تعیین ویژگی‌های بیودیزل تولیدی از ترکیب دو نوع روغن گیاهی و پیش بینی بازده بیودیزل با استفاده از نرم افزار Design Expert و مقایسه‌ی آن با مدل رگرسیونی

نعیمه غلامرضایی[1*]، داریوش زارع[2]، محمدتقی گلمکانی[3]، مهدیه ابوالحسنی[4]

۱- دانشگاه شیراز، کارشناس ارشد گروه مهندسی بیوسیستم ngholamrezai@yahoo.com
۲- دانشگاه شیراز، دانشیار گروه مهندسی بیوسیستم
۳- دانشگاه شیراز، استادیار گروه علوم و صنایع غذایی
۴- دانشگاه شیراز، دانشجوی کارشناسی ارشد گروه مهندسی بیوسیستم

چکیده

در سال‌های اخیر، توسعه‌ی سوخت‌های جایگزین از منابع تجدیدپذیر مورد توجه قرار گرفته است. در این پژوهش از ترکیب روغن‌های گیاهی کلزا و آفتابگردان در سه سطح ترکیبی (۳۰٪ کلزا و ۷۰٪ آفتابگردان، ۵۰٪ کلزا و ۵۰٪ آفتابگردان، ۷۰٪ کلزا و ۳۰٪ آفتابگردان) به عنوان یک ماده‌ی مناسب جهت تولید بیودیزل استفاده شد و استرسازی آن با استفاده از الکل اتانول و با بکارگیری هیدروکسید پتاسیم به عنوان کاتالیزور انجام گرفت. تأثیر متغیرهای ترکیب روغن‌ها (۷۰، ۵۰، ۳۰ بر حسب روغن کلزا)، زمان واکنش (۹۰، ۶۰، ۳۰ دقیقه)، دمای واکنش (۶۵، ۵۵، ۴۵ درجه سلسیوس) و نسبت مولی الکل به روغن (۱۲:۱، ۹:۱، ۶:۱) بر روی بازده تولید اتیل استر (بیودیزل) در سه سطح بررسی شد و هر آزمایش در سه تکرار انجام شد. پارامترهای غلظت کاتالیزور (۰/۵ درصد وزنی روغن) و سرعت همزنی (۶۰۰ دور بر دقیقه) ثابت بود. خواص ترموفیزیکی بیودیزل تولید شده از روغن‌های مذکور با بیودیزل استاندارد مقایسه شد و همه‌ی ویژگی‌های آن در محدوده‌ی مجاز استاندارد ASTM D-6751 قرار داشت. سپس یک مدل با استفاده از نرم افزار Design Expert و یک مدل رگرسیون خطی با استفاده از نرم افزار SPSS برای پیش بینی بازده بیودیزل تولیدی بر حسب پارامترهای زمان واکنش، دمای واکنش، نسبت مولی الکل به روغن و ترکیب روغن‌ها ایجاد گردید. نتایج حاصل از مدلسازی رگرسیونی نشان داد که این مدل توانایی پیش بینی بازده بیودیزل را با ضریب $R^2=0.50$ داشته و پارامتر نسبت مولی الکل به روغن بیشترین تأثیر را بر بازده بیودیزل دارد. همچنین مقایسه‌ی بین مدل رگرسیونی، با مدلسازی با استفاده از نرم افزار Design Expert نشان دهنده‌ی برتری مدل با نرم افزار Design Expert با ضریب $R^2=0.582$ در پیش بینی بازده بیودیزل تولیدی می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: استاندارد ASTM-6751، بازده، بیودیزل، ترانس استریفیکاسیون، مدلسازی.

مقدمه

حداکثر تولید اقتصادی منابع نفتی بین سال‌های ۲۰۱۵ تا ۲۰۳۰ خواهد بود. بنابراین به تبع آن تولید اقتصادی فرآورده های نفتی نیز در سال‌های آینده کاهش خواهد یافت. علاوه بر مشکل کاهش منابع نفتی، مشکلات زیست محیطی فراوانی نیز بر سر راه استفاده از سوخت دیزل قرار دارد که از آن جمله می‌توان به تولید هیدروکربن‌های نسوخته، منوکسید کربن، آلاینده‌های گوگردی و همچنین تولید دی‌اکسید کربن اشاره کرد (Safieddin Ardebili *et al*, 2011). با شدت گرفتن مشکلات ذکر شده، توجه محققان به سمت سوخت‌های جایگزین جلب شد. یکی از این سوخت‌های جایگزین، بیودیزل است که به عنوان سوختی مناسب جهت جایگزینی سوخت دیزل مرسوم به منظور کاربرد در سامانه‌های گرمایشی و به طور ویژه به منظور کاربرد در موتورهای دیزل معرفی شده است (Xue *et al*, 2011). بیودیزل که امروزه به عنوان یکی از جایگزین‌های مناسب سوخت دیزل معرفی می‌شود، متیل استر و یا اتیل استر روغن‌های گیاهی و حیوانی می‌باشد و این سوخت تجدیدپذیر، با منشاء طبیعی، حاوی اکسیژن، دارای عدد ستان بالا، نقطه‌ی جوش و همچنین ویسکوزیته‌ی مناسب به منظور کاربرد در موتور دیزل است (Kim *et al*, 2004).

معمولاً به دلیل ویسکوزیته‌ی بالای روغن و نیاز به تغییر سیستم سوخت رسانی موتور، روش‌های گوناگونی به منظور کاهش ویسکوزیته‌ی روغن استفاده می‌شود که آز آن جمله می‌توان به روش‌های رقیق سازی به وسیله‌ی هیدروکربن‌ها (ترکیب کردن)، امولسیون سازی، پیرولیز (تجزیه حرارتی یا شکستن مولکول‌های بزرگ بوسیله‌ی حرارت) و ترانس‌استریفیکاسیون اشاره کرد و لازم به ذکر است که مهمترین آن‌ها روش ترانس استریفیکاسیون می‌باشد (Meher *et al*, 2006; Guan and Kusakabe, 2009). در این روش یک الکل در حضور کاتالیزور با روغن واکنش داده و تولید گلیسیرین و آلکیل‌استر می‌کند، که این آلکیل‌استر تحت عنوان بیودیزل و به عنوان سوخت در موتور اشتعال تراکمی به کار گرفته می‌شود (Rashid and Anwar, 2008).

از اهداف مهم این پژوهش:

- تولید بیودیزل خالص از ترکیب روغن‌های گیاهی کلزا و آفتابگردان توسط واکنش ترانس استریفیکاسیون
- تعیین برخی از خواص فیزیکی و شیمیایی سوخت تولیدی و انتخاب بهینه‌ترین ترکیب سوختی با بهترین خصوصیت
- پیش بینی یک مدل مناسب برای بازده بیودیزل و تعیین ضریب همبستگی می‌باشد.

از این رو در این تحقیق، مدل‌هایی به منظور پیش بینی بازده بیودیزل بر اساس پارامترهای مستقل (دمای واکنش، زمان واکنش، نسبت مولی الکل به روغن و ترکیب روغن‌ها) توسط نرم افزارهای Design Expert و SPSS ارائه می‌گردد و با هم مقایسه می‌شوند.

مواد و روش‌ها

برای تولید بیودیزل از روغن گیاهی توسط واکنش ترانس استریفیکاسیون به یک رآکتور با دما و فشار تحت کنترل نیاز بود. این دستگاه در بخش مهندسی مکانیک ماشین‌های کشاورزی دانشگاه شیراز ساخته شد (شکل۱).

شکل ۱. دستگاه تولید بیودیزل

در این پژوهش از ترکیب روغن‌های گیاهی کلزا و آفتابگردان در سه سطح ترکیبی (۳۰٪ کلزا و ۷۰٪ آفتابگردان، ۵۰٪ کلزا و ۵۰٪ آفتابگردان، ۷۰٪ کلزا و ۳۰٪ آفتابگردان) به عنوان یک ماده‌ی مناسب جهت تولید بیودیزل استفاده شد و استرسازی آن با استفاده از الکل اتانول و با بکارگیری هیدروکسید پتاسیم به عنوان کاتالیزور انجام گرفت. برای تعیین میزان روغن مصرفی در هر آزمایش، از فرمول (۱) استفاده شد (Atapour and Kariminia, 2011):

$$MW_{oil} = 3 \times \Sigma(MW_i \times x_i) + 38 \quad (۱)$$

MW_{oil}: وزن مولکولی روغن

MW_i: وزن مولکولی اسیدهای چرب موجود در روغن

x_i: نسبت جرمی اسیدهای چرب موجود در روغن

اندازه گیری روغن، اندازه گیری الکل و هیدروکسید پتاسیم، آماده سازی روغن و اتوکسید (مخلوط اتانول و هیدروکسید پتاسیم)، مخلوط کردن روغن و اتوکسید، کاهش دمای مخلوط تا دمای محیط، تفکیک فازهای ایجاد شده، جداسازی فازهای تفکیک شده، جداسازی اتانول از اتیل استر خالص و تولید اتیل استر خالص با انجام عملیات آبشویی مراحل تولید سوخت بیودیزل بودند.

تأثیر متغیرهای زمان واکنش (۹۰، ۶۰، ۳۰ دقیقه)، دمای واکنش (۶۵، ۵۵، ۴۵ درجه سلسیوس) و نسبت مولی الکل به روغن (۱۲:۱، ۹:۱، ۶:۱) بر روی بازده تولید اتیل استر (بیودیزل) در سه سطح بررسی شد و هر آزمایش در سه تکرار انجام شد.

پارامترهای غلظت کاتالیزور (۰/۵ درصد وزنی روغن) و سرعت همزنی (۶۰۰ دور بر دقیقه) ثابت بود. برخی از خواص ترموفیزیکی بیودیزل تولید شده از روغن‌های مذکور (چگالی، ویسکوزیته‌ی سینماتیکی در ۲۸ و ۴۰ درجه سلسیوس، نقطه‌ی ابری شدن، نقطه‌ی ریزش و نقطه‌ی اشتعال) با بیودیزل استاندارد مقایسه شد.

سطوح پارامترهای مستقل در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱. سطوح پارامترهای مستقل

پارامترهای مستقل	سطح		
	-۱	۰	۱
دمای واکنش	۴۵	۵۵	۶۵
زمان واکنش	۳۰	۶۰	۹۰
نسبت مولی الکل به روغن	۶	۹	۱۲
ترکیب روغن‌ها	۳۰	۵۰	۷۰

تئوری تحقیق

- مدلسازی با استفاده از نرم افزار Design Expert:

بعد از تولید بیودیزل، مدلی آزمایشگاهی به منظور تعیین میزان بازده بیودیزل بر اساس پارامترهای مورد استفاده در واکنش ترانس استریفیکاسیون توسط نرم افزار Design Expert ارائه شد. در این مدلسازی، بازده بیودیزل (Biodiesel Yield) به عنوان پارامتر وابسته و پارامترهای مورد استفاده در واکنش ترانس استریفیکاسیون [دمای واکنش (A)، زمان واکنش (B)، نسبت مولی الکل به روغن (C) و ترکیب روغن‌ها بر اساس روغن کلزا (D)] به عنوان پارامترهای مستقل در نظر گرفته شدند. در این نرم افزار از ۳۰ مشاهده (جدول ۲) برای تعیین مدل بهینه برای بازده بیودیزل استفاده گردید.

جدول ۲. مشاهدات مورد استفاده برای مدلسازی بازده بیودیزل

مشاهدات	دمای واکنش	زمان واکنش	نسبت مولی الکل به روغن	ترکیب روغن‌ها	بازده بیودیزل
۱	۴۵	۳۰	۶	۳۰	۶/۲۷
۲	۴۵	۳۰	۶	۷۰	۷/۹۴
۳	۴۵	۳۰	۱۲	۳۰	۹/۸
۴	۴۵	۳۰	۱۲	۷۰	۱۰/۵
۵	۴۵	۶۰	۹	۵۰	۸/۶۷
۶	۴۵	۹۰	۶	۳۰	۷/۲۶
۷	۴۵	۹۰	۶	۷۰	۷/۶۲
۸	۴۵	۹۰	۱۲	۳۰	۹/۷۶
۹	۴۵	۹۰	۱۲	۷۰	۱۲/۰۹
۱۰	۵۵	۳۰	۹	۵۰	۸/۹۸
۱۱	۵۵	۶۰	۶	۵۰	۷/۱۱
۱۲	۵۵	۶۰	۹	۳۰	۹/۳۲
۱۳	۵۵	۶۰	۹	۵۰	۹/۵۲
۱۴	۵۵	۶۰	۹	۵۰	۸/۰۵
۱۵	۵۵	۶۰	۹	۵۰	۷/۶
۱۶	۵۵	۶۰	۹	۵۰	۸/۷۹
۱۷	۵۵	۶۰	۹	۵۰	۸/۵۶
۱۸	۵۵	۶۰	۹	۵۰	۷/۸۳
۱۹	۵۵	۶۰	۹	۷۰	۷/۳۱
۲۰	۵۵	۶۰	۱۲	۵۰	۱۰/۰۴
۲۱	۵۵	۹۰	۹	۵۰	۷/۶
۲۲	۶۵	۳۰	۶	۳۰	۵/۹۹
۲۳	۶۵	۳۰	۶	۷۰	۷/۴۳
۲۴	۶۵	۳۰	۱۲	۳۰	۷/۱۱
۲۵	۶۵	۳۰	۱۲	۷۰	۷/۰۹
۲۶	۶۵	۶۰	۹	۵۰	۸/۰۶
۲۷	۶۵	۹۰	۶	۳۰	۴/۹۹
۲۸	۶۵	۹۰	۶	۷۰	۶
۲۹	۶۵	۹۰	۱۲	۳۰	۸/۳۷
۳۰	۶۵	۹۰	۱۲	۷۰	۹/۵

- مدلسازی رگرسیونی با استفاده از نرم افزار SPSS:

برای بدست آوردن رابطه‌ی رگرسیونی، بازده اتیل استر (بیودیزل) (Yield) به عنوان پارامتر وابسته و پارامترهای دمای واکنش (A)، زمان واکنش (B)، نسبت مولی الکل به روغن (C) و ترکیب روغن‌ها بر اساس روغن کلزا (D) به عنوان پارامترهای مستقل در نظر گرفته شدند.

رابطه‌ی رگرسیونی چند متغیره به صورت رابطه‌ی ۲ تعریف شد:

$$Y=k+aA+bB+cC+dD \quad (۲)$$

k, d, c, b, a ثابت‌هایی هستند که از آنالیز رگرسیونی دست می‌آیند. آنالیز رگرسیونی به کمک نرم افزار SPSS-18 انجام گرفت.

نتیجه و بحث

داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار SPSS-18 به کمک آزمایش فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی تحلیل شدند. نتایج تحلیل واریانس نشان می‌دهد که متغیرهای ترکیب روغن‌ها و زمان واکنش، تأثیر معناداری بر وزن اتیل استر (بیودیزل) تولیدی نداشته است. درصورتی که متغیرهای دمای واکنش و نسبت مولی الکل به روغن در سطح یک درصد، اثر معناداری بر وزن اتیل استر (بیودیزل) تولیدی داشته است. این بدین معنی است که دماهای مختلف واکنش و نسبت‌های مختلف مولی الکل به روغن، تأثیرات معناداری بر میزان تولید بیودیزل داشته است (جدول ۳).

جدول ۳. تجزیه واریانس وزن اتیل استر (بیودیزل)

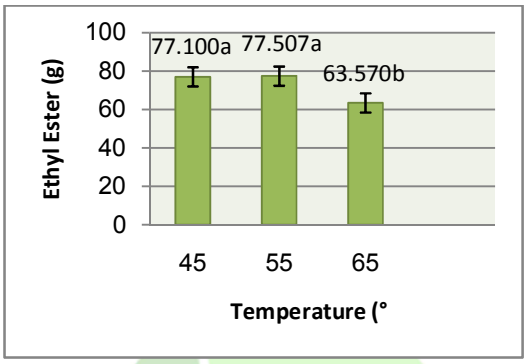
منابع تغییرات	درجه آزادی	مجموع مربعات	میانگین مربعات	F	سطح معنی داری
ترکیب	۲	۱۷۵/۷	۸۷/۹	۰/۸۴۱^{ns}	۰/۴۳۳
زمان واکنش	۲	۲۲۱	۱۱۰/۵	۱/۰۵۷^{ns}	۰/۳۵۰
دمای واکنش	۲	۵۰۵۶/۳	۲۵۲۸/۲	۲۴/۱۹۰**	۰/۰۰۰
نسبت مولی الکل به روغن	۲	۳۲۳۰۵	۱۶۱۵۲/۵	۱۵۴/۵۵۲**	۰/۰۰۰
ترکیب×زمان واکنش	۴	۸۰۰/۵	۲۰۰/۲	۱/۹۱۵^{ns}	۰/۱۱۰
ترکیب×دمای واکنش	۴	۵۸۹/۸	۱۴۷/۵	۱/۴۱۱^{ns}	۰/۲۳۳
ترکیب×نسبت مولی الکل به روغن	۴	۲۳۹۰/۷	۵۹۷/۷	۵/۷۱۹**	۰/۰۰۰
زمان واکنش×دمای واکنش	۴	۲۶۶۲/۲	۶۶۵/۶	۶/۳۶۸**	۰/۰۰۰
زمان واکنش× نسبت مولی الکل به روغن	۴	۱۵۲۵/۶	۳۸۱/۴	۳/۶۴۹*	۰/۰۰۷
دمای واکنش× نسبت مولی الکل به روغن	۴	۳۷۱۲/۲	۹۲۸/۱	۸/۸۸۰**	۰/۰۰۰
ترکیب×زمان واکنش×دمای واکنش	۸	۲۵۴/۲	۳۱/۸	۰/۳۰۴^{ns}	۰/۹۶۴
ترکیب×زمان واکنش× نسبت مولی الکل به روغن	۸	۳۲۶/۵	۴۰/۹	۰/۳۹۰^{ns}	۰/۹۲۵
ترکیب×دمای واکنش× نسبت مولی الکل به روغن	۸	۱۱۰۵/۲	۱۳۸/۲	۱/۳۲۲^{ns}	۰/۲۳۶
زمان واکنش×دمای واکنش× نسبت مولی الکل به روغن	۸	۲۹۹۴/۶	۳۷۴/۴	۳/۵۸۲*	۰/۰۰۱
ترکیب×زمان واکنش×دمای واکنش× نسبت مولی الکل به روغن	۱۶	۱۰۷۸/۵	۶۷/۵	۰/۶۴۵^{ns}	۰/۸۴۳
خطای آزمایشی	۱۶۲	۱۶۹۳۰/۹	۱۰۴/۶		
کل	۲۴۳	۱۳۹۶۵۷۲/۸			

ns معنی‌دار نیست.
* در سطح پنج درصد معنی‌دار است.
** در سطح یک درصد معنی‌دار است.

بهینه‌ترین سوخت در دمای ۴۵ درجه سلسیوس، نسبت مولی الکل به روغن ۱۲:۱، زمان ۶۰ دقیقه و از ترکیب ۵۰٪ روغن کلزا و ۵۰٪ روغن آفتابگردان بدست آمد.

با توجه به (شکل ۲) بیشترین میزان بازدهی تولید بیودیزل در دمای واکنش ۴۵°C بوده است. نرخ تبدیل به اتیل استر با افزایش دمای واکنش، سیر نزولی داشته است. دلیل این امر افزایش سرعت واکنش صابون‌سازی به‌وسیله‌ی کاتالیزور قلیایی در

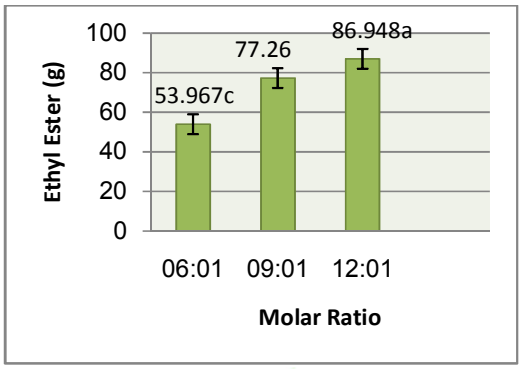
دماهای بالا، نسبت به سرعت واکنش ترانس استریفیکاسیون می‌باشد (اثر متقابلی که بین دما و کاتالیزور وجود دارد). به‌علاوه استفاده از سیستم چگالش (کندانسور) در آزمایش‌ها باعث تولید حباب به‌وسیله‌ی تبخیر اتانول شده و زمان واکنش با الکل را به تأخیر انداخته و نهایتاً باعث افزایش از دست رفتن اتانول در دماهای بالاتر می‌گردد.



شکل ۲. مقایسه‌ی میانگین اتیل استر تولیدی در دماهای مختلف با آزمون دانکن در سطح احتمال ۱ درصد

درادو و همکاران دریافتند که در دمای بالاتر از ۵۰°C، از بازده استر اندکی کاسته می‌شود. این امر ممکن است به دلیل اثر متقابل بین دمای واکنش و غلظت کاتالیزور باشد که باعث واکنش صابون‌سازی می‌شود. دماهای بالای واکنش، باعث صابونی شدن تری گلیسیریدها به وسیله‌ی کاتالیزور قلیایی، قبل از کامل شدن ترانس استریفیکاسیون می‌شود (Dorado *et al*, 2004). ایماهارا و همکاران نیز با افزایش دما، کاهش در بازده بیودیزل را مشاهده کردند. آن ها دو دلیل مطرح کردند: ۱- دمای بالا، صابون سازی تری گلیسیریدها را تسریع می‌کند. ۲- در دمای بالا، تجزیه‌ی حرارتی استر (مخصوصاً نوع غیر اشباع قطبی) صورت می‌گیرد، که هر دو مورد کاهش بازده استر را در پی دارد (Imahara *et al*, 2008).

با توجه به شکل۳ بیشترین میزان بازدهی تولید بیودیزل در نسبت مولاریته ۱۲:۱ بود. همان طور که در شکل۳ دیده می‌شود با افزایش نسبت مولی الکل به روغن از ۶:۱ تا ۱۲:۱میزان تولید بیودیزل، سیر صعودی را طی کرده است. از آن جایی که در هر آزمایش از مقدار کمی کاتالیزور هیدروکسید پتاسیم، (۰/۵) درصد وزنی استفاده شد و به دلیل اثر متقابل قابل توجه بین مقدار کاتالیزور و نسبت مولی، بهترین بازده در نسبت مولی ۱۲:۱ که تقریباً نسبت بالایی است به دست آمد



شکل ۳. مقایسه‌ی میانگین اتیل استر تولیدی در نسبت‌های مختلف الکل به روغن با آزمون دانکن در سطح احتمال ۱ درصد

دی الیویرا نشان داد که برای داشتن بازده بهینه، باید از داشتن همزمان نسبت مولی بالا و مقدار کاتالیزور زیاد اجتناب کرد. بازده استر، برای مقادیر کم کاتالیزور، با افزایش نسبت مولی الکل به روغن افزایش می‌یابد (De Oliveira *et al*, 2005). جمعی از محققان ثابت کردند که با داشتن کاتالیزور به مقدار زیاد، با افزایش مولاریته، بازده استر افزایش یافته تا به مقدار بهینه برسد. بعد از آن، با افزایش نسبت مولی از بازده کاسته می‌شود (Cavalcante et al, 2009; Alamu et al, 2008; De Lima da Silva et al, 2006; Joshi et al, 2008).

به منظور تعیین کیفیت سوخت بیودیزل تولید شده، برخی از خواص ترموفیزیکی بیودیزل بهینه بر اساس استاندارد ASTM تعیین گردید. کلیه‌ی خواص ترموفیزیکی اندازه‌گیری شده در بازه‌ی قابل قبول استاندارد ASTM قرار دارد (جدول ۴).

جدول ۴. مقایسه‌ی برخی خصوصیات بیودیزل تولید شده مطابق استاندارد ASTM D6751

خصوصیت	واحد	روش استاندارد آزمون	حدود مجاز	مقدار اندازه‌گیری شده	گازوئیل متداول در ایران
چگالی در ۱۵/۶°C	$g\ cm^{-3}$	D4052	۰/۸۷–۰/۹	۰/۹	۰/۸۱۵
ویسکوزیته‌ی سینماتیکی در ۲۸°C	$mm^2\ s^{-1}$	D445-03	۱/۹–۶	۵/۴۸۸	–
ویسکوزیته‌ی سینماتیکی در ۴۰°C	$mm^2\ s^{-1}$	D445-03	۱/۹–۶	۳/۶۳	۲/۴۵
نقطه‌ی ابری شدن	°C	D2500-02	–۳ –۱۲	۲	–۴
نقطه‌ی ریزش	°C	D97-02	–۱۵ –۱۰	–۹	–۲۴
نقطه‌ی اشتعال	°C	D92-85	>۱۳۰	۱۳۸	۶۱

- نتایج حاصل از مدلسازی با استفاده از نرم افزار Design Expert:

با توجه به (جدول ۱) و (جدول ۲) و با استفاده از نرم‌افزار Design Expert مدل پیش بینی شده (۳) و مدل آزمایشگاهی (۴) ارائه شد (جدول ۵):

$$Yield=8.172-0.85389A+1.313889C \quad (۳)$$

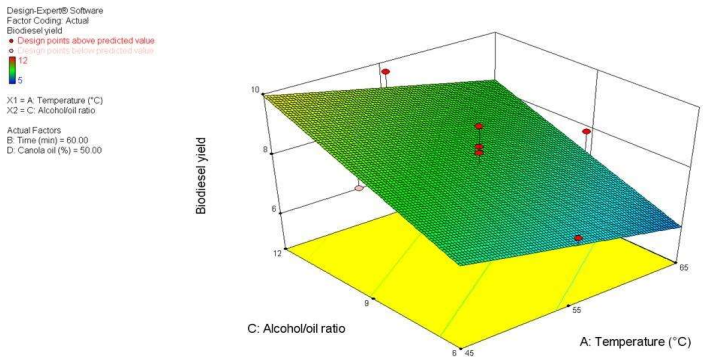
$$Yield=8.926722-0.08539A+0.437963C \quad (۴)$$

جدول ۵. مدل پیش بینی شده بازده بیودیزل

	Intercept	A[a]	B[a]	C[a]	D[a]	R^2	Adjusted R^2	Predicted R^2	Adequate R^2
Biodiesel yield	8.2	0.854	-	1.314	-	0.6723[c]	0.6481[c]	0.5813[d]	15.351[e]

[a] A: temperature (°C); B: time (min); C: molar ratio (m0l/mol); D: composition of oils (% canola oil).
[c] The capability of prediction of the model (R^2 and adjusted R^2) is very good for biodiesel yield.
[d] The "Predicated R^2" of 0.5813 is in reasonable agreement with the "Adjusted R^2" of 0.6481.
[e] "Adequate Precision" measures the signal to noise ratio. A ratio greater than 4 is desirable. The ratio of 15.351 indicates an adequate signal. This model can be used to navigate the design space.

با توجه به جدول ۵ نتایج حاصل از مدلسازی نشان داد که این مدل توانایی پیش بینی بازده بیودیزل را با ضریب R^2=0.582 داشته و پارامتر نسبت مولی الکل به روغن، بیشترین تأثیر را بر بازده بیودیزل دارد، به طوری که بیشترین بازده در دمای واکنش ۴۵ درجه سلسیوس و در نسبت مولی الکل به روغن ۱۲:۱ به دست آمد (شکل ۴).



شکل ۴. تأثیر فاکتور دمای واکنش و نسبت مولی الکل به روغن روی بازده بیودیزل

- نتایج حاصل از مدلسازی رگرسیونی با استفاده از نرم افزار SPSS:

با توجه به داده‌های تجربی مربوط به بازده بیودیزل و پارامترهای مستقل، پنج مجهول k, d, c, b, a از طریق اطلاعات مربوط به نمونه‌های سوخت بیودیزل محاسبه می‌شوند. این ضرایب از طریق یک مدل رگرسیون خطی چند متغیره با استفاده از نرم افزار SPSS-18 برابر k=6.92, c=0.671, a=-0.244 با ضریب همبستگی R^2=0.50 محاسبه گردید. نتایج حاصل از محاسبات آنالیز واریانس برای برآورد پارامترهای مدل نشان می‌دهد که مدل ارائه شده در سطح ۰/۰۱ معنی دار می‌باشد (جدول ۶).

جدول ۶. تحلیل واریانس مدل رگرسیون میزان روابط چندگانه دمای واکنش، زمان واکنش، نسبت مولی الکل به روغن و ترکیب روغن‌ها با بازده بیودیزل

منبع تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	مقدار F	سطح معنی داری
رگرسیون	۴۷۸/۳۲	۴	۱۱۹/۵۶		
باقیمانده	۴۵۳/۸۵	۲۳۸	۱/۹۱	۶۲/۷۱	۰/۰۰۰
جمع	۹۳۲/۱۶	۲۴۲			

در نتیجه مدل رگرسیون خطی محاسبه شده و اندازه‌گیری شده برای بازده بیودیزل را می‌توان به صورت رابطه‌ی ۵ تعریف کرد:

$$Yield= 6.92-0.244A+0.671C \quad (۵)$$

مقایسه‌ی مقادیر بازده اندازه‌گیری شده با مقادیر محاسبه شده نشان می‌دهد که مدل رگرسیون ارائه شده با خطای کمتر از ۰/۱ درصد و ضریب همبستگی ۰/۵۰ می‌تواند بازده بیودیزل را پیش بینی کند.

نتیجه‌گیری کلی

- متغیرهای دمای واکنش و نسبت مولی الکل به روغن در سطح یک درصد، اثر معناداری بر وزن اتیل استر (بیودیزل) تولیدی داشته است. طبق نتایج بدست آمده، سوخت بهینه در دمای واکنش ۴۵ درجه سلسیوس و در نسبت مولی الکل به روغن ۱۲:۱ تولید می‌شود.
- متغیرهای ترکیب روغن‌ها و زمان واکنش بر روی تولید بیودیزل تأثیری نداشته است. بنابراین توصیه می‌شود از سطوح مرکزی متغیرها (۵۰٪ کلزا و ۵۰٪ آفتابگردان و ۶۰ دقیقه) برای تولید سوخت استفاده شود.
- کلیه‌ی خواص ترموفیزیکی اندازه‌گیری شده در بازه‌ی قابل قبول استاندارد ASTM قرار دارد.
- آنالیز رگرسیونی میان نتایج بدست آمده از هر یک از مدل‌ها و داده‌های تجربی نشان می‌دهد که مدلسازی با استفاده از نرم افزار Design Expert با ضریب $R^2=0.582$ نسبت به مدل رگرسیونی با ضریب $R^2=0.50$ نتایج بهتری را در پیش بینی بازده بیودیزل تولیدی از خود نشان می‌دهد. همچنین ضرایب بدست آمده در مدل رگرسیونی نشان می‌دهد که پارامتر نسبت مولی الکل به روغن نسبت به سایر پارامترها دارای تأثیر بیشتری بر بازده تولید بیودیزل می‌باشد.
- مدل پیش بینی ارائه شده توسط نرم افزار Design Expert به دلایل زیر، یک مدل معتبر برای تولید بیودیزل با بیشترین بازده می‌باشد:
  - با توجه به مدل‌های ارائه شده (۳) و (۴) و با در نظر گرفتن دمای بهینه ۴۵ درجه سانتیگراد و نسبت بهینه الکل به روغن ۱۲:۱ (شکل ۴) و با انتخاب سطوح مرکزی برای پارامترهای زمان واکنش ۶۰ دقیقه و ترکیب روغن ۵۰، مقدار بازده بیودیزل محاسبه شده از مدل پیش بینی شده (۳) ۱۰/۳۴ و مقدار بازده بیودیزل محاسبه شده از مدل آزمایشگاهی (۴) ۱۰/۵۴ می‌باشد.
  - $R^2=672378$ می‌باشد که فاکتور مناسبی برای اعتبارسنجی مدل می‌باشد.
  - فاکتورهای Adjusted R^2 و Predicted R^2 به هم نزدیک هستند.
  - فاکتور Adequate R^2 (نسبت signal به noise) ۱۵/۳۵۱ می‌باشد. برای این فاکتور مقادیر بالاتر از ۴ مطلوب می‌باشد.

منابع:

1. Safieddin Ardebili, M., and B. Ghobadian. 2011. Biodiesel production potential from edible oil seeds in Iran. Renewable and Sustainable Energy Reviews 16: 3041-3044.
2. Xue, J., and T. E. Grift. 2011. Effect of biodiesel on engine performances and emissions. Renewable and Sustainable Energy Reviews 15:1098-1116.
3. Kim, H. J., and B. S. Kang. 2004. Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst. Catalysis Today 95:315-320.
4. Meher, L.C., and D. V. Sagar. 2006. Technical aspects of biodiesel production by transesterification. Renewable and Sustainable Energy Reviews 1: 248-268.
5. Guan, G., and K. Kusakabe. 2009. Synthesis of biodiesel fuel using an electrolysis method. Chemical Engineering Journal 153:159-163.
6. Rashid, U., and F. Anwar. 2008. Production of biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil. Fuel 87:265-273.
7. Atapour, M., and H. R. Kariminia. 2011. Characterization and transesterification of Iranian bitter almond oil for biodiesel production. Applied Energy 88:2377-2381.
8. Dorado, M. P., and E. Ballesteros. 2004. Optimization of alkali-catalyzed transesterification of Brassica Carinata oil for biodiesel production. Energy Fuels 18:77-83.
9. Imahara, H., and E. Minami. 2008. Thermal stability of biodiesel in supercritical methanol. Fuel 87:1-6.
10. De Oliveira, D., and M. Di Luccio. 2005. Optimization of alkaline tran sesterification of soybean oil and castor oil for biodiesel production. Applied Biochemistry and Biotechnology 121:553-560.
11. Cavalcante, K. S. B., and M. N. C. Penha. 2009. Optimization of transesterification of castor oil with ethanol using a central composite rotatable design (CCRD). Fuel 89:1172-1176.
12. Alamu, O. J., and M.A. Waheed. 2008. Effect of ethanol-palm kernel oil ratio on alkali-catalyzed biodiesel yield. Fuel 87:1529-1533.
13. De Lima da Silva, N., and M. Maciel. 2006. Optimization of biodiesel production from castor oil. Applied Biochemistry and Biotechnology 130:405-414.
14. Joshi, H., and J. Toler. 2008. Optimization of cottonseed oil ethanolysis to produce biodiesel high in gossypol content. Journal of the American Oil Chemists' Society 85:357-414.

Determination of Properties of Biodiesel Produced from Mixed two types of vegetable oil and prediction of biodiesel yield using Design Expert software and comparison with regression model

Naeimeh Gholamrezaei[1*] Dariush Zare[2] Mohammad-Taghi Golmakani[3] and Mahdieh Abolhasani[1]

1-MSc Student, Department of Biosystems Engineering, Shiraz University
ngholamrezai@yahoo.com
2-Associate Professor, Department of Biosystems Engineering, Shiraz University
3-Assistant Professor, Department of Food Science and Technology, Shiraz University

Abstract

In the present work the production of biodiesel using mixed sunflower and rapeseed oil in three levels (30% rapeseed and 70% sunflower, 50% rapeseed and 50% sunflower, 70% rapeseed and 30% sunflower) in a potassium hydroxide catalyzed transesterification reaction was investigated. Effect of different parameters including composition of oils (30, 50 and 70 based on rapeseed oil), reaction time (30, 60 and 90 min), reaction temperature (45, 55 and 65 °C), ethanol to oil molar ratio (6:1, 9:1 and 12:1 mol/mol), reaction catalyst concentration (0.5%) and stirring speed (600 rpm) on the production of biodiesel were investigated. The properties were compared with ASTM 6751 standard and an acceptable agreement was observed. Then a Design Expert model and a linear regression model were designed to predict the biodiesel yield based on parameters like reaction temperature, reaction time, ethanol/oil molar ratio and composition of oils. Results of regression modeling showed the model prediction ability of biodiesel yield with a coefficient of R^2=0.50 also ethanol/oil molar ratio has the highest impact on biodiesel yield. Comparison of regression model with Design Expert model shows the superiority of Design Expert model with a coefficient of R^2=0.582 in the prediction of biodiesel yield.

Keyword: ASTM-6751 Estandard, Yield, Biodiesel, Transesterification, Modeling.