



بهینه‌سازی تجاری فرآیند تولید بیودیزل از روغن کلزا به عنوان سوخت پاک نیروگاه‌های حرارتی

محمد میرعبدلی¹، علیرضا زاهدی^{2*}، اردشیر شایان‌نژاد¹

1- کارشناسی ارشد، مهندسی سیستم‌های انرژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران

2- استادیار، مهندسی سیستم‌های انرژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران

* zahediar@iust.ac.ir, 1684613114، صندوق پستی 1395، تهران

چکیده

در سال‌های اخیر همزمان با گسترش تولید سوخت‌های زیستی تلاش‌هایی نیز برای بهینه‌سازی فرآیندهای تولید صورت گرفته است. در این تحقیق از روش سطح پاسخ به منظور بهینه‌سازی واکنش ترانس‌استریفیکاسیون روغن کلزا با هدف بیشینه کردن درصد تبدیل و کمینه کردن هزینه تولید استفاده گردید. سه پارامتر اصلی که بر میزان درصد تبدیل مؤثر است در سه سطح مورد بررسی قرار گرفت. این سه پارامتر شامل غلظت کاتالیزور، دما و زمان انجام واکنش است. محدوده پارامترهای انتخاب شده بر اساس مطالعات پیشین و همچنین محدودیت‌های عملی، به ترتیب به صورت: 0.3-1.5 درصد؛ 40-60 درجه سانتی‌گراد؛ 30-60 دقیقه؛ انتخاب شد. درصد تبدیل با استفاده از رزونانس مغناطیسی هسته‌ای تعیین گردید. نتایج نشان می‌دهد که مناسب‌ترین شرایط برای تولید بیودیزل به روش ترانس‌استریفیکاسیون با نسبت مولی ثابت 6:1 متانول: روغن عبارتند از: دما 59.45 درجه سانتی‌گراد؛ غلظت 0.31 درصد؛ زمان 60 دقیقه؛ که با این شرایط میزان درصد تبدیل برابر 78.65 درصد و میزان هزینه برای تولید یک لیتر بیودیزل برابر 70.58 سنت است. همچنین برخی از خصوصیات شیمیایی و فیزیکی بیودیزل مشخص شد و با سوخت دیزل مقایسه گردید. نتایج به‌دست آمده از مقایسه این دو سوخت نشان‌دهنده آن است که بیودیزل جایگزین مناسبی برای سوخت دیزل است.

اطلاعات مقاله

مقاله پژوهشی کامل

دریافت: 04 اردیبهشت 1395

پذیرش: 02 مرداد 1395

ارائه در سایت: 24 شهریور 1395

کلید واژگان:

روغن کلزا

ترانس‌استریفیکاسیون

بیودیزل

طراحی آزمایش

Commercial optimization of biodiesel production from rapeseed oil as a clean fuel for thermal power plants

Mohammad Mirabdoli, Ali Reza Zahedi*, Ardeshir Shayan Nezhad

School of New Technologies, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

* P.O.B. 1684613114, Tehran, Iran, zahediar@iust.ac.ir

ARTICLE INFORMATION

Original Research Paper
Received 23 April 2016
Accepted 23 July 2016
Available Online 14 September 2016

Keywords:

Biodiesel
rapeseed oil
transesterification
design of experiments

ABSTRACT

In recent years, coinciding with the expansion of biofuel production, attempts have also been made to optimize production processes. In this study, Response Surface Methodology (RSM) was used to investigate the transesterification reaction of rapeseed oil for biodiesel production. Three main factors, in order to convert triglycerides into fatty acid methyl esters (FAME), were applied according to a central composite design. These factors were catalyst concentration (NaOH), reaction temperature and time. The yield of methyl ester as the first response was determined using NMR method. The second response was the commercial cost of production. The results showed that the best conditions for producing biodiesel in constant molar ratio of 1:6 oil: methanol were the temperature of 59.45 °C, NaOH concentration of 0.31 %wt/wt and reaction time of 60 min. At these optimum conditions, the yield of methyl ester and cost of production for one liter biodiesel are 78.65% and 70.58 ¢, respectively. Also, some chemical and physical properties of biodiesel were compared with petro-diesel fuel. According to the results, biodiesel fuel is a suitable substitute for petro-diesel fuel.

1- مقدمه

سال 2014 همانند سال‌های گذشته استفاده از منابع انرژی تجدیدپذیر - در تولید برق و حمل‌ونقل - افزایش جهانی استفاده از سوخت‌های مایع به‌ویژه در بخش حمل‌ونقل رو به رشد بوده است. کاهش منابع سوخت‌های فسیلی، افزایش انتشار گازهای گلخانه‌ای از جمله دی‌اکسیدکربن و افزایش قیمت سوخت‌های نفتی، ضرورت یافتن منابع جایگزین پایدار، تجدیدپذیر، کارآمد، مقرون‌به‌صرفه و با انتشار کمتر گازهای گلخانه‌ای را بیشتر کرده است [1]. در رایج همانند دیزل باشد [2]. از نظر شیمیایی، بیودیزل ترکیبی از

با افزایش روزافزون جمعیت جهانی استفاده از سوخت‌های مایع به‌ویژه در بخش حمل‌ونقل رو به رشد بوده است. کاهش منابع سوخت‌های فسیلی، افزایش انتشار گازهای گلخانه‌ای از جمله دی‌اکسیدکربن و افزایش قیمت سوخت‌های نفتی، ضرورت یافتن منابع جایگزین پایدار، تجدیدپذیر، کارآمد، مقرون‌به‌صرفه و با انتشار کمتر گازهای گلخانه‌ای را بیشتر کرده است [1]. در

Please cite this article using:

M. Mirabdoli, A. R. Zahedi, A. Shayan Nezhad, Commercial optimization of biodiesel production from rapeseed oil as a clean fuel for thermal power plants, *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 16, No. 9, pp. 135-142, 2016 (in Persian)

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

بیودیزل از روغن کلزا، به نظر می‌رسد وجود تحقیقات بعدی نیز برای بررسی‌های بیشتر در این زمینه امری ضروری است. روغن‌های گیاهی معمولی و چربی حیوانی، استرهای مونوکربوکسیلیک اسید اشباع و غیراشباع با تری هیدریک الکل گلیسرید هستند. به این استرها تریگلیسرید گفته می‌شود که می‌توانند با الکل‌ها در حضور یک کاتالیست واکنش دهند. در فرایند تبادل استری که به آن الکل‌کافت هم اطلاق می‌گردد، الکل استر با یک الکل دیگر جایگزین می‌شود. الکل‌های مناسب عبارت‌اند از متانول، اتانول، پروپانول و بوتانول [6]. از بین این الکل‌ها اتانول و متانول رایج‌ترند و از بین این دو نیز متانول ارزان‌تر و دارای مزایای فیزیکی و شیمیایی بیشتر نسبت به اتانول است. در شکل 1 فرمول این واکنش نشان داده شده است [6, 9, 10].

کاتالیست به‌عنوان یک ترکیب شیمیایی در نظر گرفته می‌شود که قادر به اعمال اثر تسریع‌کنندگی و اثر جهت‌دهندگی بر پیشرفت واکنش است که از نظر ترمودینامیکی امکان‌پذیر است. با افزایش درصد وزنی کاتالیست میزان متیل‌استر تولیدی بیشتر می‌شود اما هزینه نهایی نیز بالاتر می‌رود. به‌منظور مطالعه اثر مقدار کاتالیست بر درصد تبدیل واکنش، از پتاسیم هیدروکسید و سدیم هیدروکسید به‌عنوان رایج‌ترین کاتالیست‌های مورد استفاده در صنعت بیودیزل استفاده می‌شود [11, 7]. استفاده از کاتالیست سرعت تولید بیودیزل را افزایش می‌دهد با این وجود گاهی با افزایش مقدار بیشتری از کاتالیست راندمان تولید بیودیزل کاهش می‌یابد؛ زیرا افزودن مقدار بیشتری از کاتالیست موجب واکنش تری‌گلیسرید با کاتالیست قلیایی و تشکیل صابون می‌شود که به دنبال آن تولید محصول کاهش می‌یابد و جداسازی آن دچار مشکل خواهد شد. تبادل استری با استفاده از این نوع کاتالیست برای روغن‌هایی مناسب است که درصد اسیدهای چرب آزاد آن‌ها کمتر از 0.5 درصد وزن روغن باشد. بیشتر تولیدکنندگان بیودیزل از سدیم هیدروکسید و پتاسیم هیدروکسید استفاده می‌کنند؛ با این حال در برخی از گزارش‌ها مشاهده می‌شود که سدیم هیدروکسید از پتاسیم هیدروکسید عملکرد بهتری دارد و همچنین در برخی دیگر از گزارش‌ها عکس این مطلب قابل مشاهده است؛ اما بیشتر محققین بر این باورند که این دو کاتالیست عملکرد مشابهی دارند [13, 12].

با توجه به بالا بودن قیمت منابع اولیه و تکنولوژی تولید سوخت‌های زیستی لازم است که فرآیند تولید این سوخت‌ها بهینه شود. بهینه‌سازی فرآیند تولید بیودیزل باید به‌گونه‌ای باشد که بتواند با کمترین هزینه بیشترین مقدار تولید را به همراه داشته باشد [3].

عوامل مختلفی بر واکنش ترانس‌استریفیکاسیون مؤثر است؛ نوع روغن، نوع و مقدار کاتالیست، نوع و مقدار الکل، دمای انجام واکنش، زمان و فشار از جمله این عوامل هستند. در این تحقیق سعی بر آن است که واکنش تبادل

جدول 1 مشخصات روغن کلزا

Table 1 Properties of rapeseed oil.

درصد %	اسیدهای چرب
5	پالمیتیک اسید C 16:0
2.36	استئاریک اسید C 18:0
59.52	اولئیک اسید C 18:1
17.99	لینولئیک اسید C 18:2
9.78	لینولئیک اسید C 18:3
5.35	دیگر اسیدهای چرب

متیل‌استراسیدهای چرب است که در اثر واکنش تری‌گلیسرول با الکل‌ها، طی فرآیندی که ترانس‌استریفیکاسیون (تبادل استری) نامیده می‌شود، در حضور یک کاتالیست (اسیدی، بازی یا آنزیم) به دست می‌آید. بیودیزل به دلیل ویژگی‌هایی مثل تجدیدپذیر بودن، کاهش گازهای آلاینده، بازدهی بالای احتراق، قابلیت تجزیه در محیط زیست، بهبود روان‌سازی، ایمنی بالاتر و... نسبت به دیزل نفتی از محبوبیت بیشتری برخوردار است [4, 3]. بیودیزل یک سوخت کربن خنثی در نظر گرفته می‌شود و از مزایای زیست‌محیطی دیگر بیودیزل به انتشار ناچیز ترکیبات گوگرد می‌توان اشاره کرد.

بیودیزل را از روغن‌های زیست‌توده که اغلب شامل روغن‌های گیاهی می‌شود، تهیه می‌کنند. تعداد کربن در زنجیره کربن مولکول روغن دیزل مشابه با روغن‌های گیاهی 14-18 کربن است. ویژگی‌های ساختاری بیودیزل، آن را جانشینی محتمل برای انرژی متعارف (دیزل) می‌سازد. قیمت تولید بیودیزل عموماً بالا است؛ به‌طوری‌که قیمت بیودیزل تقریباً دو برابر دیزل معمولی است. قیمت تولید بیودیزل شامل دو جزء اصلی است که قیمت مواد خام و قیمت انجام فرآیند است. اگرچه مقدار زیادی از چربی‌ها و روغن‌های ارزان‌قیمت مانند چربی‌های زائد رستوران‌ها و چربی حیوانی را می‌توان برای تولید بیودیزل به کار برد؛ اما مشکل اصلی به کار بردن این چربی‌ها و روغن‌های ارزان‌قیمت، مقادیر زیاد اسیدهای چرب آزاد است که تبدیل شدن آن‌ها به بیودیزل از طریق واکنش تبادل استری را سخت می‌کند و هزینه تولید بیودیزل از این مواد را بیشتر می‌کند. برای تولید بیودیزل مواد خامی که شامل قسمت زیادی از تریگلیسریدهای اسید چرب هستند، ترجیح داده می‌شود. کلزا از جمله گیاهانی است که دارای کشت گسترده در سراسر جهان است که به‌منظور تغذیه حیوانات، روغن‌های خوراکی و تولید بیودیزل کشت می‌شود. دانه‌های کلزا محتوی 40 درصد روغن است. روغن کلزا به دلیل آنکه در مقایسه با سایر گیاهان روغنی دارای تولید بیشتری در واحد سطح زمین است، برای تولید بیودیزل ترجیح داده می‌شود. کلزا یکی از مهم‌ترین گیاهان روغنی در جهان است که بعد از سویا، خرما و دانه پنبه دارای رتبه چهارم است. تولید روغن کلزا در طول سال 2004-2005 رشدی معادل 45 درصد داشته است [6, 5]. در جدول 1 ترکیب اسیدهای چرب روغن کلزای مورد استفاده در این پژوهش که با استفاده از آزمون GC مشخص شده، آمده است.

مطالعات اخیر نشان می‌دهد که بررسی‌های مختلفی به‌منظور بهینه‌سازی واکنش تبادل استری تولید بیودیزل از روغن کلزا صورت گرفته است. فرلا و همکاران تأثیر برخی از پارامترها بر غلظت تری‌گلیسرید، دی‌گلیسرید و مونوگلیسرید را بررسی کردند. همچنین نتایج آن‌ها در بررسی تأثیر کاتالیست پتاسیم هیدروکسید بر فرآیند تولید بیودیزل از روغن کلزا نشان داد که در مقادیر 0.6 درصد کاتالیست، دمای 60 درجه سانتی‌گراد و زمان 60 دقیقه بیشترین درصد تبدیل مشاهده می‌شود [7]. وانگ و همکاران نیز واکنش ترانس‌استریفیکاسیون را برای تولید بیودیزل از روغن کلزا با در نظر گرفتن برخی از شرایط مؤثر بر واکنش، مورد بررسی قرار دادند. نتایج آن‌ها نشان داد که مناسب‌ترین شرایط برای رسیدن به حداکثر میزان تبدیل متیل‌استر (90 درصد) عبارت بوده است از: دمای 65 درجه سانتی‌گراد، نسبت مولی روغن: متانول 1:15، زمان واکنش 3 ساعت، غلظت کاتالیست 6 درصد وزنی روغن و دور همزن 270 دور در دقیقه [8].

باین‌حال، اطلاعات کافی برای بهینه‌سازی فرآیند ترانس‌استریفیکاسیون در دسترس نبوده و با توجه به طیف گسترده پارامترهای مؤثر بر تولید

شکل 4 (a) تصویری از جداسازی بیودیزل از گلیسرین را نشان می‌دهد. گلیسرین به خاطر چگالی بالاتر از بیودیزل، ته‌نشین می‌شود. زمان لازم برای جداسازی به کیفیت واکنش نیز بستگی دارد. بدین معنی که واکنشی که دارای تولید صابون بیشتری است، زمان جداسازی بیشتری را هم به دنبال خواهد داشت. پس از گذشت زمان مناسب، شیر پایین دکانتور را باز کرده و فاز زیرین که همان گلیسرین است خارج می‌شود. فاز بالایی که بیودیزل ناخالص است، جهت انجام مراحل خالص‌سازی و آبشویی در دکانتور باقی ماند. بعد از جداسازی بیودیزل و گلیسرین باید مواد اضافی بیودیزل از آن خارج شود.

این مواد عبارتند از صابون، گلیسرین و کاتالیست که در صورت باقی ماندن در سوخت نهایی باعث بروز اثرات نامطلوب در نحوه احتراق و بروز بوی بد و دود می‌شوند. در این تحقیق از روش آبشویی با توجه به‌سادگی انجام کار و کم‌هزینه بودن آن (دارای صرفه اقتصادی) برای حذف مواد اضافی از بیودیزل استفاده گردید. در هر بار آبشویی معمولاً دو برابر حجم بیودیزل به آن آب اضافه و با روش همزنی مناسب به حل شدن ناخالصی‌ها در آب کمک می‌شود (شکل 4 (b)).

تعداد دفعات آبشویی بیشتر و مقدار آب کمتر بر این که مقدار آب بیشتری در تعداد دفعات کمتر آبشویی استفاده گردد، ارجحیت دارد. با توجه به این که روغن استفاده شده در انجام آزمایشات، از کیفیت مناسبی برخوردار و ناخالصی‌های آن ناچیز است، با انجام سه بار آبشویی مشاهده می‌شود که ناخالصی‌های موجود در فاز بیودیزل از آن جدا شده و به‌صورت قابل قبولی خالص‌سازی صورت گرفته است.

2-3- آزمون‌ها

در این تحقیق برای تعیین نسبت تبدیل تری‌گلیسرید به متیل استر و همچنین دستیابی به طیف‌های روغن و بیودیزل از روش رزونانس مغناطیسی هسته‌ای (دستگاه با مدل بروکر آوانس دی‌آرایکس 500) با فرکانس 500 مگاهرتز استفاده شده است. سیگنال مربوط به پروتون متیلن در

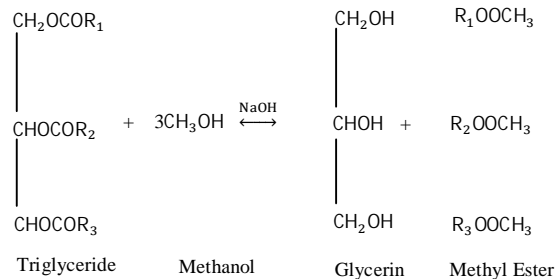


Fig. 1. Transesterification reaction

شکل 1 واکنش ترانس‌استریفیکاسیون

استری برای تولید متیل‌استر از روغن کلزا با در نظر گرفتن سه فاکتور اساسی و مؤثر بر میزان تبدیل بیودیزل که عبارتند از: دمای واکنش، زمان انجام واکنش، مقدار کاتالیست و مقدار الکل (متانول)، بهینه شود. به‌منظور دستیابی به شرایط بهینه و به دست آوردن ترکیب مناسب فاکتورها، از طراحی آزمایش به روش سطح پاسخ استفاده می‌شود.

2- مواد و روش‌ها

2-1- مواد

در تحقیق پیش رو از روغن خام (تصفیه نشده) کلزا (کارخانه شادگل نیشابور) بدون داشتن هرگونه مواد اضافی استفاده شد. متانول استفاده‌شده برای تولید بیودیزل دارای درصد خلوص 99.8 درصد (مرک آلمان) است. با توجه به اینکه کاتالیزور در واکنش ترانس‌استریفیکاسیون نقش مهمی دارد، بنابراین در این تحقیق از سدیم هیدروکسید (مرک آلمان) استفاده می‌شود.

2-2- مراحل تولید بیودیزل از روغن کلزا

شکل 2 مراحل تولید بیودیزل از روغن‌های گیاهی را به اختصار نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل مشاهده می‌شود در ابتدا روغن برای انجام واکنش آماده‌سازی شده و به دمای مطلوب برای واکنش می‌رسد، سپس الکل و کاتالیزور باهم مخلوط شده و به آهستگی به روغن اضافه می‌گردد تا صابون تشکیل نشود. در مرحله بعد واکنش ترانس‌استریفیکاسیون در دمای خواسته شده با میزان دور مشخص توسط همزن صورت گرفته و مرحله مهم تولید سپری می‌شود. سپس بیودیزل از گلیسرین جدا می‌گردد و در این حال الکل اضافی از مخلوط جدا می‌شود. در پایان بیودیزل تولیدشده آبشویی می‌شود و ناخالصی‌ها از آن جدا می‌گردد.

به منظور انجام واکنش تبادل استری از یک راکتور 1.5 لیتری حاوی کندانسور، ژاکت حرارتی با ورودی گاز نیتروژن استفاده گردید. دمای داخل راکتور در طول واکنش از طریق کامپیوتر کنترل می‌شد (شکل 3). همچنین برای اختلاط بهتر مواد موجود در محفظه انجام واکنش از همزن مکانیکی با سرعت 400 دور در دقیقه استفاده می‌گردد. سدیم هیدروکسید با توجه به طراحی آزمایش در مقدار مشخصی متانول حل می‌شود و سپس به روغن اضافه می‌گردد و اجازه داده می‌شود که واکنش در زمان تعیین‌شده انجام شود. سپس محتویات واکنش به‌منظور جداسازی به دکانتور منتقل می‌گردد. لازم به ذکر است که در این آزمایشات نسبت مولی روغن: متانول (6:1) ثابت در نظر گرفته می‌شود و تنها مقدار کاتالیست با توجه به طراحی آزمایش در بازه موردنظر تغییر می‌کند.

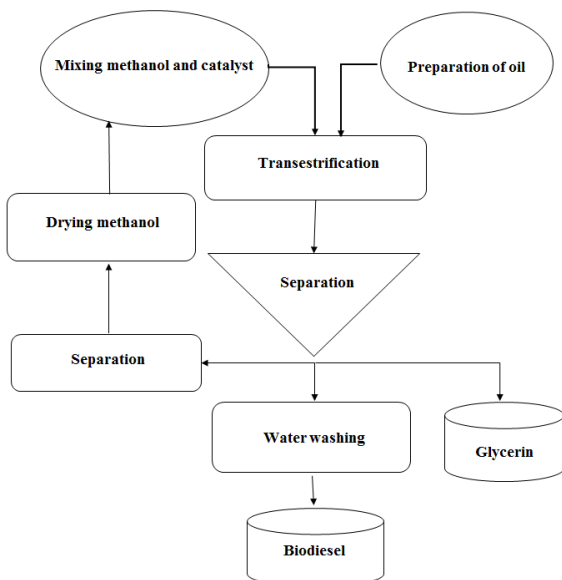


Fig. 2. Production of biodiesel from rapeseed oil

شکل 2 مراحل تولید بیودیزل از روغن کلزا

(+1) به معنای حد بالای بازه‌هاست. همچنین $\pm\alpha$ حدود انتها و ابتداست که در این پژوهش بر اساس محدودیت‌های نقطه جوش الکل مشخص شده است. محدودیت مقدار کاتالیست براساس مطالعات پیشین و همچنین هدف اصلی که کاهش هزینه است، انتخاب شده است زیرا به هرمیزان که مقدار کاتالیست اضافه شود، هزینه تولید بالا می‌رود و صرفه اقتصادی ندارد.

از آنجایی که در این پژوهش، تولید بیودیزل به صورت آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفته است بنابراین در محاسبه هزینه‌ها تنها می‌توان هزینه مواد برای تأمین دمای مورد نیاز واکنش ترانس‌استریفیکاسیون را در نظر گرفت. مواد مصرفی در تولید بیودیزل عبارت‌اند از: روغن، متانول و کاتالیست. در ادامه با توجه به طراحی آزمایش و قیمت مواد مصرفی، هزینه تولیدی بیودیزل در هر آزمایش محاسبه می‌گردد. همان‌طور که در طراحی آزمایش مشخص است، برای انجام هر آزمایش مقادیر مشخصی از روغن، متانول و کاتالیست استفاده می‌شود. بنابراین با در نظر داشتن قیمت هر کدام از مواد مصرفی می‌توان مجموع هزینه مواد مصرفی را محاسبه نمود. به همین منظور، هزینه روغن، متانول و کاتالیست مصرفی برای هر آزمایش محاسبه می‌شود.

بررسی قرار گرفته است بنابراین در محاسبه هزینه‌ها تنها می‌توان هزینه مواد برای تأمین دمای مورد نیاز واکنش ترانس‌استریفیکاسیون را در نظر گرفت. مواد مصرفی در تولید بیودیزل عبارت‌اند از: روغن، متانول و کاتالیست. در ادامه با توجه به طراحی آزمایش و قیمت مواد مصرفی، هزینه تولیدی بیودیزل در هر آزمایش محاسبه می‌گردد. همان‌طور که در طراحی آزمایش مشخص است، برای انجام هر آزمایش مقادیر مشخصی از روغن، متانول و کاتالیست استفاده می‌شود. بنابراین با در نظر داشتن قیمت هر کدام از مواد مصرفی می‌توان مجموع هزینه مواد مصرفی را محاسبه نمود. به همین منظور، هزینه روغن، متانول و کاتالیست مصرفی برای هر آزمایش محاسبه می‌شود. برای آشنایی بیودیزل مقدار مشخصی آب مصرف می‌شود. حال با توجه به قیمت هر متر مکعب آب که توسط وزارت نیرو تعیین می‌شود و در سال 94 برابر 17 سنت می‌باشد، هزینه مصرف آب برای هر آزمایش تعیین می‌گردد.

در این پژوهش همان‌طور که قبلاً نیز ذکر شد، به منظور تأمین دمای مورد نیاز برای هر واکنش از المنت حرارتی با حد اکثر توان 1000 وات استفاده شده است. مصرف برق برای هر آزمایش با توجه به زمان انجام واکنش تعیین می‌گردد. در هر آزمایش با توجه به شرایط آزمون، مقداری گلیسرین تولید می‌شود. با توجه به اینکه در این پژوهش جداسازی کامل گلیسرین دشوار بود، برای محاسبه مقدار آن در هر آزمایش مقداری تقریبی در نظر گرفته شده است. با توجه به قیمت گلیسرین در بازار ایران در سال 94، قیمت فروش هر کیلوگرم گلیسرین 85 سنت است، بنابراین می‌توان درآمد حاصل از فروش گلیسرین را نیز محاسبه کرد.

جدول 2 متغیرها، واحدها و سطوح انتخاب شده در کامپوزیت مرکزی

Table 2 Variables, units and levels of selected central composite design

متغیرها	نماد	واحد	سطوح متغیرها				
			$-\alpha$	-1	0	1	$+\alpha$
زمان	t	min	24	30	45	60	66
کاتالیست	C	(wt/wt. %)	0.06	0.3	0.9	1.5	1.75
دما	T	°C	36	40	50	60	64

جدول 3 ماتریس طراحی آزمایش تولید بیودیزل

Table 3 Experimental design matrix for biodiesel production

شماره	زمان (min)	کاتالیست (% wt/wt)	دما (°C)
1	45	0.9	64
2	66	0.9	50
3	60	0.3	40
4	45	0.9	50
5	24	0.9	50
6	60	1.5	40
7	45	0.06	50
8	30	0.3	60
9	45	0.9	36
10	60	0.3	60
11	30	0.3	40
12	30	1.5	60
13	45	0.9	50
14	60	1.5	60
15	30	1.5	40
16	45	1.74	50
17	45	0.9	50

3- نتایج و بحث

به منظور مقایسه و محاسبه درصد تبدیل نمونه‌های طراحی آزمایش از آزمون رزونانس مغناطیسی هسته‌ای استفاده شد. پیک جذب پروتون متیل‌استر در محدوده 3.6-3.7 ppm نشان‌دهنده درصد تبدیل است (شکل 6). این پیک به‌عنوان اولین پیک استاندارد شناسایی بیودیزل در نظر گرفته می‌شود که در 3.6485 ppm وجود دارد. دومین پیک غالب در محدوده 0.8-3 ppm قابل مشاهده است. پیک‌های این منطقه به خاطر متیلن و ترمینال پروتون متیل در هیدروکربن به وجود آمده است. همان‌طور که در شکل 6 مشخص است، سوخت دیزل نیز دارای همین محدوده بوده و حکایت از وجود زنجیره هیدروکربنی مشابه دارد.

همچنین در بیودیزل باید پیک در محدوده 3.5-4.5 ppm وجود داشته باشد که مربوط به پروتون‌های متصل به کربن الیفینیک بیودیزل بوده و در طیف‌های به‌دست آمده مشخص است و در شکل 6 با یک دایره بر روی پیک نشان داده شده است. برای مقایسه بیودیزل با سوخت دیزل، طیف‌های این دو ماده نیز باهم مقایسه گردید. شکل 6 این دو طیف را در کنار یکدیگر نشان می‌دهد. پیک‌های مربوط به ترکیبات آروماتیک در محدوده 7-8 ppm ایجاد می‌شود.

همان‌طور که در شکل مشهود است، این پیک‌ها برای سوخت دیزل کاملاً مشخص است، ولی برای بیودیزل فاقد چنین ترکیبات مضر است. ترکیبات آروماتیک مواد سرطان‌زایی هستند که برای سلامتی انسان مضر است.

به‌منظور شناسایی مدل سطح پاسخ و نیز تجزیه و تحلیل واریانس، نرم‌افزار طراحی آزمایش دیزاین اکسپرت مورد استفاده قرار گرفته و داده‌های حاصل از آزمایش، تحلیل و نمودارهای مربوطه رسم شده است. داده‌های تحلیل واریانس، به‌منظور ارزیابی اهمیت معادله مدل و عبارات مدل، در جدول 5 نشان داده شده است.

طبق جدول 5 تحلیل واریانس $prob > F (0.0001)$ برای مدل کمتر

جدول 4 هزینه تولید بیودیزل

Table 4 Cost of biodiesel production

شماره	هزینه انرژی	هزینه مواد مصرفی	هزینه کل	درصد تبدیل تجربی	درصد تبدیل پیش‌بینی شده توسط مدل
1	10.42	65.71	76.13	68.179	68.318
2	11.25	61.56	72.81	75.3115	75.032
3	10.68	58.23	68.91	77.0051	76.755
4	11.28	65.63	76.91	70.9907	71.686
5	14.42	61.18	83.61	67.9034	68.340
6	13.93	72.25	86.18	65.4732	66.096
7	18.28	55.84	74.12	71.4382	71.812
8	22.94	62.45	85.39	57.2508	56.684
9	12.82	65.86	78.72	75.1042	75.054
10	14.05	59.83	73.88	78.5932	78.724
11	7.98	62.95	70.93	74.9935	74.940
12	10.44	71.23	81.67	66.6795	66.985
13	11.42	66.86	78.28	72.1607	71.686
14	5.85	63.28	69.13	74.6198	74.729
15	13.17	72.56	85.73	78.6509	78.724
16	9.32	70.87	80.19	72.7751	71.596
17	10.85	66.46	77.31	71.573	71.686

جدول 5 جدول تحلیل واریانس درصد تبدیل

Table 5 Analysis of Variance (ANOVA) for the Response Surface Model

منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	مقدار F	مقدار P	اهمیت
مدل	466.06	6	77.68	255.55	0.0001	معنی‌دار
A-t	68.08	1	68.08	197.70	0.0001	
B-C	0.088	1	0.088	0.26	0.6239	
C-T	68.98	1	68.98	200.30	0.0001	
AB	102.18	1	102.18	296.71	0.0001	
AC	204.51	1	204.51	593.85	0.0001	
BC	22.21	1	22.21	64.49	0.0001	
باقیمانده	3.44	10	0.34			
عدم تطابق (LOF)	2.76	8	0.34	1.01	0.5878	بی‌معنی
خطای خالص	0.68	2	0.34			

جدول 6 پارامترهای آماری به‌دست‌آمده از تحلیل واریانس

Table 6 Statistical Parameters Obtained from the ANOVA for the Response Surface Model

مقدار	متغیر
0.9927	R^2
0.9883	Adjusted R^2
0.569	Standard deviation
71.69	mean
0.82	Coefficient of variation, %
13.08	PRESS
0.9721	Predicted R^2
58.528	Adequated precision

کاتالیست، میزان درصد تبدیل، روند کاهشی را نشان می‌دهد. به عبارت دیگر درصد تبدیل تری‌گلیسیرید به متیل‌استر با افزایش زمان رابطه مستقیم و با افزایش درصد کاتالیست رابطه عکس دارد، به همین خاطر باید محدودیت در افزایش مقدار کاتالیزور را نیز در نظر گرفت؛ به‌طوری‌که در زمان 60 دقیقه و میزان کاتالیست 0.3 درصد بیشترین مقدار درصد تبدیل یعنی 78.65 را دارد. در نمودار (b) برهمکنش بین غلظت کاتالیست استفاده‌شده و دمای انجام واکنش مشاهده می‌شود. بر طبق این نمودار به ازای مقادیر ثابت کاتالیست، میزان درصد تبدیل در محدوده دمای عملکرد 40-60 درجه سانتی‌گراد از الگوی ثابتی پیروی می‌کند و با افزایش دما بیشتر می‌شود به‌طوری‌که در دمای 59.45 درجه‌سانتی‌گراد و مقدار 0.31 درصد کاتالیست، مقدار متیل‌استر تولیدی (78.65 درصد) بیشترین میزان خود را دارد. در مقادیر بالای کاتالیست و مقادیر پایین دما، درصد تبدیل به پایین‌ترین میزان خود می‌رسد زیرا دمای پایین برای انجام واکنش مناسب نیست و انرژی واکنش را تأمین نمی‌کند و در نتیجه واکنش به صورت ناقص انجام می‌شود و مقدار بالای کاتالیست باعث تولید صابون می‌شود. با در نظر گرفتن مدل‌های شناسایی‌شده، به‌منظور تعیین شرایط بهینه تولید متیل‌استر، از نرم‌افزار بهینه‌سازی استفاده شده است؛ به‌طوری‌که درصد تبدیل (Res_1) بیشینه و میزان هزینه (Res_2) کم‌ترین مقدار خود را داشته باشد. نمودارهای شکل 8 میزان مطلوبیت را با در نظر گرفتن پارامترهای انتخاب‌شده نشان می‌دهد.

در نهایت با توجه به تحلیل‌های صورت گرفته مقادیر مناسب پارامترهای بررسی‌شده برای رسیدن به شرایط مناسب تولید، عبارت است از: دما 59.45 درجه سانتی‌گراد؛ مقدار کاتالیست 0.31 درصد؛ زمان 60 دقیقه؛ درصد تبدیل 78.65 درصد و هزینه 70.58 سنت. به‌منظور صحت‌سنجی نتایج پیش‌بینی‌شده توسط مدل، نمونه‌ها با توجه به مقادیر پارامترهای تعیین‌شده

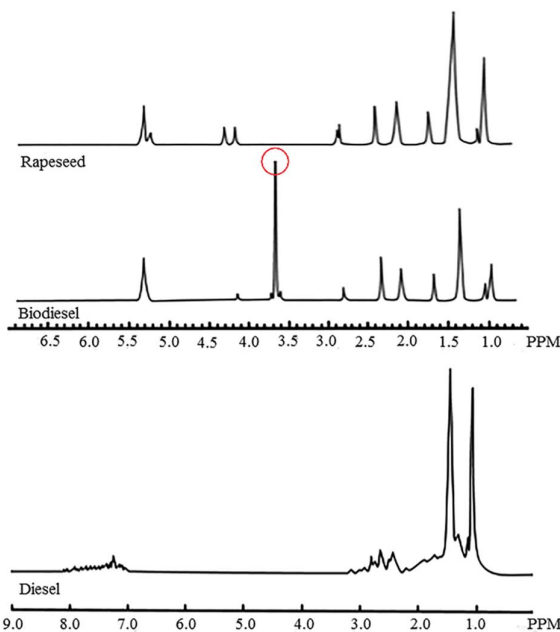


Fig. 6 1H NMR spectra of (a) rapeseed oil, (b) rapeseed biodiesel, (c) diesel

شکل 6 طیف رزونانس مغناطیسی هسته‌ای (a) روغن کلزا؛ (b) بیودیزل؛ (c) دیزل

از 0.05 است و این موضوع نشان‌دهنده آن است که مدل معنی‌دار است. این مدل عدم تطابق برابر با 0.5878 است که نسبت به خطای خالص، مهم و قابل‌ذکر نیست. همچنین این جدول نشان می‌دهد که در این مدل پارامتر دما (F بزرگ‌تر) و توان دوم آن بیشترین تأثیر را دارد. مناسب‌ترین مدل آماری با توجه به مقادیر بالای F ، پاسخ (Res) و خطای استاندارد پایین، انتخاب شده و به عنوان مدل سطح پاسخ مناسب در نظر گرفته شده است. بر اساس نتایج ارائه‌شده توسط نرم‌افزار، مدل آماری (رابطه 3) با مقادیر کدبندی‌شده به دست آمد.

$$R_1 = 71.69 + 2.39A - 0.090B - 2.41C - 3.57AB + 5.06AC + 1.67BC \quad (3)$$

داده‌های موجود در جدول 6 نشان‌دهنده دقت و صحت نتایج به‌دست‌آمده و مطابقت مناسب با مدل و معادلات پیش‌بینی‌شده است. مقدار بالای R^2 نشان‌دهنده این موضوع است که مدل آماری به‌دست‌آمده مطابقت مناسبی با داده‌های تجربی دارد.

مقدار نسبتاً پایین ضریب تغییرات نشان‌دهنده تکرارپذیری بالای مدل است. همان‌طور که مشاهده می‌شود R^2 پیش‌بینی‌شده با R^2 تنظیم‌شده مطابقت خوبی دارد. همچنین مقدار مطلوب دقت کافی بیشتر از 4 است که در محاسبات انجام‌شده مقداری بالاتر از 4 به‌دست‌آمده است.

همان‌طور که پیش از این گفته شد، در این پژوهش به‌منظور بررسی و بهینه‌سازی تولید سوخت بیودیزل به روش ترانس‌استریفیکاسیون، سه پارامتر مهم انتخاب و طبق طراحی آزمایش واکنش موردنظر در شرایط مختلف که شامل مقادیر مشخصی از پارامترها بود انجام شده است.

نمودارهای سه‌بعدی شکل 7 برهمکنش بین پارامترهای مختلف و تأثیر آن‌ها بر درصد تبدیل را نشان می‌دهد. بر طبق نمودار (a) که برهمکنش بین پارامترهای کاتالیست و زمان انجام واکنش را نشان می‌دهد به ازای مقادیر ثابت کاتالیست، میزان درصد تبدیل با گذشت زمان افزایش می‌یابد؛ این در حالی است که به ازای مقادیر ثابت زمان انجام واکنش با افزایش مقدار

جدول 7 مقایسه خصوصیات بیودیزل و دیزل

Table 7 Properties of biodiesel and petro-diesel

بیودیزل	دیزل	استاندارد	خصوصیت
39.18	45.343	ASTM D24	ارزش حرارتی (MJ/kg)
4.738	38 در 2.7 °C	ASTM D445	ویسکوزیته (در 40 °C) (mm ² /s)
8	48	ASTM D129	گوگرد (ppm)
0.882	0.847	ASTM D7042	چگالی (در 15 °C)
>180	52	ASTM D93	نقطه اشتعال (°C)

اندازه‌گیری خصوصیات بیودیزل این است که این سوخت نقطه اشتعال بالایی دارد که با مقایسه نقطه اشتعال 64 درجه سلسیوس برای سوخت دیزل معنی می‌یابد. نقطه اشتعال بالا باعث افزایش ایمنی در نگهداری و حمل‌ونقل می‌گردد.

یکی دیگر از مهم‌ترین خصوصیات بیودیزل میزان گوگرد آن است که مورد بررسی قرار می‌گیرد. همان‌طور که در جدول 7 ذکر شده است، میزان گوگرد در بیودیزل 0.0008 درصد وزنی یا 8 ppm می‌باشد. با توجه به گزارش اتحادیه صادرکنندگان فرآورده‌های نفتی (OPEX) این میزان با مقایسه گوگرد موجود در بهترین سوخت دیزل تولیدی در ایران یعنی 500 ppm معنی می‌یابد. به‌طور کلی این کاهش، برتری استفاده از سوخت‌های بیودیزل یا ترکیب آن‌ها با دیزل را نشان می‌دهد. در نتیجه با توجه به بالا بودن میزان گوگرد دیزل تولیدی پالایشگاه‌های کشور و مشکلات ناشی از آن در ایجاد خوردگی دمای پایین یکی از راه‌کارهای پیشنهادی جهت جلوگیری از این محدودیت‌ها استفاده از بیودیزل به صورت خالص یا در ترکیب با دیزل می‌باشد. در توضیح این موضوع هروی و همکاران میزان انتشار گازهای گلخانه‌ای را در ترکیب‌های رایج بیودیزل و دیزل بدست آوردند که برای کلزا B₄₀ مقدار کاهش در تولید دی‌اکسید گوگرد 37.5 درصد، B₂₀ مقدار کاهش در تولید مونوکسید کربن 61.43 درصد، B₂₀ مقدار نرخ افزایش اکسیدهای نیتروژن 18.21 درصد و برای B₄₀ مقدار کاهش دی‌اکسید گوگرد 37.5 درصد است که نشان می‌دهد استفاده از بیودیزل در نیروگاه‌های دیزلی و کاهش آلودگی آن‌ها توجیه‌پذیر است [16].

4- نتیجه‌گیری

تولید بیودیزل از روغن کلزا به عنوان جایگزین سوخت دیزل برای نیروگاه‌های حرارتی مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بهینه‌سازی تولید از نظر بیشترین درصد تبدیل متیل استر و کم‌ترین میزان هزینه تولید سوخت از روش سطح پاسخ استفاده شد. فاکتور دوعاملی (2IF) مناسب‌ترین مدل آماری برای پیش‌بینی توسط نرم افزار بدست آمد که مطابقت خوبی با داده‌های تجربی داشت. به طور کلی نتایج به دو دسته تقسیم می‌شود:

- 1- بر اساس روش تولید: استفاده از مناسب‌ترین روش از میان تمامی روش‌های شناخته شده برای تولید بیودیزل (تبادل استری به کمک کاتالیزور بازی)، شناسایی تأثیرگذارترین فاکتور (دما) به وسیله طراحی آزمایش (DOE)، استفاده از متانول برای دستیابی به بالاترین نرخ تبدیل متیل استر، دستیابی به بهینه‌ترین ترکیب بین فاکتورهای دما، زمان انجام واکنش و مقدار کاتالیست برای تولید بیودیزل به روش تبادل استری (برای نسبت مولی ثابت متانول: روغن معادل 1:6) عبارت است از: دما 59.45 درجه سانتی‌گراد؛ غلظت کاتالیست 0.31 درصد؛ زمان 60 دقیقه؛ که با این شرایط برای تولید یک لیتر سوخت میزان درصد تبدیل برابر 78.65 درصد و میزان هزینه برابر

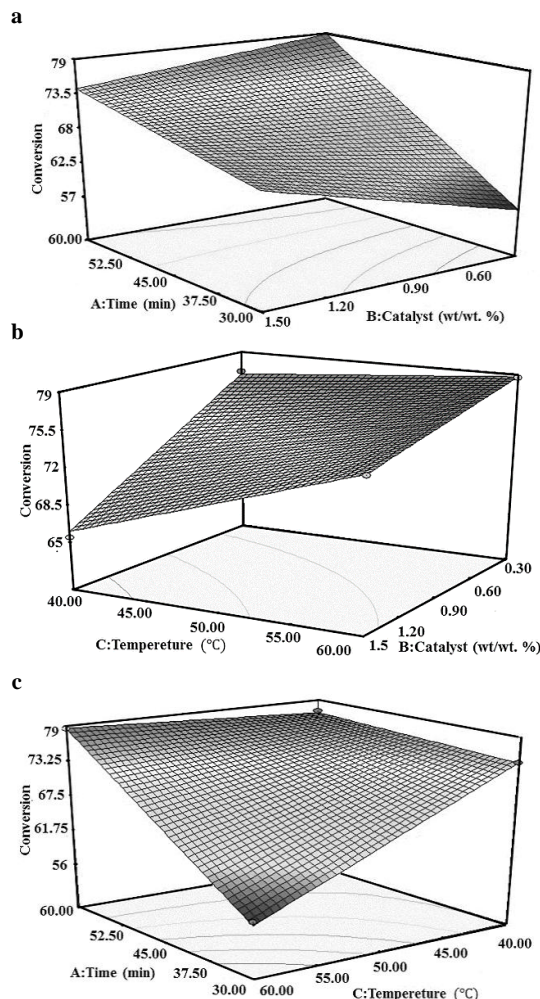


Fig. 7 Response surface plot for the interaction between variables for methyl esters production (a) concentration of the catalyst and time; (b) concentration of the catalyst and temperature; (c) time and the temperature

شکل 7 برهمکنش بین متغیرها و تولید متیل استر (a) غلظت کاتالیست و زمان (b) غلظت کاتالیست و دما؛ (c) دما و زمان

توسط آن، سنتز شدند و طیف رزونانس مغناطیس هسته‌ای همه آن‌ها بدست آمد. در این آزمایش بالاترین درصد تبدیل برابر 77.65 درصد و میزان هزینه تولید آن برابر با 65 سنت شد و مشاهده گردید که نتایج حاصل از داده‌های تجربی مطابقت مناسبی با داده‌های به‌دست‌آمده توسط مدل دارد.

سوخت‌ها دارای خواص مختلفی می‌باشند که با استفاده از این خواص می‌توان کیفیت سوخت و قابلیت‌های آن را مورد سنجش قرار داد. بدین منظور استانداردهایی تعریف شده‌اند تا این خواص در همه‌جا به‌طور یکسان اندازه‌گیری گردند. با توجه به معیارهای استاندارد برخی از خصوصیات مهم بیودیزل تولیدی حاصل از این پژوهش تعیین شد. در جدول 7 خصوصیات بیودیزل و دیزل همراه با استانداردهای مربوطه با هم مقایسه شده است [15]. با توجه به نتایج به‌دست‌آمده ارزش حرارتی بیودیزل تقریباً 13 درصد کم‌تر از دیزل می‌باشد. میزان ویسکوزیته روغن با استفاده از واکنش تبادل استری کاهش می‌یابد که امکان استفاده مستقیم این سوخت را در موتورهای دیزل فراهم می‌نماید و همچنین اختلاف ناچیز ویسکوزیته و چگالی این سوخت با دیزل که در جدول 7 مشاهده می‌شود، قابل قبول است. از دیگر نتایج مهم

بیودیزل از دیزل پایین تر است؛ اما این مشکل با توجه به چگالی بالای بیودیزل جبران می‌شود، انتشار گازهای گلخانه‌ای بیودیزل با توجه به آزمایشات انجام شده کمتر یا برابر با دیزل است، توازن انرژی بیودیزل (به علت انرژی پایین در طول فرآیند تولید و ارائه انرژی به عنوان سوخت) بالاست. در نهایت با محاسبات قیمتی در جدول 4 و همچنین فروش محصولات جانبی مانند گلیسرین استفاده از مخلوط بیودیزل و دیزل برای مصارف نیروگاهی اقتصادی می‌باشد. همچنین برخی از خصوصیات شیمیایی و فیزیکی بیودیزل مشخص شد و با سوخت دیزل مقایسه گردید. نتایج به‌دست آمده از مقایسه این دو سوخت نشان می‌دهد که بیودیزل مکمل یا جایگزین مناسبی برای سوخت دیزل است.

5- مراجع

- [1] L. Brennan, P. Owende, Biofuels from microalgae—a review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products, *Renewable and sustainable energy reviews*, Vol. 14, No. 2, pp. 557-577, 2010.
- [2] E. Aransiola, T. Ojumu, O. Oyekola, T. Madzimbamuto, D. Ikhu-Omoregbe, A review of current technology for biodiesel production: state of the art, *Biomass and bioenergy*, Vol. 61, pp. 276-297, 2014.
- [3] E. M. Shahid, Y. Jamal, Production of biodiesel: a technical review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 15, No. 9, pp. 4732-4745, 2011.
- [4] V. Makareviciene, V. Skorupskaite, D. Levisauskas, V. Andruleviciute, K. Kazancev, The optimization of biodiesel fuel production from microalgae oil using response surface methodology, *International Journal of Green Energy*, Vol. 11, No. 5, pp. 527-541, 2014.
- [5] L. Meher, D. V. Sagar, S. Naik, Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 10, No. 3, pp. 248-268, 2006.
- [6] A. Demirbas, Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods, *Progress in Energy And Combustion Science*, Vol. 31, No. 5, pp. 466-487, 2005.
- [7] F. Ferella, G. M. Di Celso, I. De Michelis, V. Stanisci, F. Vegliò, Optimization of the transesterification reaction in biodiesel production, *Fuel*, Vol. 89, No. 1, pp. 36-42, 2010.
- [8] B. Wang, S. Li, S. Tian, R. Feng, Y. Meng, A new solid base catalyst for the transesterification of rapeseed oil to biodiesel with methanol, *Fuel*, Vol. 104, pp. 698-703, 2013.
- [9] M. Di Serio, M. Ledda, M. Cozzolino, G. Minutillo, R. Tesser, E. Santacesaria, Transesterification of soybean oil to biodiesel by using heterogeneous basic catalysts, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 45, No. 9, pp. 3009-3014, 2006.
- [10] E. Lotero, Y. Liu, D. E. Lopez, K. Suwannakarn, D. A. Bruce, J. G. Goodwin, Synthesis of biodiesel via acid catalysis, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 44, No. 14, pp. 5353-5363, 2005.
- [11] D. Y. Leung, X. Wu, M. Leung, A review on biodiesel production using catalyzed transesterification, *Applied Energy*, Vol. 87, No. 4, pp. 1083-1095, 2010.
- [12] G. Vicente, M. Martinez, J. Aracil, Optimisation of integrated biodiesel production. Part I. A study of the biodiesel purity and yield, *Bioresource Technology*, Vol. 98, No. 9, pp. 1724-1733, 2007.
- [13] X. Meng, G. Chen, Y. Wang, Biodiesel production from waste cooking oil via alkali catalyst and its engine test, *Fuel Processing Technology*, Vol. 89, No. 9, pp. 851-857, 2008.
- [14] M. I. Rodrigues, A. F. Iemma, *Experimental design and process optimization*: CRC Press, pp. 55-74, 2014.
- [15] M. Stoytcheva, *Biodiesel—quality, emissions and by-products*: InTech, pp. 63-71, 2011.
- [16] H. M. Heravi, S. B. Hosseini, F. Farash, J. B. Bamoharram, The Effect of various vegetable oils on pollutant emissions of biodiesel blends with gasoil in a furnace, *Thermal Science*, Vol. 19, No. 6, pp. 1977-1984, 2015.

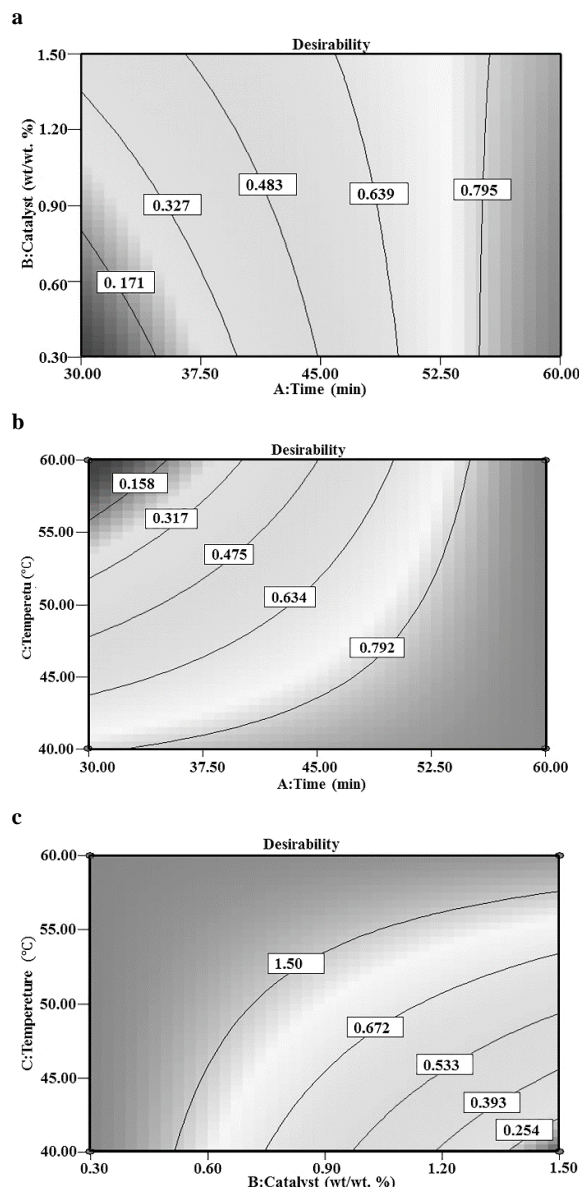


Fig. 8 Desirability for R_1 and R_2 (a) concentration of the catalyst and time; (b) time and the temperature; (c) Concentration of the catalyst and the temperature

شکل 8 میزان مطلوبیت درصد تبدیل متیل استر و هزینه با توجه به پارامترهای

انتخاب شده: (a) غلظت کاتالیست و زمان (b) دما و زمان (c) غلظت کاتالیست و دما

70.58 سنت است.

2- بر اساس قابلیت استفاده در نیروگاه‌های حرارتی: ارزش حرارتی