

بهینه‌سازی فرایند تولید بیوروانکار از بیودیزل کلزای غیرخوراکی به کمک روش سطح پاسخ

سارا الماسی^۱، برات قبادیان^{۲*} و غلامحسین نجفی^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی مکانیک بیوسیستم، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، sara.almasi@modares.ac.ir

۲- استاد، مهندسی مکانیک بیوسیستم، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ghoabadib@modares.ac.ir

۳- دانشیار، مهندسی مکانیک بیوسیستم، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، g.najafi@modares.ac.ir

* نویسنده مخاطب

(تاریخ دریافت: ۹۶/۱۲/۲۳، دریافت آخرین اصلاحات: ۹۷/۲/۱۹، پذیرش: ۹۷/۳/۱۴)

چکیده: روانکارهای بر پایه روغن گیاهی یک منبع پایدار برای روانکاری قطعات متحرک در سیستم‌های مکانیکی محسوب می‌شوند. پایداری کم در برابر اکسایش و نقطه ریزش بالا دو مشکل عمده روغن‌های گیاهی است که مانع از استفاده گسترده آن‌ها به عنوان روانکار شده است. به منظور بهبود این معایب از روش ترانس استریفیکاسیون دومرحله‌ای استفاده شد. در مرحله اول، متیل استر روغن کلزای غیرخوراکی به روش ترانس استریفیکاسیون با استفاده از توان فراصوت تولید شد. خواص فیزیکی و شیمیایی بیودیزل تولیدشده با استاندارد EN 14112 مطابقت دارد. در مرحله دوم، واکنش ترانس استریفیکاسیون معکوس متیل استر با تری‌متیلول پروپان آزمایش شد. به منظور اختلاط مناسب سرعت واکنش تولید بیوروانکار، از سامانه فراصوت استفاده شد که روش جدیدی به منظور تولید بیوروانکار است که برای اولین بار در جهان مورد استفاده قرار گرفته است. توان فراصوت با ایجاد پدیده کاویتاسیون موجب اختلاط مناسب و بهبود انتقال جرم و افزایش سرعت تولید بیوروانکار می‌شود. با ثابت نگه داشتن دما، نسبت مولی متیل استر به تری‌متیلول پروپان، کاتالیست و فشار خلأ، اثر متغیرهای مستقل پالس، دامنه و زمان بر بازده بیوروانکار و انرژی مصرفی با استفاده از روش RSM مورد بررسی قرار گرفت. بازده واکنش ۸۲/۲ درصد و انرژی مصرفی ۱۱۶/۷۲۸ کیلوژول در پالس ۴۰ درصد، دامنه ۸۲/۰۱ درصد و زمان ۶۰ دقیقه به دست آمد. صحت بیوروانکار تولیدشده با استفاده از طیف‌سنج رزونانس مغناطیسی هسته-هیدروژن (H-NMR) تأیید شد. برخی از خواص فیزیکی و شیمیایی روانکار سنتز شده با استانداردهای اندازه‌گیری ارزیابی شد. خواص فیزیکی و شیمیایی بیوروانکار سنتز شده با روانکار مرجع ISO VG 10 مطابقت دارد. با توجه به نتایج به دست آمده، مشخص شد که با استفاده از سامانه التراسونیک می‌توان در مدت‌زمان خیلی کمتری نسبت به روش سنتی بیوروانکار را تولید کرد، و روش تولید بیوروانکار به کمک سامانه فراصوت می‌تواند به عنوان یک روش جدید به جهان معرفی شود.

کلیدواژه‌گان: بیوروانکار، توان فراصوت، ترانس استریفیکاسیون معکوس، حفره‌زایی

مقدمه

قسمت‌های مختلف موتور دیزل دارای اصطکاک و سایش بسیار زیادی‌اند، به طوری که تقریباً یک سوم انرژی در موتورهای درونسوز توسط اصطکاک و گرمای ناشی از آن تلف می‌شود و اگر عمل روانکاری انجام نشود، تلفات انرژی و هزینه‌های تعمیر و نگهداری به مقدار قابل توجهی افزایش می‌یابد [۱]. بنابراین، روانکاری بخش‌های متحرک و مختلف موتور دیزل ضروری است که اغلب به وسیله روانکارهای معدنی صورت می‌گیرد. یکی از منابع تشکیل آلاینده‌های محیط زیست روانکارهای معدنی است،

به گونه‌ای که هر ساله میلیون‌ها تن از روانکارهای بر پایه معدنی وارد محیط زیست می‌شود. ترکیبات روغن‌های معدنی به نحوی است که هیدروکربن‌های آن‌ها دارای مقداری نیتروژن و گوگرد است و این مواد سمی‌اند. از این رو، وقتی روغن‌های معدنی وارد محیط زیست می‌شوند، باعث تخریب محیط زیست می‌شوند [۲، ۳]، به نحوی که یک کیلوگرم از اسیدهای موجود در روغن‌های معدنی می‌تواند یک میلیون لیتر آب را آلوده کند [۴]. این امر یک خطر جدی برای سلامت محیط زیست، انسان و حیوانات است و از طرف دیگر هر بار نشت تصادفی این روغن‌ها به محیط زیست هزینه‌های پاک‌سازی هنگفتی به بار می‌آورد. این مسئله منجر به افزایش روزافزون علاقه به توسعه روانکارها از منابع تجدیدپذیر شده است. بر همین اساس، محققان به این نتیجه رسیدند که از روغن‌های گیاهی می‌توان برای روانکاری قسمت‌های مختلف موتور استفاده کرد [۵].

با مرور منابع مختلف، مشخص شد که تحقیق‌های زیادی بر روی کاربرد روغن‌های گیاهی به‌عنوان جایگزین پایدار روانکارهای معدنی انجام شده است و به این نتیجه رسیده‌اند که روانکارهای بر پایه گیاهی، به دلیل داشتن مزایای ذاتی فراوانی از جمله نقطه اشتعال بالا، بالابودن شاخص گرانی، قدرت روانکاری بالا، پایین بودن افت تبخیر و بالابودن قدرت تجزیه‌پذیری، برای استفاده به‌عنوان جایگزین روانکارهای معدنی مناسب‌اند. استفاده از روغن‌های گیاهی تأثیر زیادی بر روی کاهش آلاینده‌های محیط‌زیست، کیفیت تولید و کاهش هزینه تعمیر و نگهداری قطعات موتور دارد و می‌توان از بیوروانکار به راحتی در صنعت و موتورهای درونسوز استفاده کرد [۵].

یکی از بزرگ‌ترین موانع برای تولید بیوروانکار هزینه مربوط به مواد اولیه است، به طوری که مواد اولیه ۷۰-۸۰ درصد هزینه کل را به خودش اختصاص می‌دهد. روغن‌های خوراکی منبع مناسبی برای استفاده به‌عنوان بیوروانکار نیستند، زیرا با خوراک و مواد غذایی انسان در رقابت است و هزینه زیادی را به خودش اختصاص می‌دهد. لذا، بهتر است که روغنی برای تولید بیوروانکار استفاده شود که غیرخوراکی باشد، زیرا قیمت آن پایین است و با خوراک انسان‌ها در رقابت نیست و انرژی کمتری برای کشت و پرورش نیاز دارد. لذا، روغن‌های گیاهی می‌توانند جایگزین خوبی برای روانکارهای صنعتی باشند و به راحتی می‌توان از روانکارهای زیستی در صنعت و موتورهای درونسوز استفاده کرد [۶].

از روغن‌های گیاهی، به دلیل پایداری اکسایش پایین و نقطه ریزش بالا، نمی‌توان به‌طور مستقیم به‌عنوان روانکار استفاده کرد. قبل از استفاده از روغن‌های گیاهی به‌منظور تولید بیوروانکار، باید مشخصات ساختاری روغن اصلاح شود. به‌طور کلی، سه روش کلی بهبود ویژگی‌های روغن‌های گیاهی برای استفاده به‌عنوان روانکار وجود دارد که عبارت‌اند از: روش اصلاح ژنتیکی^۱، روش اصلاح شیمیایی و استفاده از افزودنی‌های بهبوددهنده [۷، ۸]. اصلاح ژنتیکی روغن‌های گیاهی هزینه بالایی دارد، همچنین، اضافه کردن افزودنی‌های بهبوددهنده ویژگی‌های روغن، علاوه بر صرف هزینه، موجب کاهش خاصیت زیست‌تخریب‌پذیری و غیرسمی بودن ویژگی‌های روغن می‌شود [۹]. بنابراین، روش اصلاح شیمیایی مناسب‌تر به نظر می‌رسد. از این رو، محققان تحقیقات زیادی در این زمینه انجام داده‌اند که بتوان به روش‌های مختلف اصلاح شیمیایی، این محدودیت‌ها را به حداقل برسانند [۱۰]. روش‌های اصلاح شیمیایی شامل هیدروژناسیون^۲، اپوکسیداسیون^۳ و ترانس استریفیکاسیون^۴ است که توسط محققان مختلفی بررسی شده‌اند. در این میان، روش ترانس استریفیکاسیون مرسوم‌تر از سایر روش‌هاست، زیرا این روش ساده‌تر و کم هزینه‌تر است و محققان مختلف از این روش بیشتر استفاده کرده‌اند [۱۱، ۱۲]. واکنش ترانس استریفیکاسیون تولید بیوروانکار^۵ به صورت‌های مختلفی انجام می‌شود که نیاز به بهبود انتقال جرم دارد، زیرا لازم است که ذرات واکنش‌دهنده به اندازه‌های ریزی تبدیل شود. در این صورت، سطح تماس ذرات واکنش‌دهنده افزایش می‌یابد. در نتیجه، انتقال جرم صورت می‌گیرد. اما، در روش سنتی با استفاده از همزن مغناطیسی زمان طولانی لازم است که بیوروانکار تولید شود. طبق نتایجی که

1. Genetically modified
2. Hydrogenation
3. Epoxidation
4. Transesterification
5. Biolubricant

از تحقیقات قبلی به دست آمده است، زمان انجام واکنش تولید بیوروانکار به روش سنتی حداقل ۱/۵ تا ۲ ساعت طول می کشد، که مدت زمان به نسبت طولانی است و منجر به ایجاد هزینه و مصرف انرژی زیادی می شود [۱۴،۱۳]. با توجه به زمان طولانی مورد نیاز برای تولید بیوروانکار به روش سنتی، بررسی روش هایی که بتواند فرایند واکنش را تسریع کند و تلاش در راستای کاهش هزینه های تولید امری ضروری است. از جمله این روش ها شدت بخشی به کمک سامانه فراصوت^۱ است. سامانه فراصوت انتقال جرم^۲ را بهبود می بخشد و واکنش تولید بیوروانکار در زمان کمتری انجام می شود [۱۵]. به امواجی که دارای فرکانس بالاتر از محدوده شنوایی انسان (به طور معمول بیش از ۲۰ کیلوهرتز) هستند امواج فراصوتی گفته می شود. هدف اصلی استفاده از امواج فراصوت در واکنش تولید بیوروانکار کاهش اندازه ذرات موجود در محلول برای دستیابی به پایداری و یکنواختی بیشتر است. در سامانه فراصوت این عمل به وسیله حفره زایی صورت می گیرد. هنگامی که موج صوتی به سطح مایع برخورد می کند، حباب هایی شکل می گیرد. داخل حباب ها از بخار مایع یا گازهای مربوط به محلول، که در خارج حفره ها وجود دارد، پر شده اند [۱۶]. حباب های تشکیل شده در چرخه های متناوب فشار بالا (فشردگی) و فشار پایین (کشیدگی) قرار می گیرد. در طول چرخه فشار پایین، امواج فراصوت حباب های توخالی کوچکی در داخل مایع ایجاد می کنند. زمانی که این حباب ها به حجمی می رسند که قادر به جذب انرژی بیشتری نیستند، در طول چرخه فشار بالا به سرعت از هم می پاشند. این پدیده را حفره زایی یا کاویتاسیون می نامند [۱۷]. محققان به این نتیجه دست یافتند که پدیده کاویتاسیون اساس کار سامانه فراصوت است و در فرکانس (۲۰ تا ۱۰۰ کیلوهرتز) تولید می شود [۱۸]. این امواج همانند صوت، وقتی به جامد یا مایع تابیده می شوند، تولید ارتعاشات مکانیکی می کنند. این ارتعاشات مکانیکی در مایع باعث حفره زایی و افزایش دما شده و نیز انتقال جرم را بهبود می بخشد [۱۹]. رشد و متلاشی شدن حباب های حفره زای و اصول تئوری آزادسازی موضعی انرژی در اثر پدیده کاویتاسیون در شکل ۱ نمایش داده شده است [۲۰،۲۱].

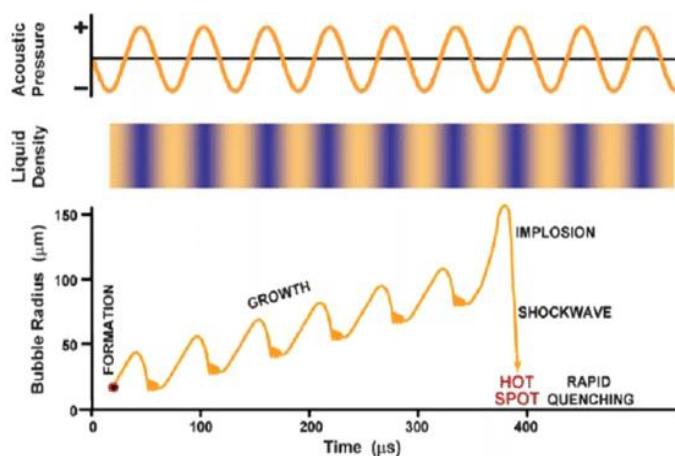


Figure 1- Graphical summary of the event of bubble formation, bubble growth and subsequent collapse over several acoustic cycles [21]

شکل ۱- خلاصه ای گرافیکی در مورد شکل گیری حباب، رشد حباب و فروپاشی آن در طی چندین دوره آکوستیک [۲۱]

بنابراین، طبق موارد اشاره شده در رابطه با امواج فراصوت، این امکان وجود دارد که از امواج فراصوت و پدیده کاویتاسیون برای شدت بخشی واکنش تولید بیوروانکار به عنوان جایگزین همزن مکانیکی و افزایش دما در روش سنتی استفاده کرد. با توجه به توضیحات و مرور منابع، مشخص شد که تولید بیوروانکار با استفاده از امواج فراصوت در دنیا نیز تازگی داشته و امری ضروری در حوزه تولید بیوروانکار به منظور کاهش هزینه تولید و کاهش مصرف انرژی در سطح جهان است که نیازمند

1. Ultrasound
2. Mass transfer

تحقیق بیشتر است و موضوع تحقیق حاضر است. هدف از این تحقیق تولید بیوروانکار از بیودیزل روغن کلزای غیرخوراکی^۱ با استفاده از سامانه فراصوت است. برای بررسی بازده واکنش و انرژی مصرفی تولید بیوروانکار، اثر متغیرهای مستقلی همچون پالس^۲، دامنه ارتعاشی^۳ و زمان واکنش ارزیابی شد. برای تجزیه و تحلیل نتایج به دست آمده، از روش سطح پاسخ (RSM)^۴ و طرح باکس بنکن^۵ در نرم افزار استفاده شد.

مواد و روش‌ها

استریفیکاسیون روغن

در این تحقیق، از روغن کلزای غیرخوراکی به منظور تولید بیودیزل استفاده شد. این روغن از شهرک صنعتی جویبار واقع در استان مازندران تهیه شد. برای تعیین اسیدیته روغن و نقطه پایانی تیتراسیون^۶ از روش شناساگر فنول فتالین استفاده شد. به این ترتیب که مقدار مشخصی (در حدود یک گرم) روغن در ۱۰ میلی لیتر الکل پروپانول حل و سه قطره شناساگر فنول فتالین به آن اضافه شد. محلول پتاسیم هیدروکسید الکلی با غلظت ۰/۱ مول در لیتر به کمک بورت ۵۰ میلی لیتری (با دقت ۰/۱ میلی لیتر)، قطره قطره، به آن اضافه شد. این کار همراه با هم زدن محلول تا تغییر خنثی (ثابت ماندن رنگ ارغوانی در حدود ۱۵ ثانیه) ادامه یافت. با سه بار تکرار آزمایش، میانگین محلول پتاس مصرفی در روابط (۱) و (۲) قرار گرفته، عدد اسیدی و اسیدیته روغن محاسبه شد [۲۲]. شکل ۲ تصویر تیتراسیون روغن با شناساگر فنول فتالین را نشان می دهد.

$$AV = \frac{56.1 \times V \times C}{m} \quad (1)$$

$$A = \frac{282 \times AV}{561} \quad (2)$$

که در آن‌ها، AV عدد اسیدی روغن (mgKOH/gOil)، A اسیدیته روغن (درصد)، V میانگین حجم مصرفی پتاسیم هیدروکسید (ml)، C غلظت محلول پتاسیم هیدروکسید (mol/L) و m وزن نمونه روغن است.



Figure 2- Titration using phenolphthalein detector
 شکل ۲- تیتراسیون به کمک شناساگر فنول فتالین

1. Non-edible rapeseed oil
2. Puls
3. Amplitude
4. Response Surface Methodology
5. Box Behnken
6. Titration

محققان به این نتیجه رسیده‌اند که برای انجام کامل واکنش ترانس استریفیکاسیون، اسیدیته روغن باید کمتر از سه درصد باشد [۲۴،۲۳] که در این تحقیق اسیدیته روغن ۰/۵۷ درصد به دست آمد.

بررسی ساختارهای اسید چرب روغن

اولییک اسید نقش مهمی در ساختار اسید چرب روغن‌های گیاهی ایفا می‌کند، زیرا اولییک اسید بالا، به واسطه تشکیل لایه محافظ قوی بین قطعات درگیر با یکدیگر، حجم سایش و اصطکاک را کاهش می‌دهد. در نتیجه، یکی از فاکتورهای مهم انتخاب روغن گیاهی این است که اولییک اسید بالا باشد، زیرا، علاوه بر اینکه حجم سایش و اصطکاک را کاهش می‌دهد، موجب تعادل بهینه بین پایداری حرارتی، پایداری اکسایشی و بهبود گرانبوی روغن می‌شود [۲۶،۲۵،۴]. لذا، برای انتخاب یک روغن به‌عنوان پایه روانکار، لازم است که پروفیل اسید چرب آن اندازه‌گیری شود. بر این اساس، برای تعیین ساختار اسیدهای چرب روغن کلزای غیرخوراکی از کروماتوگرافی گازی استفاده شد که در ابتدا اسیدهای چرب روغن با روش BF_3 مشتق‌سازی و سپس با کمک کروماتوگرافی گازی (GC) اندازه‌گیری شدند [۲۷]. ساختار^۳ اسید چرب روغن کلزای غیرخوراکی در جدول ۱ قابل مشاهده است. همان‌طور که در جدول مشاهده می‌شود، مقدار اولییک اسید ۶۵/۹۴ درصد است. بنابراین، این روغن، به واسطه اولییک اسید بالایی که دارد، یک ماده اولیه مناسب برای تولید بیوروانکار محسوب می‌شود.

جدول ۱- ساختار اسید چرب روغن کلزای غیرخوراکی

Table 1- Fatty acid profile of non-edible rapeseed

Properties	Unit	Amount
Palmitic (C16:0)	wt. %	4.30
Palmitoleic (C16:1)	wt. %	0.19
Stearic (C18:0)	wt. %	2.21
Oleic (C18:1)	wt. %	65.94
Linoleic (C18:2)	wt. %	17.32
Linolenic (C18:3)	wt. %	6.05
Other fatty acids	wt. %	3.99
Mean molecular weight of used oil	gr.mol ⁻¹	882.92

انجام واکنش تولید بیودیزل

به‌منظور آماده‌کردن روغن برای انجام واکنش استریفیکاسیون برای تولید بیودیزل، از کاتالیست پتاسیم هیدروکسید با درصد خلوص ۹۹ درصد و متانول دارای خلوص ۹۹/۹ درصد استفاده شد. در این تحقیق، به‌منظور افزایش انحلال، واکنش‌پذیری کاتالیست و افزایش سرعت واکنش، مخلوط کاتالیست و متانول (محلول متوکسید)، به‌صورت جداگانه و قبل از واکنش ترانس استریفیکاسیون، مهیا شد. در این پژوهش، برای حل‌کردن پتاسیم هیدروکسید در متانول از همزن مغناطیسی مدل MR 3001 ساخت شرکت Heidelberg آلمان استفاده شد.

برای انجام واکنش ترانس استریفیکاسیون تولید بیودیزل، از دستگاه فراصوت مدل UP400S شرکت Hielscher آلمان به‌عنوان منبع تولیدکننده امواج فراصوت استفاده شد. این دستگاه دارای توان فراصوتی حداکثر ۴۰۰ وات، فرکانس ۲۴ کیلوهرتز (با نوسانات ± 1 کیلوهرتز) و قابلیت تنظیم پالس ارتعاش میله (در محدوده ۰/۱ تا ۱ ثانیه) و شدت دامنه ارتعاش (در محدوده

1. Boron tri fluoride
2. Gas chromatography
3. Profile

۲۰ تا ۱۰۰ درصد) است. پروب^۱ اولتراسونیک از جنس تیتانیوم با قطر ۷ میلی‌متر و طول تقریباً ۱۰۰ میلی‌متر ساخته شده است. تصویری از نمای اصلی و طرحواره آزمایش در شکل ۳ دیده می‌شود.

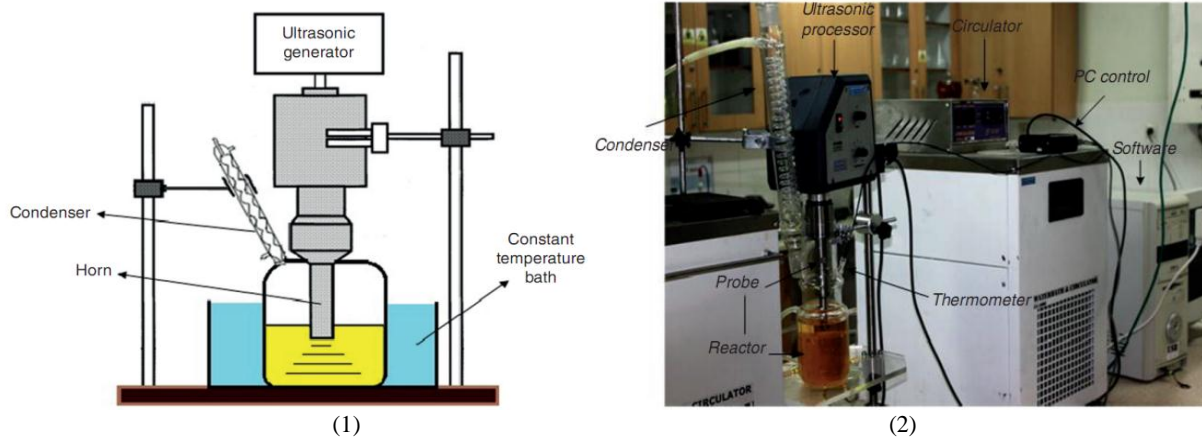


Figure 3- The set-up for ultrasonic assisted biodiesel-diesel production process: (1) schematic, (2) apparatus

شکل ۳- سامانه واکنش تولید بیودیزل با استفاده از سامانه فراصوت: (۱) طرحواره، (۲) نمای واقعی

در ابتدا، ۵۰ گرم روغن کلزا وزن شد و درون بشر ریخته شد. برای انجام واکنش، از کاتالیست پتاسیم هیدروکسید به نسبت ۱ درصد وزنی روغن و نسبت مولی الکل به روغن مناسب استفاده شد. با توجه به اینکه در اکثر مراجع مقدار غلظت ۱ درصد به عنوان نسبت بهینه معرفی شده است [۲۹،۲۸]، لذا در این تحقیق نیز از نسبت ۱ درصد وزنی روغن و نسبت مولی الکل به روغن مناسب استفاده شد. روغن و متوکسید^۲ تهیه شده، در ابتدا، تا دمای مطلوب واکنش گرم شدند. سپس، داخل راکتور ریخته شدند و واکنش برای مدت زمان مشخصی در دمای ۵۵ درجه سلسیوس انجام شد. در برخی مراجع، زمان مناسب برای تولید بیودیزل ۶ دقیقه است که در این مدت زمان بازده واکنش بیشترین مقدار را دارد [۳۰،۲۳]. لذا، در این تحقیق، زمان ۶ دقیقه برای تولید بیودیزل در نظر گرفته شد. با توجه به اینکه در برخی تحقیق‌ها دمای ۵۵ تا ۶۰ درجه سلسیوس را دمای بهینه در نظر گرفته‌اند [۳۱،۲۹]، لذا در این تحقیق درجه حرارت بر روی ۵۵ درجه سلسیوس تنظیم شد. به منظور کنترل دما از سیرکلاتور استفاده شد و توسط سامانه کنترلی موجود در سیرکلاتور دما در ۵۵ درجه سلسیوس تنظیم شد. بعد از گذشت مدت زمان مشخص و کامل شدن واکنش، مخلوط به دست آمده در داخل کیف دکانتور ریخته شد. بعد از گذشت ۴ ساعت، مخلوط دو فاز شد که فاز بالا متیل استر^۳ و فاز پایین گلیسیرین است. پس از جداسازی گلیسیرین (فاز پایین) از متیل استر (فاز بالا)، برای حذف کاتالیست و اسیدهای چرب آزاد، متیل استر ۵ مرتبه با آب مقطر آبشویی شد. پس از ته نشینی آب، متیل استر جدا شد. سپس، برای جداسازی آب باقی مانده به مدت یک ساعت متیل استر آبشویی شده در داخل آون در دمای ۹۰ درجه سلسیوس قرار داده شد.

در پایان هر آزمایش و قبل از آبشویی، ۲ میلی‌لیتر نمونه از داخل راکتور برداشته و به منظور متوقف کردن واکنش نمونه در داخل محلول آب و یخ گذاشته شد. برای جدا کردن متیل استر از گلیسیرین در طول واکنش، ابتدا، لوله‌های آزمایش به مدت ۲ دقیقه در داخل سانتریفیوژ با سرعت چرخشی ۴۰۰۰ rpm قرار گرفت. در نهایت، ۵۰ میلی‌گرم از فاز متیل استر به داخل میکروتیوپ منتقل و یک میلی‌لیتر محلول استاندارد داخلی (C17) با غلظت ۷ mg/mL به آن اضافه شد. در حدود ۰/۵

1. Prob
2. Methoxide
3. Methyl ester

میکرولیتر از محلول تهیه شده به دستگاه GC تزریق شد. سپس، درصد تبدیل بیودیزل محاسبه شد [۳۲،۳۱،۲۹]. مقدار بازده واکنش ۸۹/۲۶ درصد محاسبه شد.

خصوصیات متیل استر روغن کلزای غیرخوراکی

خواص فیزیکی و شیمیایی متیل استر روغن کلزای غیرخوراکی با استاندارد ASTM D6751 اندازه گیری شد. نتایج به دست آمده با استانداردهای موجود مقایسه شدند [۳۱،۲۹]. در جدول ۲، مشخصات فیزیکی و شیمیایی بیودیزل تولید شده نشان داده شده است. نتایج نشان داد که اکثر خصوصیات با این استاندارد مطابقت دارد که مشخصات آن شامل چگالی برابر 0.88 g/cm^3 ، گرانی در دمای 40°C برابر $4.65 \text{ mm}^2/\text{s}$ ، گرانی در دمای 100°C برابر $1.81 \text{ mm}^2/\text{s}$ ، نقطه اشتعال برابر 213°C و نقطه ریزش برابر -9°C ، عدد اسیدی برابر ۰/۲۹ و پایداری اکسیداسیون آن برابر ۳/۲ ساعت است.

جدول ۲- خواص فیزیکی-شیمیایی بیودیزل روغن کلزای غیرخوراکی
Table 2- Physicochemical characterization of none-edible Rapeseed biodiesel

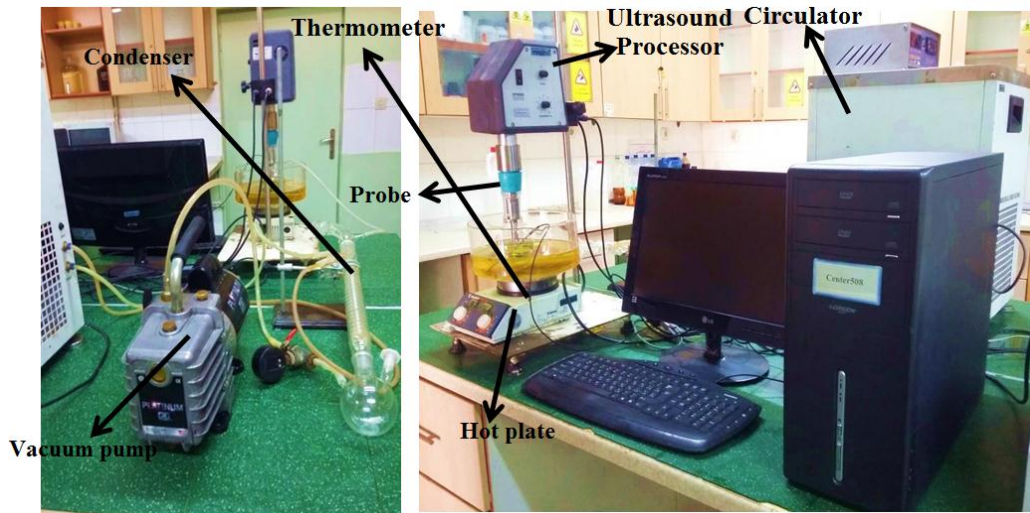
Property	Test Method	Limits	Units	Measured Property
Water and Sediment	ASTMD2709	Max 0.05	% volume	<0.004
Density at 15°C	ASTM D4052	0.86-0.90	g/cm ³	0.88
Kinematic Viscosity @ 40°C	ASTMD445	1.9-6.0	mm ² /s	4.65
Oxidation stability	EN 14112	Min 3	h	3.2
Flash Point, Closed Cup	D93	Min 130	oC	213
Pour point	ASTM D6751	-15 to 10	oC	-9
Acid Number	ASTMD664	Max 0.50	mgKOH/g	0.29

انجام واکنش ترانس استریفیکاسیون معکوس به منظور تولید بیوروانکار

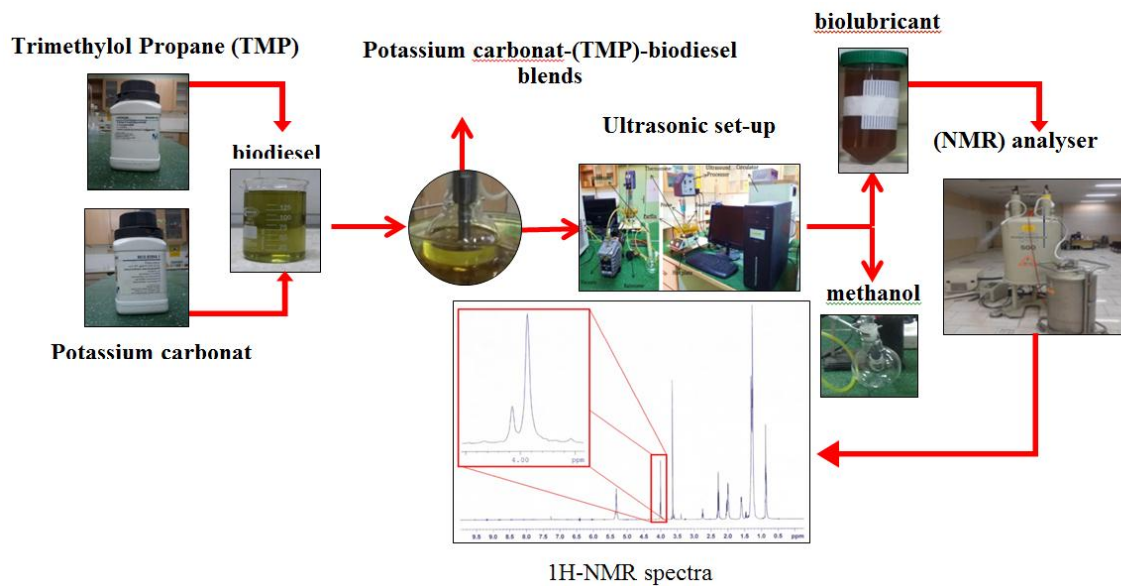
مرحله دوم واکنش تولید بیوروانکار واکنش ترانس استریفیکاسیون معکوس بین متیل استر روغن گیاهی و تری متیلول پروپان (TMP) در حضور کاتالیست بازی است. واکنش بدین صورت است که ابتدا ۵۰ گرم متیل استر در داخل یک بالن ته گرد، که در داخل یک حمام روغن قرار گرفته بود، ریخته شد. دمای متیل استر تا ۶۰ درجه سلسیوس افزایش داده شد. از دهانه مربوط به افزودن ماده به میزان مشخص تری متیلول پروپان به متیل استر افزوده شد (دمای ذوب تری متیلول پروپان ۶۰ درجه سلسیوس است). پس از آنکه تری متیلول پروپان به صورت کامل در داخل متیل استر ذوب شد، ۱ درصد کاتالیست به مخلوط واکنش اضافه شده و دمای حمام روغن روی ۷۰ درجه تنظیم شد. دستگاه فراصوت محدودیت دمایی دارد؛ به این معنا که نمی تواند در دمای بالا عملکرد مناسبی داشته باشد و اگر دمای اولیه واکنش بالا باشد، در کار التراسونیک اختلال ایجاد می کند، زیرا در هنگام استفاده از التراسونیک در اثر پدیده کاویتاسیون حرارت تولید می شود و دمای واکنش را بالا می برد. بنابراین، در واکنش تولید بیوروانکار دمای اولیه واکنش روی ۷۰ درجه سلسیوس تنظیم شد. سپس، پروب دستگاه فراصوت داخل بالن قرار داده شد و از واشرهای مخصوص استفاده شد، تا بالن به طور کامل خلأ شود و سپس منبع تغذیه دستگاه فراصوت به منظور پخش امواج فراصوت داخل محلول واکنش روشن شد. در اثر واکنش بین متیل استر و تری متیلول پروپان، بیوروانکار و متانول تولید می شود. وجود متانول داخل بیوروانکار گرانی را کاهش می دهد و ناخالصی محسوب می شود. لذا، لازم است متانول به عنوان محصول جانبی حذف شود و بیوروانکار داخل رآکتور باقی بماند. همچنین، متانول یک ماده ارزشمند است و نباید در هنگام جداسدن از بیوروانکار بخار شود و وارد محیط شود. لذا، با برقراری جریان آب به کندانسوری برای میعان کردن متانول از سیرکولاتور مدل UC4500 ساخت شرکت فن آوران سهند آذر استفاده شد. در این لحظه، پمپ خلأ روشن شد، تا در حین انجام واکنش متانول بخار شود و به وسیله پمپ خلأ خارج شود و بیوروانکار تولید شده در بالن باقی بماند. تصویری از سامانه

1. Trimethylolpropane

تولید بیوروانکار با استفاده از امواج فراصوت در شکل ۴ نشان داده شده است. همچنین، در شکل ۵، روند انجام واکنش نشان داده شده است.



شکل ۴- فرایند تبدیل بیودیزل به بیوروانکار با استفاده از روش اختلاط فراصوت
Figure 4- Biolubricant production process from biodiesel using ultrasonic



شکل ۵- فرایند تولید بیوروانکار
Figure 5- The process of biolubricant production

تعیین بازده واکنش تولید بیوروانکار

بازده تبدیل واکنش تولید بیوروانکار به وسیله دستگاه طیف سنج رزونانس مغناطیسی هسته-هیدروژن ($^1\text{H-NMR}$) با فرکانس ۵۰۰MHz ساخت شرکت BRUKER کشور آلمان در دانشگاه صنعت شریف تعیین شد.

به منظور انجام هر آنالیز، مقداری از نمونه روانکار سنتزی به وسیله پمپ جدا و به داخل تیوپ‌های مخصوص دستگاه NMR^۱ منتقل شد. سپس، به هر نمونه مقدار ۰/۱ میلی‌لیتر حلال دی‌کلروفرم افزوده و تیوپ‌های حاوی نمونه و حلال در داخل دستگاه قرار داده شد. داخل دستگاه جسم بین دو قطب مغناطیسی قوی قرار می‌گیرد. تحت تأثیر این محیط مغناطیسی قوی هیدروژن‌هایی که در ترکیب وجود دارند یکسری کشش‌ها و جابجایی‌هایی، نسبت به زمانی که در میدان مغناطیسی قرار نداشتند، پیدا می‌کنند که با بررسی این کشش و جابجایی‌ها می‌توان به موقعیت هیدروژن‌ها در ترکیب و گروه‌های عاملی که هیدروژن در آنها وجود دارد پی برد. سازوکار به این صورت است که در سنتز روان‌کننده زیستی (واکنش ترانس‌استریفیکاسیون معکوس متیل استر با تری متیلول پروپان^۲)، وقتی متیل استر با تی ام پی استر^۳ جایگزین می‌شود، این استر تشکیل شده سیگنال‌هایی با جابه‌جایی شیمیایی ۴ ppm و ۴/۰۲ ppm تولید می‌کند که این دو پروتون به ترتیب نشان‌دهنده حضور تری متیلول پروپان تری استر^۴ و تری متیلول پروپان دی استر^۵ است و بازده واکنش تولید بیوروانکار از انتگرال‌گیری مساحت زیر دو پیک ۴ ppm و ۴/۰۲ ppm به وسیله رابطه (۳) محاسبه می‌شود [۳۳].

$$\text{Conversion\%} = \frac{1.02B + A}{1.52B + A} \quad (3)$$

که در آن A مساحت زیر پیک با سیگنال تشدید ۴/۰۲ ppm و B مساحت زیر پیک با سیگنال تشدید ۴/۰۰ ppm است. (شکل ۶).

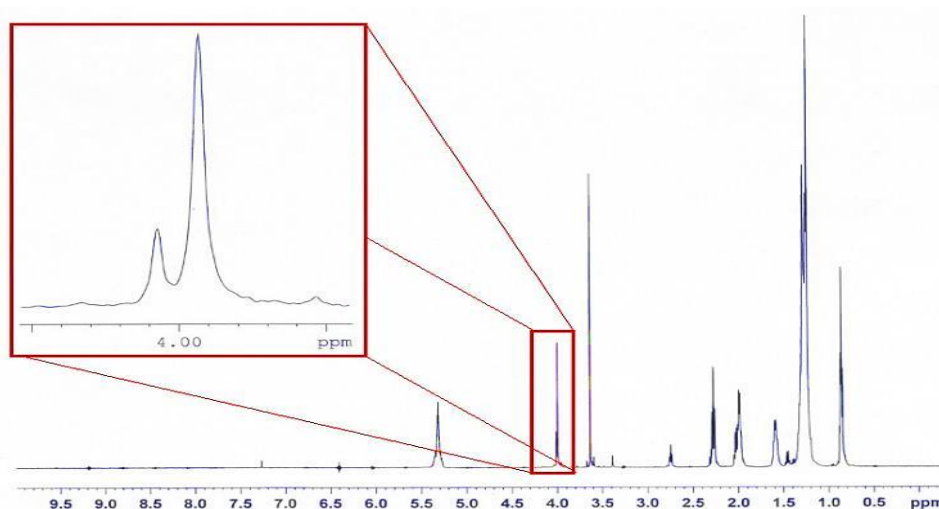


Figure 6- 1H-NMR spectra of Non-edible rapeseed biolubricant
شکل ۶- طیف 1H-NMR بیوروانکار تولیدشده از روغن کلزای غیرخوراکی

تحلیل آماری و بهینه‌سازی فرایند تولید بیوروانکار

به منظور بهینه‌سازی فرایند تولید بیوروانکار از روش سطح پاسخ استفاده شد. در این تحقیق، مقدار کاتالیزور ۱ درصد وزنی متیل استر، دمای واکنش ۷۰ درجه سلسیوس، نسبت مولی متیل استر به تری متیلول پروپان ۱:۶ و فشار خلأ ۵۰۰ mmHg در نظر گرفته شدند.

1. Proton Nuclear Magnetic Resonance
2. Trimethylolpropane
3. TMP ester
4. trimethylolpropane triesters (TMP TE)
5. trimethylolpropane diesters (TMP DE)

به منظور بهینه کردن پارامترهای واکنش تولید بیوروانکار با استفاده از طرح باکس بنکن سه متغیر مستقل، شامل زمان واکنش، دامنه و پالس ارتعاشی، هرکدام در سه سطح، برای رسیدن به حداکثر بازده تولید بیوروانکار و کمترین میزان انرژی مصرفی، مورد تحلیل و بررسی قرار گرفتند. نرم‌افزاری که برای تحلیل آماری و بهینه‌سازی پارامترهای تولید بیوروانکار استفاده شد نرم‌افزار Design Expert بود. نرم‌افزار Design Expert به منظور طراحی طرح‌های آماری استفاده می‌شود. این نرم‌افزار، علاوه بر اینکه طرح‌های آزمایشی را طراحی می‌کند، برای بهینه‌سازی براساس تکنیک روش سطح پاسخ استفاده می‌شود. در این تحقیق، از نرم‌افزار Design-Expert® Software ورژن ۷ استفاده شد. سطوح متغیرهای مستقل طبق جدول ۳ انتخاب شد. با استفاده از طرح باکس بنکن تیمارهای لازم به منظور انجام آزمایش‌ها به صورت جدول ۴ تعیین شد.

جدول ۳- سطوح کدگذاری شده متغیرهای مستقل

Table 3- Selected independent variables on response surface method.

Independent variables	Symbols	Levels of each factor		
Pulse (s)	A	40	70	100
Amplitude (%)	B	60	80	100
Reaction time (min)	C	40	50	60

با استفاده از طرح باکس بنکن تیمارهای لازم به منظور انجام آزمایش‌ها به وسیله جدول ۴ تعیین شدند.

جدول ۴- پارامترهای آزمایش و نتایج به دست آمده

Table 4- Experimental parameters and obtained result

Run number	Puls (s)	Amplitude (%)	Time (min)	Yielded (%)	Energy consumption (kj)
1	0.4	100	50	70	127.3
2	0.7	100	60	74.35	264.44
3	0.4	80	60	73.4	121.25
4	1	60	50	77	312.96
5	0.4	80	40	68	81.7
6	1	80	40	83.32	269.5
7	1	80	60	86	384.3
8	0.7	100	40	70.67	190.61
9	0.7	60	40	69.2	153.47
10	0.7	60	60	75.8	218.96
11	0.4	60	50	68.12	90.65
12	1	100	50	79.11	390.46
13	0.7	80	50	76.4	217.89
14	0.7	80	50	73.9	219.19
15	0.7	80	50	75	210.18
16	0.7	80	50	74.6	215.88
17	0.7	80	50	76.76	210.8

به منظور مدل کردن بازده، مدل‌های آماری مختلف پیشنهاد شده توسط نرم‌افزار در جدول ۵ آورده شده است.

جدول ۵- خلاصه مدل‌های آماری

Table 5- Summary of statistical models

Statistical Model	Std. Dev.	CV%	R ²	Adjusted R ²	Predicted R ²	
Linear	2.51	3.35	0.82	0.77	0.58	
2FI	2.91	3.89	0.83	0.7	-0.14	
Quadratic	1.14	1.52	0.98	0.95		Suggested
Cubic	1.21	1.62	0.99	0.95		Aliased

خصوصیات بیوروانکار روغن کلزای غیر خوراکی

بعد از اینکه بیوروانکار تولید شد، لازم است که خواص فیزیکی و شیمیایی بیوروانکار روغن کلزای غیر خوراکی اندازه گیری شود و سپس با استاندارد ISO VG مطابقت داده شود. به طور خلاصه هر یک از این خواص عبارت است از:

(الف) نقطه ریزش^۱ - نقطه ریزش پایین ترین درجه حرارتی است که در آن درجه حرارت، جریان روغن هنوز مشاهده می شود [۳۴]. نقطه ریزش بیوروانکار با استاندارد ASTM D97 اندازه گیری شد.

(ب) پایداری اکسیداسیون^۲ - پایداری اکسیداسیون سیال به معنای مقاومت یک سیال در مقابل اکسید شدن است که اکسید شدن روغن ناشی از قرار گرفتن آن در مجاورت اکسیژن است [۳۵]. به منظور تعیین مقاومت نمونه روغن در مقابل اکسید شدن، طبق استانداردهای ISIRI 3734 و ISO 6886 از دستگاه Rancimat مدل 842 ساخت شرکت Metrohm سوییس استفاده شد. که مدت زمان پایداری اکسیداسیون را بر حسب ساعت اندازه گیری و ترسیم می کند.

(پ) نقطه اشتعال^۳ - نقطه اشتعال یک ماده پایین ترین دمایی است که در آن ماده به اندازه کافی به بخار تبدیل می شود و با هوا مخلوط قابل اشتعال ایجاد می کند، به طوری که با نزدیک شدن شعله آتش به آن در یک لحظه مشتعل و سپس خاموش می شود [۳۶]. نقطه اشتعال با استفاده از دستگاه Mini FlashFLP ساخت شرکت Grabner اندازه گیری شد.

(ت) گرانروی^۴ - به مقاومتی که یک سیال در مقابل جاری شدن، به علت اصطکاک داخلی مولکولها، از خود نشان می دهد گرانروی می گویند [۳۷]. برای اندازه گیری چگالی و گرانروی و شاخص گرانروی روانکار از دستگاه Stabinger Viscometer مدل SVM3000 ساخت شرکت Anton Paar اتریش استفاده شد.

نتایج و بحث

معادله رگرسیونی و نتایج تحلیل آماری

معادله رگرسیونی بین متغیرهای مستقل (به صورت کدگذاری) و متغیر وابسته (بازده واکنش) به صورت معادله درجه دوم در رابطه (۴) به دست آمد. این معادله به صورت فاکتورهای کد شده بوده و می توان مقادیر بازده واکنش تحت شرایط مختلف کاری را پیش بینی کرد و تشخیص داد.

$$\text{Yield}(\%) = +24.32 + 0.26079 \times \text{cycle} - 1.37 \times \text{time} - 8.6\text{e-}003 \times \text{cycle} \times t + 2.3\text{e} - 003 \times \text{cycle}^2 - 9.6\text{e-}003 \times \text{amplitude}^2 + 0.022 \times \text{time}^2 \quad (4)$$

در این رابطه، cycle پالس ارتعاشی، amplitude دامنه ارتعاشی و time زمان واکنش است. همان طور که ملاحظه می شود، رابطه از نوع چند جمله ای درجه دوم است که ضرایب مربوط به هر فاکتور نشان دهنده میزان اهمیت آن فاکتور است.

شکل ۷ تطابق نزدیک نتایج به دست آمده به صورت تجربی و مقادیر پیش بینی شده توسط مدل را با ضریب تبیین $R^2 = 0.98$ نشان می دهد که اعتبار مدل توسعه یافته را ثابت می کند.

در جدول ۶، نتایج تجزیه واریانس برای ارزیابی اثر متغیر مستقل بر متغیر وابسته (بازده بیوروانکار) ارائه شد. طبق جدول، مشخص است که مدل استفاده شده برای بررسی تأثیر متغیرهای مستقل بر متغیرهای وابسته معنی دار است و با استفاده از معادله چند جمله ای درجه دوم می توان پیش بینی کرد که متغیرهای مستقل چه تأثیری بر روی متغیر وابسته می گذارند. اهمیت هر کدام از فاکتورها بستگی به بزرگی F-value دارد و بزرگی F-value نشان می دهد که هر پارامتر چقدر در برآورد بازده واکنش موثر است. بر همین اساس، پالس ارتعاشی موثرترین پارامتر است و از میان اثرات متقابل فقط اثر متقابل پالس و زمان واکنش به لحاظ آماری معنی دار است.

1. Pour point
2. Oxidative stability
3. Flash point
4. Viscosity

مقدار $R^2 = 0.98$ است که نشان‌دهنده این است که ۹۸ درصد تغییرات متغیر وابسته به متغیرهای مستقل بستگی دارد و تنها دو درصد از متغیر وابسته با استفاده از متغیر مستقل قابل توضیح دادن نیست.

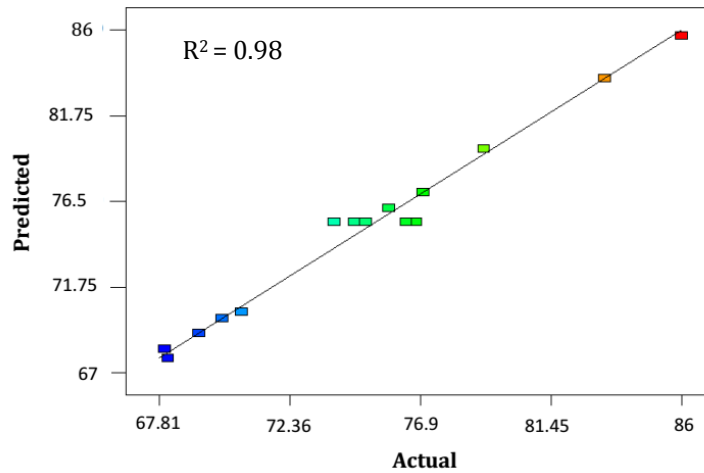


Figure 7- Comparison of actual results with the results predicted yield of biolubricant

شکل ۷- مقایسه نتایج واقعی با نتایج پیش‌بینی شده بازده بیوروانکار

جدول ۶- جدول تجزیه واریانس برای میزان درصد تبدیل بیودیزل

Table 6- Analysis table of variance for the percentage of biolubricant conversion.

Source	Sum of squares	Degree of freedom (DF)	Mean Square	F-Value	P -value Prob > F
Model	385.36	9	42.82	23.11	0.0006
A- Cycle	103.97	1	103.97	80.41	0.0003
B- Amplitude	6.39	1	6.39	4.94	0.077
C- time	43.36	1	43.36	23.53	0.002
AB	0.013	1	0.013	0.01	0.92
AC	13.92	1	13.92	10.76	0.02
BC	0.57	1	0.57	0.44	0.54
A ²	14.17	1	14.17	10.96	0.02
B ²	47.56	1	47.56	36.78	0.002
C ²	11.67	1	11.67	9.03	0.03
Residual	6.47	5	1.29		
Lack of Fit	0.59	1	0.59	0.4	0.56
Pure Error	5.88	4	1.47		
Cor Total	391.82	14			

در شکل ۸، نمودار سطح پاسخ متغیر وابسته (بازده واکنش) به‌ازای تغییر پالس و زمان واکنش مشاهده می‌شود. با افزایش زمان واکنش، بازده بیوروانکار افزایش می‌یابد، زیرا واکنش تولید بیوروانکار برپایه انتقال جرم است و انتقال جرم به‌آهستگی صورت می‌گیرد. بنابراین، در تولید بیوروانکار، هرچه زمان می‌گذرد، انتقال جرم بیشتری صورت می‌گیرد و بازده واکنش افزایش می‌یابد. با افزایش پالس، زمان تحت تابش‌بودن محلول افزایش می‌یابد. در نتیجه، عملکرد تولید بیوروانکار افزایش پیدا می‌کند، زیرا واکنش تولید بیوروانکار واکنشی برگشت‌پذیر است. هنگامی که میله ارتعاشی در وضعیت روشن قرار می‌گیرد، انتقال جرم صورت می‌گیرد و واکنش در حال تشکیل‌شدن است و زمانی که در وضعیت خاموش قرار می‌گیرد، در زمان پایین واکنش برگشت می‌خورد، تا زمانی که به حالت یکنواختی می‌رسد. طبق نتایجی که به‌دست آمد، در پالس ۰/۴ ثانیه، برای کامل‌شدن، واکنش نیاز به زمان بالاتری دارد، زیرا در پالس ۰/۴ ثانیه میله ارتعاشی ۰/۴ ثانیه در حال ارتعاش است

و امواج داخل محلول واکنش فرستاده می‌شود و ۰/۶ ثانیه در وضعیت خاموش است. به طوری که در پالس ۰/۴ ثانیه و در زمان ۴۰ دقیقه، بازده واکنش پایین است و واکنش به طور کامل تشکیل نشده است و برای تشکیل شدن واکنش نیاز به صرف زمان بیشتری است، اما در پالس ۰/۴ ثانیه و زمان ۶۰ دقیقه، به دلیل اینکه واکنش فرصت کافی برای تشکیل شدن دارد، بازده واکنش افزایش می‌یابد. در پالس ۱ ثانیه، به دلیل اینکه میله ارتعاشی به طور کامل در حال ارتعاش است، در زمان ۴۰ دقیقه، واکنش بازده بالایی دارد و بعد از آن، با افزایش زمان واکنش، بازده واکنش کمتر تغییر می‌کند و به حالت یکنواختی نزدیک می‌شود.

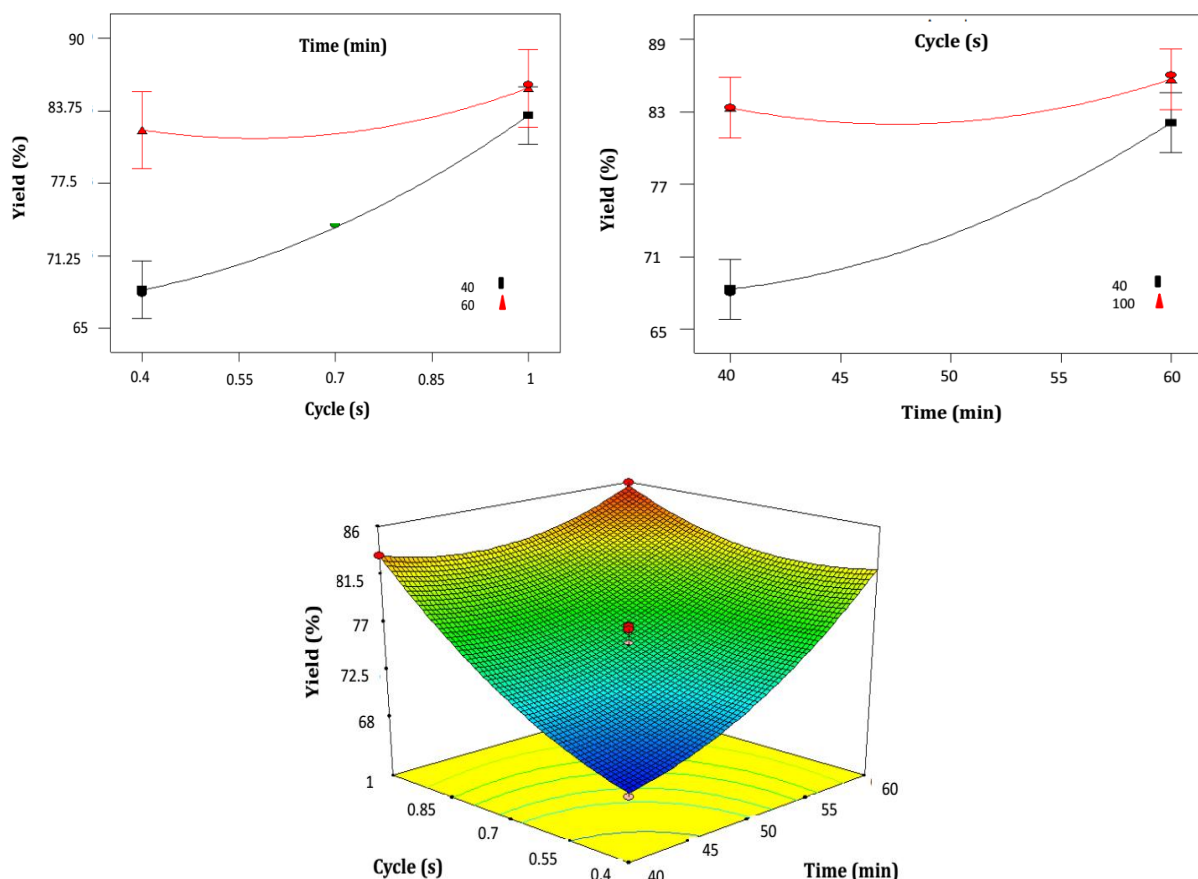


Figure 8- Interaction effect of pulse and reaction time on yield (biolubricant content)

شکل ۸- اثر متقابل پالس ارتعاشی و زمان واکنش بر بازده واکنش بیوروانکار

بهینه‌سازی روند تولید بیوروانکار

برای بهینه‌سازی فرایند تولید بیوروانکار، لازم است که ترکیبی از متغیرهای مستقل به دست آید که در آن ترکیب بازده واکنش به حداکثر مقدار و انرژی مصرفی به کمترین مقدار ممکن خود برسد. بنابراین، شرایط مرزی متغیرهای مستقل همان محدوده تعیین شده برای آزمایش‌ها انتخاب شد و متغیر وابسته بیشترین مقدار با درجه اهمیت ۵ در نظر گرفته شد. شرایط مرزی و وزن‌دهی واکنش بهینه تولید بیوروانکار توسط نرم‌افزار Design Expert اعمال شد و نقطه بهینه در پالس ۴۰ درصد، دامنه ۸۲/۰۳ درصد و زمان ۶۰ دقیقه تعیین شد که در این شرایط میزان محصول ۸۲/۲۱ درصد و انرژی مصرفی ۱۱۶/۷۴۶ کیلوژول بود (شکل ۹).

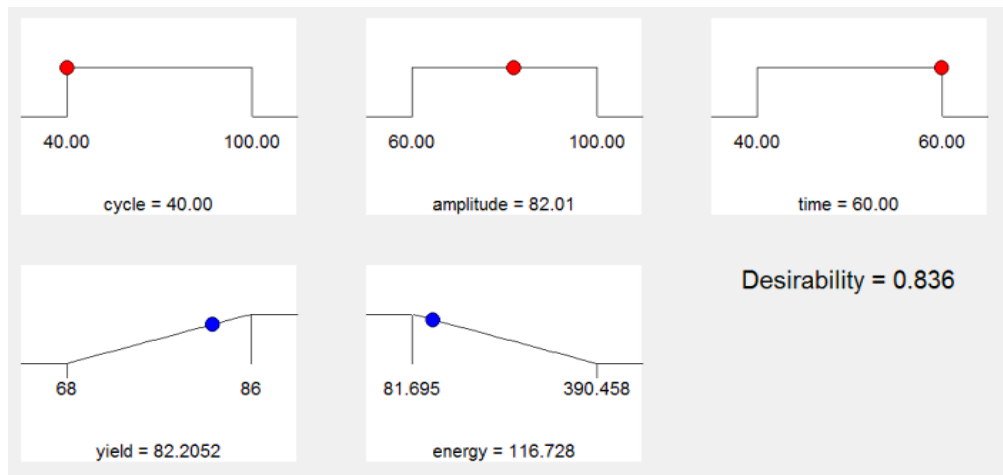


Figure 9- Optimization conditions for independent variables to maximize biolubricant conversion

شکل ۹- شرایط بهینه‌سازی مدل سطح پاسخ برای یافتن بیشترین بازده متیل استر

خصوصیات بیوروانکار روغن کلزای غیرخوراکی

خصوصیات فیزیکی و شیمیایی بیوروانکار تولیدشده با استفاده از سامانه فراصوت به‌عنوان خصوصیات اصلی با استاندارد ASTM اندازه‌گیری شد که در جدول ۷ آورده شده است. خصوصیات ذکرشده با استاندارد ISO VG 10 مقایسه شد. نتایج نشان می‌دهد که خصوصیات بیوروانکار تولیدشده با این استاندارد مطابقت دارد. شاخص گرانروی بیوروانکار تولیدشده بالاتر از ۱۶۰ است که این ویژگی مطلوب برای بیوروانکار محسوب می‌شود؛ یعنی در اثر تغییرات دما گرانروی کمتر تغییر می‌کند و می‌توان از روانکار تولیدشده برای روانکاری قطعات درگیر با یکدیگر استفاده کرد و حجم سایش و اصطکاک را کاهش داد. نقطه ریزش بیوروانکار ۳۳- درجه سلسیوس است و خواص بسیار خوب بیوروانکار کلزای غیرخوراکی را نشان می‌دهد. روانکار در دمای ۳۳- درجه سلسیوس شروع به روان شدن می‌کند و در دماهای پایین مانع سفت شدن روغن و گرفتگی فیلتر می‌شود. نقطه اشتعال بیوروانکار روغن کلزای غیرخوراکی ۲۴۴ درجه سلسیوس است و بیان‌کننده این است که بیوروانکار روغن کلزای غیرخوراکی دارای پایداری حرارتی بالایی است و کمتر در معرض تجزیه حرارتی قرار می‌گیرد. پایداری اکسایش بیوروانکار روغن کلزای غیرخوراکی ۱۲/۶۲ ساعت به‌دست آمد که از پایداری اکسایش روغن کلزای خام بالاتر است و طبق نتایج به‌دست آمده می‌توان ادعا کرد که فرایند اصلاح شیمیایی (ترانس استریفیکاسیون و ترانس استریفیکاسیون معکوس) روغن کلزای غیرخوراکی پایداری اکسایش روغن کلزای غیرخوراکی را افزایش داده است و در محدوده استاندارد تعیین‌شده قرار دارد. نمودار مربوط به پایداری اکسایش بیوروانکار روغن کلزای غیرخوراکی در شکل ۱۰ ترسیم شده است.

جدول ۷- خواص فیزیکی و شیمیایی بیوروانکار تولید شده از روغن کلزای غیرخوراکی

Table 7- Physico chemical characterization of none-edible Rapeseed biolubricant

Properties	Unit	ISO VG 10	Amount	Standard
Density at 15°C	gr.cm ⁻³	0.854	0.902	ASTM D4052
Kinematic Viscosity at 40°C	mm ² .s ⁻¹	10	12.2	ASTM D445
Kinematic Viscosity at 100°C	mm ² .s ⁻¹	2.62	3.7	ASTM D445
Viscosity Index	-	-	163.7	ASTM D445
Pour Point	°C	-15	-33	ASTM D97
Flash Point (Closed Cup)	°C	180	244	ASTM D93
TAN	mg KOH/g	0.06	0.05	ASTM D664
Oxidation stability	h	-	3.20	EN 14112

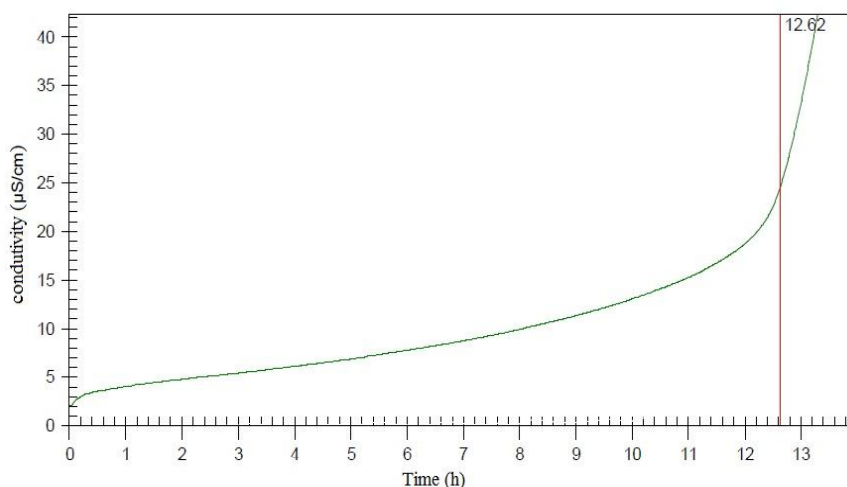


Figure 10- Oxidative stability graph of biolubricant form non-edible rapeseed oil

شکل ۱۰- نمودار پایداری اکسایش بیوروانکار روغن کلزای غیر خوراکی

مقایسه نتایج تولید بیوروانکار به روش سامانه فراصوت با نتایج سایر پژوهش‌ها

نتایج تحقیق حاضر با نتایج تحقیق سایر محققان، که واکنش تولید بیوروانکار را به روش سنتی انجام داده‌اند، از نظر سه پارامتر زمان، دمای واکنش و بازده واکنش مقایسه شد که در جدول ۸ نشان داده شده است. دمای واکنش یک متغیر مهم است که تأثیر زیادی بر روی میزان مصرف انرژی دارد. هرچه دمای واکنش بالا باشد، هزینه مصرف انرژی بالا می‌رود. طبق جدول، مشاهده می‌شود که دمای واکنش تولید بیوروانکار با استفاده از سامانه فراصوت ۷۰ درجه سلسیوس است، ولی در روش سنتی دمای واکنش بالای ۱۰۰ درجه سلسیوس است.

جدول ۸- مقایسه نتایج تولید بیوروانکار به روش سامانه فراصوت با نتایج سایر پژوهش‌ها

Table 8. Comparison of biolubricant Production Results by Ultrasound System with Other Research Results

Reference	Yield (%)	Temperature (°C)	Reaction time (hr)	Bio source
[38]	90	47	62	Rapeseed
[39]	90.9	110	2	Canola
[40]	85-90	-	20	Rapeseed
[40]	85.1	-	20	oilva
[41]	99	110	8	Rapeseed
[42]	91.2	110	5	Canola
[43]	47	150	3	Jatropha
[14]	85.7	118	1.5	Wastecooking
[44]	95.14	140	1.5	Castor
[45]	98.2	100	-	Sesame
	86	70	0.67-1	Current study

زمان واکنش تولید بیوروانکار در تحقیق حاضر ۶۰ دقیقه است، در صورتی که نتایج سایر محققان نشان می‌دهد که واکنش تولید بیوروانکار در زمان طولانی تشکیل می‌شود و در نتیجه نشان می‌دهد که سامانه فراصوت توانسته است واکنش تولید بیوروانکار را شدت بخشی کند. بنابراین، با کاهش زمان واکنش هزینه و مصرف انرژی هم کاهش می‌یابد. یکی دیگر از متغیرهای که مقایسه شد بازده واکنش تولید بیوروانکار در تحقیق حاضر با نتایج سایر محققان است. در تحقیق‌های دیگر محققان، بازده واکنش بین ۴۷ تا ۹۹ درصد است و بازده واکنش به دست آمده در این تحقیق ۸۲/۲ است.

نتیجه‌گیری کلی

- امکان‌سنجی تولید بیوروانکار از روغن کلزای غیرخوراکی با استفاده از سامانه فراصوت بررسی شد و شرایط بهینه واکنش با استفاده از روش سطح پاسخ به‌دست آمد.
- در مرحله اول واکنش ترانس استریفیکاسیون به‌منظور تولید بیوروانکار، نشان داده شد که خصوصیات متیل استر تولیدشده از روغن کلزای غیرخوراکی مشابه استاندارد EN 14214 است و می‌توان از آن به‌عنوان پایه در انجام واکنش مرحله دوم تولید بیوروانکار (ترانس استریفیکاسیون معکوس) استفاده کرد.
- روش سطح پاسخ توانست، به‌خوبی و با دقت بالا و به کمک یک معادله چندجمله‌ای درجه دوم، بازده واکنش تولید بیودیزل حاصل از روغن کلزای غیرخوراکی را برآورد کند.
- نتایج تجزیه واریانس نشان داد که تغییرات پالس، زمان، اثر متقابل پالس و زمان، ضرایب درجه دوم پالس، دامنه و زمان تأثیر معنی‌داری بر بازده بیوروانکار دارد.
- شرایط بهینه برای تولید بیوروانکار از سامانه فراصوت در پالس ۰/۴ ثانیه، دامنه ۸۲/۰۱ درصد و زمان واکنش ۶۰ دقیقه تعیین شد که در این شرایط میزان بازده ۸۲/۲ درصد و انرژی مصرفی ۱۱۶/۷۲۸ کیلوژول است.
- مطالعه تجربی نشان داد که سامانه فراصوت می‌تواند، به‌طور موفقیت‌آمیزی، از روغن‌های گیاهی بیوروانکار تولید کند و به‌عنوان یک تکنولوژی جدید توانسته است در دمای پایین و زمان پایین واکنش تولید بیوروانکار را شدت‌بخشی کند. همچنین، سامانه فراصوت انرژی مصرفی را ۵ برابر و زمان واکنش را ۳ برابر نسبت به روش همزن مکانیکی کاهش داده است.
- بیوروانکار روغن کلزای غیرخوراکی دارای مشخصات فیزیکی و شیمیایی مشابه ISO VG 10 است و به‌دلیل ویژگی نقطه ریزش پایین و شاخص گرانروی بالا و پایداری اکسایشی بالا و نقطه اشتعال بالا، پتانسیل بالایی دارد و می‌تواند به‌عنوان روانکار زیست‌تخریب‌پذیر، که با استاندارد ISO VG 10 مطابقت دارد، در صنعت استفاده شود. همچنین، می‌تواند جایگزینی پاک و مناسب برای روانکارهای با پایه نفتی باشد.

منابع

1. P. N. Shirrao, and A. N. Pawar, "Evaluation of performance and emission characteristics of turbocharged diesel engine with mullite as thermal barrier coating," *International Journal of Engineering and Technology*, 3, NO. 3, 2011, pp. 256-262.
2. A. Adhvaryu, Z. Liu, and S. Erhan, "Synthesis of novel alkoxyated triacylglycerols and their lubricant base oil properties," *Industrial Crops and Products*, 21, NO. 1, 2005, pp. 113-119.
3. A. Adhvaryu, and S. Erhan, "Epoxidized soybean oil as a potential source of high-temperature lubricants," *Industrial Crops and Products*, 15, NO. 3, 2002, pp. 247-254.
4. J. McNutt, and Q. He, "Development of biolubricants from vegetable oils via chemical modification," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 36, 2016, pp. 1-12.
5. J. C. Ssempebwa, and D. O. Carpenter, "The generation, use and disposal of waste crankcase oil in developing countries: A case for Kampala district, Uganda," *Journal of Hazardous Materials*, 161, NO. 2, 2009, pp. 835-841.
6. P. Mercurio, K. A. Burns, and A. Negri, "Testing the ecotoxicology of vegetable versus mineral based lubricating oils: 1. Degradation rates using tropical marine microbes," *Environmental Pollution*, 129, NO. 2, 2004, pp. 165-173.
7. G. Seliger, and et al., "Emerging Potentials Performance Evaluation of Chemically Modified Crude Jatropha Oil as a Bio-based Metalworking Fluids for Machining Process," *12th Global Conference on Sustainable Manufacturing, Procedia CIRP*, 26, 2015, pp. 346-350.
8. J. G. Alotaibi, and B. F. Yousif, *Biolubricants and the Potential of Waste Cooking Oil, in Ecotribology: Research Developments*, P. J. Davim, Editor, Springer International Publishing, Cham, 2016, pp. 125-143.
9. S. C. Cermak, K. B. Brandon, and T. A. Isbell, "Synthesis and physical properties of estolides from lesquerella and castor fatty acid esters," *Industrial Crops and Products*, 23, NO. 1, 2006, pp. 54-64.
10. J. Salimon, N. Salih, and E. Yousif, "Biolubricants: Raw materials, chemical modifications and environmental benefits," *European Journal of Lipid Science and Technology*, 112, NO. 5, 2010, pp. 519-530.
11. J. A. C. Silva, A. C. Habert, and D. M. G. Freire, "A potential biodegradable lubricant from castor biodiesel esters," *Lubrication Science*, 25, NO. 1, 2013, pp. 53-61.

12. M. S. Silva, and et al., "New hydraulic biolubricants based on passion fruit and moringa oils and their epoxy," *Industrial Crops and Products*, 69, 2015, pp. 362-370.
13. M. F. M. G. Resul, T. I. M. Ghazi, and A. Idris, "Kinetic study of jatropha biolubricant from transesterification of jatropha curcas oil with trimethylolpropane: effects of temperature," *Industrial Crops and Products*, 38, 2012, pp. 87-92.
14. E. Wang, and et al., "Synthesis and oxidative stability of trimethylolpropane fatty acid triester as a biolubricant base oil from waste cooking oil," *Biomass and Bioenergy*, 66, 2014, pp. 371-378.
15. H. D. Hanh, and et al., "Biodiesel production by esterification of oleic acid with short-chain alcohols under ultrasonic irradiation condition," *Renewable Energy*, 34, NO. 3, 2009, pp. 780-783.
16. T. J. Mason, and J. P. Lorimer, "The Uses of Power Ultrasound In Chemistry and Processing," *Applied sonochemistry*, 39, 2002, pp. 34-46.
17. T. S. Leong, G. J. Martin, and M. Ashokkumar, "Ultrasonic encapsulation-a review," *Ultrasonics Sonochemistry*, 35, 2017, pp. 605-614.
18. L. Naderloo, , H. Javadikia, and M. Mostafaei, "Modeling the energy ratio and productivity of biodiesel with different reactor dimensions and ultrasonic power using ANFIS," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 70 (Supplement C), 2017, pp. 56-64.
19. <http://suslick.scs.illinois.edu/sonochembrittanica.html>, Accessed 20 March 2018.
20. T. Leong, M. Ashokkumar, and S. Kentish, "The fundamentals of power ultrasound-a review," *Acoust. Aust*, 39, NO. 2, 2011, pp. 54-63.
21. J. H. Bang, and K. S. Suslick, "Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials," *Advanced Materials*, 22, NO. 10, 2010, pp. 1039-1059.
22. Z. Hosseini, *Conventional Methods in Food Analysis*, PhD Thesis, School of Agriculture, Shiraz university, shiraz, Iran, 2008. (In Persian)
23. M. Mostafaei, and et al., "Optimization of ultrasonic assisted continuous production of biodiesel using response surface methodology," *Ultrasonics Sonochemistry*, 27, 2015, pp. 54-61.
24. A. Demirbas, "Biodiesel production via non-catalytic SCF method and biodiesel fuel characteristics," *Energy conversion and Management*, 47, NO. 15-16, 2006, pp. 2271-2282.
25. M. P. Schneider, "Plant-oil-based lubricants and hydraulic fluids," *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86, NO. 12, 2006, pp. 1769-1780.
26. C. J. Reeves, and et al., "The influence of fatty acids on tribological and thermal properties of natural oils as sustainable biolubricants," *Tribology International*, 90, 2015, pp. 123-134.
27. E. D. Dodds, and et al., "Gas chromatographic quantification of fatty acid methyl esters: flame ionization detection vs.," *Electron Impact Mass Spectrometry Lipids*, 4, NO. 4, 2005, pp. 419-428.
28. P. Sivakumar, and et al., "Optimization and kinetic studies on biodiesel production from underutilized Ceiba Pentandra oil," *Fuel*, 103, 2013, pp. 693-698.
29. A. Silitonga, and et al., "Schleichera oleosa L oil as feedstock for biodiesel production," *Fuel*, 156, 2015, pp. 63-70.
30. B. H. Samani, and et al., "Ultrasonic-assisted production of biodiesel from Pistacia atlantica Desf. oil," *Fuel*, 168, 2016, pp. 22-26.
31. C. Muthukumar, and et al., "Process optimization and kinetic modeling of biodiesel production using non-edible Madhuca indica oil," *Fuel*, 195, 2017, pp. 217-225.
32. X. Yin, and et al., "Comparison of four different enhancing methods for preparing biodiesel through transesterification of sunflower oil," *Applied Energy*, 91, NO. 1, 2012, pp. 320-325.
33. J. Nie, *Synthesis and evaluation of polyol based biolubricants from vegetable oils*, Food and Bioproduct Sciences, Msc Thesis, Department of Food and Bioproduct Sciences, University of Saskatchewan, Saskatoon, Citeseer, 2012.
34. J. A. C. da Silva, and et al., "Enzymatic production and characterization of potential biolubricants from castor bean biodiesel," *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 122, 2015, pp. 323-329.
35. H. Omrani, and et al., "Assessment of the oxidative stability of lubricant oil using fiber-coupled fluorescence excitation-emission matrix spectroscopy," *Analytica Chimica Acta*, 811, 2014, pp. 1-12.
36. D. Ahmed, and et al., "Formulation and physico-chemical characteristics of biolubricant," *Jurnal Tribologi*, 3, 2014, pp. 1-10.
37. V. Vozárová, and et al., "Dynamic viscosity and pour point of hydraulic oils," *6th International Conference on Trends in Agricultural Engineering*, Prague, Czech Republic, September 2016.
38. Y. Linko, and et al., "Production of trimethylolpropane esters of rapeseed oil fatty acids by immobilized lipase," *Biotechnology Techniques*, 11, NO. 12, 1997, pp. 889-892.
39. C. S. Madankar, A. K. Dalai, and S. Naik, "Green synthesis of biolubricant base stock from canola oil," *Industrial crops and products*, 44, 2013, pp. 139-144.
40. S. Gryglewicz, W. Piechocki, and G. Gryglewicz, "Preparation of polyol esters based on vegetable and animal fats," *Bioresource Technology*, 87, NO. 1, 2003, pp. 35-39.
41. E. Uosukainen, and et al., "Transesterification of trimethylolpropane and rapeseed oil methyl ester to environmentally acceptable lubricants," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75, NO. 11, 1998, pp. 1557-1563.

42. P. K. Sripada, R.V. Sharma, and A. K. Dalai, "Comparative study of tribological properties of trimethylolpropane-based biolubricants derived from methyl oleate and canola biodiesel," *Industrial Crops and Products*, 50 (Supplement C), 2013, pp. 95-103.
43. M. F. M. Gunam Resul, T. I. Mohd. Ghazi, and A. Idris, "Kinetic study of jatropha biolubricant from transesterification of jatropha curcas oil with trimethylolpropane: Effects of temperature," *Industrial Crops and Products*, 38 (Supplement C), 2012, pp. 87-92.
44. M. R. sabze maleki, *Production of bio-lubricating oil base from castor plant, in Agricultural*, Msc Thesis, Department of Agricultur, Tarbiat Modares University, Tehran, 2015.
45. G. Dodos, F. Zannikos, and E. Lois, "Utilization of sesame oil for the production of bio-based fuels and lubricants". School of Chemical Engineering, Laboratory of Fuel Technology and Lubricants, National Technical University of Athens, 2011, 15780.

English Abstract

Optimization of biolubricant production process from biodiesel of Non-edible rapeseed using response surface method (RSM)

Sara Almasi¹, Barat Ghobadian^{2*} and Gholamhassan Najafi³

1- Department of Biosystems Engineering, TarbiatModares University, Tehran, Iran, sara.almasi@modares.ac.ir

2- Department of Biosystems Engineering, TarbiatModares University, Tehran, Iran, ghobadib@modares.ac.ir

3- Department of Biosystems Engineering, TarbiatModares University, Tehran, Iran, g.najafi@modares.ac.ir

*Corresponding author

(Received: 2018/3/14, Received in revised form: 2018/5/9, Accepted: 2018/6/4)

Oil-based lubricants are a stable source for lubricating moving parts in mechanical systems. Low oxidative stability and high pour point are the major problems of vegetable oils that prevent their extensive use as a lubricant. In this study, two-stage transesterification method was used to improve the disadvantages of non-edible rapeseed oil. In the first step, methyl ester of non-edible rapeseed oil was produced by transesterification method using an ultrasound power. In the second step, using ultrasound power the reverse transesterification reaction of methyl ester with tri-methyl propanol was examined. In order to increase the reaction rate of biolubricant production, the ultrasound system was used, which is a new way to production of biolubricant. The ultrasound power by creating the phenomenon of cavitation causes proper mixing and improving the mass transfer and increasing the biolubricant production rate. The effects of independent variables such as pulse, amplitude, and time on the efficiency and energy consumption was investigated using RSM method. It should be noted that the variables such as temperature, the molar ratio of methyl ester to tri-methyl propanol, catalyst concentration, and vacuum pressure were considered constant. The biolubricant yield and energy consumption were 82.2% and 116.726 kJ under the optimized conditions, i.e., a pulse of 40%, an amplitude of 82.01%, and a reaction time of 60 min. The biolubricant was confirmed using nuclear-hydrogen magnetic resonance spectra (H-NMR). The physical and chemical properties of the synthesized biolubricant have been evaluated by measuring standards. The biolubricant prepared (using ultrasonic method) from non-edible rapeseed oil complies with the criteria dictated by ASTM D6751 standards. The physical and chemical properties of the synthesized biolubricant conform to the reference lubricant (ISO VG 10). Regarding the results, it was found that using ultrasonic system the biolubricant can be produced in much less time than the traditional method. The biolubricant production with ultrasonic system can be introduced as a new method to the world.

Keywords: Biolubricant, Ultrasonic power, Reverse Transesterification, Cavitation, RSM