

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

احمد عباس زاده مایوان^{*}

abbaszadeh@gau.ac.ir

عباس رضایی اصل^۲

احمد تقی زاده علی سرائی^۲

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۰/۲۰

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۲/۷

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 این رو، 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 بهینه‌سازی 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 (۱:۳ - ۱:۹ m/m)، غلظت کاتالیزور (۱-۲ %w/w) و دمای واکنش (۴۵-۵۵ °C) در نظر گرفته شد. با توجه به طرح آزمایشی تمامی ۱۷ آزمایش، پس از اعمال شرایط یکسان (همزنی ۶۰۰ rpm و زمان واکنش ۷۵ min) 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 بهینه‌سازی نشان داد که شرایط بهینه متغیرهای مستقل شامل نسبت متانول به روغن، غلظت کاتالیزور و دمای واکنش به ترتیب به صورت ۶/۲۳: ۱، ۱/۶۳ %w/w و ۵۴/۲۴ °C 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. * (مسئول 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 پیش‌فرآوری، جداسازی گلیسرین و خالص‌سازی با چالش‌های فنی و اقتصادی بیشتری همراه می‌شود.

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

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-Alisarai 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 °C), 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 °C, 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

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 فرآورنده‌های 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 این رو، 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 آزاد (FFA) وجود دارد. از این رو، 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

امروزه به واسطه رشد روز افزون میزان انرژی مصرفی در جهان و کاهش تدریجی منابع موجود انرژی‌های فسیلی و همچنین نگرانی‌های ناشی از آلاینده‌های 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 این رو 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 آلاینده‌های کمتر (به‌طور میانگین در حدود ۴۰ درصد)، تجدیدپذیری، غیر سمی بودن و ماده خام اولیه مورد نیاز در دسترس می‌باشد. بیودیزل عبارت است از مونوالکیل استر اسیدهای چرب که حاصل واکنش ترانس‌استریفیکاسیون 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 این رو یافتن منابع روغنی ارزان قیمت و در دسترس می‌تواند گام بسیار مهمی در راستای رقابتی‌تر نمودن این زیست سوخت باشد (5-2). 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

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، $64/4^{\circ}\text{C}$) 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 برخوردار می‌باشد. با توجه به گزارش‌ها، بهینه زمان واکنش در بازه $60-120\text{ min}$ در زمان استفاده از راکتور مخزن همزن دار و در شرایط کاتالیزور همگن بازی و الکل متانول است (20).

با هدف دستیابی به شرایط بهینه واکنش ترانس‌استریفیکاسیون پژوهش‌های مختلفی انجام شده است. هاره و همکاران (2018) به بررسی آزمایشگاهی فرآیند تولید بیودیزل از روغن کارانجا پرداختند. نتایج پژوهش آن نشان داد که بیشترین بازده تولید بیودیزل 84 درصد در شرایط نسبت مولی متانول به روغن 9:1، غلظت کاتالیزور (NaOH) 1 درصد وزنی، زمان واکنش 90 min و زمان واکنش 60°C به‌دست آمده است (21). آوورانتی و همکاران (2019) در پژوهشی به بررسی تولید بیودیزل از روغن‌های پسماند گیاهی و پالم با استفاده از راکتور همزن مغناطیسی در دمای 60°C و شدت همزنی 300 rpm پرداختند. نتایج آن‌ها نشان داد که بیشترین بازده تولید بیودیزل در شرایط نسبت روغن به متانول 12:1 و غلظت کاتالیزور KOH 1/5 درصد وزنی به ترتیب برابر با 97 و 90 درصد حاصل شده است (22). خوب بخت و کریمی (2020) در پژوهشی به بررسی تاثیر پارامترهای نسبت مولی متانول، زمان واکنش و دمای واکنش بر بیودیزل تولیدی از روغن پسماند در یک راکتور مخزن همزن دار پرداختند. نتایج آن‌ها نشان داد که نسبت مولی متانول به روغن 6:1، زمان واکنش 60 min و دمای واکنش 60°C

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 راکتور، نوع کاتالیزور و غلظت مورد استفاده، نوع الکل و نسبت مولی مورد استفاده، دمای واکنش، زمان واکنش و شدت همزنی (13,14).

انتخاب راکتور 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 راکتورهای 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 ترانس‌استریفیکاسیون 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 می‌شوند. در حال حاضر کاتالیزورهای همگن بازی (KOH و NaOH) به دلیل سرعت بالای واکنش و شرایط واکنشی آسان‌ترین استفاده را در صنعت تولید بیودیزل به خود اختصاص داده‌اند (14-16). یکی دیگر از پارامترهای بسیار تاثیر گذار در واکنش ترانس‌استریفیکاسیون، 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

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 گرانیوی 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

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

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.

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

از این‌رو، هدف از این مقاله بررسی، مدل‌سازی و بهینه‌سازی 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.

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



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 اندازه گیری 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 فتالین 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 آید (17).

$$FFA = \frac{282 \times N \times 100 \times V}{1000 \times W} \quad (1)$$

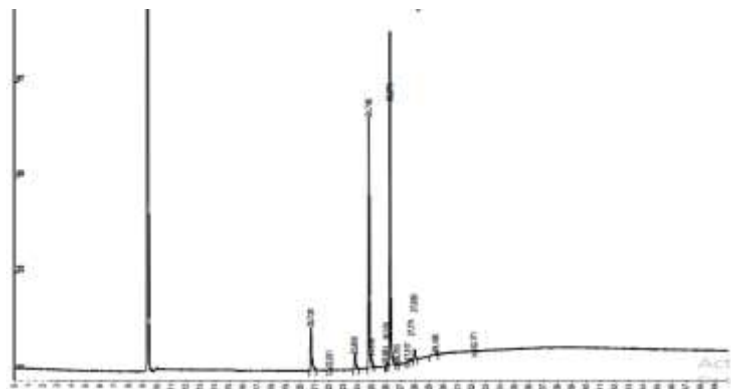
که در این رابطه N: نرمالیده سود مصرفی، V: حجم سود مصرفی (mL) و W: وزن نمونه (mg) می باشد.

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 می توان 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 °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 ISO 5509 و ISIRI 4090 جهت انجام آزمایش ها در نظر گرفته شد. در شکل ۲ شکل کروماتوگرام نمونه روغن پسماند آورده شده است.



شکل ۲- گاز کروماتوم روغن پسماند خوراکی

Figure 2. GC Chromatogram of waste cooking oil

نتایج کروماتوگرافی گازی روغن پسماند مورد استفاده در آزمایش ها 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	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	(C16:0)	۸/۵۸
Stearic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	(C18:0)	۳/۳۲
Oleic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	(C18:1)	۳۶/۶۲
Linoleic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	(C18:2)	۴۶/۵۷
Linolenic	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	(C18:3)	۲/۲۸
Eicosenoic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$	(C20:1)	۰/۵۵
Unknown	Unknown	Unknown	۲/۰۸

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 ($^{\circ}\text{C}$) 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 این رو 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.

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.

$$MW_{FA} = \sum (MW_i \times X_i) \quad (2)$$

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

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 (%). 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

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

Table 3. Actual and coded levels of variables for RSM

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

تیمارهای آزمایشی مشخص شده در طرح آزمایش باکس-بنکن آورده شده است.

از این رو، 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

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

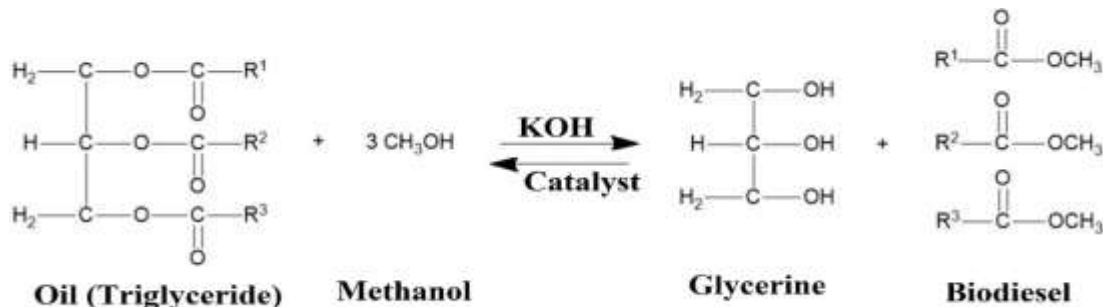
Table 4- Experimental design matrix using RSM-BBD

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 استریفیکاسیون 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 این که 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

(ج)

(ب)

(الف)

(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 $^{\circ}\text{C}$ ۱۰۵ نگهداری گردید.

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 آزمایش قرار گرفت. جهت افزایش اثر گذاری کاتالیزور بر پیشرفت واکنش در ابتدا کاتالیزور در داخل متانول مورد استفاده در هر آزمایش 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 $^{\circ}\text{C}$ ۵۵) و همزنی موثر (rpm ۶۰۰) از یک همزن-هیتر مغناطیسی (شرکت آراین آزما، مدل D500) استفاده 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

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:

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).

$$\text{بازده تولید (\%)} = \left(\frac{\text{وزن فاز بیودیزل}}{\text{وزن روغن}} \right) \times 100 \quad (4)$$

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

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

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

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

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٪ معنی‌دار است. نتایج تجزیه واریانس نشان داد که اثر تکی متغیرهای

در سطح ۱٪ بر روی متغیر وابسته بازده تولید بیودیزل دارند. بنابراین این طور می توان استنباط کرد که در میان اثرات متقابل بیشترین تأثیرگذاری مربوط به اثر متقابل دو متغیر غلظت کاتالیزور و دمای واکنش می باشد.

تجزیه واریانس مربوط به اثرات متقابل نشان می دهد که اثر متقابل متغیرهای غلظت کاتالیزور و دمای واکنش ($B \times C$) 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

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

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

F-value	درجه آزادی	مجموع مربعات	منبع تغییر
۵۷/۰۹**		۲۵۹/۳۵	مدل
۷۸/۶۲**	۹	۳۹/۶۹	نسبت متانول به روغن (A)
۳۲/۸۶**	۱	۱۶/۵۹	غلظت کاتالیزور (B)
۳۶/۵۰**	۱	۱۸/۴۲	دمای واکنش (C)
۱/۴۱ ^{ns}	۱	۰/۷۱۴	A×B
۰/۴۸۵۴ ^{ns}	۱	۰/۲۴۵	A×C
۱۰/۴۳*	۱	۵/۲۷	B×C
۱۹۶/۶۴**	۱	۹۹/۲۶	A ²
۱۲۶/۵۷**	۱	۶۳/۸۹	B ²
۴/۶۳ ^{ns}	۱	۲/۳۴	C ²
	۷	۳/۵۳	باقی مانده
۶۹/۱۱*	۳	۳/۴۷	عدم برازش
	۴	۰/۰۶۶۹	خطای خالص
	۱۶	۲۶۲/۸۹	کل

هرکدام از جمله ها نشان دهنده تأثیر افزایشی و علامت منفی نشان دهنده تأثیر کاهشی متغیرها بر روی پاسخ می باشد.

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 می باشد. علامت مثبت در پیش روی

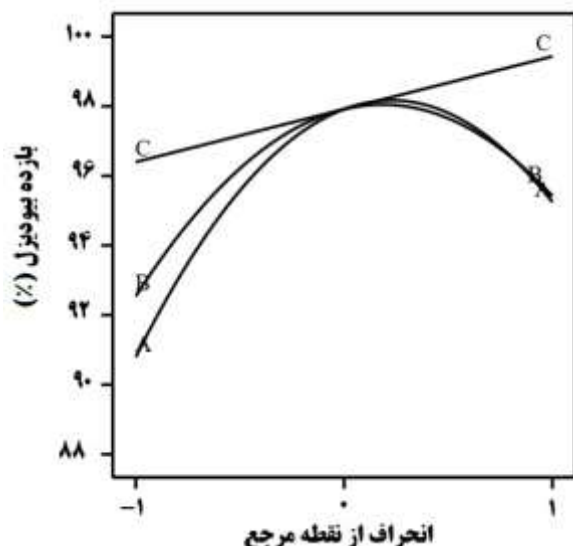
$$\text{Biodiesel Yield (\%)} = +98.23 + 2.23 A + 1.44 B + 1.52 C - 0.423 (A \times B) + 0.248 (A \times C) - 1.15 (B \times C) - 4.86 A^2 - 3.90 B^2 - 0.745 C^2 \quad (5)$$

خطای استاندارد و ضریب تغییرات (C.V) مدل به ترتیب برابر ۹۷/۴۰٪، ۸۲۷/۰ و ۸۸۲/۰٪ می باشند.

با توجه به جدول ۶ پس از حذف ضرایب غیر معنی دار، 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،

$$\text{Biodiesel Yield (\%)} = -15.45 + 7.27 A + 73.04 B + 0.99 C - 0.46 (B \times C) - 0.54 A^2 - 15.74 B^2 \quad (6)$$

رابطه خطی بین این مقادیر نشان دهنده هم بستگی بسیار خوب ($R^2 = 97\%/4$) بین نتایج به دست آمده با روش تجربی و مقادیر تخمین زده شده توسط مدل رگرسیونی می باشد.



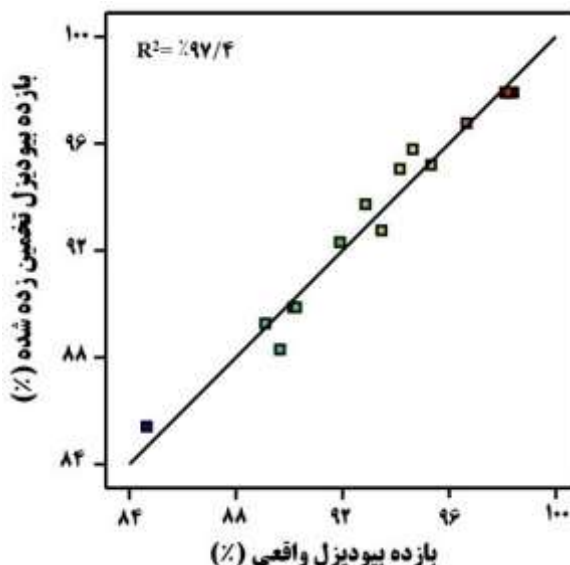
شکل ۶- نمودار تغییرات بازده بیودیزل در اثر تغییرات هر یک از متغیرهای مستقل از نقطه مرجع

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 کاملاً مشخص می باشد. 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 آن ها 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 رفلکس و یا فشارهای بالاتر از اتمسفر می توان دما های واکنش بالاتر 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 ($B \times C$) بر روی بازده بیودیزل در سطح ۵٪ معنی دار می باشد. با توجه به شکل ۷ مشاهده می شود که در

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 می دهد.



شکل ۵- برازش داده های تجربی بازده تبدیل در مقابل داده های تخمین زده شده توسط مدل رگرسیونی

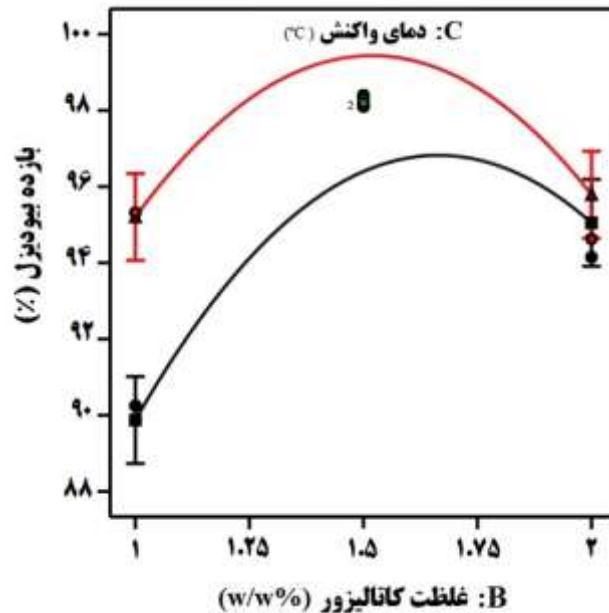
BBD-RSM

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 می کند. پاسخ با تغییر فقط یک عامل در دامنه خود رسم می شود در حالی که سایر عوامل ثابت نگه داشته می شوند. در شکل ۶ اثر تکی هر یک از متغیرهای مستقل بر روی بازده بیودیزل در شرایط انحراف هر یک 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 تقریباً به صورت خطی افزایش

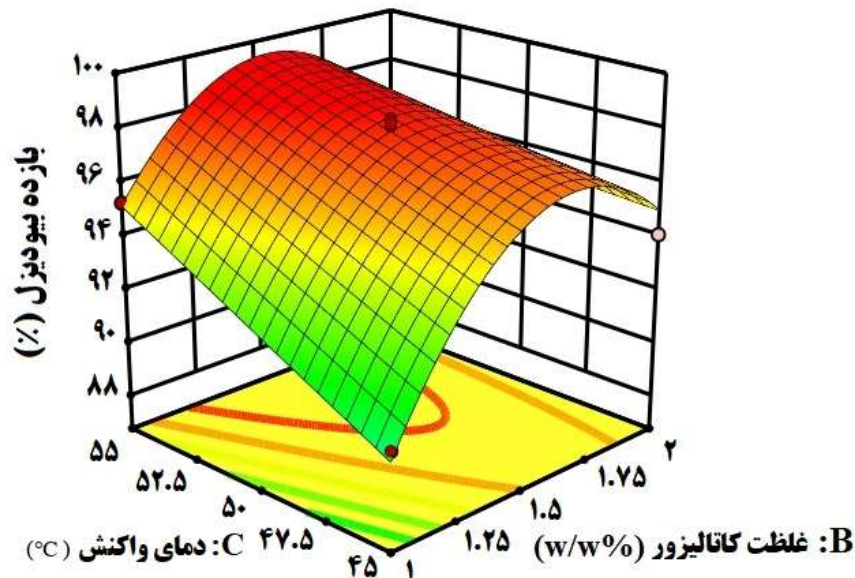
تولید بیودیزل در دماهای مختلف نیز کاهش یافته است که موضوع به علت تعادلی و برگشت پذیر بودن واکنش ترانس استریفیکاسیون، افزایش ویسکوزیته مخلوط واکنشی و به دنبال آن اختلال در همزنی و انتقال جرم مناسب (22,33) و انجام واکنش های جانبی (تشکیل صابون) (34). ضریب منفی جمله مربوط به اثر متقابل این دو متغیر ($B \times C$) در معادله ۵ نیز تایید کننده این موضوع می باشد 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 می باشد.

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 (64.7°C) می باشد زیرا در دماهای بالاتر متانول موجود در محیط واکنش تبخیر و از دسترس مواد واکنش دهنده خارج می شود (31,32). همچنین همان طور که در شکل ۷ مشاهده می گردد در غلظت های 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



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

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.

به منظور بهینه سازی 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 بهینه سازی 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

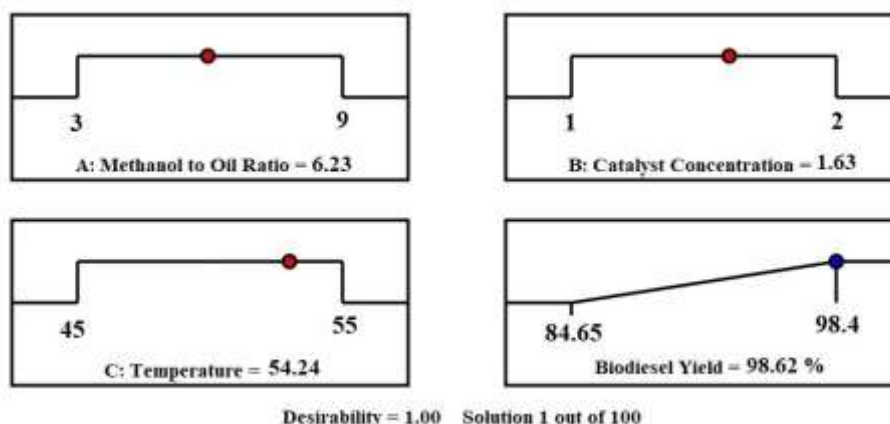
جدول ۷- شرایط در نظر گرفته شده برای متغیرهای مستقل و وابسته به منظور بهینه سازی عددی.

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	+++++

بازده واکنش تولید بیودیزل (۹۸/۱۶۲) تخمین زده شده است. سایر پژوهشگران نیز نتایج مشابهی گزارش نموده اند (21-23,35,36).

با توجه به نمودار پله ای (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



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

نقطه اشتعال، ارزش حرارتی و عدد ستان مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج به دست آمده و مقایسه انجام شده با نتایج گزارش شده توسط سایر پژوهشگران در جدول ۸ آورده شده است. نتایج به دست 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 عموماً از مجموع چند روغن گیاهی تازه مختلف تشکیل شده‌اند بنابراین ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن‌ها بسیار وابسته به نوع روغن‌های اولیه می‌باشد.

در نهایت به منظور صحت سنجی پاسخ به دست آمده برای نقاط بهینه، این ترکیب بهینه به دست 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 به دست 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،

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

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

نتیجه‌گیری

(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*

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، به طوری که 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 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% و ۱/۶۳ و ۵۴/۲۴ °C منجر به بیشترین بازده واکنش تولید بیودیزل

- alternative for diesel engines. 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, 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

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>
- 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>.

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](https://doi.org/10.1002/1438-9312(200211)104:11<728::AID-EJLT728>3.0.CO;2-J).
35. Muthukumaran C, Praniash 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, .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. Nwufu 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>.

- 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](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>.
- 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*