

بهینه سازی تولید بیودیزل از روغن تصفیه شده پنبه دانه و بررسی خصوصیات

آن

چکیده

بیودیزل از طریق تبادل استری روغن تصفیه شده پنبه دانه با متانول و هیدروکسید پتاسیم (KOH) به عنوان کاتالیزور با استفاده از حالت دسته ای تولید می شود. خواص فیزیکوشیمیایی روغن پنبه دانه و بیودیزل به عنوان سوخت جایگزین برای موتور دیزل از طریق استانداردهای ASTM برای آزمایشات سوخت تعیین شدند. گروههای عاملی بیودیزل با استفاده از طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه مورد بررسی قرار گرفتند. تأثیر پارامترهای کلیدی مانند دمای واکنش، زمان واکنش، غلظت کاتالیزور و نسبت مولی متانول/ روغن با استفاده از روش دسته ای تعیین شد. پارامترهای فرایند با استفاده از روش سطح پاسخ (RSM) و تجزیه و تحلیل واریانس (ANOVA) بهینه شدند. اهمیت پارامترهای مختلف فرآیند و اثرات ترکیبی آنها بر راندمان تبادل استری، از طریق طراحی یک کامپوزیت مرکزی با فاکتوریل کامل ایجاد شد. نتایج به دست آمده در توافق خوبی با داده های منتشر شده برای سایر بیودیزل های روغن گیاهی و همچنین استانداردهای بین المللی مختلف برای سوخت بیودیزل است. راندمان بهینه 96٪ در شرایط بهینه مطلوب مولی متانول به روغن، 1:6؛ دما 55 درجه سانتی گراد؛ زمان 60 دقیقه و غلظت کاتالیست 0/6٪ به دست آمد. این تحقیق نشان داده است که روغن پنبه دانه از نیجریه می تواند برای تولید بیودیزل استفاده شود.

1. مقدمه

در گذشته تقاضای انرژی جهان به استفاده از سوخت های فسیلی تجدید ناپذیر برای تولید انرژی، کاربردهای حمل و نقل و صنعت متکی بود. انتشار گازهای احتراق این سوخت ها علل اصلی گرمایش جهانی و بسیاری از پیامدهای زیست محیطی است. کاهش ذخایر نفت خام جهان و افزایش رو به وخامت شرایط آب و هوایی مرتبط به استفاده

از سوخت های فسیلی محققان را به جستجو برای سوختی جایگزین و کارآمد در سال های اخیر برانگیخته است. یکی از امیدوار کننده ترین سوخت های جایگزین، بیودیزل است که توجه سراسر جهان را به خود جلب کرده است. این بدان علت است که مزایای مهمی نسبت به دیزل پتروشیمی متداول دارد.

این سوخت با نقطه اشتعال بالا و کاهش خوب در پروفایل انتشار گاز گلخانه ای تجدید پذیر، زیست تخریب پذیر و غیر سمی است. بیودیزل که تحت عنوان FAME شناخته می شود متیل استرهای اسید چرب آزاد است که از منابع چربی و روغن مشتق شده است. فرایندهای مختلفی در تولید بیودیزل از روغن های گیاهی و چربی های حیوانی وجود دارند که در آن تبادل استری فرآیند کلیدی است و مهمترین فرآیند برای تولید سوخت پاک و سازگار با محیط زیست است. تبادل استری معمولاً با استفاده از الکل های اولیه و ثانویه انجام می شود. Fukuda و همکاران گزارش دادند که متانول و اتانول در تولید بیودیزل بیشترین استفاده را دارند، اما متانول با توجه به هزینه پایین آن ترجیح داده می شود. بیودیزل از طریق تبادل استری روغنهای خوراکی تولید شده اند. در حال حاضر بیش از 95 درصد بیودیزل تجاری از روغن خوراکی مانند پنبه دانه، کلزا، نخل، روغن آفتابگردان و روغن سویا تولید می شود. پارامترهای متعددی وجود دارد که بر راندمان تولید بیودیزل از طریق تبادل استری روغن های گیاهی تاثیر می گذارند. آنها نسبت مولی الکل / روغن، غلظت کاتالیزور، دمای واکنش، زمان واکنش و سرعت همزدن می باشند. بهینه سازی واکنش تبادل استری نیاز به تعداد زیادی آزمایش و ابزار ریاضی دارد که می تواند تاثیر هر پارامتر را فرآیند واکنش و برهمکنش های آنها پیش بینی کند. روش سطح پاسخ برای بهینه سازی تولید بیودیزل از مواد خام مختلف و انواع مختلف کاتالیزورها موفقیت آمیز بوده است. در این مطالعه، روش سطح پاسخ در ترکیب با طراحی کامپوزیت مرکزی برای بهینه سازی تبادل استری روغن پنبه دانه با متانول در حضور هیدروکسید پتاسیم در بیودیزل مورد استفاده قرار گرفت.

2. مواد و روش ها

2.1 مواد

روغن تصفیه شده پنبه دانه از Shoprite Enugu تهیه شد و واکنشگرها از Head Bridge Onitsha و دیزل پتروشیمی از ایستگاه پرکنی Anambra State, Awka نیجریه به دست آمد.

2.2 مواد و روش ها

یک مقدار دقیق از روغن اندازه گیری و داخل یک مخزن مخروطی ریخته شد. روغن ابتدا تا 50 درجه سانتیگراد گرم شد (با استفاده از حمام آب با تنظیم کننده دما). یک مقدار خاص از قرص های هیدروکسید پتاسیم وزن شد و در مقادیر مورد نیاز متانول حل گردید. سپس محلول متوکسید پتاسیم به روغن پیش گرم شده در فلاسک شیشه ای سه دهانه 250 میلی لیتری اضافه شد و در دمای خاص بر روی یک همزن مغناطیسی با سرعت ثابت 300 دور در دقیقه قرار گرفت. اجازه داده شد که واکنش در یک زمان تعریف شده انجام و سپس متوقف شود. محصول واکنش به مدت یک شب برای ته نشینی مناسب بیودیزل تولید شده نگهداشته شد. محصول با استفاده از قیف جداکننده از گلیسرول جدا شد. سپس، 50 میلی لیتر آب اندازه گیری و به آرامی بر روی نمونه محصول ریخته شد تا آن را تمیز کند. مخلوط به تدریج برای جلوگیری از تشکیل فوم هم زده شد و به مدت یک شب دو فاز ته نشین گردید: فاز ناخالص آب و فاز بیودیزل. مخلوط دو فاز با استفاده از قیف جداکننده جدا شد. سپس لایه بیودیزل به مدت 1 ساعت تا دمای 100 درجه سانتیگراد حرارت داده شد تا مولکولهای آب باقیمانده در آن تبخیر شود. درصد تولید بیودیزل با مقایسه وزن لایه بیودیزل با وزن روغن تصفیه شده پنبه دانه مورد استفاده قرار گرفت.

$$\text{Biodiesel Yield}(\%) = \frac{\text{weight of fatty acid methylester}}{\text{weight of oil used}} \times 100\% \quad (1)$$

2.3 مشخصات فیزیکی شیمیایی روغن و تولید بیودیزل

خواص فیزیکی شیمیایی روغن و بیودیزل با توجه به استانداردهای ASTM D6751-02 و نیجریه مشخص شده که توسط محمد و همکاران توصیف شده است.

2.3.1 تعیین محتوای رطوبت

حدود 1 گرم از روغن و بیودیزل در بشقاب های غذایی petri وزن شدند. دو نمونه در یک آون قرار گرفتند و در دمای 100 درجه سانتی گراد به مدت 2 ساعت خشک شدند. وزن نمونه ها هر 30 دقیقه برداشته شد. این روش تا زمانی تکرار شد که یک وزن ثابت به دست آید. پس از هر 30 دقیقه، نمونه از آون برداشته شد و در دسیکاتورها برای خنک شدن نگهداری و مجدداً وزن شد. بشقابهای سرد شده هر دو وزن شدند و نتیجه وزن هر نمونه خشک تعیین و ثبت شد. درصد رطوبت در نمونه ها از فرمول زیر محاسبه شد:

$$\text{Percentage moisture content} = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times \frac{100}{1} \quad (2)$$

W_1 = وزن اولیه نمونه قبل از خشک شدن، W_2 = وزن نمونه پس از خشک شدن.

2.3.2 تعیین مقدار صابونی شدن

1 گرم هر نمونه (روغن و بیودیزل) با استفاده از فلاسک 250 میلی لیتری مناسب در 25 میلی لیتر از محلول اتانولی هیدروکسید پتاسیم 0/5 میلی مولار حل شد. فلاسک در یک حمام بخار تحت رفلاکس برای 30 دقیقه با چرخش تصادفی گرم شد. محلول حاصل با استفاده از معرف فنل فتالین با 0/5 HCl مولار گرم شد. محاسبه بلانک در شرایط مشابه انجام شد. تفاوت در دو مقدار تیتراژ فوق، تعداد میلی لیترهای مورد نیاز اسید HCl را برای خنثی کردن قلیایی پس از صابونی شدن می دهد. مقدار صابونی شدن به شرح زیر انجام شد:

$$\begin{aligned} & \text{Saponification value, SV (mg KOH)} \\ & = \frac{56.1 \times M \times (B - V)}{W} \end{aligned} \quad (3)$$

که در آن، M مولاریته استاندارد HCl (0.5 M)، B حجم HCl مورد استفاده در تیتراسیون بلانک در واحد میلی لیتر، V حجم مورد استفاده HCl برای تیتراسیون روغن و بیودیزل در واحد میلی لیتر، 56.1 جرم مولی هیدروکسید پتاسیم و W وزن نمونه روغن به گرم است.

2.3.3 تعیین مقدار ید

1 گرم از هر نمونه در 15 میلی لیتر تتراکلرید کربن حل شد. محلول با 25 میلی لیتر محلول Wiji مخلوط شد. درب فلاسک محتویات بسته شد و اجازه داد تا در دمای اتاق برای مدت سی دقیقه باقی بماند تا اکسیداسیون

انجام شود. سپس 100 میلی لیتر آب مقطر و 20 میلی لیتر محلول 10 درصد یدید پتاسیم به محتویات فلاسک افزوده شد. مخلوط حاصل از آن با تیوسولفات سدیم 0/1 مولار با استفاده از محلول نشاسته 10 درصد (وزن بر حسب حجم) تیترا شد. اندازه گیری بلانک به روش مشابه در شرایط مشابه انجام شد. مقدار ید به این ترتیب محاسبه شد:

$$\text{Iodine value, } IV(gI_2/100 \text{ g oil}) = \frac{12.69 \times M(B - V)}{W} \quad (4)$$

که در آن M مولاریته/قدرت محلول استاندارد تیوسولفات، B حجم استفاده شده $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ در واحد میلی لیتر برای تیتراسیون بلانک، V حجم استفاده شده $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ در میلی لیتر و W وزن نمونه روغن در واحد گرم است.

2.3.4 تعیین مقدار اسید

1 گرم از هر نمونه در یک مخلوط خنثی از حلال (معادل حجم دی اتیل اتر و اتانول مطلق) حل شد. محلول حاصل از روغن با محلول 0.1 M هیدروکسید پتاسیم (KOH) با استفاده از معرف فنل فتالین تیترا شد. تیتراسیون ادامه یافت، تا زمانی که یک محلول صورتی رنگ بدست بیاید که نشان دهنده نقطه پایانی است. مقدار اسید با استفاده از عبارت زیر محاسبه شد:

$$\text{Acid value(mg KOH/g)} = \frac{5.61 \times M \times V}{W} \quad (5)$$

M مولاریته KOH استاندارد (0.1 M)، V حجم KOH در میلی لیتر، 56.1 جرم مولی هیدروکسید پتاسیم است. W وزن در گرم نمونه روغن است.

2.3.5 تعیین اسید چرب آزاد (FFA)

1 گرم از نمونه های روغن و بیودیزل در یک مخلوط خنثی 25 میلی لیتری (معادل حجم دی اتیل اتر و اتانول مطلق) حل شد. محلول حاصل روغن با 0.1 M محلول هیدروکسید پتاسیم و افزودن سه قطره معرف فنل فتالین

تیتراشد. تیتراسیون تا نقطه نهایی ادامه یافت. نقطه پایانی با ظهور یک رنگ صورتی پایدار ثبت شد. اسید چرب آزاد با توجه به مقدار اسید اولئیک بیان شد و با استفاده از عبارت زیر محاسبه شد:

$$\text{FFA}(\%) = \frac{TV \times 0.0282 \times 100}{W} \quad (6)$$

که در آن تلویزیون TV مقدار تیترا 0.0282 = ثابت (وزن اسید اولئیک خنثی شده با 1 میلی گرم KOH) است. W = وزن در گرم نمونه روغن.

2.3.6 تعیین مقدار استر

مقدار استر نمونه های روغن و بیودیزل به صورت تفاوت بین مقدار صابونی شدن و مقدار اسید به دست آمد. از این رو،

$$(7) \quad \text{مقدار اسید} - \text{مقدار صابونی شدن} = \text{مقدار استر}$$

2.3.7 تعیین مقدار پراکسید

1 گرم هر یک از روغن و بیودیزل به یک لوله جوشنده خشک تمیز حاوی 1 گرم پودر یدید پتاسیم و 20 میلی لیتر از مخلوط حلال (2 حجم اسید استیک گلاسیال + 1 حجم کلروفرم) اضافه شد. CO₂ از میان مخلوط هر نمونه و حلال، به آرامی شروع به قل زدن کرد. این لوله در آب جوش قرار داده شد و به مدت 30 ثانیه به شدت جوشانده شد. هر یک از محتویات به سرعت به یک فلاسک حاوی 20 میلی لیتر محلول 0.5٪ پتاسیم یدید ریخته شد و لوله ها دو بار با 10 میلی لیتر آب شسته شدند و سپس با محلول تری سولفات سدیم 0.002 مولار با استفاده از معرف نشاسته تیترا شدند. تیتراسیون ادامه پیدا کرد تا رنگ زرد ناپدید شود. تعیین بلانک (بدون روغن یا بیودیزل) در همان زمان و با همان شرایط انجام شد. مقدار پراکسید با عبارت زیر محاسبه شد:

$$\begin{aligned} & \text{Peroxide value, PV(mili equivalents/100 g sample)} \\ & = \frac{1000 \times N \times (V - B)}{W} \end{aligned} \quad (8)$$

که در آن $N =$ نرمالیت تیوسولفات سدیم، $B =$ تیتراسیون بلانک در میلی لیتر، $V =$ تیتراسیون نمونه آزمایش در میلی لیتر، $W =$ وزن روغن، 1000 فاکتور استاندارد برای مقدار پراکسید است.

2.3.8 تعیین وزن مخصوص

یک بطری با وزن مخصوص 25 میلی لیتر در حالی که خالی بود، وزن شد. بطری با آب پر شده و دوباره وزن گردید. پس از تخلیه بطری، نمونه روغن و بیودیزل هر کدام به بطری ها ریخته و وزن ها ثبت شدند. آزمایش با همان سرعت در همان دما (دمای اتاق) انجام شد. وزن مخصوص نمونه روغن (به عنوان مثال روغن پنبه دانه) به ترتیب از وزن ثبت شده با استفاده از رابطه محاسبه شد؛

$$(9) \quad \text{وزن معادل آب / وزن نمونه} = \text{وزن مخصوص S.G.}$$

2.3.9 تعیین ویسکوزیته

رفتار رئولوژیکی با استفاده از ویسکوزیته مطلق در ویسکومتر مدل بروکفیلد LV-DVII، در دمای متغیر با استفاده از اسپیندل 62 آزمایش شد. دمای نمونه ها با صفحه گرم مغناطیسی با دمای ثابت تا دماهای مختلف افزایش یافت. اندازه گیری های ویسکوزیته پس از آن در سرعت های برشی متفاوت صورت گرفت.

2.3.10 تعیین ضریب شکست

چند قطره نمونه روغن و بیودیزل بر روی اسلاید شیشه ای رفرکتومتر گذاشته شد. آب 30 درجه سانتیگراد در اطراف اسلاید شیشه ای گردش می کند تا درجه حرارت یکنواخت را حفظ کند. یک لوله کوچک فلورسانس نزدیک به دستگاه در اسلاید شیشه ای آورده شده و از طریق دیافراگم (یعنی قطعه چشم رفرکتومتر) مشاهده شد. مرکز دایره تنظیم شد (برداشته شده) تا جایی که مقیاس مدرج به ضریب شکست مربوط شود. از این رو ضرایب شکست نمونه های روغن و بیودیزل تعیین شد.

2.3.11 تعیین نقطه جوش

20 میلی لیتر از بیودیزل به یک بشر گرمایش و گرماسنج وارد شد، با دقت تبدیل و با یک صفحه داغ گرم شد. همانطور که درجه حرارت افزایش می یابد، نقطه ای که نمونه شروع به جوش می کند، ثبت شد.

2.3.12 تعیین نقطه ابری و نقطه ریزش

یک حمام خنک کننده حاوی مخلوط منجمد از نمک و آب برای به دست آوردن محدوده دمایی پایین تر از محدوده دمایی مورد استفاده قرار گرفت. 50 میلی لیتر از متیل استر و روغن در یک کوزه شیشه ای قرار داده شد و دمایی آن تا زمانی که ابرهای کریستال در پایین شیشه ظاهر شود کاهش پیدا کرد. 20 میلی لیتر نمونه هر یک از بیودیزل و روغن به داخل بشر ریخته شد، بسته بندی شده و در یک یخچال نگهداری شد تا جامد شود. هنگامی که نمونه برداشته و در آن باز نگهداشته شد، دمایی که آن ذوب می شود و شروع به جریان می کند.

2.4 خصوصیات ابزاری

تجزیه و تحلیل مادون قرمز انتقال فوریه با استفاده از اسپکتروفتومتر FTIR 8400S برای تعیین گروه های عاملی موجود در بیودیزل انجام شد.

2.5 طراحی آزمایشی

نرم افزار تخصصی طراحی (نسخه 8.0.7.1) در این مطالعه برای طراحی آزمایش و بهینه سازی شرایط واکنش استفاده شد. طراحی آزمایشگاهی که در این کار انجام شده طراحی یک کامپوزیت مرکزی (CCD) فاکتور سطح 2 به چهار (6 + 2 * 4 + 2⁴) بود که شامل 30 آزمایش بود. نسبت مولی متانول / روغن، A، غلظت کاتالیزور، B، دمای واکنش، C و زمان واکنش، D به عنوان عوامل مستقل برای مطالعه بهینه سازی انتخاب شدند. پاسخ انتخاب شده، بازده متیل استر است که از تبادل استری روغن تصفیه شده پنبه دانه حاصل می شود. مقادیر کد گذاری شده متغیرهای فرایند با استفاده از معادله زیر تعریف گردید:

$$X_i = \frac{x_o - x_i}{\Delta x} \quad (10)$$

X_i - مقدار کدگذاری شده متغیر I ام، X_i - مقدار غیر کدگذاری متغیر آزمایش I ام، Δx - تفاوت بین مقادیر پیش رونده و مقدار X_0 غیر کدگذاری شده تست I ام در نقطه مرکزی می باشد. سطوح فاکتور با مقادیر واقعی مربوطه و ماتریس طراحی در جدول 1 نشان داده شده است. ماتریس برای چهار متغیر در پنج سطح ($-\alpha$ ، -1 ، 0 ، $+1$ ، $+\alpha$) تغییر کرد. به طور معمول، برای جلوگیری از خطای سیستماتیک آزمایشات به صورت تصادفی انجام شد. تجزیه و تحلیل رگرسیون برای تخمین تابع پاسخ به صورت یک چند جمله ای مرتبه دوم انجام شد: [2].

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=2}^k \beta_{ij} X_i X_j \quad (11)$$

که در آن Y پاسخ پیش بینی شده و β_i ، β_{ii} ، β_{ij} و ضرایب برآورد شده از رگرسیون است. آنها نشان دهنده متغیرهای خطی، درجه دوم و تعاملات متغیرهای مستقل در پاسخ است. انتخاب سطوح برای هر فاکتور بر اساس آزمایش انجام شده تا اثرات متغیرهای فرآیند را بر کاربرد کاتالیزورهای همگن برای واکنش تبادل استری روغن تصفیه شده پنبه دانه مورد مطالعه قرار دهد (جدول 2).

جدول 1 متغیرهای مستقل و سطوح مورد استفاده برای طراحی سطح پاسخ.

Independent variables	Symbols	Range and levels				
		$-\alpha$	-1	0	$+1$	$+\alpha$
Methanol oil ratio (v/v)	A	3:1	4:1	5:1	6:1	7:1
Catalyst weight (%)	B	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
Temperature (°C)	C	20	30	40	50	60
Reaction time (min)	D	25	35	45	55	65

3. نتایج و بحث ها

3.1 مشخصات نتایج

3.1.1 خصوصیات فیزیکوشیمیایی

نتایج خواص فیزیکی شیمیایی روغن پنبه دانه و بیودیزل همراه با استاندارد ASTM D6751-02 در جدول 3 ارائه شده است. ویژگی های اصلی (ویسکوزیته سینماتیک، مقدار اسید، اسید چرب آزاد) با استاندارد سازگار است. از جدول 3 مشاهده شد که وزن مخصوص روغن تصفیه شده پنبه دانه از 0.9076 به 0.8187 کاهش یافته است

و پس از تبادل استری در حد قابل قبول است. مقدار صابونی شدن روغن پنبه دانه 187.94 میلی گرم بر گرم است در حالیکه بیودیزل 165.43 میلی گرم بر گرم است، این نشان می دهد که تری گلیسیرید روغن پنبه دانه دارای وزن مولکولی اسیدهای چرب (اشباع و اشباع نشده) می باشد. این نتیجه به دست آمده به طور مطلوبی با مقدار صابونی شدن روغن نخل (187-205)، روغن زیتون (185-187) و روغن سویا (187-193) مقایسه می شود. صابونی شدن در کنترل جعلی بودن بسیار مهم است. مقدار ید برای روغن پنبه دانه 68/91 میلی گرم ید بود؛ این واقعیت را توجیه می کند که این روغن خوراکی است. مقدار ید برای روغن خوراکی کمتر از 100 میلی گرم ید است. به طور کلی، مقدار بیشتر ید، درجه غیر اشباع بودن بالاتر و تمایل روغن به تحمل خوردگی اکسایشی بالاتر می باشد. با این که بیودیزل دارای مقدار ید 125/28 میلی گرم ید / گرم است که نسبت به مشخصات مقدار ید EN 14214 اروپا بالاست و نشان می دهد که روغن پنبه دانه منبع خوبی از ماده خام برای تولید بیودیزل است زیرا مقدار بالاتر ید موجب افزایش تعداد پیوند دوگانه غیر اشباع موجود در ساختار مولکولی و ویسکوزیته کمتر روغن می شود. مقدار پراکسید برای نظارت بر اکسیداسیون کمتر مناسب است و در استانداردهای بیودیزل مشخص نشده است، اما بر روی عدد ستان که یک پارامتر در استاندارد سوخت است تاثیر می گذارد. افزایش مقدار پراکسید شامل افزایش عدد ستان می شود و بنابراین می تواند زمان تاخیر احتراق را کاهش دهد.

3.1.2 طیف FTIR

طیف FTIR بیودیزل از روغن دانه پنبه انجام شد. از نتیجه، قله های قابل توجهی از طیف در 3760/0 - 3472/29 cm^{-1} (کشش قوی O-H)، 2859/37-2927/27 cm^{-1} (کشش ضعیف C-H)، 2354/37 cm^{-1} ، 1742/41 cm^{-1} (C-O محیط کششی / استرها) ¹، 1362/62 cm^{-1} (O-H) خمش ضعیف پیوند دوگانه آلکن ها، 1176/10 تا 1016/83 cm^{-1} (C-C / C-)، 871/50 cm^{-1} (C-C) خمش قوی / آروماتیک، 720/10 cm^{-1} (C-H) ارتعاش ضعیف / آلکن ها) و (O-H 366/06-592/22 cm^{-1}) خمش گسترده / آلکن) ثبت شد.

3.2 ارزیابی مدل رگرسیونی برای کارایی تبادل استری

همبستگی بین متغیرهای فرآیند تجربی و راندمان تبادل استری با استفاده از روش مدل سازی CCD مورد بررسی قرار گرفت. معادله رگرسیون چندجمله ای درجه دوم بین پاسخ (راندمان تبادل استری، (Y)) و متغیرهای فرآیند همبسته شد: نسبت مولی متانول به روغن، A، سنگینی کاتالیزور، دمای واکنش B، زمان واکنش، D. جدول 2 برپاسازی تجربی برای طراحی سطح پاسخ 2-سطح -4-فاکتور و مقادیر تجربی و پیش بینی شده برای تولید بیودیزل از روغن پنبه دانه.

Run order	Alcohol-oil ratio (mol) A		Catalyst (wt%) B		Temperature (°C) C		Time (min) D		Yield (%)	
	Coded	Real	Coded	Real	Coded	Real	Coded	Real	Exptal	Pred
1	-1	4:1	-1	0.4	-1	30	-1	30	71.40	71.58
2	+1	6:1	-1	0.4	-1	30	-1	30	76.87	76.96
3	-1	4:1	+1	0.8	-1	30	-1	30	73.04	72.46
4	+1	6:1	+1	0.8	-1	30	-1	30	85.69	88.08
5	-1	4:1	-1	0.4	+1	60	-1	30	86.59	86.79
6	+1	6:1	-1	0.4	+1	60	-1	30	87.87	84.42
7	-1	4:1	+1	0.8	+1	60	-1	30	88.32	87.92
8	+1	6:1	+1	0.8	+1	60	-1	30	96.00	95.79
9	-1	4:1	-1	0.4	-1	30	+1	60	74.70	74.63
10	+1	6:1	-1	0.4	-1	30	+1	60	80.12	80.25
11	-1	4:1	+1	0.8	-1	30	+1	60	75.76	77.75
12	+1	6:1	+1	0.8	-1	30	+1	60	94.01	93.63
13	-1	4:1	-1	0.4	+1	60	+1	60	86.65	83.08
14	+1	6:1	-1	0.4	+1	60	+1	60	80.41	80.96
15	-1	4:1	+1	0.8	+1	60	+1	60	87.17	86.46
16	+1	6:1	+1	0.8	+1	60	+1	60	95.23	94.58
17	- α	12:1	0	0.6	0	45	0	45	70.09	69.96
18	+ α	12:1	0	0.6	0	45	0	45	84.54	83.46
19	0	5:1	- α	0.2	0	45	0	45	65.20	65.96
20	0	5:1	+ α	1.0	0	45	0	45	82.12	80.46
21	0	5:1	0	0.6	- α	25	0	45	84.32	80.63
22	0	5:1	0	0.6	+ α	80	0	45	94.42	96.79
23	0	5:1	0	0.6	0	45	- α	120	95.61	94.29
24	0	5:1	0	0.6	0	45	+ α	120	95.04	96.13
25	0	5:1	0	0.6	0	45	0	45	92.10	94.33
26	0	5:1	0	0.6	0	45	0	45	93.04	94.33
27	0	5:1	0	0.6	0	45	0	45	94.15	94.33
28	0	5:1	0	0.6	0	45	0	45	95.60	94.33
29	0	5:1	0	0.6	0	45	0	45	95.80	94.33
30	0	5:1	0	0.6	0	45	0	45	95.70	94.33

جدول 3 خصوصیات روغن تصفیه شده دانه پنبه، بیودیزل از روغن پنبه دانه و استاندارد ASTM.

S/N	Properties	Units	Refined cottonseed oil	Biodiesel from cottonseed oil	ASTM D6751 standard
1	Moisture content	% wt	0.020	0.020	0.050 max
2	Acid value	Mg/KOHg	0.24	0.22	-
3	FFA	%	0.12	0.11	-
4	Saponification value	Mg/g	187.94	165.43	-
5	Ester value	Mg/g	187.72	165.19	-
6	Iodine value	mgI ₂ /100 g	68.91	125.28	-
7	Peroxide value	Meq/kg	80.00	26.01	-
8	Specific gravity		0.9076	0.8817	0.88
9	Kinematic viscosity	mm ² /s	29.22	6.81	1.9-6.0
10	Odour		Agreeable	Agreeable	-
11	Colour		Brown	Light brown	-
12	Refractive index	(28 °C)	1.4233	1.344	-
13	Flash point	(°C)	255	173	100-170
14	Cloud point	(°C)	-3.0	7.0	-3-12
15	Pour point	(°C)	-2.3	5.0	-15-10
16	Fire point	(°C)	-	193	-
17	Cetane number			56.06	48-65
18	High heating value	MJ/kJ	41.25	39.54	-

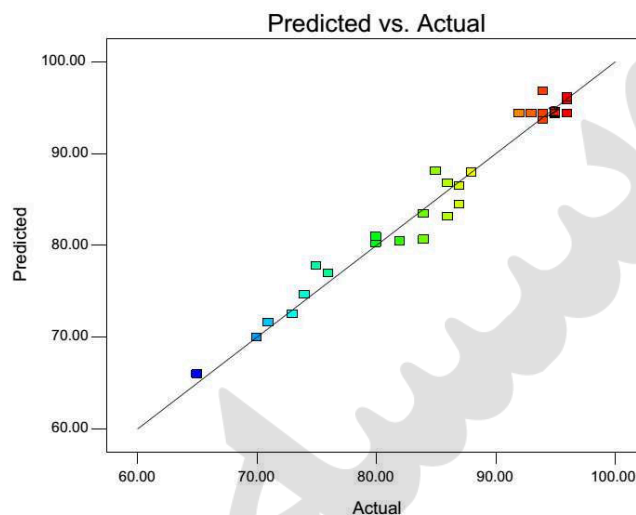
از جدول 4، نتایج ANOVA نشان داد که مدل درجه دوم برای تجزیه و تحلیل داده های تجربی مناسب است. این مدل از لحاظ مقادیر کدگذاری شده پارامترهای فرآیند به وسیله رابطه زیر داده می شود:

$$Y = 94.33 + 3.37A + 3.62B + 4.04C + 0.46D + 2.56AB - 1.94AC + 0.63AD + 0.63BC + 0.56BD - 1.69CD - 4.41A^2 - 5.28B^2 - 1.41C^2 + 0.22D^2 \quad (12)$$

جدول 4 تجزیه و تحلیل واریانس (ANOVA) برای مدل چندجمله ای درجه دوم.

Source of variables	Sum of squares	DF	Mean squares	F-value	P-value Prob > F
Model	2401.88	14	171.56	35.21	< 0.0001 significant
A	273.37	1	273.37	56.11	< 0.0001
B	315.37	1	315.37	64.73	< 0.0001
C	392.04	1	392.04	80.46	0.0001
D	5.04	1	5.04	1.03	0.3252
AB	105.06	1	105.06	21.56	0.0003
AC	60.06	1	60.06	12.33	0.0032
AD	0.063	1	0.063	0.013	0.9113
BC	0.063	1	0.063	0.013	0.9113
BD	5.06	1	5.06	1.04	0.3242
CD	45.56	1	45.56	9.35	0.0080
A ²	532.53	1	532.53	109.3	< 0.0001
B ²	765.03	1	765.03	157.02	< 0.0001
C ²	54.24	1	54.24	0.11.13	0.0045
D ²	1.31	1	1.31	0.27	0.6113
Residual	73.08	15	4.87		
Lack of fit	59.75	10	59.75	2.24	0.1905 not significant
Pure error	13.33	5	2.67		
Cor total	2474.97	29			

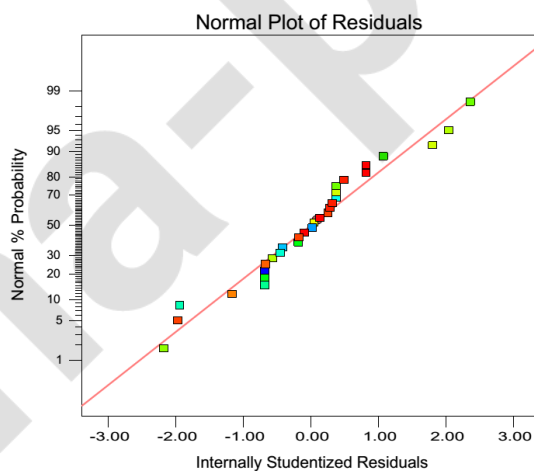
Std dev. 2.21, R² = 0.9705, mean 85.63, Adj R² = 0.9629, C.V% 2.58, Pred R² = 0.9532.
PRESS 363.36, Adeq precision = 19.755.



شکل 1 راندمان پیش بینی شده در مقابل مقدار واقعی FAME.

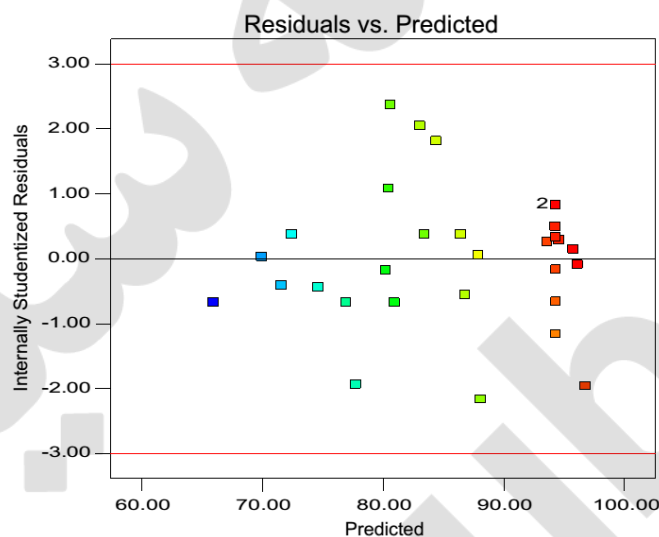
برای ایجاد یک مدل رگرسیون آماری معنی دار، اهمیت ضرایب رگرسیون بر اساس مقادیر p مورد ارزیابی قرار گرفت. مقادیر p عبارات ضریب بیشتر از $0/05$ بودند و از مدل رگرسیون حذف شدند. تجزیه و تحلیل در جدول 4 نشان می دهد که عبارات خطی A ، B و C ؛ عبارات درجه دوم A^2 ، B^2 و C^2 و عبارات تعامل AB ، AC و CD ؛ عبارات قابل توجه مدل هستند اما D به دلیل اهمیت آن در مدل گنجانده شده است. پس از حذف ضرایب بی معنی، مدل به معادله (13) کاهش یافت.

$$Y = 94.33 + 3.37A + 3.62B + 4.04C + 0.46D + 2.56AB - 1.94AC + 0.56CD - 4.41A^2 - 5.28B^2 - 1.41C^2 \quad (13)$$



شکل 2 نمودار احتمال نرمال باقیمانده.

تجزیه و تحلیل واریانس نشان داد که مدل چندجمله‌ای درجه دو معنی‌دار است و برای نشان دادن رابطه واقعی بین راندمان تبادل استری و متغیرهای معنی‌دار مدل مناسب است که با مقدار p بسیار کم (>0.0001) به تصویر کشیده می‌شود. اهمیت و کفایت مدل ثابت شده با مقدار بالای ضریب تعیین (R^2) مقدار 0.9705 و مقدار R^2 0.9629 مشخص می‌شود. این به این معنی است که مدل 97.05% از تغییرات داده‌های تجربی را توضیح می‌دهد. همبستگی کافی بین مقادیر تجربی متغیر مستقل و مقادیر پیش‌بینی شده نشانگر شایستگی بیشتر مدل است.

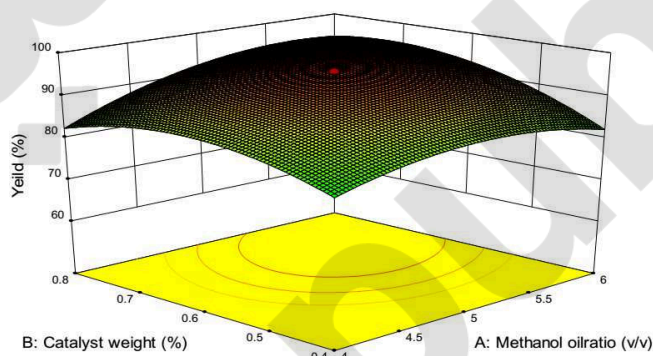


شکل 3 نمودار باقیمانده در مقابل پاسخ پیش‌بینی شده.

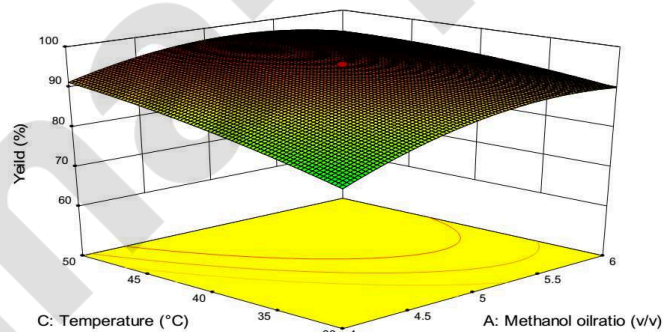
3.3. برآورد سطح پاسخ

اثرات تعاملی متغیرهای فرآیند بر کارایی تبادل استری، با رسم نمودارهای سطحی سه بعدی هر دو متغیر مستقل مورد مطالعه قرار گرفتند در حالی که متغیرهای دیگر را در سطح (0) مرکزی نگه داشتند. منحنی‌های سه بعدی پاسخ (بازده تبادل استری) از برهمکنش‌های بین متغیرها در شکل‌های 4-6 نشان داده شده است. منحنی‌های سطح پاسخ برای درک متقابل متغیرها و تعیین سطح مطلوب هر متغیر برای حداکثر پاسخ رسم شدند. شکل بیضی مانند منحنی‌ها نشان‌دهنده تعامل خوب دو متغیر است و شکل دایره‌ای نشان‌دهنده عدم تعامل بین متغیرها است. منحنی‌های به دست آمده در این مطالعه نشان داد که بین همه متغیرها

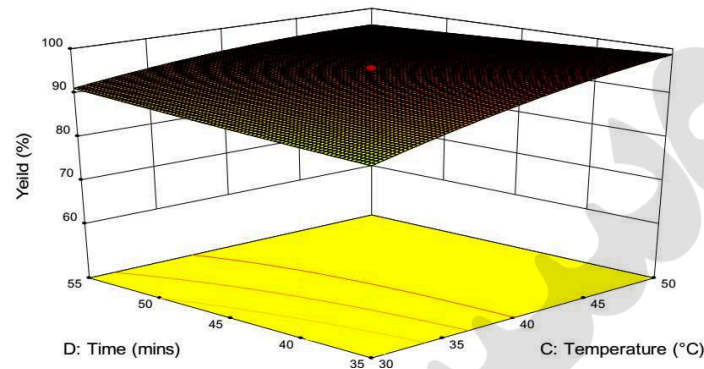
رابطه‌ی قابل توجهی وجود دارد. شرایط بهینه نیز از نمودارهای سطح پاسخ بدست آمد. نقطه ساکن یا نقطه مرکزی نقطه‌ای است که شیب کانتور در تمام جهات صفر است. مختصات‌های نقطه مرکزی در بالاترین سطح کانتور در هر یک از نمودارها به مقادیر بهینه متغیرهای مربوطه مربوط می‌شود. حداکثر بازده پیش بینی شده توسط سطح محدود شده در کوچکترین منحنی نمودار کانتور نشان داده شده است. مقادیر بهینه متغیرها عبارت بودند از: دمای واکنش، 55 درجه سانتیگراد؛ زمان واکنش 60 دقیقه؛ وزن کاتالیزور 0/6٪ و نسبت مولی روغن متانول 1:6. مقدار پاسخ پیش بینی شده در این مقادیر بهینه 95.57٪ بود. برای تایید این مقادیر بهینه، آزمایشات در این مقادیر انجام شد و مقدار پاسخ آزمایشی 96.99٪ بود. این نشان داد که این مدل به درستی تأثیر متغیرهای فرآیند را بر تولید FAME از روغن پنبه دانه توضیح می‌دهد. عدم وجود آزمون مناسب با مقدار $p = 0.1905$ که معنی دار نیست (مقدار $p\text{-value} > 0.05$ معنی دار نیست) نشان داد که این مدل برای برازش داده‌های تجربی رضایت بخش است.



شکل 4 نمودار سطح بین وزن کاتالیزور و نسبت مولی به بازده بیودیزل.



شکل 5 نمودار سطح بین نسبت مولی و درجه حرارت در برابر بازده بیودیزل.



شکل 6 نمودار سطح بین زمان و دما در برابر راندمان بیودیزل.

فقدان بی معنی بودن اغلب مورد نیاز است، زیرا عدم وجود معنی دار بودن نشان می دهد که ممکن است در رابطه پاسخ رگرسیون مشارکت داشته باشد که به وسیله مدل به حساب نمی آید.

مقادیر پیش بینی شده در مقایسه با مقادیر واقعی بازده بیودیزل با مقدار R^2 ، 0.9629 تنظیم شده که نشان دهنده تغییر پذیری 96.29٪ ای این مدل است (شکل 1). مقدار پیش بینی شده و مقادیر تجربی در توافق منطقی (R^2 نزدیک به 1) بودند، که این بدان معنی است که داده ها به خوبی با مدل مطابقت داشته و برآورد قابل قبولی از پاسخ را برای سیستم در محدوده مورد مطالعه ارائه می کنند. علاوه بر این، بررسی بر روی باقی مانده ها برای تایید کفایت مدل انجام شد. باقی مانده تفاوت بین پاسخ مشاهده شده و پاسخ پیش بینی شده است. این تجزیه و تحلیل با استفاده از نمودار احتمال نرمال باقیمانده ها (شکل 2) و نمودار باقیمانده در مقابل پاسخ پیش بینی شده مورد بررسی قرار گرفت (شکل 3). نمودار احتمالات نرمال باقی مانده ها نشان می دهد که اشتباهات به طور معمول در یک خط مستقیم توزیع می شوند و بی معنی است. از سوی دیگر، نمودار باقیمانده ها در مقایسه با پاسخ پیش بینی شده نمودار ساختار جزئی را نشان داد که بیانگر این است که مدل کافی است و هیچ گونه نقض مستقل و فرض واریانس ثابت را مطابق با مرجع Lee و همکارانش نشان نمی دهد.

4. نتیجه گیری ها

در این کار بهینه سازی پارامترهای واکنش تبادل استری پنبه روغن دانه با استفاده از روش سطح پاسخ (RSM) مورد مطالعه قرار گرفت. پارامترهای فرآیند برای واکنش تبادل استری مانند: نسبت مولی متانول به روغن، اثر

کاتالیست KOH، دما و زمان واکنش مورد بررسی قرار گرفت. تجزیه و تحلیل واریانس (ANOVA) نشان داد که یک نتیجه رضایت بخش حاصل شده است. افزون بر آن، با افزایش دما و غلظت KOH سرعت تبدیل بالاتر به دست آمد و به نظر نمی رسد زمان تاثیر معنی داری بر سرعت تبدیل داشته باشد. مدل های آماری که برای پیش بینی راندمان تولید یک توافق خوب بین مقادیر تجربی و محاسبه شده (≤ 0.96) نشان داد که بیانگر سودمندی تحلیل رگرسیون به عنوان ابزار برای اهداف بهینه سازی است. نتایج آزمایشی شرایط مطلوب را به شرح زیر ارائه می دهد: نسبت مولی متانول/روغن، 1:6؛ درجه حرارت، 55 درجه سانتی گراد؛ زمان 60 دقیقه؛ غلظت کاتالیزور، 0/06٪. این شرایط بهینه شده با راندمان واقعی بیودیزل در 96٪ تایید شد.