیه سازی نشان داد که شرایط بهینه متغیرهای مستقل شامل نسبت متانول به روغن، غلظت کاتالیزور و دمای واکنش به ترتیب به صورت ۶/۲۳ : ۱، w/w% ۱/۶۳ و ۵۴/۲۴ °C منجر به بیشترین بازده واکنش تولید بیودیزل (۹۸٪/۶۲) خواهد شد. همچنین مقایسه ویژگی‌های سوخت بیودیزل تولیدی نشان داد که تفاوت قابل توجهی بین ویژگی‌های سوخت بیودیزل تولید شده از روغن‌های پسماند و روغن‌های تازه وجود ندارد و تنها فرآیندهای پیش فرآوری روغن پسماند و همچنین فرآیندهای جداسازی گلیسرین و آبشویی بیودیزل با چالش‌های فنی و اقتصادی بیشتری همراه خواهد بود.

References

1. Abbaszaadeh A, Ghobadian B, Omidkhah MR, Najafi G. Current biodiesel production technologies: A comparative review. Energy Convers Manag 2012;63:138–48. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2012.02.027.
2. Darwin, Thifal M, Alwi M, Murizal Z, Pratama A, Rizal M. The synthesis of biodiesel from palm oil and waste cooking oil via electrolysis by various electrodes. Case Stud Chem Environ

Eng 2023;8:100512. https://doi.org/10.1016/j.cscee.2023.100512.

3. Tarigan JB, Ginting B, Perangin-angin S, Sari RN, Sianipar PF, Sitepu EK. Homogenizer-intensified amidation of free fatty acids in waste cooking oil for biodiesel production. South African J Chem Eng 2023;46:271–6. https://doi.org/10.1016/j.sajce.2023.08.011.
4. Abbaszadeh-Mayvan A, Ghobadian B, Najafi G, Yusaf T. Intensification of continuous biodiesel production from waste cooking oils using shockwave power reactor: Process evaluation and optimization through response surface methodology (RSM). Energies 2018;11. https://doi.org/10.3390/en11102845.
5. No S-Y. Inedible vegetable oils and their derivatives for alternative diesel fuels in CI engines: A review. Renew Sustain Energy Rev 2011;15:131–49. https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.08.012.
6. Mazubert A, Poux M, Aubin J. Intensified processes for FAME production from waste cooking oil: A technological review. Chem Eng J 2013;233:201–23. https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.07.063.
7. Innocenzi V, Prisciandaro M. Technical feasibility of biodiesel production from virgin oil and waste cooking oil: Comparison between traditional and innovative process based on hydrodynamic cavitation. Waste Manag 2021;122:15–25. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.12.034.
8. Demirbas A. Biodiesel- A Realistic fuel alternative for diesel emgines. Springer; n.d.
9. Sahar, Sadaf S, Iqbal J, Ullah I, Bhatti HN, Nouren S, et al. Biodiesel production from waste cooking oil: An efficient technique to convert waste into biodiesel. Sustain Cities Soc 2018;41:220–6. https://doi.org/10.1016/j.scs.2018.05.037.
10. Chakraborty R, Sahu H. Intensification of biodiesel production from waste goat tallow using infrared radiation: Process evaluation through response surface methodology and artificial neural network. Appl Energy 2014;114:827–36. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.04.025.
11. Miyuranga KAV, Arachchige USPR, Jayasinghe RA, Samarakoon G. Purification of Residual Glycerol from Biodiesel Production as a Value-Added Raw Material for Glycerolysis of Free Fatty Acids in Waste Cooking Oil. Energies 2022;15. https://doi.org/10.3390/en15238856.
12. Atadashi IM, Aroua MK, Aziz AA. Biodiesel separation and purification: A review. Renew Energy 2011;36:437–43. https://doi.org/10.1016/j.renene.2010.07.019.
13. Chozhavendhan S, Vijay Pradhap Singh M, Fransila B, Praveen Kumar R, Karthiga Devi G. A review on influencing parameters of biodiesel production and purification processes. Curr Res Green Sustain Chem 2020;1–2:1–6. https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2020.04.002.
14. Mohiddin MN Bin, Tan YH, Seow YX,

Kansedo J, Mubarak NM, Abdullah MO, et al. Evaluation on feedstock, technologies, catalyst and reactor for sustainable biodiesel production: A review. J Ind Eng Chem 2021;98:60–81. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.03.036.

15. Mani S, Kosuru Y, Delhiwala Y, Koorla PB, Mekala M. Green Technologies and Sustainability A review on the biodiesel production : Selection of catalyst , Pre-treatment , Post treatment methods. Green Technol Sustain 2024;2:100061. https://doi.org/10.1016/j.grets.2023.100061.
16. Maheshwari P, Haider MB, Yusuf M, Klemeš JJ, Bokhari A, Beg M, et al. A review on latest trends in cleaner biodiesel production: Role of feedstock, production methods, and catalysts. J Clean Prod 2022;355. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131588.
17. Van Gerpen J. Biodiesel processing and production. Fuel Process Technol 2005;86:1097–107. https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2004.11.005.
18. Musa IA. The effects of alcohol to oil molar ratios and the type of alcohol on biodiesel production using transesterification process. Egypt J Pet 2016;25:21–31. https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.06.007.
19. Günay ME, Türker L, Tapan NA. Significant parameters and technological advancements in biodiesel production systems. Fuel 2019;250:27–41. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.03.147.
20. Verma P, Sharma MP. Review of process parameters for biodiesel production from different feedstocks. Renew Sustain Energy Rev 2016;62:1063–71. https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.04.054.
21. Harreh D, Saleh AA, Reddy ANR, Hamdan S. An Experimental Investigation of Karanja Biodiesel Production in Sarawak, Malaysia. J Eng (United Kingdom) 2018;2018. https://doi.org/10.1155/2018/4174205.
22. OA A, AO A, SE A. Process Parameter Estimation of Biodiesel Production from Waste Frying Oil (Vegetable and Palm oil) using Homogeneous Catalyst. J Food Process Technol 2019;10:1–10. https://doi.org/10.35248/2157-7110.19.10.811.
23. Khoobbakht G, Karimi M. Analysis of the Parameters Affecting on the Performance and Energy Efficiency of Biodiesel Production from Waste Oil. J Environ Sci Technol 2020;22.
24. Metcalfe LD, Schmitz AA, Pelka JR. Rapid preparation of fatty acid esters from lipids for gas chromatographic analysis. Anal Chem 1966;38:514–5.
25. Bashir MA, Wu S, Zhu J, Krosuri A, Khan MU, Ndeddy Aka RJ. Recent development of advanced processing technologies for biodiesel production: A critical review. Fuel Process Technol 2022;227:107120. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.107120.
26. Birla A, Singh B, Upadhyay SN, Sharma YC. Kinetics studies of synthesis of biodiesel from waste frying oil using a heterogeneous catalyst derived from snail shell. Bioresour Technol 2012;106:95–100. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011

.11.065.
27. Foroutan R, Mohammadi R, Esmaeili H, Mirzaee F, Tamjidi S. Transesterification of waste edible oils to biodiesel using calcium oxide @ magnesium oxide nanocatalyst. Waste Manag 2020;105:373–83. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.02.032.
28. Se K, Honarvar B, Esmaeili H, Esfandiari N. Enhanced biodiesel production from chicken fat using CaO/CuFe2O4 nanocatalyst and its combination with diesel to improve fuel properties. Fuel 2019;235:1238–44. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.118.
29. Abbah EC, Nwandikom GI, Egwuonwu CC, Nwakuba NR. Effect of Reaction Temperature on the Yield of Biodiesel From Neem Seed Oil. Am J Energy Sci 2016;3:16–20.
30. Jiang W, Lu H fang, Qi T, Yan S li, Liang B. Preparation, application, and optimization of Zn/Al complex oxides for biodiesel production under sub-critical conditions. Biotechnol Adv 2010;28:620–7. https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.05.011.
31. Istiningrum RB, Aprianto T, Pamungkas FLU. Effect of reaction temperature on biodiesel production from waste cooking oil using lipase as biocatalyst. AIP Conf Proc 2017;1911. https://doi.org/10.1063/1.5016024.
32. Nwufo OC. Effect of temperature on the biodiesel yield from Nigerian physic nut, castor bean, dika nut and sandbox seed oils. Int J Ambient Energy 2016;37:16–9. https://doi.org/10.1080/01430750.2013.866908.
33. Syazwani ON, Teo SH, Islam A, Taufiq-Yap YH. Transesterification activity and characterization of natural CaO derived from waste venus clam (Tapes belcheri S.) material for enhancement of biodiesel production. vol. 105. 2017. https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.11.011.
34. Komers K, Skopal F, Stloukal R, Machek J. Kinetics and mechanism of the KOH - Catalyzed methanolysis of rapeseed oil for biodiesel production. Eur J Lipid Sci Technol 2002;104:728–37. https://doi.org/10.1002/1438-9312(200211)104:11<728::AID-EJLT728>3.0.CO;2-J.
35. Muthukumaran C, Praniesh R, Navamani P, Swathi R, Sharmila G, Manoj Kumar N. Process optimization and kinetic modeling of biodiesel production using non-edible Madhuca indica oil. Fuel 2017;195:217–25. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.01.060.
36. Charoenchaitrakool M, Thienmethangkoon J. Statistical optimization for biodiesel production from waste frying oil through two-step catalyzed process. Fuel Process Technol 2011;92:112–8. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.09.012.
37. Ramadhas AS, Jayaraj S, Muraleedharan C. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. Fuel 2005;84:335–40. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.09.016.
38. Mihaela P, Josef R, Monica N, Rudolf Z. Perspectives of safflower oil as biodiesel source for South Eastern Europe (comparative study: Safflower,

soybean and rapeseed). Fuel 2013;111:114–9. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.04.012.

39. Moser BR, Vaughn SF. Evaluation of alkyl esters from Camelina sativa oil as biodiesel and as blend components in ultra low-sulfur diesel fuel. Bioresour Technol 2010;101:646–53. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.08.054.
40. Sarin R, Sharma M, Sinharay S, Malhotra RK. Jatropha-Palm biodiesel blends: An optimum mix for Asia. Fuel 2007;86:1365–71. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.11.040.
41. Atabani AE, Mahlia TMI, Masjuki HH, Badruddin IA, Yussof HW, Chong WT, et al. A comparative evaluation of physical and chemical properties of biodiesel synthesized from edible and non-edible oils and study on the effect of biodiesel blending. Energy 2013;58:296–304. https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.05.040.
42. Abollé A, Loukou K, Henri P. The density and cloud point of diesel oil mixtures with the straight vegetable oils (SVO): Palm, cabbage palm, cotton, groundnut, copra and sunflower. Biomass and Bioenergy 2009;33:1653–9. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2009.08.008.
43. Singh SP, Singh D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. Renew Sustain Energy Rev 2010;14:200–16. https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.07.017.
44. Ikwuagwu OE, Ononogbu IC, Njoku OU. Production of biodiesel using rubber (Hevea brasiliensis (Kunth. Muell.)) seed oil. Ind Crops Prod 2000;12:57–62. https://doi.org/10.1016/S0926-6690(99)00068-0.
45. Younis KA, Gardy JL, Barzinji KS. Production and characterization of biodiesel from locally sourced sesame seed oil , used cooking oil and other commercial vegetable oils in Erbil-Iraqi Kurdistan. Energy Reports 2014;2:105–11. https://doi.org/10.11648/j.ajac.20140206.12.
46. Ozsezen AN, Canakci M. The emission analysis of an IDI diesel engine fueled with methyl ester of waste frying palm oil and its blends. Biomass and Bioenergy 2010;34:1870–8. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.07.024.
47. Atmanli A. Comparative analyses of diesel-waste oil biodiesel and propanol, n-butanol or 1-pentanol blends in a diesel engine. Fuel 2016;176:209–15. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.02.076.
48. Enweremadu CC, Rutto HL. Combustion, emission and engine performance characteristics of used cooking oil biodiesel - A review. Renew Sustain Energy Rev 2010;14:2863–73. https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.07.036.