

# بهینه‌سازی تولید زیست گازوئیل (بیودیزل) از روغن سبوس برنج با روش تبادل استری و کاتالیست قلیایی

عباس علیجانزاده روشن<sup>۱</sup>، فرید طالب‌نیا روشن<sup>۲\*</sup>، حسین شکی<sup>۳</sup>

۱- گرگان، دانشگاه فنی و حرفه‌ای، دانشکده فنی شهید چمران، گروه صنایع شیمیایی

۲- بابل، دانشگاه صنعتی نوشیروانی، دانشکده مهندسی شیمی، گروه بیوتکنولوژی

۳- تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه بیوتکنولوژی

پیام نگار: F.Talebni@nit.ac.ir

## چکیده

تولید زیست گازوئیل از روغن‌های گیاهی می‌تواند جایگزینی مناسب برای سوخت‌های فسیلی باشد. میزان روغن موجود در سبوس برنج را می‌شود به‌عنوان ماده اولیه برای تولید زیست گازوئیل به کار برد. در پژوهش حاضر، تولید زیست گازوئیل از روغن سبوس برنج با روش تبادل استری یا الکل‌یز و با بهره‌گیری از کاتالیست قلیایی و متانول بررسی شده است. متغیرهای تاثیرگذار که در فرایند مطالعه شده‌اند، عبارتند از: نسبت مولی الکل به روغن، غلظت کاتالیست قلیایی (KOH) دمای واکنش و مدت زمان انجام واکنش. با هدف بهینه‌سازی فرایند، از روش طراحی آماری پاسخ سطح با مدل طراحی مرکب مرکزی<sup>۱</sup> (CCD) استفاده شده است، که تعداد ۳۱ آزمایش با چهار پارامتر یادشده در پنج سطح را دربر می‌گیرد. در شرایط بهینه، نسبت مولی الکل به روغن با مقدار ۱۲:۱، غلظت کاتالیست با مقدار ۰/۷۵٪ وزنی روغن، دمای ۵۲/۴°C و مدت زمان ۴۵ دقیقه که حداقل طول زمان است، به دست آمده است. تحت این شرایط، بازده زیست گازوئیل تولیدی معادل ۹۰٪ بدست آمد. برای ارزیابی شرایط بهینه و راستی آزمایی آن، آزمایشی تحت این شرایط انجام شد که بازده آن ۸۵/۰۷٪ بود.

کلیدواژه‌ها: روغن سبوس برنج، زیست گازوئیل، تبادل استری، زیست سوخت، طراحی آماری، روش پاسخ سطح

## ۱- مقدمه

بهره‌گرفت [۱]. زیست گازوئیل جایگزین تجدیدپذیری برای سوخت‌های موتورهای دیزلی سنتی است که معمولاً از روغن‌های گیاهی مانند کلزا، سویا و آفتاب گردان به دست می‌آید. عملکرد زیست گازوئیل در موتورهای درونسوز مانند پترو دیزل است و بدون ایجاد تغییری چشمگیر در موتور قابل استفاده است. استفاده از زیست گازوئیل در موتور دیزلی معمولی منجر به کاهش چشمگیر هیدروکربن‌های نسوخته، کربن مونوکسید و ذرات معلق می‌شود.

آلودگی‌های زیست محیطی ناشی از مصرف سوخت‌های فسیلی و نیز محدودیت ذخایر این نوع سوخت‌ها، سبب شده است که به انرژی حاصل از سوخت‌های زیستی بیش از پیش توجه شود. سوخت زیست گازوئیل و زیست اتانول، از مهم‌ترین سوخت‌های زیستی به‌شمار می‌آیند که می‌توان از آنها در صنعت حمل و نقل

1. Central Composite Design

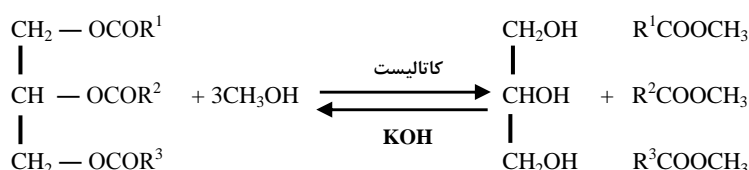
عموماً از نوع الکل‌های نوع اول یا دوم مونوهیدریدی آلیفاتیکی است که دارای یک تا هشت اتم کربن‌اند. مهم‌ترین دسته از این الکل‌ها عبارتند از متانول، اتانول، پروپانول، بوتانول و آمیل الکل [۶]. مطابق شکل (۱)، واکنش شامل ترکیب تری گلیسرید با الکل (متانول) در حضور کاتالیست، و تشکیل متیل استر و گلیسرین است [۲].

در واقع، واکنش کلی، مطابق شکل (۲)، متشکل از سه واکنش تعادلی مجزاست که به صورت متوالی انجام می‌پذیرد [۷]. به واسطه عدم انحلال واکنشگرها، برای افزایش سرعت واکنش از عواملی چون کاتالیزور، مقدار مازاد مواد واکنشگر، همزن، مواد کمک حلایی چون THF<sup>۲</sup> یا MTBE<sup>۳</sup> و الکل فوق بحرانی<sup>۴</sup> استفاده می‌شود [۸و۶].

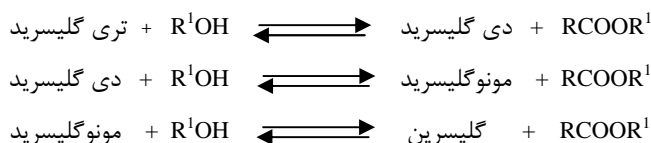
در پژوهش حاضر هدف تولید زیست گازوئیل از روغن سبوس برنج با استفاده از روش تبادل استری یا الکولیز است که در آن از متانول به عنوان الکل و پتاسیم هیدروکسید (KOH) به عنوان کاتالیست استفاده شده است. همچنین، متغیرهای تاثیرگذار در فرایند که شامل نسبت مولی الکل به روغن، غلظت کاتالیست، دمای واکنش و زمان انجام واکنش‌اند، مطالعه و بررسی شده و به منظور بهینه‌سازی فرایند، از روش طراحی آماری پاسخ سطح بهره‌برده شده است. هدف نهایی، دستیابی به شرایط بهینه برای تولید حداکثری میزان بازده زیست گازوئیل و میزان تاثیر هر یک از پارامترهای فرایندی بر بازده نهایی است.

خروج نیتروژن اکسیدها (NO<sub>x</sub>) بسته به چرخه کاری و روش‌های آزمایشی، ممکن است کاهش و یا افزایش یابد. با استفاده از این سوخت، از سهم کربن موجود در ذرات معلق کاسته می‌شود، زیرا اکسیژن موجود در زیست گازوئیل در اثر احتراق کامل، تشکیل CO<sub>2</sub> را ممکن می‌کند. به دلیل فقدان گوگرد در چنین سوخت‌هایی، احتمال تشکیل ترکیبات گوگردی نیز به شدت کاهش می‌یابد. بنابراین، مصرف زیست گازوئیل همراه با فناوری‌های جدیدی مانند بهره‌گیری از کاتالیست‌ها که از ذرات محلول گازوئیل می‌کاهند و EGR<sup>۱</sup>، به افزایش کارکرد موتور و کاهش آلودگی‌های زیست محیطی می‌انجامد [۳و۲]. زیست گازوئیل می‌تواند با گازوئیل معمولی، با هر نسبتی، حتی در مقادیر بسیار کم مخلوط شود که این امر به کاهش انتشار آلاینده‌ها و کارکرد روانتر موتور منجر می‌شود، کارکرد روانتر به معنی ساییش کمتر موتور و در نهایت کاهش هزینه تعمیر و نگهداری است. این سوخت می‌تواند بدون ایجاد تغییر در دیگهای بخار، ماشین‌های گرمایی و موتورهای درونسوز به جای گازوئیل به کار رود [۴و۳].

واکنش تبادل استری (ترانس استریفیکاسیون) یا الکولیز رایج‌ترین روش صنعتی برای تولید سوخت از روغن‌های گیاهی و چربی‌های حیوانی است [۵]. ترانس استریفیکاسیون عبارت است از برقراری واکنش بین یک روغن گیاهی یا چربی حیوانی با یک الکل برای تولید استر (سوخت زیستی) و گلیسرین. الکل مصرفی در این روش



شکل ۱. واکنش تبادل استری (ترانس استریفیکاسیون) یا الکولیز [۲]



شکل ۲. واکنش‌های تعادلی تبادل استری تری گلیسرید با الکل [۷]

1. Exhaust Gas Recirculation

2. Tetrahydrofuran

3. Methyl Tertiary Butyl Ether

4. Supercritical

## ۲- مواد و روش ها

## ۲-۱ تجهیزات و مواد

تجهیزات و مواد شیمیایی به کار رفته در پژوهش حاضر، از این قرارند:

حمام آب گرم (تهیه شده از شرکت فاطر ریزپرداز نوآور) مدل W07 ساخت ایران؛ همزن مکانیکی (از شرکت پویان آزما شیمی) مدل CH80S12M ساخت ایران؛ ARE هیتر و مگنت (از شرکت آزمایش ابزار) (VELPSCIENTIFICA)؛ گرانیوی سنج (از شرکت آزمایش ابزار) مدل T2270 ساخت ایران؛ آب سنج شیشه‌ای در محدوده ۰/۸۲-۰/۹۲؛ متانول (مرک) با درصد خلوص ۹۹/۵٪ (با چگالی ۰/۷۹ Kg/l)؛ روغن سبوس برنج تصفیه شده؛ پتاسیم هیدروکسید (مرک) با درصد خلوص ۹۰ تا ۹۲ درصد و سدیم سولفیت (مرک) با درصد خلوص بالای ۹۵٪.

## ۲-۲ روش آزمایش

ابتدا روغن (حجم هر نمونه با توجه به محاسبات ml ۳۰ در نظر گرفته شد) در حمام آب گرم به دمای مورد نظر برای هر آزمایش رسید (با توجه به طراحی آماری انجام شده برای آزمایش‌ها). همزمان، نمونه‌ها با سرعت ۱۱۰۰ دور بر دقیقه بوسیله همزن مکانیکی، همزده شد. سپس، با محلول الکل و کاتالیزور تهیه شده (KOH) مخلوط، و پس از پایان زمان واکنش به منظور تبخیر متانول باقی مانده در محصول، نمونه توسط هیتر و مگنت تا دمای ۸۰°C حرارت داده شد [۱۹]. سپس، نمونه‌ها هر یک به مدت ۱۲ ساعت درون قیف دکانتور قرار داده شد تا زیست گازوئیل از گلیسیرین جداسازی شود. سپس گلیسیرین تخلیه شده و زیست گازوئیل حاصل ۴ بار و هر بار با آب مقطر گرم (۷۰°C) آبشویی شد. در نهایت، به منظور حذف آب باقی مانده در محصول، نمونه پس از ترکیب شدن با ۰/۵ gr سدیم سولفیت در مدت زمان ۳۰ دقیقه در دمای ۱۰۰°C توسط هیتر و مگنت حرارت داده و با سرعت ۳۰۰ دور بر دقیقه همزده شد، در پایان سدیم سولفیت موجود در نمونه به وسیله کاغذ صافی از آن تفکیک شد. میزان زیست گازوئیل و گلیسیرین به دست آمده در هر نمونه وزن شده و با توجه به داده های نظری موجود، بازده تبدیل آنها تخمین زده شد.

## ۳- طراحی آماری آزمایش ها

در این پژوهش چهار پارامتری بیشتر بررسی شد که تاثیر آنها بر بازدهی زیست گازوئیل توسط سایر پژوهشگران اثبات شده بود [۱۱ و ۱۰]. این پارامترها عبارتند از: نسبت مولی الکل به روغن، غلظت کاتالیست، دمای واکنش و زمان انجام واکنش. به منظور بهینه سازی فرایند تولید زیست گازوئیل، طراحی آماری با استفاده از روش پاسخ سطح به واسطه نرم افزار MiniTab 15 صورت گرفت. در جدول (۱) سطح واقعی این پارامترها همراه با مقادیر رمزگذاری شده درج شده است. در طراحی آماری آزمایش‌ها به روش پاسخ سطح و مدل طراحی مرکب مرکزی، مقدار پارامترها در پنج سطح در نظر گرفته می‌شود که شامل نقاط مرکزی (نقطه صفر)، نقاط مکعبی<sup>۱</sup> (۱- و ۱+) و نقاط محوری (α- و α+) است.

## جدول ۱. مقادیر واقعی و رمزگذاری شده پارامترهای فرایندی

سطح پارامترها		-a	-۱	۰	+۱	+a
نام پارامترها						
نسبت مولی الکل به روغن		۶ : ۱	۹ : ۱	۱۲ : ۱	۱۵ : ۱	۱۸ : ۱
غلظت کاتالیست (% وزنی روغن)		۰/۲۵	۰/۵۰	۰/۷۵	۱/۰	۱/۲۵
دمای واکنش (°C)		۴۰	۴۵	۵۰	۵۵	۶۰
زمان واکنش (دقیقه)		۴۵	۶۰	۷۵	۹۰	۱۰۵

طراحی آزمایش‌ها برای تعداد چهار پارامتر در پنج سطح انجام شد که شامل ۳۱ آزمایش بود که در جدول (۲) طراحی آزمایش‌ها به همراه مقادیر رمزگذاری شده همراه با ستون پاسخ‌های حاصل از انجام آزمایش‌ها برای میزان تولید زیست گازوئیل آورده شده است.

## ۴- نتایج و بحث

همانطور که در بخش‌های پیشین گفته شد، واکنش تبادل استری تری گلیسیریدهای موجود در روغن‌های گیاهی و چربی‌های حیوانی، بهترین و به صرفه‌ترین روش در تولید زیست گازوئیل است. اما، به دلیل برگشت پذیر بودن این واکنش مقدار بیشتری الکل از میزان استوکیومتری مورد نیاز است تا واکنش به سمت راست و تولید بیشتر محصول پیشروی کند.

2. Cube point

1. Merck

جدول ۲. طراحی آماری آزمایش‌ها به روش پاسخ سطح مدل طراحی مرکب مرکزی (CCD)

ترتیب آزمایشات	نسبت مولی الکل به روغن	غلظت کاتالیست	دمای واکنش	زمان واکنش	بازده بیودیزل (%)
۱	۰	۲	۰	۰	۷۵/۷۶
۲	۱	۱	۱	-۱	۸۳/۷۲
۳	۰	۰	۰	-۲	۸۹/۰۲
۴	-۱	۱	-۱	۱	۸۱/۶۳
۵	-۱	-۱	-۱	۱	۸۶/۴۰
۶	۱	۱	۱	۱	۸۱/۶۳
۷	۰	-۲	۰	۰	۸۶/۷۸
۸	۰	۰	۲	۰	۸۴/۴۳
۹	-۱	۱	۱	-۱	۷۹/۸۸
۱۰	۱	-۱	۱	۱	۸۴/۷۵
۱۱	۰	۰	۰	۰	۸۱/۳۶
۱۲	-۲	۰	۰	۰	۸۲/۵۱
۱۳	۱	-۱	-۱	-۱	۸۳/۲۲
۱۴	۱	-۱	۱	-۱	۸۸/۵۴
۱۵	-۱	-۱	-۱	-۱	۸۹/۶۱
۱۶	۰	۰	۰	۲	۸۳/۸۳
۱۷	۰	۰	۰	۰	۸۲/۱۰
۱۸	۱	-۱	-۱	۱	۸۲/۱۲
۱۹	۱	۱	-۱	۱	۸۳/۶۶
۲۰	۰	۰	۰	۰	۸۱/۷۸
۲۱	-۱	-۱	۱	۱	۸۲/۷۰
۲۲	-۱	۱	-۱	-۱	۸۱/۷۷
۲۳	-۱	-۱	۱	-۱	۸۹/۱۸
۲۴	-۱	۱	۱	۱	۷۱/۹۳
۲۵	۰	۰	۰	۰	۸۰/۷۰
۲۶	۱	۱	-۱	-۱	۸۲/۵۱
۲۷	۰	۰	-۲	۰	۸۵/۹۷
۲۸	۰	۰	۰	۰	۷۹/۹۷
۲۹	۰	۰	۰	۰	۸۰/۳۹
۳۰	۲	۰	۰	۰	۸۱/۶۵
۳۱	۰	۰	۰	۰	۸۰/۲۲

جدول ۳. تحلیل آماری و تخمین ضرایب رگرسیون برای بازده زیست گازوئیل

Term	Coef.	SE Coef.	T	P
Constant	۸۰/۹۳۱۰	۰/۳۳۶۳	۲۴۰/۶۷۱	۰/۰۰۰
X	-۰/۲۲۲۷	۰/۱۸۱۶	۱/۲۲۶	۰/۲۳۸
Y	-۲/۵۷۶۱	۰/۱۸۱۶	-۱۴/۱۸۵	۰/۰۰۰
Z	-۰/۴۸۷۱	۰/۱۸۱۶	-۲/۶۸۲	۰/۰۱۶
T	-۱/۴۱۵۲	۰/۱۸۱۶	-۷/۷۹۳	۰/۰۰۰
X <sup>2</sup>	۰/۲۱۸۰	۰/۱۶۶۴	۱/۳۱۰	۰/۲۰۹
Y <sup>2</sup>	۰/۰۱۵۴	۰/۱۶۶۴	۰/۰۹۳	۰/۹۲۷
Z <sup>2</sup>	۰/۹۹۸۲	۰/۱۶۶۴	۶/۰۰۰	۰/۰۰۰
T <sup>2</sup>	۱/۳۰۴۲	۰/۱۶۶۴	۷/۸۳۹	۰/۰۰۰
X * Y	۱/۵۹۷۰	۰/۲۲۲۴	۷/۱۸۰	۰/۰۰۰
X * Z	۱/۴۲۸۹	۰/۲۲۲۴	۶/۴۲۴	۰/۰۰۰
X * T	۰/۷۴۷۸	۰/۲۲۲۴	۳/۳۶۲	۰/۰۰۴
Y * Z	-۱/۰۱۵۱	۰/۲۲۲۴	-۴/۵۶۴	۰/۰۰۰
Y * T	۰/۳۴۷۰	۰/۲۲۲۴	۱/۵۶۰	۰/۱۳۸
Z * T	-۱/۰۶۲۵	۰/۲۲۲۴	-۴/۷۷۷	۰/۰۰۰

در جدول (۴) نتایج تحلیل واریانس پاسخها آورده شده است. مدل انتخاب شده برای تحلیل نتایج، با داده‌های حاصل از آزمایش‌ها بخوبی تطابق داشته، و ضریب همبستگی داده‌های مربوط به بازدهی تولید زیست گازوئیل در مدل به‌دست آمده عبارت است از  $R^2 = ۰/۹۶/۹۶$ ، که نشان‌دهنده درجه بالای مناسب بودن مدل به دست آمده برای ارتباط بین داده‌های تجربی است. همچنین، مقدار بالای ضریب F نمایانگر مناسب بودن مدل برآزیده با نتایج حاصل است. بنابر نتایج حاصل از تحلیل واریانس، میزان عدم قطعیت<sup>۲</sup> مدل‌سازی انجام گرفته (با توجه به مقدار ضریب P که بیشتر از ۰/۰۵ است) از نظر آماری معنی‌دار نیست و مدل با توجه به محدوده مشخص شده برای پارامترها، قادر به پیش بینی نتایج مربوط به آزمایش‌هاست.

بنابر جدول (۳)، نتایج مربوط به اثر کاتالیست (KOH) بر بازدهی واکنش، نشان‌دهنده تاثیر این پارامتر بر بازدهی است که از نظر آماری نیز معنی‌دار ( $P < 0.05$ ) بوده است. اثر این پارامتر بر بازدهی بیشتر از سه پارامتر دیگر است. این امر از مقدار ضریب

با توجه به جدول (۲)، حداقل میزان زیست گازوئیل تولید شده معادل ۷۱/۹۳٪ و حداکثر مقدار آن ۸۹/۶۱٪ است. نتایج حاصل از تحلیل آماری پاسخ آزمایش‌ها در جدول (۳) درج شده است. با توجه به معیار سطح معنی دار بودن برای ضریب P که در این آزمایش سطح معنی دار بودن در سطح ۹۵٪ ( $P < 0.05$ ) در نظر گرفته شده است، تاثیر میزان کاتالیست، دما و زمان بر بازدهی واکنش معنادار بوده است. اما براساس داده‌های به‌دست آمده که در جدول (۲) مشاهده می‌کنیم، با افزایش نسبت مولی الکل به روغن و با کاهش سایر متغیرهای واکنش، بازده زیست گازوئیل افزایش می‌یابد. همان‌طور که از نتایج برمی‌آید، اثر نسبت مولی الکل به روغن بر بازدهی زیست گازوئیل مثبت است. هرچند اثر نسبت مولی الکل به روغن بر میزان تولید زیست گازوئیل مثبت بوده، اما از لحاظ آماری معنی دار نیست (جدول (۳)). علت این امر احتمالاً محدوده اندازه‌گیری این نسبت است که با توجه به این که مقدار استوکیومتری ۳:۱ است، محدوده در نظر گرفته شده خیلی بیشتر از مقدار استوکیومتری است، یعنی، مقدار الکل اضافی که در محیط واکنش وجود دارد، به اندازه‌ای است که می‌تواند با تمام روغن موجود واکنش دهد. به همین دلیل در طول واکنش کمبود الکل وجود ندارد و با توجه به این مورد، ماده محدود کننده سرعت واکنش، میزان روغن است. در صورتی که این مقدار کمتر در نظر گرفته شود، به‌طوری که ماده محدود کننده الکل باشد، این پارامتر می‌تواند از نظر آماری نیز معنی دار شود. البته، کاهش میزان الکل سبب کاهش سرعت واکنش نیز می‌شود که می‌تواند به طولانی شدن بیش از حد زمان واکنش و انجام واکنش‌های جانبی انجامد. مدل به‌دست آمده برای برآورد میزان تولید زیست گازوئیل از طریق نرم‌افزار از این قرار است:

$$Y = 80.9310 + 0.2227X - 2.5761Y - 0.4871Z - 1.4152T + 0.2180X^2 + 0.0154Y^2 + 0.9982Z^2 + 1.3042T^2 + 1.5970X * Y + 1.4289X * Z + 0.7478X * T - 1.0151Y * Z + 0.3470Y * T - 1.0625Z * T$$

X = نسبت مولی متانول به روغن

Y = درصد وزنی کاتالیست

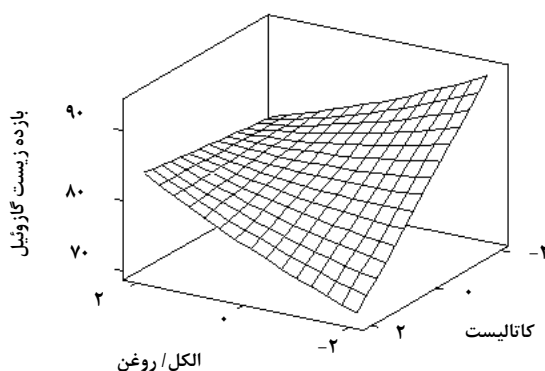
Z = دما (°C)

T = زمان واکنش (دقیقه)

جدول ۴. نتایج ANOVA برای بازده زیست گازوئیل

منبع	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
خطی سازی	۱۴	۴۰۴/۳۷۸	۴۰۴/۳۷۸	۲۸/۸۸۴	۳۶/۴۹	۰/۰۰۰
خطی	۴	۲۱۴/۲۳۰	۲۱۴/۲۳۰	۵۳/۵۵۸	۶۷/۶۶	۰/۰۰۰
مربعی	۴	۷۱/۲۵۱	۷۱/۲۵۱	۱۷/۸۱۳	۲۲/۵۰	۰/۰۰۰
اثر متقابل	۶	۱۱۸/۸۹۶	۱۱۸/۸۹۶	۱۹/۸۱۶	۲۵/۰۳	۰/۰۰۰
خطای اضافی	۱۶	۱۲/۶۶۵	۱۲/۶۶۵	۰/۷۹۲	-	-
عدم قطعیت	۱۰	۸/۶۱۴	۸/۶۱۴	۰/۸۶۱	۱/۲۸	۰/۳۹۸
خطای خالص	۶	۴/۰۵۱	۴/۰۵۱	۰/۶۷۵	-	-

در شکل (۳) میزان بازده زیست گازوئیل را بر اساس تغییرات متغیرهای غلظت کاتالیست (پتاسیم هیدروکسید) و نسبت مولی الکل به روغن نشان می‌دهد. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود، افزایش نسبت الکل به روغن، به افزایش بازدهی تولید زیست گازوئیل منجر شده است. اما این روند در مقادیر کم کاتالیست برعکس می‌شود. این پدیده ممکن است در اثر واکنش بین کاتالیست و الکل باشد که به جلوگیری از واکنش الکل با روغن و در نتیجه کاهش تولید بیودیزل منجر شود.



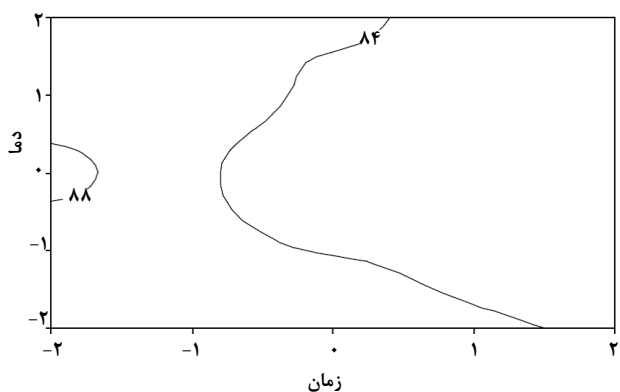
شکل ۳. منحنی بازدهی تولید زیست گازوئیل بر حسب نسبت مولی الکل به روغن و کاتالیست

در شکل (۴) منحنی کانتور (پُربند) بازدهی تولید زیست گازوئیل بر حسب نسبت مولی الکل به روغن و غلظت کاتالیست نشان داده شده است، وقتی غلظت کاتالیست در محدوده‌ی مرکزی آن یعنی ۰/۷۵٪ وزنی روغن، (رمز صفر) قرار دارد، اساساً میزان تولید زیست گازوئیل

تأثیرگذاری این پارامتر معلوم می‌شود که خیلی بیشتر از ضرایب مربوط به سه پارامتر دیگر است (جدول (۳)). همانطور که مشاهده می‌شود، افزایش غلظت کاتالیست به بیش از مقادیر بهینه آن نه تنها بازدهی تبدیل را افزایش نداده بلکه سبب افزایش هزینه و پیچیده‌تر شدن فرایند جداسازی می‌شود. افزایش زیاد کاتالیزورهای قلیایی سبب واکنش تری گلیسیریدهای بیشتری با آن نیز شده که احتمال تشکیل صابون را افزایش می‌دهد که در فرایند تولید زیست گازوئیل مطلوب نیست.

بازده واکنش تبادل استری به میزان زیادی به دمای واکنش بستگی دارد. دمای بهینه معمولاً کمتر از نقطه جوش متانول (۶۰-۷۰ °C) است. نیز، در دماهای بالاتر از دمای بهینه، صابونی شدن تری گلیسیریدها افزایش و میزان محصول کاهش می‌یابد [۱۲]. از این رو، در این آزمایش‌ها میزان دمای واکنش کمتر از نقطه جوش متانول در نظر گرفته شده است تا از تبخیر متانول جلوگیری شود.

جدول (۳) نشان می‌دهد که دما بر بازدهی واکنش اثر منفی داشته است، هر چند مقدار این اثر کمتر از دو پارامتر دیگر (زمان و کاتالیست) بوده است (ضریب ۰/۴۸۷۱-). اما علت این امر، اثر دوگانه دما بر بازدهی واکنش است. از یک سو، افزایش دما در واکنش‌های شیمیایی سبب افزایش سرعت واکنش و افزایش بازدهی در واکنش الکل‌لیز می‌شود، و از سوی دیگر، چون بالاتر رفتن دما سبب افزایش سرعت تبخیر متانول می‌شود، این امر موجب کاهش میزان متانول در محیط واکنش و در نهایت کاهش بازدهی واکنش الکل‌لیز خواهد شد.



شکل ۵. منحنی کانتور بازدهی تولید زیست گازوئیل برحسب دما و زمان

با توجه به اینکه هدف عبارت است از تولید بیشینه زیست گازوئیل، از این رو بهینه‌سازی بر مبنای حداکثر مقدار تولید زیست گازوئیل صورت گرفته است. البته، چون رفتار منحنی تبدیل زیست گازوئیل نسبت به پارامترها غیر خطی و تا حدی نامنظم است، بنابراین در صورتی که بهینه‌سازی بر مبنای حداکثر سازی صورت گیرد، ممکن است مقدار نتایج به دست آمده از بهینه‌سازی بیش از ۱۰٪ شود. بر این اساس، و با توجه به میزان بازده به دست آمده در رشته آزمایش‌های انجام شده، مقدار بازدهی ۹۰٪ را به عنوان هدف در بهینه‌سازی در نظر گرفتیم و بر این مبنای بهینه‌سازی صورت گرفت که نتایج در جدول (۵) درج شده است.

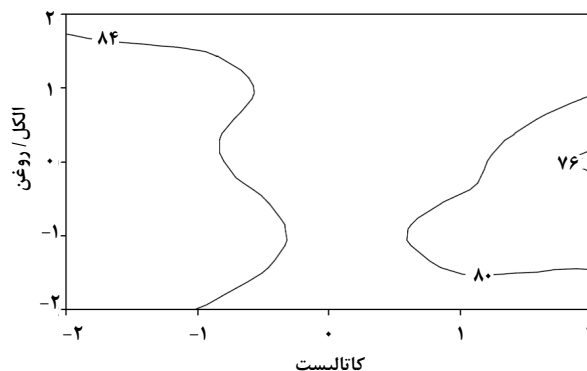
جدول ۵. مقادیر بهینه پارامترها بر اساس

بازدهی تولید زیست گازوئیل

مقدار بهینه (واقعی)	مقدار بهینه (کد شده)	پارامترها
۱۲:۱	۰	نسبت مولی الکل به روغن
۰/۷۵	۰	غلظت کاتالیست (% وزنی روغن)
۵۲/۴۰	۰/۴۸	دمای واکنش (°C)
۴۵	-۲	زمان واکنش (دقیقه)

بر مبنای بهینه‌سازی انجام شده، میزان بهینه تولید زیست گازوئیل در سطح مورد نظر پارامترها، نسبت مولی الکل به روغن ۱۲:۱ (۴ برابر مقدار استوکیومتری)، غلظت کاتالیست به میزان ۰/۷۵٪

از نسبت مولی الکل به روغن در محدوده‌های مورد استفاده در این آزمایش‌ها مستقل است و این امر می‌تواند به دلیل نسبت‌های بالای الکل به روغن باشد که بسیار بیشتر از نسبت استوکیومتری آن بوده است.



شکل ۴. منحنی کانتور بازدهی تولید زیست گازوئیل بر حسب نسبت مولی الکل به روغن و کاتالیست

زمان، چهارمین پارامتر بررسی شده در این پژوهش است. مطابق شکل (۵)، تاثیر زمان بر بازدهی معکوس است، یعنی طولانی شدن زمان سبب کاهش بازدهی می‌شود. بازده حداکثری میزان تولید زیست گازوئیل (۸۸٪) در محدوده کوچکی از دما در اطراف ۵۰ °C (سطح صفر) و در حداقل زمان به کار گرفته شده (سطح -۲)، به دست آمده است. چون در شرایط انجام آزمایش، تجهیزات به کار گرفته شده کاملاً آب بندی شده نبوده است، طولانی شدن زمان سبب افزایش تبخیر متانول می‌شود که به کاهش بازدهی انجامیده است. میزان تبدیل استرهای اسیدهای آزاد با افزایش زمان افزایش می‌یابد. معمولاً مقدار زیست گازوئیل تولیدی در زمان کوتاهتر از ۹۰ دقیقه، به حداکثر رسیده و سپس به میزان ثابتی می‌رسد. از لحاظ برگشت پذیری واکنش، طولانی شدن زمان باعث کاهش مقدار زیست گازوئیل و افزایش اسیدهای چرب و صابون می‌شود. از آنجا که قسمت عمده واکنش در دقایق آغازین انجام می‌پذیرد، بازه زمانی مورد نظر بر بازدهی تاثیر خیلی زیادی نخواهد گذاشت [۱۲ و ۱۳]. همانطور که پیشتر در مورد اثر دما گفته شده و نیز مطابق شکل (۵)، دما تاثیر افزایشی-کاهشی دارد. با افزایش دما بازدهی واکنش به دلیل افزایش احتمال برخورد مولکول‌ها به یکدیگر افزایش می‌یابد، اما افزایش دما به میزان بیش از حد (مقدار سطح صفر) سبب افزایش میزان تبخیر متانول و منجر به کاهش بازدهی شده است.

### ۵- نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر تولید زیست گازوئیل از روغن سبوس برنج با روش تبادل استری با بهره‌گیری از کاتالیست قلیایی و متانول بررسی و متغیرهای تاثیرگذار در این فرایند مطالعه شده‌اند. نتایج به‌دست آمده بیانگر این نکته است که در نسبت‌های مولی بالاتر الکل به روغن و غلظت‌های پایین کاتالیست، میزان بازدهی زیست گازوئیل افزایش می‌یابد. کاهش محسوس مقدار گلیسرین بدست آمده در پایان واکنش به میزان قابل توجهی بر بازدهی زیست گازوئیل موثر بوده و سبب افزایش میزان بازدهی می‌شود. در شرایط بهینه، نسبت مولی الکل به روغن با مقدار (۱۲:۱)، غلظت کاتالیست با مقدار (۰.۷۵٪ وزنی روغن)، دما با مقدار (۵۲/۴°C) و زمان (۴۵ دقیقه) به‌دست آمده است. تحت این شرایط، بازده زیست گازوئیل تولیدی معادل ۹۰٪ بدست آمد. همچنین، طبق بررسی‌های صورت گرفته، غلظت کاتالیست موثرترین پارامتر بر میزان بازدهی زیست گازوئیل و خواص فیزیکی اندازه‌گیری شده آن، از جمله نقطه ابری شدن، نقطه ریزش، چگالی، گرانروی و نقطه احتراق است [۱۴]. که این عامل از لحاظ اقتصادی بسیار اهمیت دارد، زیرا علاوه بر کاهش هزینه‌های تولید، عمل جداسازی را نیز آسان‌تر می‌کند.

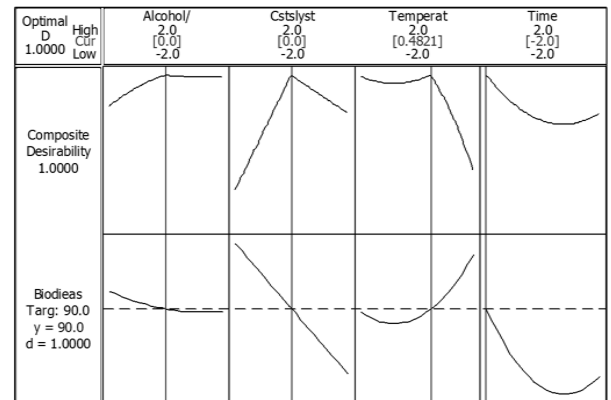
### ۶- سپاسگزاری

از حمایت‌های دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، و از کمک‌های فنی خانم دکتر نیکزاد و آقای مهندس کریمی صمیمانه سپاسگزاری می‌شود.

### مراجع

- [1] Atadashi, I., M., Aroua, M., K., Abdul Aziz, A., "Biodiesel separation and purification: A review", *Renewable Energy*, vol. 36 (2), pp. 429-892, (2011).
- [2] Baroi, C., Yanful, E. K., Bergougnou, M. A., "Biodiesel production from *Jatropha curcas* oil using potassium carbonate as an unsupported catalyst", *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, Vol. 1, pp. 1-18, doi:10.2202/1542-6580.2027, (2009).
- [3] Venkateswarlu, K., Murthy, B. S. R. C., Subbarao, V. V., "The Effect of Exhaust Gas Recirculation and Di-Tertiary Butyl Peroxide on Diesel-Biodiesel Blends for Performance and Emission Studies". *International Journal of Advanced Science & Technology*, Vol. 54, pp. 49-60, (2013).

وزنی روغن، دمای انجام واکنش ۵۲/۴°C و مدت زمان ۴۵ دقیقه مقدار بهینه تولید زیست گازوئیل ۹۰٪ است که آزمایش تایید با بازدهی ۸۵/۰۷٪ نتیجه مورد نظر را تایید می‌کند. نمودار تغییرات بازدهی تولید زیست گازوئیل بر حسب پارامترها و نحوه رفتار در اطراف نقطه بهینه را در شکل (۶) مشاهده می‌کنید.



شکل ۶. رفتار منحنی تولید زیست گازوئیل در نقاط بهینه شده

با توجه به مقدار مشخص شده ۹۰٪ درصد برای بازدهی تولید زیست گازوئیل که به عنوان مقدار هدف در بهینه‌سازی در نظر گرفته شده است، مقادیر بهینه روی نمودار مشخص است. با افزایش نسبت الکل به روغن، مقدار بازدهی افزایش می‌یابد؛ اما چون هدف بازده ۹۰٪ است، بنابراین سطح صفر به عنوان مقدار بهینه مشخص شده است. در مورد کاتالیست نیز وضع به همین منوال بوده، و سطح صفر به عنوان مقدار بهینه مشخص شده است. مدت زمان رفتاری نزولی دارد و با افزایش این پارامتر بازدهی تولید کاهش خواهد یافت. از سوی دیگر، افزایش زمان واکنش می‌تواند سبب افزایش میزان تبخیر الکل و در نهایت به کاهش بازدهی و جلوگیری از انجام فرایند منجر شود. اما، مطابق شکل (۶)، منحنی تغییرات بازدهی بر حسب زمان طولانی (بالاتر از ۹۰ دقیقه) به صورت افقی در می‌آید که نمایانگر بی‌اثر شدن پارامتر زمان در مدت طولانی است. با توجه به رفتار منحنی در این شکل، دما اثر مثبت دارد اما در مقادیر بالاتر از مقدار بهینه، این اثر نزولی خواهد بود، زیرا با نزدیک شدن به دمای تبخیر متانول میزان تبخیر آن افزایش می‌یابد و سبب خروج بیش از حد متانول از مخلوط واکنش خواهد شد.



- [4] Ghobadian, B., Rahimi, H., "Biofuels: Past, Present and Future Perspective", The 4th International Iran and Russia Conference. Shahre kord, Iran, (2004).
- [5] Atapour, M., Kariminia, H. R., "Characterization and transesterification of Iranian bitter almond oil", Applied Energy, Vol. 88, pp. 2377-2381, (2011).
- [6] Gerpen, J., Shanks, B., Pruszko, R., "Biodiesel Production Technology", National Renewable Energy Laboratory (NREL), Technical Reports, NREL/SR-510-36244, Denver, USA, (2004).
- [7] Nouredini, H., Zhu, D., "Kinetics of Transesterification of Soybean Oil", Journal of the American Oil Chemists, Vol. 74(11), pp. 1457-1463, (1997).
- [8] Kim, H., Kang, B., Kim, M., " Transesterification of Vegetable Oil to Biodiesel Using Heterogeneous Base Catalyst ", Catalyst Today, Vol. 93-95, pp. 315-320, (2004).
- [9] Meher, L. C., Dharmagadda, V. S. S., Naik, S. N., "Optimization of alkali-catalyzed transesterification of Pongamia pinnata oil for production of biodiesel ". Bioresource Technology, Vol. 97, pp. 1392-1397, (2006).
- [10] Hui, L., Weiyu, F., Yang, L. I., Guozhi N., "Biodiesel production using alkaline ionic liquid and adopted as lubricity additive for low-sulfur diesel fuel", Bioresource Technology, Vol.140, pp. 337-341, (2013).
- [11] Dennis, Y. C., Leung, X. W., Leung, M. K. H., "A review on biodiesel production using catalyzed transesterification", Applied Energy, Vol. 87(4), pp. 1083-1095, (2010).
- [12] Shailendra, S., Avinash, K. A., Sanjeev, G., " Biodiesel development from rice bran oil: Transesterification process optimization and fuel characterization ", Energy Conversion & Management, Vol. 49, pp.1248-1257, (2008).
- [13] Issariyakul, T., " Biodiesel Production from Fryer Grease", M.Sc. Thesis, University of Saskatchewan, Department of chemical engineering, Saskatoon, Canada, pp. 45-85, (2006).
- [۱۴] علیجان زاده روشن، ع.، شکی، ح.، طالب‌نیا روشن، ف.، "تولید بیودیزل از روغن سبوس برنج"، پایان‌نامه کارشناسی مهندسی شیمی، دانشکده فنی شهید چمران گرگان، فصل چهارم، صفحات ۶۰-۱۱۸، (۱۳۹۱).