

بهینه سازی واکنش تولید بیودیزل از روغن گیاهی کرچک با استفاده از امواج فراصوت و به کمک روش سطح پاسخ

محمدرضا سبزی ملکی^۱، برات قبادیان^{۲*}، محسن مظلوم فارسیباف^۳، مسعود دهقانی صوفی^۴، غلامحسین نجفی^۵

دانشگاه تربیت مدرس، گروه مکانیک ماشینهای کشاورزی

(*bghobadian2004@yahoo.com)

چکیده

در این تحقیق استفاده از امواج فراصوت دستگاه آلتراسونیک برای تولید بیودیزل از روغن گیاهی کرچک با استفاده از کاتالیزور بازی مورد مطالعه قرار گرفت. متغیرهای آزمایشی مستقل در این تحقیق عبارتند از، زمان واکنش (۱۸۰ تا ۵۴۰ ثانیه)، نسبت مولی متانول به روغن (۱:۴ تا ۱:۱۲)، سیکل آلتراسونیک (۰/۲۵ تا ۱) و دامنه آلتراسونیک (۲۵ تا ۱۰۰ درصد). با استفاده از نرم افزار Design Expert و روش سطح پاسخ، شرایط بهینه آزمایش به این صورت بدست آمد: زمان واکنش ۵۴۰ ثانیه، نسبت مولی متانول به روغن ۱:۸/۵۹، سیکل آلتراسونیک ۰/۷۴ و دامنه آلتراسونیک ۶۴/۴۹ درصد. در این شرایط بهینه درصد تبدیل تولید بیودیزل ۸۶/۶۹٪ بدست آمد. همچنین با استفاده از این روش معادله‌ی درجه دو برای پیش‌بینی درصد تبدیل واکنش تولید بیودیزل بدست آمد.

واژه‌های کلیدی: آلتراسونیک، بیودیزل، روش سطح پاسخ، روغن کرچک.

۱- مقدمه

افزایش قیمت نفت خام، کاهش منابع نفتی و نیز افزایش نگرانی‌های زیست محیطی سبب شده است تحقیقات بسیاری در راستای تولید انرژی‌های جایگزین برای سوخت‌های فسیلی انجام شود. از میان سوخت‌های جایگزین، بیودیزل یکی از مناسب‌ترین سوخت‌ها جهت جایگزینی با سوخت دیزل معرفی شد. بیودیزل سوختی تجدید پذیر، تجزیه‌پذیر، غیرسمی و دوست‌دار محیط زیست است که از روغن‌های گیاهی و چربی‌های حیوانی تولید می‌شود. استفاده از بیودیزل به صورت خالص یا مخلوط با سوخت دیزل میزان آلاینده‌ی را به طور معنی داری نسبت به سوخت دیزل خالص کاهش می‌دهد [۱،۲]. ارزش حرارتی روغن‌های گیاهی بسیار نزدیک به سوخت دیزل است، لذا بیشترین تمرکز برای تولید بیودیزل روی روغن‌های گیاهی صورت گرفته است [۴ و ۵]. با این حال استفاده از روغن‌های گیاهی در موتورهای دیزل پاشش مستقیم به دلیل برخی از ویژگی‌های فیزیکی این روغن‌ها غیر ممکن است. از جمله‌ی این ویژگی‌های محدود کننده، گرانروی بالای روغن‌های گیاهی است. تاثیر این گرانروی بالا در صورت استفاده در موتورهای دیزل، ریزسازی نامناسب سوخت، احتراق ناقص و رسوب کربن در انژکتور است [۶ و ۷]. این مشکلات را می‌توان از طریق رقیق سازی با حلال مناسب، امولسیون کردن (Emulsion)، پیرولیز کردن (Pyrolysis) و ترانس استریفیکاسیون (Transesterification) حل کرد. ترانس استریفیکاسیون رایج‌ترین روشی است که

دانشجوی کارشناسی ارشد مکانیک ماشینهای کشاورزی، دانشگاه تربیت مدرس
دانشیار گروه مکانیک ماشینهای کشاورزی، دانشگاه تربیت مدرس، مسئول مکاتبات
وزارت نفت، معاون برنامه‌ریزی انرژی
دانشجوی دکتری مکانیک ماشینهای کشاورزی، دانشگاه تربیت مدرس
استادیار گروه مکانیک ماشینهای کشاورزی، دانشگاه تربیت مدرس

به طور معمول جهت تولید متیل استر استفاده می‌شود [۸]. فرآیند ترانس استریفیکاسیون واکنش روغن گیاهی در حضور کاتالیزور (بازی، اسیدی و آنزیمی) با الکل (غالباً متانول و اتانول) است که نتیجه این واکنش تولید متیل استر (بیودیزل) و گلیسرین است. این واکنش در حضور کاتالیزورهای بازی سریع‌تر انجام می‌شود [۹]. در ابتدای واکنش ترانس استریفیکاسیون به دلیل غیر قابل امتزاج بودن دو واکنش دهنده (روغن و الکل)، سبب کاهش سرعت واکنش می‌شود. به عنوان یک نتیجه کلی تری گلیسرید از فاز روغن به سطح مشترک روغن و الکل، سبب کاهش سرعت واکنش می‌شود. به عنوان یک نتیجه کلی اختلاط شدیدی برای افزایش سطح تماس دو فاز غیر قابل امتزاج و تولید امولسیون نیاز است [۱۱]. به طور معمول از همزن‌های مکانیکی جهت همزدن دو فاز غیر قابل امتزاج استفاده می‌شود ولی این روش نیازمند سطح انرژی بالای است و روش موثری برای تماس دو سطح غیز قابل امتزاج نیست [۱۲]. یک روش جایگزین برای ایجاد امولسیون بین دو فاز غیر قابل امتزاج استفاده از امواج فراصوت آلتراسونیک است. امواج آلتراسونیک سبب ایجاد حباب‌های کائوتاسیون (Cavitation) در نزدیکی مرز مشترک فاز روغن و الکل می‌شود. فروپاشی شدید این حباب‌ها، منجر به تشکیل میکرو حوضچه‌هایی می‌شود که امولسیون خوبی بین دو فاز تولید می‌کنند. فروپاشی حباب‌ها سبب افزایش دمای مخلوط واکنش نیز می‌شود [۱۳]. محققین مزایای بسیاری برای تولید بیودیزل به روش ترانس استریفیکاسیون با استفاده از دستگاه آلتراسونیک بر شمرده‌اند که از این میان می‌توان به بازده بالا، زمان واکنش کوتاه، مقدار کاتالیزور و انرژی کمتر نسبت به روش همزدن مکانیکی اشاره کرد [۱۴-۱۹]. بهینه کردن پارامترهای واکنشی در واکنش ترانس استریفیکاسیون بسیار مهم است. در آزمایش‌های چند عاملی به طور معمول بهینه سازی با تغییر یک عامل و ثابت نگه داشتن سایر عامل‌ها در یک شرایط آزمایشی خاص انجام می‌شود ولی این روش وقت‌گیر بوده و نیاز به انجام آزمایش‌های زیادی دارد [۲۰ و ۲۱]. روش سطح پاسخ (Response Surface Method) یک روش آماری مناسب برای طراحی آزمایش، ساخت مدل و بررسی فرآیندهای پیچیده است. با استفاده از این روش می‌توان تعداد آزمایش‌ها را کاهش داد و در زمان و هزینه بسیار صرفه‌جویی کرد [۲۲-۲۴] که بهینه‌سازی پارامترهای تولید بیودیزل به روش ترانس استریفیکاسیون با کاتالیزور بازی با استفاده از دستگاه آلتراسونیک موضوع تحقیق حاضر را تشکیل می‌دهد. در این تحقیق در روش سطح پاسخ، طرح مرکب مرکزی (Central composite design) برای بررسی اثر متقابل پارامترهای واکنش و بدست آوردن شرایط بهینه واکنش استفاده شد.

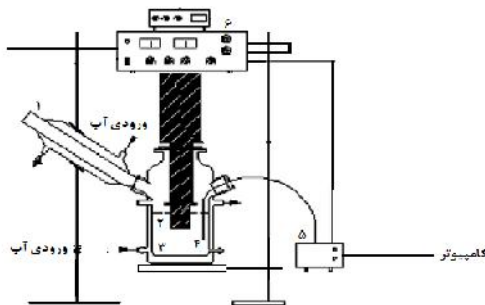
۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

در این تحقیق روغن کرچک از یکی از کارگاه‌های روغن‌کشی معتبر در تهران خریداری شد. همچنین سدیم هیدروکسید و متانول با درصد خلوص به ترتیب ۹۹٪ و ۹۸٪ و با مارک شرکت مرک آلمان تهیه شد و استانداردهای گاز کروماتوگرافی اسیدهای چرب نیز با مارک شرکت سیگما آلد ریچ آمریکا از فروشندگان مواد شیمیایی خریداری شد.

۲-۲- مقدمات آزمایش

واکنش ترانس استریفیکاسیون روغن کرچک در یک رآکتور دو جداره‌ی سه دهانه شیشه‌ای که مجهز به حسگر دما و کندانسور بود، انجام شد. قطر رآکتور ۱۰۰ میلی‌متر و ارتفاع آن ۳۵۰ میلی‌متر بود. دستگاه آلتراسونیک مورد استفاده در تحقیق ساخت شرکت Hielscher آلمان بود که جهت ایجاد امواج فراصوت برای تولید بیودیزل بکار گرفته شد. دستگاه آلتراسونیک با استفاده از کامپیوتر و با کمک نرم افزار UPC مربوط به آن کنترل می‌شود. پروب متصل به آلتراسونیک برای انتقال امواج فراصوت به محلول از جنس تیتانیوم و با قطر ۱۰ میلی‌متر و ارتفاع ۶۰ میلی‌متر بود. طول موثر پروب که جهت انجام آزمایش در داخل محلول قرار می‌گرفت ۵۵ میلی‌متر بود. دمای واکنش به کمک آبی که بین دو جداره رآکتور در گردش بود بر روی 45 ± 1 درجه سلسیوس تنظیم شد و تمامی آزمایش‌ها در فشار اتمسفر انجام گرفت. شکل ۱ شماتیک دستگاه آلتراسونیک و رآکتور مورد استفاده در این آزمایش را نشان می‌دهد.



شکل ۱: شماتیک دستگاه آلتراسونیک و راکتور (۱- کندانسور ۲- میله منتقل کننده امواج فراصوت به محلول ۳- راکتور ۴- حسگر دما ۵- دستگاه کنترل کننده مدل UPCT-L ۶- آلتراسونیک).

۳-۲- طراحی آزمایش

روش سطح پاسخ برای بررسی پارامترهای مختلف موثر در واکنش ترانس استریفیکاسیون با کاتالیزور قلیایی مورد استفاده قرار گرفت. طرح آزمایشی مورد استفاده برای این واکنش طرح مرکب مرکزی بود. تعداد ۳۰ آزمایش برای بررسی چهار پارامتر توسط نرم افزار تعیین شد $(2^k + 2k + 6 = 30)$. تعداد متغیرهای مستقل). ۳۰ آزمایش شامل ۱۶ نقطه فاکتوریل، ۸ نقطه محوری و ۶ نقطه مرکزی است [۲۵]. چهار متغیر مستقل عبارت بودند از نسبت مولی متانول به روغن، زمان واکنش، سیکل آلتراسونیک و دامنه آلتراسونیک که به ترتیب در بازه‌های ۴:۱ تا ۱۲:۱، ۱۸۰ تا ۵۴۰ ثانیه، ۰/۲۵ تا ۱٪ و ۰/۲۵ تا ۱۰۰٪ مورد آزمایش قرار گرفتند. جدول ۱ بازه‌ها و سطوح هر یک از چهار پارامتر مستقل آزمایش را نشان می‌دهد. در تمام متغیرها سطح صفر نقطه مرکزی را نشان می‌دهد بنابراین پایین‌ترین و بالاترین سطح به ترتیب به ۱- و ۱ اختصاص داده شده است.

جدول ۱: متغیرهای مستقل و سطح‌های استفاده شده برای طراحی روش سطح پاسخ.

متغیرهای مستقل	سطح‌ها
	۰
	۱- (-)
	۱۲
	۸
	۱۸۰
	۳۶۰
	۰/۲۵
	۰/۶۳
	۲۵
	۶۲.۵
	۱۰۰

۴-۲- روش آزمایش

۱۵۰ گرم روغن کرچک که از قبل بر روی دستگاه صفحه داغ (Hot plate) تا دمای مطلوب گرم شده بود در داخل راکتور ریخته شد. مقدار یک درصد وزنی کاتالیزور سدیم هیدرواکسید (NaOH) قبل از اینکه به راکتور اضافه شود، در داخل مقدار مناسبی متانول حل شد. نسبت مولی متانول به روغن، زمان واکنش، دامنه و سیکل آلتراسونیک با توجه به جدول ۲ برای هر آزمایش انتخاب شدند. پس از اینکه واکنش کامل شد محصول واکنش به منظور جدا سازی گلیسرین از بیودیزل، مخلوط واکنش در داخل فالدون ریخته شد و به مدت ۴ دقیقه در دور ۵۰۰۰ rpm سانتریفیوژ شد.

/	/	/	/	/	/
/	/	/	/	/	/
/	/	/	/	/	/
/	/	/	/	/	/
/	/	/	/	/	/
/	/	/	/	/	/
۸۷/۸۵	۵۴۰	۸	۰/۶۳	۶۲/۵۰	۳۰

۳- نتایج و بحث

برای بهینه کردن واکنش ترانس استریفیکاسیون روغن کرچک با کاتالیزور قلیایی جهت تولید بیودیزل از یک طرح مرکب مرکزی با چهار سطح و چهار عامل شامل نسبت مولی متانول به روغن X_1 ، زمان واکنش X_2 ، سیکل آلتراسونیک X_3 و دامنه آلتراسونیک X_4 استفاده شد. جدول ۲ پارامترهای آزمایش و نتایج تجربی بدست آمده را نشان می‌دهد. همه‌ی ۳۰ آزمایش طراحی شده انجام شد و نتایج آزمایش از طریق رگرسیون چند متغیره مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. همان طور که در جدول ۲ نشان داده شده است درصد تبدیل بین ۷۳/۵۸٪ به عنوان پایین‌ترین درصد تبدیل برای آزمایش شماره ۱۷ و ۸۷/۸۵٪ به عنوان بالاترین درصد تبدیل برای آزمایش شماره ۳۰ متغیر است. کمترین درصد تبدیل در نسبت مولی متانول به روغن ۱:۴، زمان واکنش ۱۸۰ ثانیه، سیکل آلتراسونیک ۰/۲۵٪ و دامنه آلتراسونیک ۲۵٪ رخ داد در حالی که بیشترین درصد تبدیل در نسبت مولی متانول به روغن ۱:۸، زمان واکنش ۵۴۰ ثانیه، سیکل آلتراسونیک ۰/۶۳٪ و دامنه ۶۲/۵ رخ داد. یک معادله چند جمله‌ی درجه دو از داده‌های طراحی آزمایش (جدول ۲) بدست آمد که از آن برای پیش‌بینی درصد تبدیل استفاده شد (معادله ۲).

$$Y = 81.81 + 2.24X_1 + 2.04X_2 + 0.90X_3 + 0.14X_4 + 0.63X_1X_2 + 0.120X_1X_3 + 0.034X_1X_4 - 0.59X_2X_3 + 0.10X_2X_4 - 0.12X_3X_4 + 2.15X_1^2 - 5.14X_2^2 - 1.41X_3^2 - 1.53X_4^2 \quad (2)$$

که در آن Y متغیر سطح پاسخ (درصد تبدیل) و X_1 ، X_2 ، X_3 و X_4 به ترتیب نسبت مولی متانول به روغن، زمان واکنش، سیکل آلتراسونیک و دامنه واکنش هستند. بررسی آماری مدل برای تحلیل تجزیه واریانس انجام و مناسب بودن مدل تجربی بررسی شد. در این تحقیق سطح اطمینان مناسب ۹۵٪ در نظر گرفته شد. نتایج تجزیه واریانس برای مدل درجه دو انتخاب شده در جدول ۳ آمده است. ضرایب مدل سطح پاسخ که توسط رابطه ۱ ارائه شده بود نیز مورد بررسی قرار گرفت. P-Values به عنوان یک ابزار برای بررسی اهمیت هر یک از ضرایب، که قدرت تعامل هر پارامتر را نشان می‌دهد استفاده شد. بر طبق جدول ۳ P-Values مدل کمتر از ۰/۰۰۰۱ بود که معنی داری پیش‌بینی مقادیر پاسخ و مناسب بودن مدل را نشان می‌دهد. مقدار ضریب تغییرات ۱/۴۹٪ بدست آمد که مقدار کوچکی است این مقدار نشان دهنده این است که نتایج مدل برازش شده قابل اطمینان هستند.

کیفیت مدل برازش شده به وسیله ضریب تبیین (R^2) مورد بررسی قرار گرفت که مقدار آن ۰/۹۳۶ بدست آمد. این نشان می‌دهد که ۹۳/۶٪ داده‌های بدست آمده از آزمایش با داده‌های پیش‌بینی شده به وسیله مدل مطابقت دارند. مقدار R^2 همیشه بین صفر و یک است و مقدار آن مناسب بودن مدل را نشان می‌دهد. برای یک مدل آماری مناسب مقدار R^2 یک است. مقدار R^2 تعدیل شده ($adjusted R^2$) برابر ۰/۸۷۶ است که معنی دار بود مدل را تایید می‌کند. مقدار ضریب رگرسیون R^2 و بخصوص مقدار R^2 تعدیل شده همبستگی بالای بین داده‌های نتیجه شده از آزمایش و داده‌های پیش‌بینی شده به وسیله مدل را نشان می‌دهد. ضرایب رگرسیونی به همراه ضرایب P-Value بدست آمده در جدول ۴ آمده است. معنی دار بودن هر کدام از پارامترها را می‌توان از مقدار P-Values آن تعیین کرد. اگر مقدار P-Values هر پارامتر کمتر از ۰/۰۵ باشد آن پارامتر در سطح اطمینان ۹۵٪ و اگر P-Values آن کمتر از ۰/۰۱ باشد آن پارامتر در سطح اطمینان ۹۹٪ معنی دار است. با توجه به جدول ۴

سه ضریب خطی X_1 ، X_2 و X_3 ، دو ضریب درجه دو X_1^2 و X_2^2 معنی دار هستند. معنی داری تمام پارامترها به جزء X_3 در سطح اطمینان ۰/۹۹ بود و پارامتر X_3 در سطح اطمینان ۰/۹۵٪ معنی دار بود. در حالی که سایر پارامترها بر روی درصد تبدیل بیودیزل اثر معنی داری نداشتند.

جدول ۳: تجزیه واریانس مدل درجه دو

منبع	درجه آزادی	مجموع مربعات	میانگین مربعات	F-Values	P-Values
مدل	۱۴	۳۰۳/۷۹	۲۰/۷۰	۱۵/۶۹	کمتر از ۰/۰۰۰۱
باقی مانده (Residual)	۱۵	۲۰/۷۵	۱/۳۸	-	-
عدم برازش (Lack of Fit)	۱۰	۱۸/۳۴	۱/۸۳	۳/۸۰	۰/۰۷۶۸
خطا (Pure Error)	۵	۲/۴۱	۰/۴۸	-	-
مجموع	۲۹	۳۲۴/۵۴	-	-	-

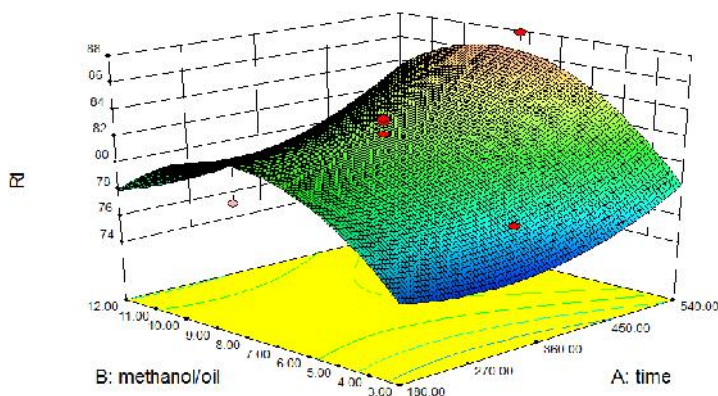
جدول ۴: تجزیه واریانس مربوط به پارامترهای واکنش

منبع	درجه آزادی	مجموع مربعات	میانگین مربعات	P-Values	F-Values
X_1 = زمان واکنش	۱	۸۸/۹۴	۸۸/۹۴	کمتر از ۰/۰۰۰۱	۶۴/۲۹
X_2 = نسبت مولی متانول به روغن	۱	۴۱/۳۹	۴۱/۳۹	کمتر از ۰/۰۰۰۱	۲۹/۹۲
X_3 = سیکل آلتراسونیک	۱	۱۴/۳۴	۱۴/۳۴	۰/۰۰۵۷	۳/۱۰۸۰/۳۶
X_4 = دامنه آلتراسونیک	۱	۰/۳۶	۰/۳۶	۰/۶۱۶۵	۰/۲۶
X_1X_2	۱	۵/۰۷	۵/۰۷	۰/۰۷۴۷	۳/۶۷
X_1X_3	۱	۰/۲۴	۰/۲۴	۰/۶۸۴۷	۰/۱۷
X_1X_4	۱	۰/۰۱۸	۰/۰۱۸	۰/۹۰۹۸	۰/۰۱۳
X_2X_3	۱	۴/۳۹	۴/۳۹	۰/۰۹۵۱	۳/۱۷
X_2X_4	۱	۰/۱۳	۰/۱۳	۰/۷۶۱۹	۰/۰۹۵
X_3X_4	۱	۰/۲۴	۰/۲۴	۰/۶۸۲۱	۰/۱۷
X_1^2	۱	۱۲/۰۲	۱۲/۰۲	۰/۰۱۰۰	۸/۶۹
X_2^2	۱	۴۲/۶۶	۴۲/۶۶	کمتر از ۰/۰۰۰۱	۳۰/۸۴
X_3^2	۱	۵/۱۳	۵/۱۳	۰/۰۷۳۴	۳/۷۱
X_4^2	۱	۶/۰۹	۶/۰۹	۰/۰۵۳۳	۴/۴۰

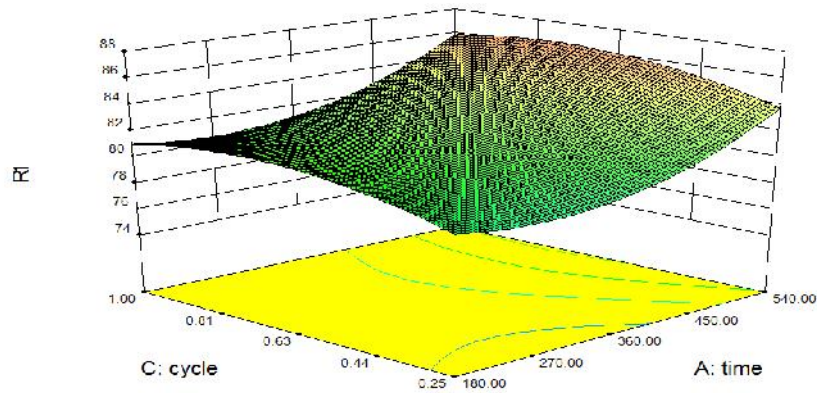
۳-۱- تاثیر پارامترها در درصد تبدیل بیودیزل

نمایش گرافیکی معادله رگرسیونی ۲ که به آن‌ها نمودارهای سطح پاسخ گفته می‌شود با استفاده از نرم افزار Design expert رسم شدند. شکل‌های ۲ تا ۷ این نمودارها را نشان می‌دهند. اثر متقابل نسبت مولی متانول به روغن و زمان واکنش در سیکل و دامنه آلتراسونیک به ترتیب ۶۳٪ و ۶۲/۵٪ بر روی درصد تبدیل تولید بیودیزل از روغن کرچک در شکل ۲ آمده است. در زمان‌های واکنش پایین درصد تبدیل بیودیزل با افزایش نسبت مولی متانول به روغن افزایش می‌یابد این افزایش تا حدود نسبت مولی متانول به روغن ۹:۱ ادامه داشته اما بعد از آن کاهش می‌یابد. در زمان‌های واکنش بالا نیز شرایط مشابه است. بنابراین با افزایش همزمان نسبت مولی متانول به روغن تا نسبت مولی ۹:۱ و زمان واکنش می‌توان درصد تبدیل بیودیزل را بهبود داد. نسبت مولی متانول به روغن و زمان واکنش با توجه به جدول ۴ جزء پارامترهای معنی دار در درصد تبدیل بیودیزل

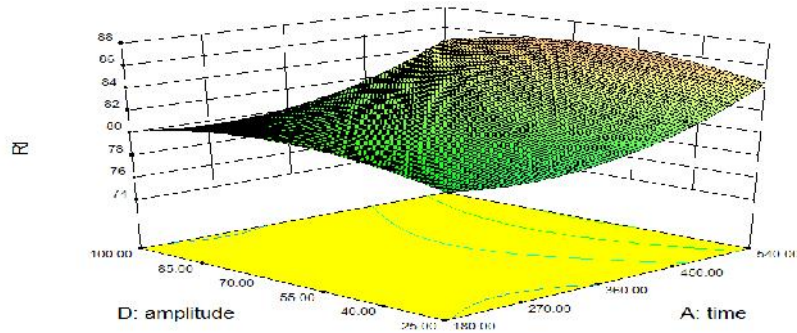
می‌باشند. شکل ۳ اثر متقابل زمان واکنش و سیکل آلتراسونیک در نسبت مولی متانول به روغن ۷/۵ و دامنه آلتراسونیک ۶۲/۵ بر روی درصد تبدیل بیودیزل روغن کرچک را نشان می‌دهد. در سیکل‌های پایین آلتراسونیک درصد تبدیل بیودیزل با افزایش زمان افزایش می‌یابد. در سیکل‌های بالا نیز وضعیتی مشابه حاکم است. بنابراین با افزایش همزمان زمان واکنش و سیکل آلتراسونیک می‌توان درصد تبدیل بیودیزل را افزایش داد. با توجه به جدول ۴ سیکل آلتراسونیک جزء پارامترهای معنی‌دار بر روی درصد تبدیل بیودیزل است. شکل ۴ اثر متقابل زمان واکنش و دامنه آلتراسونیک در نسبت مولی متانول به روغن ۷/۵ و سیکل آلتراسونیک ۰/۶۳ بر روی درصد تبدیل بیودیزل را نشان می‌دهد. با توجه به شکل در کلی زمان‌های واکنش با افزایش یا کاهش دامنه آلتراسونیک تاثیر قابل توجهی بر روی درصد تبدیل بیودیزل حاصل نمی‌شود. با توجه به جدول ۴ دامنه آلتراسونیک اثر معنی‌داری بر روی درصد تبدیل بیودیزل نداشته است. شکل ۵ اثر متقابل نسبت مولی متانول به روغن و سیکل آلتراسونیک در زمان واکنش ۳۶۰ ثانیه و دامنه آلتراسونیک ۶۲/۵ بر روی درصد تبدیل بیودیزل روغن کرچک را نشان می‌دهد. در نسبت مولی متانول به روغن پایین و سیکل آلتراسونیک پایین کمترین درصد تبدیل مشاهده می‌شود و این درصد تبدیل با افزایش این دو پارامتر قابل بهبود است. شکل ۶ اثر متقابل نسبت مولی متانول به روغن و دامنه آلتراسونیک را در زمان واکنش ۳۶۰ ثانیه و سیکل آلتراسونیک ۰/۶۳ بر روی درصد تبدیل بیودیزل روغن کرچک را نشان می‌دهد. با توجه به نمودار در تمامی نسبت‌های مولی متانول به روغن با افزایش دامنه آلتراسونیک تاثیر قابل ملاحظه‌ای بر روی درصد تبدیل بیودیزل مشاهده نمی‌شود. شکل ۷ اثر متقابل سیکل آلتراسونیک و دامنه آلتراسونیک در نسبت مولی متانول به روغن ۷/۵ و زمان واکنش ۳۶۰ ثانیه بر روی درصد تبدیل تولید بیودیزل از روغن کرچک را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که سطح نمودار فاقد شیب و به طور تقریبی صاف است که این مطلب به عدم معنی‌داری بودن پارامتر دامنه آلتراسونیک و معنی‌داری با سطح احتمال ۵٪ سیکل آلتراسونیک اشاره دارد.



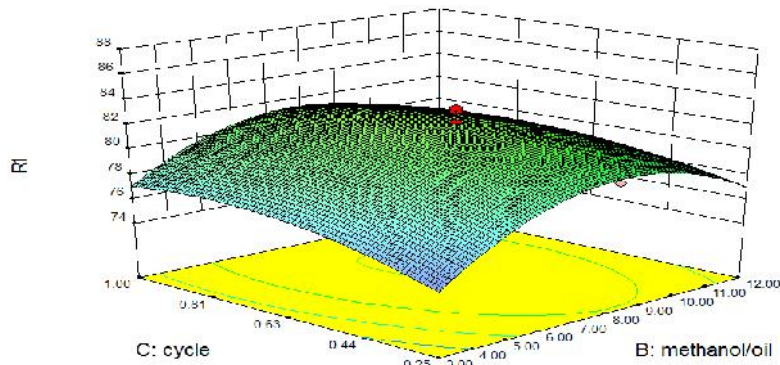
شکل ۲: اثر متقابل زمان واکنش و نسبت مولی متانول به روغن در سیکل و دامنه آلتراسونیک به ترتیب ۰/۶۳ و ۶۲/۵ بر روی درصد تبدیل تولید بیودیزل



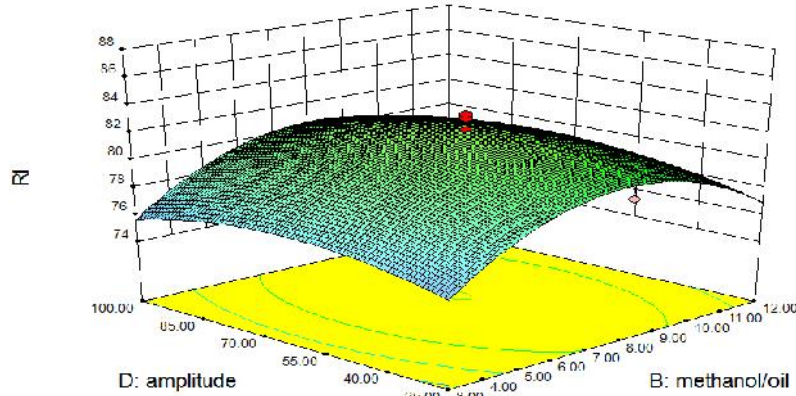
شکل ۳: اثر متقابل زمان واکنش و سیکل آلتراسونیک در نسبت مولی متانول به روغن ۷/۵ و دامنه آلتراسونیک ۶۲/۵ بر روی درصد تبدیل تولید بیودیزل



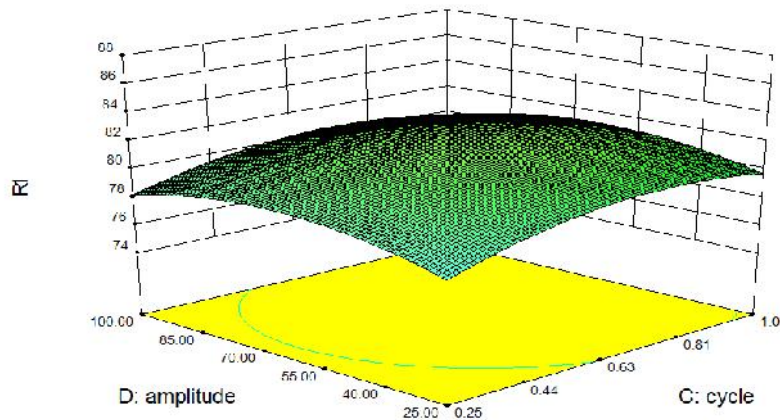
شکل ۴: اثر متقابل زمان واکنش و دامنه آلتراسونیک در نسبت مولی متانول به روغن ۷/۵ و سیکل آلتراسونیک ۶۳/۰ بر روی درصد تبدیل تولید بیودیزل



شکل ۵: اثر متقابل نسبت مولی متانول به روغن و سیکل آلتراسونیک در زمان واکنش ۳۶۰ ثانیه و دامنه آلتراسونیک ۶۲/۵ بر روی درصد تبدیل تولید بیودیزل



شکل ۶: اثر متقابل نسبت مولی متانول به روغن و دامنه آلتراسونیک را در زمان واکنش ۳۶۰ ثانیه و سیکل آلتراسونیک ۰/۶۳ بر روی درصد تبدیل تولید بیودیزل



شکل ۷: اثر متقابل سیکل آلتراسونیک و دامنه آلتراسونیک در نسبت مولی متانول به روغن ۷/۵ و زمان واکنش ۳۶۰ ثانیه بر روی درصد تبدیل تولید بیودیزل

۳-۳- فرآیند بهینه سازی

مقادیر بهینه متغیرهای انتخاب شده از طریق حل معادله رگرسیونی (معادله ۲) توسط نرم افزار Design expert بدست آمدند. این مدل برای بهینه کردن پارامترهای واکنش ترانس استریفیکاسیون با کاتالیزور بازی برای آوردن حداکثر درصد تبدیل تولید بیودیزل انتخاب شد. مقادیر بهینه پیش بینی شده برای پارامترهای سنتز بیودیزل روغن کرچک با روش ترانس استریفیکاسیون کاتالیزور بازی به صورت مقابل بودند: زمان واکنش ۵۴۰ ثانیه، نسبت مولی متانول به روغن ۱: ۸/۵۹، سیکل آلتراسونیک ۰/۷۴ و دامنه آلتراسونیک ۶۴/۴۹. مدل بدست آمده پیش‌بینی کرد که بیشترین درصد تبدیل تولید بیودیزل با شرایط بهینه ذکر شده در بالا ۸۶/۶۹٪ می‌باشد.

۳-۴- تایید مدل پیش بینی کننده

به منظور تایید مدل پیش بینی کننده مقادیر بهینه بدست آمده توسط مدل برای پارامترهای واکنش (زمان واکنش ۵۴۰، نسبت مولی متانول به روغن ۱: ۸/۵۹، سیکل آلتراسونیک ۰/۷۴ و دامنه آلتراسونیک ۶۴/۴۹) در یک آزمایش تجربی مورد

بررسی قرار گرفتند. در جدول ۵ مقدار پاسخ پیش بینی شده و آزمایش شده به همراه شرایط بهینه آورده شده است. متوسط درصد تبدیل بیودیزل برای شرایط بهینه در آزمایش تجربی $۸۷/۰۱ \pm ۰/۹$ بدست آمد که خیلی نزدیک به مقدار پیش‌بینی شده است. نتایج نشان می‌دهند که روش سطح پاسخ پیش‌بینی مناسبی از فرآیند ترانس استریفیکاسیون با کاتالیزور بازی داشته است.

جدول ۵: نتیجه تایید شده شرایط بهینه توسط آزمایش

درصد تبدیل بیودیزل		شرایط بهینه			
آزمایش	پیش بینی مدل	زمان واکنش	نسبت مولی متانول به روغن	سیکل آلتراسونیک	دامنه آلتراسونیک
۸۷/۰۱	۸۶/۶۹	۵۴۰	۸/۵۹ : ۱	۰/۷۴	۶۴/۴۹

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق روش سطح پاسخ با موفقیت توانست مدلی برای بهینه کردن شرایط واکنش ترانس استریفیکاسیون روغن کرچک با استفاده از کاتالیزور بازی برای تولید بیودیزل با حداکثر درصد تبدیل به کمک امواج فراصوت دستگاه آلتراسونیک پیش‌بینی کند. تاثیر زمان واکنش، نسبت مولی متانول به روغن و سیکل آلتراسونیک بر روی درصد تبدیل بیودیزل معنی‌دار بود در حالی که دامنه آلتراسونیک تاثیر چندانی بر روی درصد تبدیل نداشت. مدل بدست آمده می‌تواند گام مهم در پیش‌بینی درصد تبدیل بیودیزل در هر نقطه‌ای از بازه وسیعی از داده‌ها باشد. شرایط بهینه فرآیند ترانس استریفیکاسیون زمان واکنش ۵۴۰ ثانیه، نسبت مولی متانول به روغن ۱ : ۸/۵۹، سیکل آلتراسونیک ۰/۷۴ و دامنه آلتراسونیک ۶۴/۴۹ بود. تحت شرایط بهینه بالا درصد تبدیل توسط مدل پیش‌گویی کننده و آزمایش تجربی به ترتیب ۸۶/۶۹٪ و $۸۷/۰۱ \pm ۰/۹$ بدست آمد.

مراجع

- 1- Antolin, G., Tinaut, F., Briceno, Y., Castano, V., Perez, C. and Ramirez, A. 2002. "Optimisation of biodiesel production by sunflower oil transesterification". *Bioresource Technology*, **83**(2): 111-114.
- 2- Vicente, G., Martinez, M. and Aracil, J. 2004. "Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems". *Bioresource Technology*, **92**(3): 297-305.
- 3- Martini N, Schell S. "Plant oil as fuels": present state of future developments. In: Proceedings of the synopsis. Portdam, Germany, Berlin: Springer; 1998. p. 6.
- 4- Kim, H.-J., Kang, B.-S., Kim, M.-J., Park, Y.M., Kim, D.-K., Lee, J.-S. and Lee, K.-Y. 2004. "Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst". *Catalysis today*, **93**: 315-320.
- 5- Ma, F., Clements, L.D. and Hanna, M.A. 1999. "The effect of mixing on transesterification of beef tallow". *Bioresource Technology*, **69**(3): 289-293.
- 6- Dorado, M.P., Ballesteros, E., López, F.J. and Mittelbach, M. 2004. "Optimization of Alkali-Catalyzed Transesterification of Brassica C arinata Oil for Biodiesel Production". *Energy & Fuels*, **18**(1): 77-83.
- 7- Encinar, J., Gonzalez, J., Rodriguez, J. and Tejedor, A. 2002. "Biodiesel Fuels from Vegetable Oils: Transesterification of Cynara c arduunculus L". *Oils with Ethanol. Energy & Fuels*, **16**(2): 443-450.
- 8- Fukuda, H., Kondo, A. and Noda, H. 2001. "Biodiesel fuel production by transesterification of oils". *Journal of bioscience and bioengineering*, **92**(5): 405-416.
- 9- Nie, J. 2012. "Synthesis and evaluation of polyol based biolubricants from vegetable oils".
- 10- Ji, J., Wang, J., Li, Y., Yu, Y. and Xu, Z. 2006. Preparation of biodiesel with the help of ultrasonic and hydrodynamic cavitation. *Ultrasonics*, **44**: e411-e414.

- 11- Deshmane, V.G., Gogate, P.R. and Pandit, A.B. 2009. "Ultrasound assisted synthesis of isopropyl esters from palm fatty acid distillate". *Ultrasonics sonochemistry*, **16**(3): 345-350.
- 12- Hanh, H.D., Starvarache, C., Okitsu, K., Maeda, Y. and Nishimura, R. 2008. "Methanolysis of triolein by low frequency ultrasonic irradiation". *Energy conversion and management*, **49**(2): 276-280.
- 13- Leonelli, C. and Mason, T.J. 2010. "Microwave and ultrasonic processing: now a realistic option for industry". *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **49**(9): 885-900.
- 14- Hanh, H.D., Okitsu, K., Nishimura, R. and Maeda, Y. 2009. "Biodiesel production through transesterification of triolein with various alcohols in an ultrasonic field". *Renewable Energy*, **34**(3): 766-768.
- 15- Hingu, S.M., Gogate, P.R. and Rathod, V.K. 2010. "Synthesis of biodiesel from waste cooking oil using sonochemical reactors". *Ultrasonics sonochemistry*, **17**(5): 827-832.
- 16- Mootabadi, H., Salamatinia, B., Bhatia, S. and Abdullah, A.Z. 2010. "Ultrasonic-assisted biodiesel production process from palm oil using alkaline earth metal oxides as the heterogeneous catalysts". *Fuel*, **89**(8): 1818-1825.
- 17- Santos, F.F., Matos, L.J., Rodrigues, S. and Fernandes, F.A. 2009. "Optimization of the production of methyl esters from soybean waste oil applying ultrasound technology". *Energy & Fuels*, **23**(8): 4116-4120.
- 18- Stavarache, C., Vinatoru, M., Nishimura, R. and Maeda, Y. 2005. "Fatty acids methyl esters from vegetable oil by means of ultrasonic energy". *Ultrasonics sonochemistry*, **12**(5): 367-372.
- 19- Thanh, L.T., Okitsu, K., Sadanaga, Y., Takenaka, N., Maeda, Y. and Bandow, H. 2010. "Ultrasound-assisted production of biodiesel fuel from vegetable oils in a small scale circulation process." *Bioresource Technology*, **101**(2): 639-645.
- 20- Gunawan, E.R., Basri, M., Rahman, M.B.A., Salleh, A.B. and Rahman, R.N.Z.A. 2005. "Study on response surface methodology (RSM) of lipase-catalyzed synthesis of palm-based wax ester." *Enzyme and Microbial Technology*, **37**(7): 739-744.
- 21- Jeong, G.-T. and Park, D.-H. 2009. "Optimization of biodiesel production from castor oil using response surface methodology". *Applied biochemistry and biotechnology*, **156**(1-3): 1-11.
- 22- Demirkol, S., Aksoy, H.A., Tüter, M., Ustun, G. and Sasmaz, D.A. 2006. "Optimization of enzymatic methanolysis of soybean oil by response surface methodology". *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **83**(11): 929-932.
- 23- Rashid, U., Anwar, F., Ansari, T.M., Arif, M. and Ahmad, M. 2009. "Optimization of alkaline transesterification of rice bran oil for biodiesel production using response surface methodology." *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **84**(9): 1364-1370
- 24- Song, J.F., Li, D.J. and Liu, C.Q. 2009. "Response surface analysis of microwave assisted extraction of polysaccharides from cultured *Cordyceps militaris*". *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **84**(11): 1669-1673.
- 25- Rashid, U., Anwar, F. and Arif, M. 2009. "Optimization of base catalytic methanolysis of sunflower (*Helianthus annuus*) seed oil for biodiesel production by using response surface methodology". *Industrial & engineering chemistry research*, **48**(4): 1719-1726