

بررسی و بهینه‌سازی تولید بیودیزل از روغن بنه به کمک امواج فراصوت توسط روش منحنی سطح پاسخ

بهرام حسین زاده سامانی^{۱*} - ابراهیم فیاضی^۲ - برات قبادیان^۳ - سجاد رستمی^۱

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰۵/۰۵

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۱۱/۲۷

چکیده

با توجه به بحران انرژی و کاهش ذخایر سوخت‌های فسیلی، محققان روی به تولید سوخت‌های جایگزینی مانند بیودیزل آورده‌اند. در این مقاله اثرات متغیرهای نسبت مولی الکل به روغن، دامنه فراصوت، نسبت زمان روشن بودن به خاموش بودن فراصوت (پالس) و زمان واکنش بر درصد تبدیل متیل استر مورد بررسی قرار گرفت. بهینه‌سازی با استفاده از روش منحنی سطح پاسخ و به کمک نرم افزار Design Expert انجام شد. نتیجه حاصل از بهینه‌سازی نشان داد که نسبت مولی ۵/۴۵، دامنه ۰/۸۹، پالس ۰/۷۱ و زمان ۵/۹۹ دقیقه به ازای مقادیر فوق درصد تبدیل و انرژی مصرفی به ترتیب برابر ۹۴/۹۶ و ۳۲۴۲۱/۵ ژول به دست آمد. لازم به ذکر است در نقطه پیشنهادی نرم‌افزار آزمایش تکرار شد و در نقطه به دست آمده درصد تبدیل برابر ۹۴/۰۲ و ۳۴۷۹۲/۳۷ ژول بوده که دارای اختلاف قابل قبولی با نقطه حاصل از مدل می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: انرژی تجدیدپذیر، بهینه‌سازی، بیودیزل، روغن بنه، منحنی پاسخ

مقدمه

به‌طور ویژه به منظور کاربرد در موتورهای دیزل معرفی شده است (Xue et al., 2011). در منابع مختلفی اشاره شده است که از روغن خام می‌توان به‌عنوان سوخت در موتورهای اشتعال تراکمی استفاده کرد (Khatamifar, Kim et al., 2004; Meher et al., 2006). ولی به دلیل ویسکوزیته‌ی بالای روغن و نیاز به تغییر سیستم سوخت‌رسانی موتور، معمولاً روش‌های گوناگونی به منظور کاهش ویسکوزیته‌ی روغن استفاده می‌شود که از آن جمله می‌توان به روش‌های رقیق‌سازی^۴ به‌وسیله هیدروکربن‌ها (ترکیب کردن)، امولسیون‌سازی^۵، پیرولیز^۶ (تجزیه حرارتی یا شکستن مولکول‌های بزرگ به‌وسیله حرارت) و ترانس‌استریفیکاسیون^۷ (الکلیز) اشاره کرد و لازم به ذکر است که مهم‌ترین آن‌ها روش ترانس‌استریفیکاسیون می‌باشد (Guan and Kusakabe, 2009; Meher et al., 2006; Khatamifar, 2005; Kim et al., 2004). پژوهش‌های متعددی برای انتخاب شرایط بهینه این واکنش انجام شده است و سعی بر کاهش زمان و افزایش راندمان این واکنش کرده‌اند. واکنش ترانس‌استریفیکاسیون به‌صورت مرسوم نیاز به هم‌زنی مکانیکی پیوسته در

حداکثر تولید اقتصادی منابع نفتی بین سال‌های ۲۰۱۵ تا ۲۰۳۰ خواهد بود (SafieddinArdebili et al., 2011). بنابراین به تبع آن تولید اقتصادی فرآورده‌های نفتی نیز در سال‌های آینده کاهش خواهد یافت. یکی از این فرآورده‌ها، سوخت دیزل یا همان گازوییل است که امروزه به‌طور گسترده در صنعت و حمل و نقل کاربرد فراوان دارد. علاوه بر مشکل کاهش منابع نفتی، مشکلات زیست‌محیطی فراوانی نیز بر سر راه استفاده از سوخت دیزل قرار دارد که از آن جمله می‌توان به تولید هیدروکربن‌های نسوخته، مونوکسید کربن، آلایندگی‌های گوگردی و همچنین تولید دی‌اکسید کربن اشاره کرد. با شدت گرفتن مشکلات ذکر شده، توجه محققان به سمت سوخت‌های جایگزین جلب شده است (SafieddinArdebili et al., 2011). یکی از این سوخت‌ها، بیودیزل است که به‌عنوان سوختی مناسب جهت جایگزینی سوخت دیزل مرسوم به‌منظور کاربرد در سامانه‌های گرمایشی و

۱- استادیار گروه مکانیک بیوسیستم، دانشگاه شهرکرد

*- نویسنده مسئول: (Email: b.hosseinzadehsamani@gmail.com)

۲- دانشجوی دکتری مکانیک ماشین‌های کشاورزی، دانشگاه تربیت مدرس

۳- دانشیار گروه مکانیک ماشین‌های کشاورزی، دانشگاه تربیت مدرس

4- Dilution

5- Microemulsion

6- Pyrolysis

7- Transesterification

برای روش مرسوم باشد (Teixeira *et al.*, 2009).
کومار^۴ و همکاران (۲۰۱۰) در آزمایش مشابهی برای تولید بیودیزل از روغن نارگیل، از سامانه‌ی فراصوت استفاده کردند و نتیجه گرفتند که زمان انجام واکنش با روش فراصوت در مقایسه با روش مرسوم ۴۰-۱۵ برابر کاهش می‌یابد. همچنین درصد تبدیل بیش از ۹۸٪ به دست آمد (Kumar *et al.*, 2010).

استفاده از فن‌آوری فراصوت، جایگزین مؤثری برای پایش و کنترل فرآیندهای مختلف زیستی بوده که با هزینه‌ی به نسبت پایین، قادر به انجام کامل و سریع این عمل می‌باشد (Koc and Vatandas, 2006). در سال‌های اخیر، سیستم اندازه‌گیری فراصوت با شدت پایین، برای تعیین تأثیر متغیرهای مختلف از جمله مقدار و نوع کاتالیزور، دمای واکنش، سرعت و زمان همزنی، نوع و مقدار الکل بر سرعت و بازده واکنش ترانساستریفیکاسیون روغن‌های مختلف گیاهی مورد استفاده قرار گرفته است (Koc, 2009).

یکی از منابع روغن برای تولید سوخت، درخت بنه یا پسته وحشی با نام علمی *Pistacia atlantica* که بیشتر در مناطق کوهستانی می‌روید، می‌باشد. مغز میوه بنه با داشتن ۵۵ درصد وزنی روغن می‌تواند منبع تجدیدپذیر ارزشمندی برای تولید بیودیزل باشد. واریته‌های مختلف این درخت در استان‌های کردستان، کرمانشاه، خوزستان، کرمان، فارس، لرستان، کهگیلویه و بویراحمد و سیستان و بلوچستان می‌روید به‌طور متوسط از هر درخت ۵۰۰ الی ۱۰۰۰ گرم روغن به دست می‌آید که در شرایط مناسب و سال‌های پرباران این مقدار بیشتر هم می‌شود (Manzarian, 2010).

هدف این تحقیق تولید بیودیزل از روغن دانه بنه به کمک امواج فراصوت بوده است و در آن اثر عوامل نسبت مولی، توان فراصوت، زمان اعمال فراصوت و زمان روشن و خاموشی فراصوت (پالس) مورد بررسی و بهینه‌سازی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

آماده‌سازی روغن

دانه بنه بعد از جمع‌آوری، پوست‌بری شده و در دستگاه آسیاب خرد شد. سپس با استفاده از هگزان نرمال به‌عنوان حلال و با نسبت حجمی ۴ به ۱ حلال (Fayyazi, 2012) به بنه آسیاب شده و با استفاده از سامانه فراصوت روغن استخراج شد. در مرحله بعد حلال با استفاده از دستگاه روتاری از روغن جدا شده و روغن آماده تیتراسیون شد.

دوره زمانی ۴۵ تا ۵۵ دقیقه دارد، به این دلیل که واکنش بین الکل و روغن تنها در محل تماس واقع بین دو مایع (در مقیاس مولکولی) قابل انجام است (Anwar and Rashid, 2007; Fayyazi, 2012). وقتی این مخلوط تحت امواج فراصوت قرار گیرد، برخورد امواج فراصوت با مواد واکنش‌دهنده (روغن و متوکسید) باعث ایجاد میکرو حباب‌هایی می‌شوند که تراکم و انبساط متوالی این حباب‌ها منجر به ترکیدن آن‌ها می‌شود. متلاشی شدن این میکرو حباب‌ها باعث بالا رفتن دما و فشار به صورت محلی می‌گردد که به این پدیده حفره‌زایی گفته می‌شود (Fayyazi, 2012). در نتیجه پدیده حفره‌زایی، امولسیون از روغن و الکل شکل گرفته که سطح وسیعی را برای انجام واکنش فراهم می‌کند و همچنین زمان انجام واکنش به اندازه‌ی معنی‌داری کاهش پیدا می‌کند (Chand *et al.*, 2010).

لازم به ذکر است به امواجی که دارای فرکانس بالاتر از محدوده قابل شنیدن برای انسان (به‌طور معمول بیش از ۲۰ kHz) هستند، امواج فراصوت گفته می‌شود (Mason and Lorimer, 2002). این امواج همانند صوت وقتی به جامد یا مایع تابیده می‌شوند، تولید ارتعاشات مکانیکی می‌کنند (Mason, 1999). در سال‌های اخیر گزارش شده است که استفاده از تابش فراصوت باعث امولسیون‌سازی و انتقال جرم مؤثرتر شده و منجر به افزایش ده برابری سرعت تشکیل استر در مقایسه با روش همزن مرسوم می‌گردد (Kelkar, 2008a).

هینگو^۱ و همکاران (۲۰۱۰) سوخت بیودیزل را به کمک سامانه‌ی فراصوت (۲۰ kHz و ۲۰۰ وات) از روغن پسماند تولید کردند مانند تحقیقات دیگر بیان داشتند استفاده از امواج فراصوت موجب افزایش درصد تبدیل بیودیزل می‌شود. (Hingu *et al.*, 2010; Stavarache *et al.*, 2007b; Ji *et al.*, 2006).

کالوا^۲ و همکاران (۲۰۰۸) به مطالعه‌ی اثر امواج فراصوت بر روی واکنش ترانس استریفیکاسیون پرداختند، نتایج حاصل از تحقیق ایشان نشان داد که سینتیک تولید بیودیزل به‌طور عمده به ویژگی‌های فیزیکی روغن و متانول و همچنین شدت فراصوت بستگی دارد (Kalva *et al.*, 2008).

تیزیرا^۳ و همکاران (۲۰۰۹) مقایسه‌ای در مورد واکنش ترانس استریفیکاسیون در دو حالت مرسوم (استفاده از همزنی مکانیکی و حرارت مستقیم) و استفاده از امواج فراصوت (۲۰ kHz و ۴۰۰ وات) انجام دادند. زمان انجام واکنش، درصد تبدیل و کیفیت بیودیزل تولیدی در دو حالت مقایسه شد و با استفاده از نتایج به دست آمده حاصل از این تحقیق، نشان داده شد که استفاده از تابش امواج فراصوت زمان واکنش را کاهش داده و می‌تواند جایگزین مناسبی

1- Hingu
2- Kalva
3- Teixeira

تعیین درصد اسیدهای چرب آزاد

یکی از مهم‌ترین فاکتورهای تأثیرگذار بر موفقیت آمیز بودن واکنش تولید بیودیزل، کیفیت روغن فرآیند است. در تحقیقات متعددی اشاره شده است که میزان اسیدهای چرب آزاد روغن باید کمتر از ۰/۵ درصد وزنی روغن مورد استفاده باشد (Fayyazi, 2012). به همین منظور در ابتدا باید میزان اسیدهای چرب آزاد موجود در روغن را اندازه‌گیری کرد. برای این کار با استفاده از محلول ۰/۱ نرمال هیدروکسید پتاسیم و معرف فنل فتالین به تیتراسیون روغن حاصل از دانه بنه پرداخته شد. روابط (۱) و (۲) که مقدار آن برحسب درصد وزنی است، به منظور محاسبه میزان اسیدهای چرب آزاد و کاتالیزور استفاده می‌شود (Gerpen, 2004):

$$\%FFA = \frac{0/5 \times A \times N \times W_c}{W} \quad (1)$$

$$KOH(gr) = \frac{[\%FFA] \times 0/197}{0/86} + \%1 \quad (2)$$

که در آن A حجم کاتالیزور لازم جهت تیتراسیون روغن بر حسب (ml)، W مقدار نمونه بر حسب گرم، N نرمالیت و W_c جرم مولکولی کاتالیزور بر حسب گرم می‌باشد که برای هیدروکسید پتاسیم و سدیم به ترتیب برابر با ۵۶/۱ و ۴۰ می‌باشد. میزان اسیدهای چرب آزاد برای روغن بنه ۲/۱ درصد به دست آمد که باید با واکنش استریفیکاسیون مقدار آن به زیر یک درصد برسد.

استریفیکاسیون

استریفیکاسیون روغن‌ها یکی از روش‌های پیشرفته تکنولوژی روغن می‌باشد که تغییراتی در ساختمان اصلی گلیسریدها ایجاد می‌شود، بدون اینکه تغییرات شیمیایی در اسید چرب تشکیل دهنده ساختار تری اسیل گلیسرید به وجود آید (Fayyazi, 2012). در این تحقیق اسیدهای چرب آزاد در حضور کاتالیزور اسید سولفوریک با متانول واکنش داده و به متیل استر تبدیل شد. بعد از واکنش استریفیکاسیون مجدد روغن تیترا شده و درصد اسیدهای چرب آزاد آن ۰/۵ درصد به دست آمد که با این شرایط روغن آماده واکنش ترانس استریفیکاسیون می‌باشد.

محلول متوکسید

منظور از متوکسید، همان مخلوط کاتالیزور و متانول می‌باشد. به منظور تهیه متوکسید در هر مرحله میزان الکل مورد نظر بسته به نسبت مولی مورد استفاده در آزمایش در درون یک بشر قرار گرفته و بعد از افزودن کاتالیزور، از روش همزنی به منظور کاهش مدت زمان انحلال و میزان تبخیر الکل استفاده می‌شود. الکل مورد استفاده در این

تحقیق الکل متانول شرکت مرک^۱ آلمان بود که دارای خلوص ۹۹/۹ درصد است. همچنین از قرص‌های هیدروکسید پتاسیم با خلوص ۹۹/۸ درصد ساخت همین شرکت به عنوان کاتالیزور استفاده شد.

واکنش ترانس استریفیکاسیون

در این مرحله از پژوهش حاضر، طبق طرح آزمایش مورد نظر با کاتالیزور به میزان ۱٪ وزنی روغن با الکل به نسبت‌های مختلف مولی واکنش داد. واکنش روغن در حضور متوکسید تشکیل شده به تولید بیودیزل و گلیسرین منجر می‌شود. ادامه تحقیق به بهینه‌سازی شرایط عملکرد چرخه تولید متیل استر پرداخته شد.

الکل اضافی

وجود متانول در مخلوط واکنشی، باعث تأخیر در جداسازی دو فاز بیودیزل و گلیسرین در مرحله بعد می‌شود. لذا برای جداسازی الکل می‌توان مخلوط باقی‌مانده را تا دمای جوش الکل حرارت داد که از این روش بیشتر در صنعت و به منظور بازیافت الکل اضافی استفاده می‌شود (Demirbas, 2003; Kusdiana and Saka, 2001). میزان الکل اضافی موجود در مخلوط با استفاده از حرارت‌دهی تا دمای جوش الکل جداسازی شد.

گلیسرین

گلیسرین یا گلیسرول یک ماده شفاف، بی‌رنگ، بی‌بو و غلیظ می‌باشد. در اینجا برای جداسازی گلیسرین از روش ته نشینی به دلیل چگالی بالاتر آن نسبت به سایر مواد موجود در واکنش استفاده شد. گلیسرین حاصل ناخالص بوده (شامل کاتالیزور باقی‌مانده، دی و مونو گلیسرید باقی‌مانده در گلیسرین و غیره) و برای استفاده‌های بعدی باید خالص‌سازی شود.

محاسبه محتوای متیل استر و درصد تبدیل

بعد از آماده‌سازی نمونه و تزریق آن به دستگاه کروماتوگرافی گازی مطابق استاندارد BS EN 14103 براساس غلظت ترکیبات موجود در نمونه پاسخی توسط دتکتور صادر می‌شود. با استفاده از نرم‌افزار توتال کروم، کروماتوگرام حاصل از پاسخ‌های دتکتور مشاهده و محاسبات انجام شد. کروماتوگرام شامل پیک‌های متناظر با غلظت ترکیبات موجود در نمونه تزریق شده شامل حلال، اسیدهای چرب متیله شده و اینترنال استاندارد است. سطح زیر منحنی هر پیک متناظر با غلظت آن در نمونه است.

محتوای متیل استر موجود در نمونه بیودیزل (C) با استفاده از

استفاده خواهد شد.

$$y = \beta_0 + \sum \beta_i x_i + \sum \beta_{ij} x_i x_j + \sum \beta_{ij}^2 x_i^2 + \varepsilon \quad (5)$$

که در آن $\beta_0, \beta_i, \beta_{ij}, \beta_{ij}^2$ و ε ضرایب ثابت، x_i و x_j متغیرهای مستقل در فرآیند و خطای تصادفی می‌باشند.

با توجه به شرایط و دامنه تغییرات متغیرهای مستقل انتخابی از روش باکس بنکن^۱ برای انتخاب سطوح و تحلیل اثر متغیرها استفاده شد. سطوح انتخابی متغیرهای مستقل مطابق جدول ۱ می‌باشد. در انتها با توجه به نمودارهای رسم شده و دامنه مورد نظر برای متغیرهای مستقل، نقطه بهینه پیداشده و با آزمایش نهایی نتیجه اعتبارسنجی شد.

لازم به ذکر است در تمامی مراحل آزمایش، توسط یک تحلیل‌گر توان مقدار توان مصرفی دستگاه‌های مورد استفاده در آزمایش ثبت گردید. بهینه‌سازی و تحلیل داده‌ها به کمک نرم افزار Design Expert انجام شد.

نتایج و بحث

آنالیز داده‌ها نشان داد متغیرهای مستقل نسبت مولی، دامنه نوسان، پالس و زمان واکنش دارای اثر معنی‌داری بر میزان متیل استر تولیدی دارد. از آنالیز داده‌ها رابطه (۶) مستخرج شده است. ضریب تبیین و استاندارد خطا برای مدل به‌دست آمده به ترتیب برابر ۰/۹۸ و ۰/۲۷ می‌باشند.

که در آن m نسبت مولی الکل به روغن، A دامنه نوسان، P نسبت زمان روشن به خاموش بودن فراصوت، t زمان واکنش (دقیقه) و Y میزان متیل استر تولیدی می‌باشند.

شکل ۱ نشان‌دهنده دقت مناسب مدل به‌دست آمده برای تخمین میزان متیل استر حاصل شده به ازای تغییرات متغیرهای مستقل اشاره شده می‌باشد. با توجه به آزمون واریانس ضرایب رگرسیون، ضرایب غیر معنی‌دار از رابطه (۶) حذف می‌شود و رابطه نهایی (۷) به‌دست می‌آید. برای رابطه مورد نظر ضریب تبیین و خطای استاندارد به ترتیب برابر ۰/۹۱ و ۰/۵۸ می‌باشند.

(۶)

$$Y = 75.4705 + 50.2451 \times m + 21.6676 \times A + 17.5384 \times P + 3.82.38 \times t + 0.6711 \times m \times A + 0.3837 \times m \times P + 0.0537 \times m \times t + 4.9984 \times A \times P + 0.1103 \times A \times t - 0.8543 \times P \times t - 4.6847 \times m^2 - 15.7186 \times A^2 - 8.8425 \times P^2 - 0.2568 \times t^2$$

رابطه (۳) مطابق استاندارد BS EN 14103 محاسبه شد.

$$C = \frac{\sum A - A_{IS}}{A_{IS}} \times \frac{M_{IS}}{M} \times 100 \quad (3)$$

که در آن:

A = مجموع سطح زیر پیک مربوط به اسیدهای چرب C_6 تا C_{24} ، $\mu V \times sec$

A_{IS} = سطح زیر پیک متناظر با اینترنال استاندارد (متیل هپتا دکانوات)، $\mu V \times sec$

M_{IS} = جرم اینترنال استاندارد استفاده شده (mg).

M = جرم نمونه بیودیزل (mg).

درصد تبدیل روغن به بیودیزل نیز از رابطه (۴) محاسبه می‌شود (Thanh et al., 2010).

$$FAME(\%) = \frac{W_{FAME} / M_{FAME}}{3W_{WCO} / M_{WCO}} \times 100 \quad (4)$$

که در این رابطه W_{FAME} و W_{WCO} بر حسب میلی‌گرم به ترتیب جرم بیودیزل تولیدشده و جرم روغن پسماند استفاده شده و M_{FAME} و M_{WCO} جرم مولکولی میانگین برای بیودیزل و روغن پسماند است.

روش اجرا و تحلیل آزمایش

با توجه به اهداف ذکر شده پژوهش، بعد از آماده‌سازی شرایط آزمایش اثر پارامترهای نسبت مولی الکل به روغن، دامنه نوسان فراصوت، زمان روشن و خاموش فراصوت و زمان واکنش را بر میزان درصد تبدیل اسیدهای چرب به متیل استر و انرژی مصرفی مورد بررسی قرار گرفت. دستگاه فراصوت مورد استفاده مدل UP400S از شرکت Hielscher آمریکا و فرکانس مورد استفاده ۲۴ کیلوهرتز بود. دامی واکنش با یک دستگاه سیرکولاتور (ساخت شرکت سه‌نند، تبریز- ایران) در نقطه ۴۵ درجه سلسیوس ثابت نگه داشته شد.

طرح و روش آزمایشی مورد استفاده در این مقاله روش سطح پاسخ بوده است. روش سطح پاسخ مجموعه‌ای از تکنیک‌های ریاضی و آماری است که جهت توسعه، پیشبرد و بهینه‌سازی فرآیندهایی به‌کار می‌رود که در آن‌ها سطح مورد نظر تحت تأثیر متغیرهای بسیاری قرار داشته و هدف، بهینه کردن پاسخ مزبور است. استفاده از روش سطح پاسخ برای مشخص کردن روابط بین پاسخ و متغیرهای مستقل در یک پروژه، شامل سه مرحله است (Fayyazi, 2012):
مرحله ۱: یک: تعیین متغیرهای مستقل، سطوح مورد آزمایش و نوع طرح آزمایش.

مرحله ۲: دوم: پیش‌بینی و تحقیق صحت معادله‌ی مدل

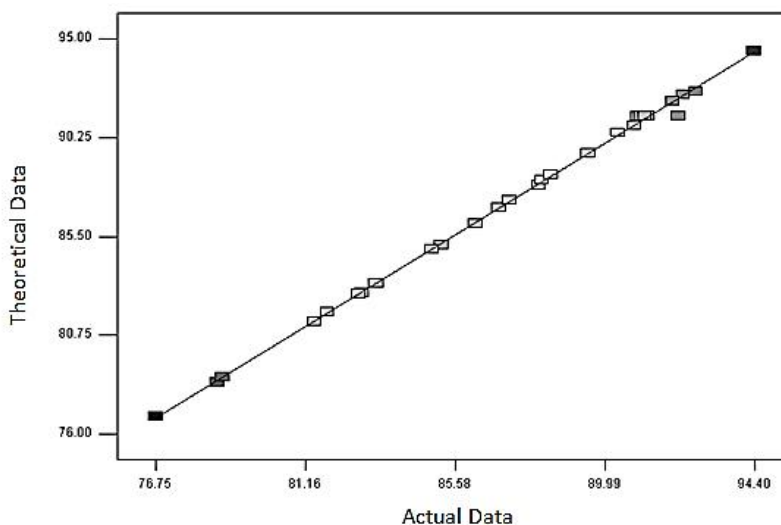
مرحله ۳: سوم: به‌دست آوردن نمودار منحنی‌های هم پاسخ و نقشه‌ی خطی پاسخ به‌عنوان تابعی از متغیرهای مستقل و نیز تعیین نقاط بهینه.

به منظور به‌دست آوردن مقدار بهینه، از حل رابطه رگرسیون (۵)

جدول ۱- سطوح واقعی و کد بندی متغیرهای مستقل آزمایش

Table1- Selected independent variables on response surface method

متغیرهای مستقل Independent variable	سطح Level		
	-1	0	1
نسبت مولی (الکل به روغن) Molar ratio (Alcohol to Oil)	4:1	5:1	6:1
دامنه نوسان (%) Amplitude (%)	24.1	62.5	100
پالس Pulse	24.1	62.5	100
زمان واکنش (min) Reaction time (min)	3	6	9



شکل ۱- برازش داده‌های واقعی در مقابل داده‌های حاصل از مدل

Fig.1. Actual data against model outputs

قرار می‌گیرد.

همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود با افزایش نسبت مولی تا نقطه‌ای مابین نسبت ۵ و ۶ به ۱ ابتدا درصد تبدیل افزایش می‌یابد و بعد از آن مقدارش ثابت می‌ماند و حتی با توجه به معنی‌دار شدن ضریب جمله درجه دوم نسبت مولی در مدل، بعد از نسبت معینی، درصد تبدیل کاهش می‌یابد. دلیل این امر را می‌توان تعادلی بودن واکنش ترانس استریفیکاسیون دانست که با افزایش نسبت مولی الکل به روغن موجب پیشرفت تولید متیل استر (بیودیزل) می‌شود (Bagherpour *et al.*, 2010). لازم به ذکر است این افزایش درصد تبدیل متیل استر به واسطه افزایش نسبت مولی دارای محدودیت است زیرا اگر این نسبت از یک حدی بیشتر شود میزان خلوص بیودیزل تولیدی کاهش می‌یابد که علت اصلی آن را می‌توان بدین صورت

$$Y=75.4705+50.2451 \times m+21.6676 \times A+17.5384 \times P+0.6711 \times m \times A+4.9984 \times A \times P-0.8543 \times P \times t-4.6847 \times m^2-15.7186 \times A^2-8.8425 \times P^2-0.2568 \times t^2 \quad (7)$$

برای رتبه‌بندی تأثیر هر کدام از متغیرها، معادله نرمال شده مطابق رابطه (۸) به دست می‌آید.

$$Y=91.31+4.38 \times m+3.44 \times A+2.40 \times P+0.25 \times m \times A+0.70 \times A \times P-0.96 \times P \times t-4.68 \times m^2-2.21 \times A^2-1.24 \times P^2-2.31 \times t^2 \quad (8)$$

با توجه به مقادیر ضرایب رابطه (۷) می‌توان بیان داشت که بیشترین اثر را در تولید متیل استر در بین متغیرهای آزمایشی نسبت مولی داشته و بعد از آن به ترتیب دامنه نوسان، نسبت زمان روشن بودن به خاموش بودن فراصوت و زمان واکنش در رتبه‌های بعدی

پالس) موجب افزایش درصد تبدیل شده است. زیرا زمان تحت تیمار بودن نمونه زیر امواج فراصوت در زمان محدود افزایش می‌یابد ولی در نسبت‌های بالا این افزایش کم بوده است، زیرا شوک ارتعاشی اولیه که بعد از روشن شدن مجدد فراصوت به نمونه داده می‌شود اثرش با موج یکنواخت به یک برابری می‌رسد. ولی خاموش بودن فراصوت موجب کاهش مصرف انرژی شده، در نتیجه نقطه‌ای بهینه‌ای وجود دارد که این برابری برای این آزمایش اهمیت داشته باشد. (Fayyazi, 2012) و (Chand *et al.*, 2010) نیز نتیجه مشابهی را از اثر پالس بر مقدار درصد تبدیل متیل استر گزارش کرده است.

همچنین با افزایش زمان واکنش تا بین زمان‌های ۵ تا ۷ دقیقه درصد تبدیل افزایش داشته و بعد از این زمان روندی کاهشی مشاهده می‌شود. دلیل افزایش اولی این است که با افزایش مدت زمان واکنش، میزان تحت تابش بودن مخلوط واکنش در زمان ثابت افزایش یافته و به همان نسبت اثرات امواج فراصوت روی محیط واکنش افزایش می‌یابد، همچنین واکنش ترانس استریفیکاسیون واکنشی تعادلی می‌باشد کاهش میزان مواد واکنش‌دهنده در محیط واکنش باعث برگشت واکنش و کاهش درصد تبدیل بیودیزل می‌شود. لازم به ذکر است که زمان واکنش با فراصوت نسبت به زمان واکنش متداول تا ۱۵ برابر کاهش داشته است.

بیان کرد که افزایش مقدار متانول در مخلوط واکنش منجر به انحلال بیشتر گلیسرین و الکل در بیودیزل شده و تا حد محسوسی خلوص آن را تحت تأثیر قرار خواهد داد. در تحقیقی دیگری نشان داده شد که با افزایش نسبت مولی از ۶ به ۷، میزان درصد تبدیل متیل استر کاهش یافته است (Hingu *et al.*, 2010).

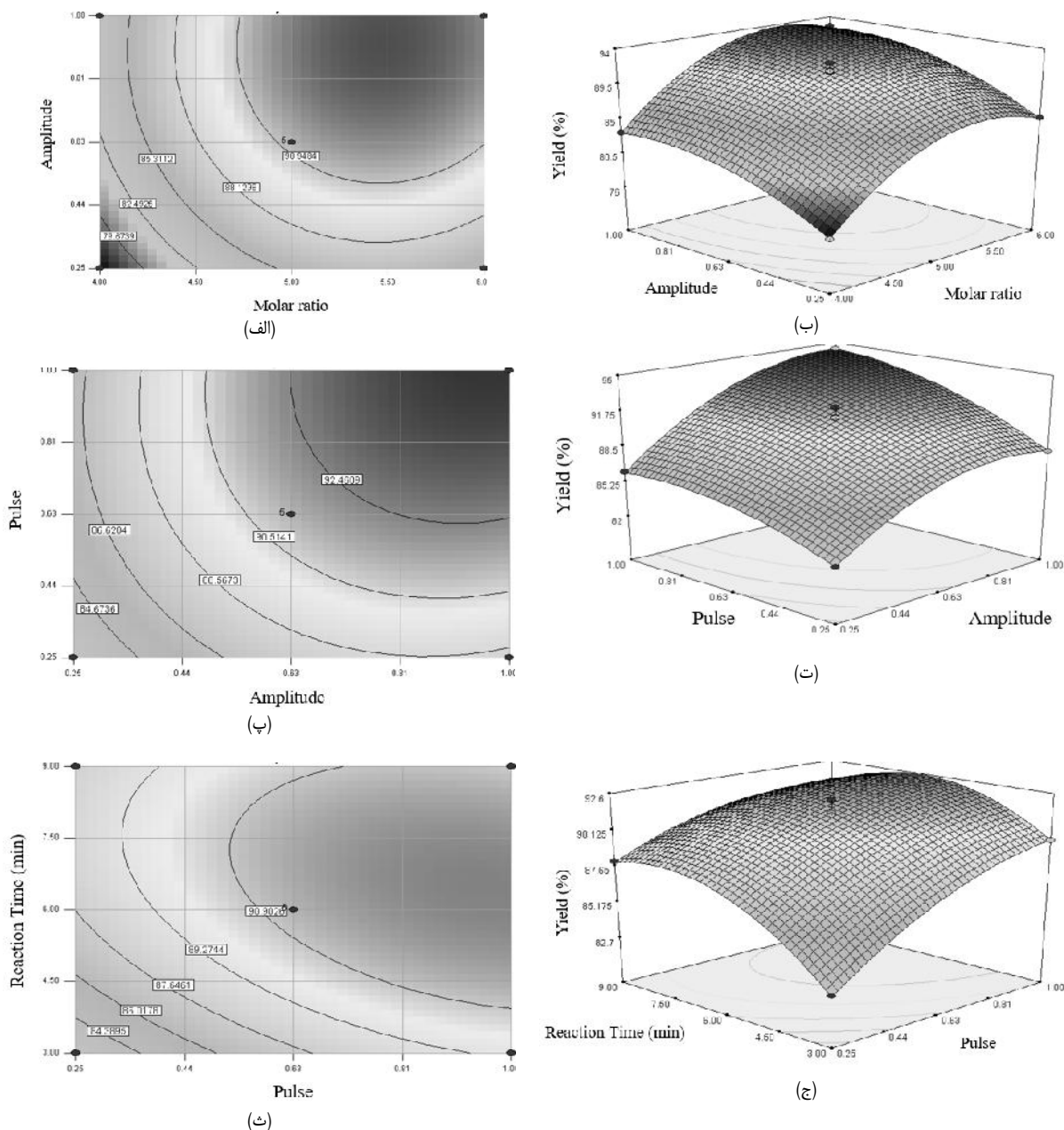
همچنین در شکل ۲ می‌توان مشاهده کرد که با افزایش دامنه درصد تبدیل افزایش یافته است و دارای روندی صعودی می‌باشد. لازم به ذکر است با توجه معنی دار شدن ضریب جمله درجه دوم دامنه در مدل و همچنین منفی بودن علامت آن، می‌توان گفت افزایش درصد تبدیل متیل استر به ازای افزایش دامنه مطابق تابع درجه دومی است که تقریباً به سمت پایین می‌باشد. دلیل این افزایش را می‌توان افزایش شدت هم زنی فراصوت به ازای افزایش دامنه دانست که موجب افزایش سطح تماس دو فاز تشکیل شده (متوکسید و روغن) می‌شود. این افزایش سطح می‌باشد که باعث کاهش زمان واکنش از ۹۰ دقیقه به چیزی حدود ۶ دقیقه شده است (Fayyazi, 2010). در تحقیقات دیگر نیز نشان داده شد با افزایش دامنه فراصوت میزان درصد تبدیل به دلایل ذکر شده افزایش می‌یابد (Fayyazi, 2010; Wang *et al.*, 2006).

افزایش نسبت زمان روشن بودن فراصوت به خاموش بودن آن

جدول ۲- شرایط مرزی متغیرهای مستقل و وابسته به منظور بهینه‌سازی تولید بیودیزل

Table 2- Boundary conditions of independent and dependent variable for biodiesel production optimization

متغیر Variable	هدف Goal	حد پایین Lower Limit	حد بالا Upper Limit	وزن Weight
نسبت مولی Molar ratio	در گستره تعیین شده In range	4	6	1
دامنه ارتعاشی (%) Amplitude (%)	در گستره تعیین شده In range	24	100	1
پالس ارتعاشی Pulse	در گستره تعیین شده In range	24	100	1
زمان واکنش (min) Reaction time (min)	در گستره تعیین شده In range	3	9	1
درصد تبدیل Yield (%)	بیشینه شدن Maximum	80	96	1
میزان انرژی مصرفی (J) Energy consumption	کمینه شدن Minimum	2293	64796	1



شکل ۲- اثر نسبت مولی، پالس و زمان واکنش (min) بر میزان درصد تبدیل متیل استر
Fig.2. Effect of molar ratio, pulse, reaction time on methyl ester conversion

نارگیل، از سامانه‌ی فراصوت استفاده کردند و نتیجه گرفتند که زمان انجام واکنش با روش فراصوت در مقایسه با روش مرسوم ۴۰-۱۵ برابر کاهش می‌یابد. همچنین درصد تبدیل بیش از ۹۸٪ در زمان ۶ دقیقه به دست آمد (Kumar et al., 2010). در انتها با توجه به شرایط مرزی (جدول ۲) که شامل بیشینه شدن درصد تبدیل متیل استر و کمینه شدن انرژی مصرفی بوده است،

دلیل آن بدین صورت است که تأثیر فیزیکی فراصوت به امولسیون‌سازی بین واکنش‌دهنده‌های غیر محلول (روغن و الکل) بر می‌گردد که با افزایش سطح مشترک بین این واکنش‌دهنده‌ها از طریق میکروتوربولانس ایجاد شده در زمان حفره‌زایی، سینتیک واکنش به شدت افزایش می‌یابد (Kalva et al., 2008). کومار^۱ و همکاران (۲۰۱۰) در آزمایش مشابهی برای تولید بیودیزل از روغن

بنه با افزایش نسبت مولی تا نقطه‌ای ما بین نسبت ۵ و ۶ به ۱ ابتدا درصد تبدیل متیل استر افزایش می‌یابد و بعد از نسبت معینی، درصد تبدیل کاهش می‌یابد. با افزایش دامنه نوسان درصد تبدیل افزایش یافته است و دارای روندی صعودی می‌باشد. افزایش نسبت زمان روشن بودن فراصوت به خاموش بودن آن (پالس) موجب افزایش درصد تبدیل شده است. زیرا زمان تحت تیمار بودن نمونه زیر امواج فراصوت در زمان محدود افزایش می‌یابد ولی در نسبت‌های بالا این افزایش کم بوده است. همچنین با افزایش زمان واکنش تا بین زمان‌های ۵ تا ۷ دقیقه درصد تبدیل افزایش داشته و بعد از این زمان روندی کاهشی مشاهده می‌شود.

عمل بهینه‌سازی صورت پذیرفت. نتیجه حاصل از بهینه‌سازی عبارت بود از: نسبت مولی ۵/۴۵، دامنه ۰/۸۹، پالس ۰/۷۱، زمان ۵/۹۹ دقیقه. به ازای مقادیر ذکر شده درصد تبدیل و انرژی مصرفی به ترتیب برابر ۹۴/۹۶ و ۳۳۴۲۱/۵ ژول شده است. لازم به ذکر است در نقطه پیشنهادی نرم‌افزار آزمایش تکرار شد و در نقطه به‌دست آمده درصد تبدیل برابر ۹۴/۰۲ و ۳۴۷۹۲/۳۷ ژول به‌دست آمد که دارای اختلاف قابل قبولی (۱ درصد) با نقطه حاصل از مدل می‌باشد.

نتیجه‌گیری

بررسی‌های این تحقیق نشان داد که در تهیه بیودیزل از روغن

References

1. Anwar, F., and U. Rashid. 2007. Production of biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil. *Journal of Fuel* ISSN 0016-2361.
2. Bagherpour, H., B. Ghobadian, T. Tavkoli Hashjin, A. Mohammadi, M. FeizolahNejad, and A. Zonozi. 2010. Optimization of the parameters affecting the biodiesel production using transesterification method. *Journal of Biosystem Engineering of Iran* 41 (1): 37-43.
3. Chand, P., V. R. Chintareddy, J. G. Verkade, and D. Grewell. 2010. Enhancing biodiesel production from soybean oil using ultrasonics. *Energy & fuels* 24: 2010-2015.
4. Demirbas, A. 2003. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. *Energy Conversion and Management* 44: 2093-2109.
5. Fayyazi, E. 2012. Biodiesel production using ultrasonic. M.Sc thesis, Department of Mechanics of Agricultural Machinery, Tarbiat Modares University.
6. Gerpen, J. V. 2004. Biodiesel Production Technology, National Renewable Energy Laboratory, 1617 Cole Boulevard, Golden.
7. Guan, G., and K. Kusakabe. 2009. Synthesis of biodiesel fuel using an electrolysis method. *Chemical Engineering Journal* 153: 159-163.
8. Hingu, S. M., P. R. Gogate, and V. K. Rathod. 2010. Synthesis of biodiesel from waste cooking oil using sonochemical reactors. *Ultrasonics Sonochemistry* 17: 827-832.
9. Kalva, A., T. Sivasankar, and V. S. Moholkar. 2008. Physical mechanism of ultrasound-assisted synthesis of biodiesel. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48: 534-544.
10. Kelkar, M. A. 2008. Intensification of esterification of acids for synthesis of biodiesel using acoustic and hydrodynamic cavitation. *Ultrasonic Sonochemistry* 15: 188-194.
11. Khatamifar, M. 2005. Design, development and testing of biodiesel process. M.Sc thesis, Department of Mechanics of Agricultural Machinery, Tarbiat Modares University.
12. Kim, H. J., B. S. Kang, M. J. Kim, Y. M. Park, D. K. Kim, J. S. Lee, and K. Y. Lee. 2004. Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst. *Catalysis Today* 93-95: 315-320.
13. Koc, A. B. 2009. Ultrasonic monitoring of glycerol settling during transesterification of soybean oil, *Bioresour. Technol* 100: 19-24.
14. Koc, A. B., and M. Vatandas. 2006. Ultrasonic velocity measurements on some liquids under thermal cycle: Ultrasonic velocity hysteresis. *Food Research International* 39: 1076-1083.
15. Kumar, D., G. Kumar, and C. Singh. 2010. Fast, easy ethanolysis of coconut oil for biodiesel production assisted by ultrasonication. *Ultrasonics Sonochemistry* 17: 555-559.
16. Kusdiana, D., and S. Saka. 2001. Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. *Fuel* 80: 693-698.

17. Manzarian, V. 2010. Trees and shrubs of Iran. Farhang-e-Moaser, Tehran, Third edition.
18. Mason, T. J. 1999. Sonochemistry, Oxford University Press New York. PP: 564-587.
19. Mason, T. J., and J. P. Lorimer. 2002. Applied sonochemistry, Wiley Online Library.
20. Meher, L. C., D. V. Sagar, and S. N. Naik. 2006. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review, Renewable and Sustainable Energy Reviews 10: 248-268.
21. SafieddinArdebili, M., B. Ghobadian, G. Najafi, and A. Chegeni. 2011. Biodiesel production potential from edible oil seeds in Iran. Renewable and Sustainable Energy Reviews 15: 3041-3044.
22. Stavarache, C., M. Vinatoru, Y. Maeda, and H. Bandow. 2007b. Ultrasonically driven continuous process for vegetable oil transesterification. Ultrasonic sonochemistry 14: 413-417.
23. Teixeira, L. S. G., and J. C. R. Assis. 2009. Comparison between conventional and ultrasonic preparation of beef tallow biodiesel. Fuel Processing Technology 90: 1164-1166.
24. Thanh, L.T., K. Okitsu, Y. Sadanaga, N. Takenaka, Y. Maeda, and H. Bandow. 2010. A two-step continuous ultrasound assisted production of biodiesel fuel from waste cooking oils: A practical and economical approach to produce high quality biodiesel fuel. Bioresource Technology 101: 5394-5401.
25. Wang, J., Y. Li, Y. Yu, and Z. Xu. 2006. Preparation of biodiesel with the help of ultrasonic and hydrodynamic cavitation. Ultrasonic 44: 411-414.
26. Xue J., E. Tony, A. Grift, and C. Hansen. 2011. Effect of biodiesel on engine performances and emissions. Renewable and Sustainable Energy Reviews 15: 1098-1116.

Studying and optimizing the biodiesel production from mastic oil aided by ultrasonic using response surface method

B. Hosseinzdeh Samani^{1*}- E. Fayyazi²- B. Ghobadian³- S. Rostami¹

Received: 27-07-2014

Accepted: 16-02-2015

Introduction

Biodiesel is a promising renewable substitute source of fuel produced from tree born oils, vegetable based oils, fats of animals and even waste cooking oil, has been identified as one of the key solutions for the alarming global twin problems of fossil fuel depletion and environmental degradation. One of the sources for biodiesel production is *mastic* which is often grown in mountains. Its kernel contains 55% oil which makes it as a valuable renewable resource for biodiesel production. The objective of this research was to study of the feasibility of biodiesel production from Atlas mastic oil using ultrasonic system and optimization of the process using *Response surface methodology*.

Materials and Methods

In order to supply the required oil for the biodiesel production process, the oil should be prepared before the reaction. Hence, the purified oil was methylated using Metcalf et al (1996) method, and the prepared sample was injected into Gas Chromatography device to determine fatty acids profile and molecular weight of the used oil. An ultrasonic processor (Hielscher Model UP400S, USA.) was used to perform the transesterification reaction. All the experiments were replicated three times to determine the variability of the results and to assess the experimental errors. The reported values are the average of the individual runs. The different operating parameters used in the present work, to optimize the extent of conversion of Atlas pistache oil, include methanol to oil molar ratio (4:1, 5:1, 6:1), amplitude (24.1, 62.5 100%), pulse (24.1, 62.5 100%), reaction time (3, 6, 9 min).

Results and Discussion

Results of analyses showed that the independent variables, namely molar ratio, vibration amplitude, pulse and reaction time had significant effects on the amount of produced methyl ester.

By increasing the amplitude and pulse, the methyl ester content increased. Increase in amplitude and pulse cause to increase the mixing effect and physical interface. Increasing the ratio of ultrasonic working time to its idling time caused to an increase in the conversion percent. Because the treating time of the samples by ultrasound in limit time durations is increased, while this increase becomes lower at higher ratios. This is due to the fact that the initial vibrative shock acted on the samples after ultrasonic restarting, finds an identical effect with uniform wave. However, the idling phase of ultrasound caused a decrease in the amount of consumed energy. Similar results have been reported by Chand *et al.* (2010) for the effect of pulse on conversion percent of methyl ester. Trend of reaction time and molar ratio were different with trend of amplitude and molar ratio on methyl ester content so that they were divided to two sections. It should be mentioned that the increase in biodiesel yield because of molar ratio has some limitations. If the ratio is increased more than a certain extent, biodiesel conversion percent will decrease. The main reason for this result can be related to the amount of methanol increase in the mixture, which leads to more dissolution of glycerin and alcohol in biodiesel which considerably influences its purity.

Optimization was carried out based on Response Surface Methodology (RSM) using Design Experts software. The obtained results from optimization were as follow: 5.45 molar ratio, 0.89 amplitude, 0.71 pulse and 5.99 minutes of time. The conversion percentage obtained as 94.96. It is worthy to note that the experiment was iterated at suggested point by the optimization software and the conversion percent was 94.02. As well as 34792.37 J at the obtained point to be acceptable (1%) difference from the model.

Conclusions

The increase in the ultrasound amplitude resulted in an increase in the conversion percentage which tends to

1- Assistant Prof., Department of mechanics of Biosystems Engineering, Shahrekord University, Shahrekord, Iran

2- PhD Student, Department of mechanics of Biosystems Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

3- Associate Prof., Department of mechanics of Biosystems Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

(*-Corresponding Author Email: b.hosseinzadehsamani@gmail.com)

ascend. Also, the increase of reaction time by 5 to 7 minutes increased the conversion percentage, following which is the descend trend. The obtained results from optimization were as follow: 5.45 molar ratio, 0.89 amplitude, 0.71 pulse and 5.99 minutes of time. The conversion percentage and consumed energy obtained as 94.96 and 32421.5 J, respectively. It is worthy to note that the experiment was iterated at suggested point by the optimization software and the conversion percent was 94.02.

Keywords: Biodiesel, Mastic oil, Optimization, Renewable energy response surface method