

## بررسی اثر برخی پارامترهای مهم در تولید بیودیزل با استفاده از کاتالیست ناهمگن پتاسیم کربنات/آلومینا و روغن کلزا

المیرا یزدانیان<sup>۱</sup>، نوشین قلی پور زنجانی<sup>۲</sup> و آرش کامران پیرزمان<sup>۳\*</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی شیمی، دانشگاه علم و فناوری مازندران، بهشهر، Elmira\_yazdanian@yahoo.com

۲- استادیار، مهندسی شیمی، پژوهشگاه استاندارد، گروه پژوهشی پتروشیمی، البرز، n.gholipour@standard.ac.ir

۳- استادیار، مهندسی شیمی، دانشگاه علم و فناوری مازندران، بهشهر، (نویسنده مخاطب)، a.kamran@mazust.ac.ir

\* نویسنده مخاطب

(تاریخ دریافت: ۹۶/۵/۲۸، دریافت آخرین اصلاحات: ۹۶/۷/۵، پذیرش: ۹۶/۷/۱۱)

**چکیده:** سوخت زیستی بیودیزل، به دلیل مزایای زیست محیطی و شباهت برخی خصوصیات آن با نفت گاز، به عنوان جایگزینی مناسب برای سوخت‌های فسیلی مورد توجه است. در این تحقیق، برای تولید بیودیزل از روغن پسماند کلزا در حضور کاتالیست  $K_2CO_3/Al_2O_3$  استفاده شد. برای آماده‌سازی کاتالیست از روش حل کردن  $K_2CO_3$  بر  $Al_2O_3$  استفاده شد. برای انجام واکنش ترانس استریفیکاسیون و بررسی اثر پارامترهای مختلف زمان واکنش، دما و درصد وزنی کاتالیست بر بازده تولید بیودیزل و بهینه‌کردن تعداد آزمایش‌ها، از طراحی آزمایش تاگوجی، در طرح کاملاً تصادفی با دو تکرار، استفاده شد. همچنین، نسبت مولی متانول به روغن ۱۵ به ۱، میزان کاتالیست ۰٫۵، ۱، ۱٫۵، ۲، ۳ و ۵ درصد وزنی، دمای واکنش ۵۵، ۶۵ و ۷۵ درجه سانتی‌گراد، زمان واکنش ۰٫۵، ۱، ۱٫۵، ۲، ۳ و ۴ ساعت و دور همزن ۶۰۰ rpm در نظر گرفته شد. بهترین بازده تولید بیودیزل (۹۹ درصد)، پس از ۲ ساعت با استفاده از ۱ درصد وزنی کاتالیست ناهمگن پتاسیم کربنات/آلومینا در دمای  $65^{\circ}C$  حاصل می‌شود. از سوی دیگر، مقایسه نتایج حاصل با مطالعات سایر محققان نشان می‌دهد بارگذاری  $K_2CO_3$  نسبت به  $KNO_3$  و  $Ca(NO_3)_2$  می‌تواند بازده تولید بیودیزل را در کاتالیست‌های با پایه آلومینا افزایش دهد. تحلیل واریانس با در نظر گرفتن متغیرهای میزان کاتالیست، زمان و دمای واکنش، بیانگر آن است که تغییرات دما اثر معنادار بر بازده تولید متیل استر ندارد، لیکن اثر تغییرات زمان و میزان کاتالیست مورد استفاده بر درصد تبدیل واکنش کاملاً معنادار است.

**کلمات کلیدی:** بیودیزل، کاتالیست ناهمگن، پتاسیم کربنات/آلومینا، ترانس استریفیکاسیون

### مقدمه

نیاز روزافزون به انرژی در جهان، پایان پذیر بودن و قیمت فزاینده سوخت‌های فسیلی در کنار اثرات زیست‌محیطی آن جوامع مختلف را بر آن داشته تا در مورد استفاده از منابع جدید انرژی و جایگزینی سوخت‌های فسیلی برنامه‌ریزی کنند. در این میان، سوخت‌های زیستی از جمله بیودیزل، به دلیل تجدیدپذیر بودن، ساختار و رفتار شبیه به سوخت دیزل، امکان ذخیره و نگهداری ایمن تر به دلیل بالابودن نقطه اشتعال آن نسبت به سوخت‌های فسیلی، قدرت روان‌سازی بالاتر، فراریت کمتر و عاری بودن از گوگرد، به عنوان یکی از مطلوب‌ترین مواد جایگزین معرفی شده‌اند. استفاده از این سوخت منجر به کاهش محسوسی در میزان هیدروکربن نسوخته، مونواکسید کربن و ذرات معلق خروجی از اگزوز می‌شود. لذا اثر این سوخت در کاهش آلودگی هوا قابل توجه است [۱-۴].

به بیان علمی، بیودیزل ترکیب استرهای مونوالکیلی زنجیره بلند اسیده‌های چرب حاصل از واکنش استری شدن<sup>۱</sup> مواد لیپیدی تجدیدپذیر با یک الکل است [۵]. در فرایند تولید بیودیزل، زمان، دما، نوع و میزان کاتالیست مصرفی، شدت اختلاط، نوع الکل و روغن و نسبت مولی آن‌ها از پارامترهای موثر بر بازده واکنش‌اند [۶-۸].

کاتالیست‌های مورد استفاده در واکنش تولید متیل‌استر، کاتالیست‌های همگن یا ناهمگن اسیدی و بازی‌اند [۹، ۱۰]. در بیشتر فرایندهای تجاری، کاتالیست‌های همگن، به دلیل بازده بالاتر در زمان کوتاه‌تر، دمای پایین‌تر واکنش و همچنین صرفه اقتصادی، به کاتالیست‌های ناهمگن ترجیح داده می‌شوند. از سوی دیگر، استفاده از این کاتالیست‌ها، همراه با معایبی همچون زیاده‌بودن تعداد مراحل شست‌وشو و جداسازی صابون تشکیل‌شده در اثر خنثی‌سازی اسیده‌های چرب آزاد موجود در روغن و نهایتاً تولید مقدار زیادی پسماند آبی است [۱۱، ۱۲]. اخیراً، به‌منظور کاهش هزینه‌ها، و دیگر مشکلات کاتالیست‌های همگن، از کاتالیست‌های ناهمگن اسیدی و بازی، به دلیل خوردگی کمتر و جداسازی راحت‌تر، بیشتر استفاده می‌شود [۱۳، ۵]. لیکن، به دلیل پایین‌بودن سرعت واکنش و محدودیت در فرایند نفوذ این کاتالیست‌ها نسبت به کاتالیست‌های همگن، استفاده از کاتالیست‌های ناهمگن، که پایه‌های کاتالیستی با مساحت بالا و حجم حفره‌های زیادی دارند و میزان انتقال جرم را افزایش می‌دهند، بیش‌تر مورد توجه است [۱۴-۱۶]. به‌طور کلی، استفاده از کاتالیست‌های بازی نسبت به کاتالیست‌های اسیدی، به دلیل بازده بالاتر، رایج‌تر است. از جمله کاتالیست‌های بازی ناهمگن مورد مطالعه، کاتالیست‌های حاوی کربنات فلزات قلیایی ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )، کربنات فلزات قلیایی خاکی ( $\text{CaCO}_3$ ) و اکسید فلزات قلیایی خاکی ( $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{BaO}$ ) می‌باشند [۸، ۱۷-۱۹]. از دیگر کاتالیست‌های بازی ناهمگن موثر در ترانس استریفیکاسیون روغن‌های گیاهی، آلومینای بارگذاری‌شده با ترکیبات مختلف پتاسیم یا نمک‌های فلزات قلیایی است. مطالعات مختلف نشان می‌دهد، در صورتی که آلومینا با  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KF}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KI}$  و  $\text{K}_2\text{O}$  بارگذاری و در دمای بالا فعال شود، فعالیت کاتالیستی قابل توجهی از خود نشان می‌دهد [۲۰-۲۴].

وانلی و همکارانش به مطالعه رفتار کاتالیست ناهمگن پتاسیم نیترات تثبیت‌شده برپایه آلومینا با مقادیر بارگذاری متفاوت در زمان‌های واکنش ۱ تا ۷ ساعت پرداختند. نتایج آزمایش آن‌ها نشان می‌دهد، بعد از گذشت ۷ ساعت از زمان واکنش، در شرایطی که نسبت  $\text{KNO}_3$  به  $\text{Al}_2\text{O}_3$  برابر با ۶/۵ درصد وزنی است، فعالیت کاتالیست به حداکثر میزان خود رسیده و بازده نهایی واکنش حدوداً ۸۸ درصد شده است [۲۰]. همچنین، بنجاپور و همکارانش در مطالعه اثر ترکیبات نمک نیترات با آلومینا در تولید بیودیزل از روغن پالم و نارگیل، در مدت زمان واکنش ۳ ساعت، نسبت مولی الکل به روغن ۱:۶۵ و دمای  $60^\circ\text{C}$  به نتایج قابل توجهی دست یافتند [۲۳]. تحقیقات نشان می‌دهد که افزودن پتاسیم کربنات به کاتالیست‌های ناهمگن در افزایش خاصیت بازی و بازده نهایی آن‌ها موثر بوده است. استفاده از این ماده بر پایه  $\text{MgO}$ ، در دمای  $70^\circ\text{C}$ ، نسبت مولی متانول به روغن ۶ به ۱ و کاتالیست ۱ درصد وزنی، منجر به تولید بیودیزل با بازده ۹۹ درصد شده است [۸]. همچنین، مطالعات ایوانا، نباهات و همکارانش بیانگر آن است که افزودن پتاسیم کربنات به نانوذرات اکسید کلسیم، و سیلیکا-آلومینا بازده تولید بیودیزل را به ترتیب تا حدود ۹۲ درصد و ۹۸ درصد افزایش داده است [۱۷، ۱۸].

لذا، با توجه به بررسی‌های انجام‌شده، پیش‌بینی می‌شود که استفاده از کاتالیست ناهمگن پتاسیم کربنات برپایه آلومینا بازده مناسبی در تولید بیودیزل داشته باشد. با توجه به مطالعات سایر محققان، در این پژوهش نیز اثر پارامترهای مهم‌تر همچون دما، زمان واکنش و درصد وزنی کاتالیست ناهمگن  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  بر بازده تولید بیودیزل از روغن پسماند کلزا بررسی شده است [۱۷-۲۴]. معمولاً، وجود عوامل مختلف و متعدد درگیر در یک طرح منجر به افزایش شمار آزمایش‌ها، صرف هزینه گزاف و زمان طولانی می‌شود. لذا، تلاش بر این شد تا روند انجام آزمایش‌ها به یک طرح منظم تبدیل، اطلاعات به‌دست آمده تنظیم و تعداد آزمایش‌ها

کاهش یابد، به گونه‌ای که مجموعه این اعمال به بهینه‌سازی طرح بینجامد. لذا، با استفاده از روش طراحی آزمایش تاگوچی، با در نظر گرفتن سه متغیر درصد کاتالیست، دما و زمان واکنش، شرایط بهینه تولید بیودیزل بررسی شد.

## مواد و دستگاه‌ها

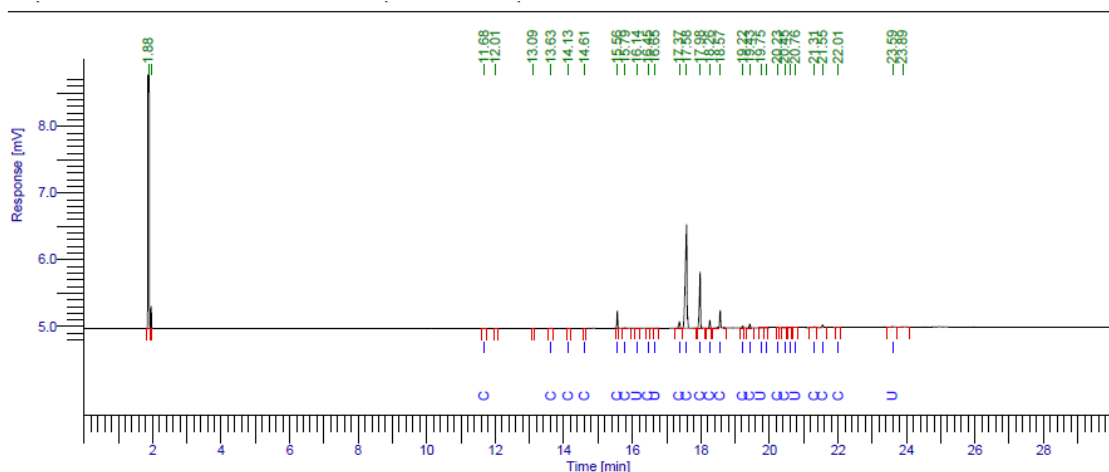
در تمامی نمونه‌ها، علاوه بر روغن پسماند کلزای خوراکی، از متانول با خلوص ۹۹٫۵ درصد و کاتالیست پتاسیم کربنات/آلومینا استفاده شده است. برای تهیه کاتالیست، پتاسیم کربنات (ساخت شرکت Merck آلمان) با نسبت وزنی ۱ به ۲ بر روی آلومینا (ساخت شرکت Merck آلمان) بارگذاری و پس از خشک‌شدن در آون، در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳ ساعت فعال شد [۲۵]. در بخش آنالیز محصولات، به منظور تعیین درصد وزنی متیل استرهای موجود در نمونه‌ها (درصد تبدیل واکنش)، از روش گاز کروماتوگرافی، طبق استاندارد ISO/TS 17307 استفاده شد. دستگاه کروماتوگراف مورد استفاده، مدل Claroos 580 ساخت شرکت PerkinElmer و مجهز به ستون قطبی BP-20 با طول ۳۰ متر، قطر داخلی ۰٫۳۲ میلی‌متر و ضخامت فیلم ۰٫۲۵ میکرومتر ساخت شرکت SGE کشور استرالیا و آشکارساز یونشی شعله (FID)<sup>۱</sup> است. ذکر این نکته لازم است که متیل نونا دکانوات (C19:0) به‌عنوان استاندارد داخلی مورد استفاده قرار گرفت. نمونه‌ای از گراف‌های حاصل از دستگاه گاز کروماتوگراف در مدت زمان ۲ ساعت، دمای  $65^{\circ}\text{C}$  و در حضور کاتالیست ۱ درصد وزنی در شکل ۱ آورده شده است.

## طراحی و روش انجام آزمایش‌ها

تولید بیودیزل با در نظر گرفتن سه متغیر درصد کاتالیست، دما و زمان واکنش به روش تاگوچی (L9) و در قالب طرح کاملاً تصادفی با دو تکرار با استفاده از نرم‌افزار Mini Tab طراحی و نتایج آزمون تولید (میزان بازده واکنش) براساس آنالیز واریانس (ANOVA)<sup>۲</sup> تحلیل شده است. سطوح انتخابی برای متغیرهای فرایند تولید بیودیزل در جدول ۱ و آرایه هشت‌وجهی<sup>۳</sup> (L9) برای طراحی آزمایش تاگوچی در جدول ۲ ارائه شده است.

در این پژوهش، با ثابت نگه‌داشتن پارامترهای درصد وزنی کاتالیست (۱٪)، دما ( $65^{\circ}\text{C}$ ) و زمان واکنش (۱ ساعت)، نسبت‌های مولی (۱:۱، ۱:۲ و ۱:۱۵) به‌منظور دستیابی به بهترین بازده تولید مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاکی از آن بود که با افزایش نسبت مولی به بیشتر از ۱:۱۵، تغییری در بازده تولید بیودیزل حاصل نشد. لذا، در تمامی آزمون‌ها از نسبت مولی متانول به روغن ۱:۱۵، که منجر به بیشترین بازده تولیدی شد، استفاده شده است. همچنین، به‌دلیل حائز اهمیت بودن اختلاط کامل و عدم ته‌نشینی، سرعت همزن ۶۰۰ rpm انتخاب شد [۱۸، ۲۵]. سایر پارامترها براساس بازه‌های مطالعاتی دیگر محققان که منجر به بیشترین بازده تولیدی شده است، مطابق جدول ۱، در سه سطح در نظر گرفته شده‌اند [۸، ۱۸، ۲۳] و واکنش‌ها در دماها، درصد وزنی‌های کاتالیست و زمان‌های طراحی شده، طبق جداول ۱ و ۲ انجام گرفت. برای انجام آزمایش‌ها بعد از پیش‌گرم کردن روغن، مخلوط کاتالیست  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  و الکل به آن افزوده شد و پس از تولید بیودیزل، محصول نهایی از صافی عبور داده شد و بعد از گذشت زمان لازم، جداسازی فاز گلیسرول (محصول جانبی) از متیل استر (بیودیزل) و آب‌شویی فاز استری صورت گرفت که در نهایت، یک مایع زرد کهربائی شفاف با گرانیوی مشابه با سوخت دیزل حاصل شد. بازده تولید بیودیزل با استفاده از دستگاه گاز کروماتوگراف تعیین شد که نتایج آن در جدول ۳ ارائه شده است.

1. Flame Ionization Detector  
2. Analysis Of Variance  
3. Orthogonal



## DEFAULT REPORT

Peak #	Component Name	Time [min]	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
3	C12:0	11.680	2.90	1.56	0.03
6	C14:0	13.632	6.85	3.65	0.07
7	C14:1	14.131	2.78	0.97	0.03
8	C15:0	14.611	2.41	1.40	0.03
9	C16:0	15.563	452.74	261.29	4.86
10	C16:1	15.789	23.27	10.42	0.25
11	un known	16.137	4.87	2.76	0.05
12	C17:0	16.455	4.84	2.81	0.05
13	un6	16.653	10.86	3.20	0.12
14	C18:0	17.373	242.69	97.16	2.60
15	C18:1	17.584	5331.77	1549.70	57.23
16	C18:2	17.980	2014.62	840.07	21.62
17	C19:0	18.261	229.26	116.49	2.46
18	C18:3	18.565	593.67	264.79	6.37
19	C20:0	19.220	60.62	27.80	0.65
20	C20:1	19.428	135.20	58.90	1.45
21	un7	19.753	4.30	1.42	0.05
22	un8	19.913	7.23	3.20	0.08
23	C21:0	20.233	2.77	1.08	0.03
24	C20:4	20.447	2.90	0.83	0.03
25	un3	20.597	2.00	0.57	0.02
26	un4	20.760	2.02	0.83	0.02
27	C22:0	21.312	36.40	14.31	0.39
28	C22:1	21.551	105.75	39.94	1.14
29	C23:0	22.011	10.11	3.85	0.11
30	un10	23.593	23.81	6.94	0.26

9316.62 3315.96 100.00

Figure 1-Biodiesel GC graph at 65 °C, 2hr and 1% catalyst

شکل ۱- نمودار آنالیز GC نمونه بیودیزل در دمای 65 °C، زمان واکنش ۲ ساعت و در حضور کاتالیست ۱ درصد وزنی

جدول ۱- متغیرهای آزمایش و سطوح انتخابی برای تولید بیودیزل

Table 1- Experimental variables and selective levels for biodiesel production

Variable	Level 1	Level 2	Level 3
Temperature (°C)	55	65	75
Time (h)	1	2	3
Catalyst (%)	0.5	1	1.5

جدول ۲- طراحی آزمایش تاگوچی براساس آرایه اورتوگونال L9  
Table 2- Taguchi experimental design based on L9 orthogonal array

Experimental Runs	Temperature (°C)	Time (h)	Catalyst (%)
1	55	1	0.5
2	55	2	1
3	55	3	1.5
4	65	1	1.5
5	65	2	0.5
6	65	3	1
7	75	1	1
8	75	2	1.5
9	75	3	0.5

خلوص بیودیزل با استفاده از دستگاه گاز کروماتوگراف و رابطه (۱) و بازده بیودیزل تولیدی با استفاده از رابطه (۲) تعیین و محاسبه شد و نتایج آن در جدول ۳، که حاصل از میانگین دو تکرار است، ارائه شده است.

$$100 * \frac{\text{وزن ماده استاندارد}}{\text{وزن نمونه بیودیزل}} * \frac{\text{مساحت کل} - \text{مساحت ماده استاندارد}}{\text{مساحت ماده استاندارد}} = \text{خلوص بیودیزل} \quad (1)$$

$$100 * \frac{\text{وزن بیودیزل تولیدی}}{\text{وزن روغن مصرفی}} * \text{درصد خلوص بیودیزل} = \text{بازده بیودیزل} \quad (2)$$

در روابط بالا، منظور از سطح کل، مجموع مساحت مربوط به پیک‌های متیل استر در فرآورده بوده و سطح استاندارد نیز مساحت مربوط به پیک متیل نونا دکانوات است.

جدول ۳- بازده آزمایش‌های طراحی شده

Table 3- Designed experiments efficiency

Experimental Runs	Efficiency (%)
1	75.4
2	95
3	93
4	88
5	85.7
6	96
7	89.7
8	94.7
9	82.7

به‌منظور مطالعه اثر معنادار هر یک از پارامترهای دما، زمان واکنش و درصد کاتالیست بر میزان بازده متیل استر، روش آنالیز واریانس (ANOVA) مورد استفاده قرار گرفت و برای تعیین مجموع مربعات از رابطه (۳) استفاده شد.

$$SS_i = ((M_{1i} - M)^2 + (M_{2i} - M)^2 + (M_{3i} - M)^2) * 3 \quad (3)$$

که در آن  $M$  میانگین میانگین بازده ۹ مرحله آزمایش ارائه شده در جدول ۳،  $M_{1i}$  میانگین مقادیر متغیر  $i$  در سطح ۱ و  $SS_i$  مجموع مربعات هر متغیر است. به‌طور مثال، میزان بازده برای فاکتور دما در سطح ۱ به‌صورت  $87.8 = (75.4 + 93 + 95) / 3$  محاسبه می‌شود. نتایج محاسبات مشابه در جدول ۴ نیز نشان داده شده است.

جدول ۴) مقادیر بازده در هر سطح از متغیرها

Table 4- Efficiency for each level of variables

Variable	Level 1	Level 2	Level 3
Temperature (°C)	87.8	89.9	89.03
Time (h)	84.36	91.8	90.56
Catalyst (%)	81.36	93.56	91.9

با استفاده از جدول ۴، مجموع و میانگین مربعات تعیین و در نهایت نسبت واریانس مشخص شد. به منظور محاسبه میزان میانگین مربعات ( $MS$ ) و تعیین نسبت واریانس از رابطه (۴) استفاده شد.

$$MS_i = \frac{SS_i}{K-1} \quad (4)$$

که در آن  $SS_i$  مجموع مربعات هر متغیر،  $K$  تعداد متغیرها و  $MS_i$  میانگین مربعات است. براساس آنالیز واریانس و بررسی معنادار بودن اثر یک پارامتر، پارامترهای با احتمال کمتر از ۰/۰۵ به عنوان پارامتر معنادار و پارامترهای با احتمال بیش از ۰/۱ غیرمعنادار در نظر گرفته شده و تحلیل شدند.

## بحث و بررسی

در این تحقیق، برای تولید بیودیزل از روغن پسماند کلزا، متانول و کاتالیست ناهمگن پتاسیم کربنات/آلومینا استفاده شده و میزان بازده تولید بیودیزل، با توجه به میزان متیل‌استر در محصول نهایی و میزان روغن مصرفی اولیه تعیین شده است. روند تغییر بازده با توجه به میزان کاتالیست مصرفی در شکل ۲ بررسی و با نتایج ارائه شده توسط لیانگ برای کاتالیست  $K_2CO_3/MgO$  مقایسه شده است. بررسی اثر درصد کاتالیست  $K_2CO_3/Al_2O_3$  مورد استفاده در این پژوهش نشان می‌دهد که در طی ۲ ساعت زمان واکنش با افزایش میزان کاتالیست از ۰/۵ به ۱ درصد وزنی، میزان بازده از ۸۵/۷ به ۹۹ درصد رسیده، ولی با افزایش بیشتر آن به ۱/۵ و ۲ درصد وزنی و یا بالاتر، به سبب تشکیل صابون در حضور کاتالیست قلیایی و اسیدهای چرب آزاد موجود در روغن، گرانیوی مخلوط واکنشی افزایش و میزان بازده به تدریج کاهش یافته است. به عبارتی، بیشترین بازده بعد از گذشت ۲ ساعت در حضور ۱ درصد وزنی کاتالیست مشاهده شده است. از سوی دیگر، مقایسه اثر درصد وزنی کاتالیست  $K_2CO_3/Al_2O_3$  بر بازده تولید بیودیزل با نتایج ارائه شده توسط لیانگ برای کاتالیست  $K_2CO_3/MgO$  در شکل ۲ نشان می‌دهد بیشترین بازده بیودیزل برای کاتالیست  $K_2CO_3/MgO$  مشابه تحقیق حاضر در ۱ درصد وزنی کاتالیست حاصل شده است. لیکن، میزان بازده در تحقیق لیانگ به مقدار جزئی از نتایج این تحقیق بیشتر است که می‌تواند مربوط به میزان بارگذاری  $K_2CO_3$  بر کاتالیست پایه باشد. مقدار این نسبت وزنی برای پایه  $MgO$  برابر با ۰/۷ بوده در حالی که در این تحقیق برای  $Al_2O_3$  معادل ۰/۵ است [۸].

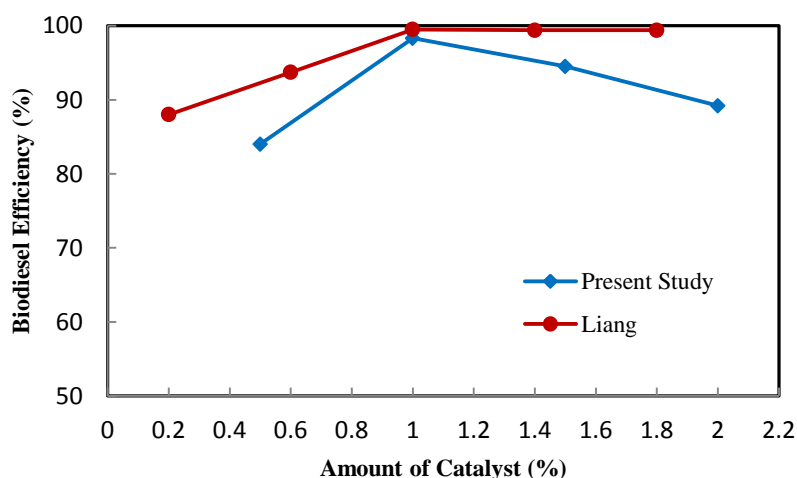


Figure 2- Comparison of catalyst amount effects on biodiesel production efficiency

شکل ۲: مقایسه نتایج اثر غلظت کاتالیست بر بازده بیودیزل

میزان بارگذاری  $K_2CO_3$  بر کاتالیست پایه در این پژوهش با نتایج رانگه و همکارانش، در شرایطی که بیشترین بازده بیودیزل مشابه تحقیق حاضر در ۱ درصد وزنی کاتالیست و دمای  $65^\circ C$  تقریباً یکسان حاصل شده است، مقایسه شد. نتایج نشان می‌دهد، در مدت زمان کوتاه‌تر (۱ ساعت) و با میزان بارگذاری کمتر (۳۵٪)، رانگه و همکارانش به بهترین بازده دست پیدا کردند که می‌تواند مربوط به مدت زمان فعال شدن کاتالیست و نسبت مولی متانول به روغن بیشتر از تحقیق حاضر باشد [۲۶]. لیکن، در مقایسه با نتایج کارا و همکارانش، در شرایطی که میزان بارگذاری کاتالیست مشابه مطالعات زاپاتا (۳۵٪) و نسبت مولی متانول به روغن مشابه تحقیق حاضر است، بیشترین بازده بیودیزل پس از گذشت ۸ ساعت از زمان واکنش و در حضور ۳٪ وزنی کاتالیست  $K_2CO_3/Al_2O_3$ ، ۹۵/۹ درصد حاصل شده است. با وجود اینکه در پژوهش کارا از کاتالیست بیش‌تری در مدت زمان بیشتری نیز استفاده شده است، میزان بازده بیودیزل تولیدی از نتایج پژوهش حاضر کمتر است [۲۵].

همچنین، در بررسی عملکرد کاتالیست‌های با پایه آلومینا، نتایج این پژوهش با نتایج تحقیقات وانلی، بنجاپور و مرادی مقایسه شد. بیشترین بازده تولید متیل‌استر برای  $K_2CO_3/Al_2O_3$  در مطالعه وانلی،  $Ca(NO_3)_2/Al_2O_3$  در مطالعه بنجاپور و  $CaO/Al_2O_3$  در مطالعه مرادی به ترتیب در حضور ۶/۵، ۱۰ و ۶ درصد وزنی کاتالیست به دست آمده است. در حالی که در این مطالعه بیشترین بازده با استفاده از ۱ درصد وزنی کاتالیست  $K_2CO_3/Al_2O_3$  به دست آمده که می‌تواند به دلیل فعالیت بازی بیشتر  $K_2CO_3$  و تفاوت در نسبت بارگذاری ترکیبات بر آلومینا باشد [۲۷، ۲۳، ۲۰]. در همین راستا، با مقایسه نتایج حاصل از مطالعات تانگ در حضور کاتالیست  $KF/Al_2O_3$  مشخص شد که در زمان استفاده از کاتالیست  $KF$  و  $K_2CO_3$ ، برای رسیدن به بازده یکسان، باید درصد وزنی بیشتری از کاتالیست  $KF$  در واکنش شرکت کند [۲۸].

مقایسه نتایج به دست آمده از مطالعات زاپاتا و همکارانش با استفاده از روغن آفتاب‌گردان در حضور کاتالیست پتاسیم کربنات و سدیم کربنات بر پایه گاما-آلومینا نشان می‌دهد که بیشترین بازده در دمای ۵۵ تا ۶۰ درجه سانتی‌گراد، در حضور ۹ درصد وزنی کاتالیست و نسبت مولی ۱۰ به ۵/۵ به ترتیب ۸۹/۸ درصد و ۸۰/۹ درصد حاصل شده است که حاکی از آن است که کاتالیست پتاسیم کربنات از واکنش‌پذیری بیشتری نسبت به سدیم کربنات برخوردار است. همچنین، در مقایسه بازده به دست آمده در حضور کاتالیست پتاسیم کربنات (۸۹/۸٪) با نتایج این تحقیق، بیشترین بازده (۹۹٪) در شرایطی حاصل شده است که از میزان کاتالیست بسیار کمتری استفاده شده است که می‌تواند به دلیل اختلاف در نوع کاتالیست پایه مصرفی باشد [۲۹].

به منظور بررسی معنادار بودن پارامترهای دما، زمان واکنش و میزان کاتالیست، آزمون‌ها براساس آرایه اورتوگونال (L9) طراحی آزمایش تاگوجی، طبق جداول ۱ و ۲، انجام شده که نتایج آن در جدول ۳ مشاهده می‌شود. همچنین، مجموع مربعات (SS) با استفاده از رابطه (۱) محاسبه و میزان میانگین مربعات (MS) و نسبت واریانس از رابطه (۲) براساس درجه آزادی ۲ تعیین و در جدول ۵ ارائه شده است. براساس آنالیز واریانس، پارامترهای با احتمال کمتر از ۰/۰۵ به عنوان پارامتر معنادار و پارامترهای با احتمال بیش از ۰/۱ غیرمعنادار در نظر گرفته می‌شوند.

جدول ۵- نتایج آنالیز واریانس میزان بازده متیل استر

Table 5- Analysis Variance on Methyl Ester efficiency

Variable	Degree of Freedom	SS	MS	Variance Ratio	P
Temperature ( $^\circ C$ )	2	6.68	3.34	1	Not significant
Time (h)	2	95.33	47.67	14.27	Significant
Catalyst (%)	2	262.7	131.35	39.32	Significant

بررسی آنالیز واریانس متغیرهای واکنش، طبق جدول ۵، بیانگر آن است که تغییر مدت زمان واکنش و میزان کاتالیست بر بازده تولید بیودیزل دارای اثر معنادار بوده ولی تغییرات دما بر بازده اثر معناداری نداشته است. شایان ذکر است با تغییر مقادیر هر

یک از پارامترهای واکنش و انجام آزمون‌های متعدد دیگر، ممکن است نتایج متفاوتی از بازده تولید بیودیزل حاصل شود. لذا، نتایج حاصل از این پژوهش مبتنی بر شرایط واکنش‌های در نظر گرفته شده است.

با توجه به جدول ۴، روند تغییرات بازده با افزایش دما از  $55^{\circ}\text{C}$  به  $65^{\circ}\text{C}$  نشان‌دهنده افزایش بازده حدوداً از ۸۷٫۸ درصد به ۸۹٫۹ درصد بوده، ولی در دمای  $75^{\circ}\text{C}$  کاهش جزئی بازده به ۸۹٫۰۳ مشاهده می‌شود. به طور کلی، واکنش ترانس استریفیکاسیون دارای انرژی فعالسازی مثبت بوده و گرماگیر است. بنابراین، افزایش بازده با افزایش دمای واکنش مورد انتظار است [۳۰]. لیکن کاهش مشاهده شده در بازده با افزایش دما از  $65^{\circ}\text{C}$  به  $75^{\circ}\text{C}$  می‌تواند به دلیل تبخیر و تغییر فاز متانول در دماهای بالاتر از نقطه جوش خود باشد. از سوی دیگر، با توجه به جدول ۵ این تغییرات معنادار نیستند. به عبارتی، تغییر دما پارامتر موثری بر بازده واکنش نیست.

به منظور بررسی روند تغییرات بازده تولید بیودیزل با پارامترهای زمان واکنش و درصد‌های وزنی مختلف کاتالیست  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ، علاوه بر انجام آزمایش‌ها طبق طراحی تاگوچی، در دمای واکنش  $65^{\circ}\text{C}$  و نسبت مولی الکل به روغن ۱:۱۵، آزمون‌هایی با زمان‌های واکنش ۰٫۵، ۱٫۵ و ۲٫۵ ساعت و میزان کاتالیست ۲، ۳ و ۵ درصد وزنی نیز انجام گرفت که نتایج در شکل ۳ ارائه شده است.

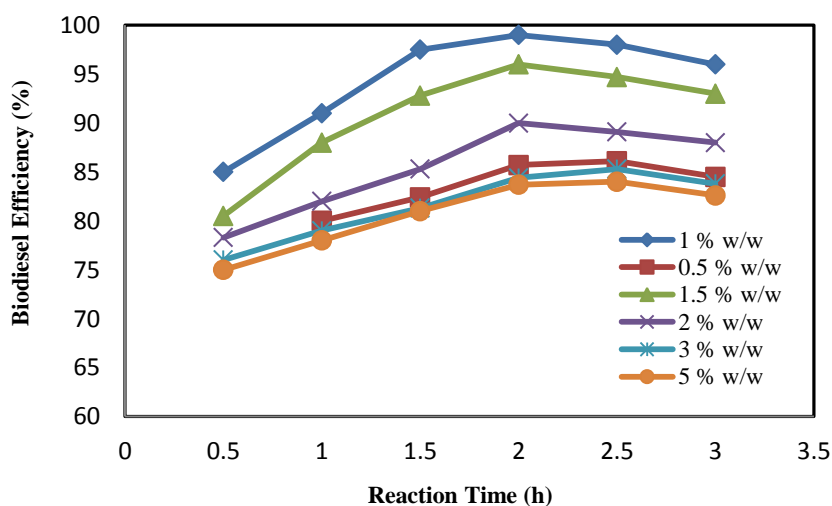


Figure 3- Reaction time and  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  amount effects of on biodiesel production efficiency

شکل ۳- تأثیر زمان واکنش و درصد وزنی کاتالیست  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  بر بازده تولید بیودیزل

همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، با افزایش زمان واکنش در درصد‌های مختلف کاتالیست، بازده تولید متیل استر تا ۲ ساعت از زمان اختلاط واکنش‌گرهای متانول و روغن روند صعودی داشته ولی، با افزایش بیشتر زمان، کاهش جزئی در بازده مشاهده می‌شود که می‌تواند به دلیل پیشرفت واکنش صابونی شدن در رقابت با واکنش اصلی و عدم امکان جداسازی مناسب محصولات در اثر تشکیل امولسیون صابونی باشد. بررسی اثر زمان واکنش در مقالات نشان می‌دهد که افزایش زمان واکنش تا رسیدن به نقطه تعادل، معمولاً، منجر به افزایش بازده می‌شود و حساسیت درصد تبدیل نسبت به زمان، در زمان‌های بالاتر کمتر از زمان‌های اولیه انجام واکنش است [۱۷، ۱۱]. لذا، با توجه به شکل، به نظر می‌رسد که واکنش تولید بیودیزل با گذشت تقریباً دو ساعت به نقطه تعادلی و بیشترین مقدار تولید بیودیزل (حدود ۹۹٪) رسیده است.



همچنین، شیب نمودار، در زمان‌های ۰/۵ تا ۲ ساعت بعد از شروع واکنش، تغییرات شدید بازده را نشان می‌دهد که با نتایج تحلیل آماری انجام‌گرفته در جدول ۵ تطابق خوبی دارد و معناداربودن اثر تغییرات زمان بر بازده تولید بیودیزل را تایید می‌کند.

## نتیجه‌گیری

در مطالعه حاضر، به‌منظور تولید بیودیزل از روغن پسماند و بررسی روند تغییرات بازده تولید بیودیزل، از کاتالیست هتروژن پتاسیم کربنات برپایه آلومینا در درصدهای وزنی ۰/۵ تا ۵ در زمان واکنش ۰/۵ تا ۳ ساعت و دمای واکنش ۵۵ تا ۷۵ درجه سانتی‌گراد استفاده شد. نتایج نشان می‌دهد که بیشترین بازده تولید بیودیزل (۹۹ درصد)، در حضور ۱ درصد وزنی از این کاتالیست ناهمگن، در نسبت مولی متانول به روغن ۱:۱۵، دمای واکنش  $65^{\circ}\text{C}$  و بعد از گذشت زمان ۲ ساعت، به‌دست آمده است. به‌منظور کاهش تعداد آزمایش‌ها و به‌دست آوردن نقطه بهینه از روش طراحی آزمایش تاگوچی سه‌سطحی با سه متغیر درصد کاتالیست، دما و زمان واکنش استفاده شد. متغیرهای فرایند تولید بیودیزل در سه سطح دمایی ۵۵، ۶۵ و ۷۵ درجه سانتی‌گراد، غلظت‌های کاتالیست ۰/۵، ۱ و ۱/۵ درصد وزنی و سطوح زمانی ۱، ۲ و ۳ ساعت انتخاب شدند. مقایسه نتایج به‌دست آمده برای کاتالیست‌های با پایه آلومینا نشان می‌دهد که بارگذاری  $\text{K}_2\text{CO}_3$  نسبت به  $\text{KNO}_3$  و  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  می‌تواند بازده تولید بیودیزل را افزایش دهد.

همچنین، بررسی اثر پارامترهای دما، زمان واکنش و میزان کاتالیست نشان می‌دهد که تغییرات دما در بازه (۷۵-۵۵) درجه سانتی‌گراد، اثر معناداری بر بازده تولید بیودیزل ندارد. لیکن، اثر تغییرات زمان ماند و میزان کاتالیست مورد استفاده بر درصد تبدیل واکنش کاملاً معنادار است.

## منابع

1. J. Sheehan, V. Camobreco, J. Duffield and M. Graboski, *Life cycle inventory of biodiesel and petroleum diesel for use in an urban bus*, National Renewable Energy Laboratory, N.R.E.L./SR-580-24089 UC Category 1503, 1998.
2. H. Baghpour, B. Ghoobadian, A.Znouzi, T.Tavakoli, A. Mohammadi and M. Feyzalanezhad, "Biodiesel production of waste oil using transesterification method," *5th National Congress of Agricultural Machinery Engineering and Mechanization*, Tarbiat Modares University, Tehran, 2010. (In Persian)
3. L. Lin, Z. Cunshan, S. Vittayapadung, S. Xiangqian and D. Mingdong, "Opportunities and challenges for biodiesel fuel," *Apply Energy*, 88, 2011, pp. 1020-1031.
4. A. Demirbas, "New liquid biofuels from vegetable oils via catalytic pyrolysis," *Energy Educ Sci Technol*, 21, 2008, pp.1-59.
5. Y. Zhang, M. A. Dube, D. D. McLean and et al, "Biodiesel production from waste cooking oil, process design and technological assessment," *Bioresour Technol*, 89, 2003, pp. 1-16.
6. I. Reyero, G. Arzamendi, S.Zabala, and L. M. Gandía, "Kinetics of the NaOH-catalyzed transesterification of sunflower oil with ethanol to produce biodiesel," *Fuel Processing Technology*, 129, 2015, pp.147-155.
7. M. Charoenchaitrakool, and J. Thienmethangkoon, "Statistical optimization for biodiesel production from waste frying oil through two-step catalyzed process," *Fuel Processing Technology*, 92, 2011, pp.112-118.
8. X. Liang, S. Gao, H. Wu and J. Yang, "Highly efficient procedure for the synthesis of biodiesel from soybean oil," *Fuel Processing Technology*, 90, 2009, 701-704.
9. M. Canakci and J. Van Gerpen, "A Pilot Plant to produce Biodiesel from High Free fatty acid Feedstocks," *American Society of Agricultural Engineers Journal*, 46, 2003, pp. 945-954.
10. S.H, Hanis Yasmin Sayid Abdullah, N. Hanis Mohamad Hanapi, A. Azid, R. Umar, H. Juahir, H. Khatoon and A. Endut, "A review of biomass-derived heterogeneous catalyst for a sustainable biodiesel production," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 70, 2017, pp. 1040-1051.
11. S. Qing, G. Jixian, L. Yuhui, and W. Jinfu, "Reaction Kinetics of Biodiesel Synthesis from Waste Oil Using a Carbon-based Solid Acid Catalyst," *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 19, 201, pp. 163-168.
12. A. C. Alba-Rubio, M. L. Alonso Castillo, M. C. G. Albuquerque, R. Mariscal, C. L. Cavalcante Jr and M. Lopez Granados, "A new and efficient procedure for removing calcium soaps in biodiesel obtained using CaO as a heterogeneous catalyst," *Fuel*, 95, 2012, pp. 464-70.

13. F. Goodarzi and A. Izadi Bakhsh, "Study on the review of the production of biodiesel by using acid, game and enzyme catalysts," *National Conference on Modern Technologies in Chemistry and Chemical Engineering*, Tehran, Iran, 2013. (In Persian)
14. Y. Watanabe, Y. Shimada, A. Sugihara and et al, "Enzymatic conversion of waste edible oil to biodiesel fuel in a fixed-bed bioreactor," *Journal of the American Oil Chemists Society*, 78, No. 7, 2001, pp. 703-707.
15. H. Sun, Y. Ding, J. Duan, Q. Zhang, Z. Wang, H. Loua and X. Zheng, "Transesterification of sunflower oil to biodiesel on ZrO<sub>2</sub> supported La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst," *Bioresource Technology*, 101, 2010, pp. 953-958.
16. H. Haziratul Mardhiah, H. Chyuan Ong, H. H. Masjuki, S.Lim and H. V. Lee, "A review on latest developments and future prospects of heterogeneous catalyst in biodiesel production from non-edible oils," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67, 2017, pp. 1225-1236.
17. N. Degirmenbasi, S. Coskun, N. Boz and D. M. Kalyon. "Biodiesel synthesis from canola oil via heterogeneous catalysis using functionalized CaO nanoparticles," *Fuel*, 153, 2015, pp. 620-627.
18. I. Lukic, J. Krstic, D. Jovanovi and D. Skala, "Alumina/silica supported K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> as a catalyst for biodiesel synthesis from sunflower oil", *Bio resource Technology*, 100, 2009, pp. 4690-4696.
19. K. Colombo, L. Ender and A. Andre Chivanga Barros, "The study of biodiesel production using CaO as a heterogeneous catalytic reaction," *Egyptian Journal of Petroleum*, 26, 2017, pp. 341-349.
20. W. Xie, H. Peng and L. Chen, "Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst," *Applied Catalysis A: General*, 300, 2006, pp. 67-74.
21. M. Omraei, *Production of biodiesel from rapeseed oil using heterogeneous catalyst*, Master's Thesis, Department of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, 2011. (In Persian)
22. M. Agarwal, G. Chauhan, S. P. Chaurasia and K. Singh, "Study of catalytic behavior of KOH as homogeneous and heterogeneous catalyst for biodiesel production," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43, 2012, 89-94.
23. S. Benjapornkulaphong, C. Ngamcharussrivichai and K. Bunyakiat, "Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported alkali and alkali earth metal oxides for transesterification of palm kernel oil and coconut oil," *Chemical Engineering Journal*, 145, 2009, pp. 468-474.
24. J. Pauloda Costa Evangelista, A. DuarteGondim, L. DiSouza, A. SouzaAraujo, "Alumina-supported potassium compounds as heterogeneous catalysts for biodiesel production," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 59, 2016, pp. 887-894.
25. N. Boz and M. Kara, "Solid base catalyzed transesterification of Canola oil," *Chemical Engineering Communications*, 196, 2008, pp. 79 -92.
26. P. E. Range, E. R. Lachter, R. AS San Gil, A. V. Coelho, I. A. Sidi, R. L. Poubel, A. da Costa Faro Jr and A. LF de Souza, "Characterization and catalytic activity of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the transesterification of sunflower oil with conventional heating and microwaves" *Chem. Nova*, 38, 2015, pp. 4023-4042.
27. G. H. Moradi, M. Mohadesi, R. Rezaei and R. Moradi, "Biodiesel Production using CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst Synthesized by Sol-Gel Method" *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 93, 2015, pp. 1531-1538.
28. Y. Tang, H. Ren, F. Chang, X. Gu and J. Zhang, "Nano KF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles as an efficient catalyst for no-glycerol biodiesel production by coupling transesterification," *The Royal Society of Chemistry*, 7, 2017, pp. 5694-5700.
29. C. A. G. Zapata, D. B. Martínez, C. A. Collazos, H. E. C. Acuña, J. A. Cuervo and C.P. Fernandez, "Productions of sunflower oil biodiesel and used cooking oil through heterogeneous catalysts compared to conventional homogeneous catalysts," *Journal of Physics: Conference Series*, 786, 2017, pp. 20-25.
30. H. Nouredini and D. Zhu, Kinetics of Transesterification of Soybean Oil, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 74, No. 11, 1997, pp. 1457-1463.

## English Abstract

# Effects of Important Parameters on Biodiesel Production using Heterogeneous Potassium Carbonate/Alumina Catalyst and Rapeseed Oil

Elmira Yazdanian<sup>1</sup>, Nooshin Gholipour Zanjani<sup>2</sup>, Arash Kamran Pirzaman<sup>3\*</sup>

1- Department of Chemical Engineering, University of Science and Technology of Mazandaran, Behshahr, Iran, Elmira\_yazdanian@yahoo.com

2- Department of Chemical Engineering, Standard Research Institute, Petrochemical Research Group, Alborz, Iran, n.gholipour@standard.ac.ir

3- Department of Chemical Engineering, University of Science and Technology of Mazandaran, Behshahr, Iran, a.kamran@mazust.ac.ir

\*Correspondent author

(Received: 2017.08.19, Received in revised form: 2017.09.27, Accepted: 2017.10.03)

Biodiesel, due to its environmental benefits and similar properties with diesel, is considered as a fossil fuel alternative. Rapeseed oil is used to produce biodiesel in presence of  $K_2CO_3/Al_2O_3$ . For catalyst preparation  $K_2CO_3$  was loaded on the  $Al_2O_3$  as support using impregnation. Taguchi's experimental setup was used in a completely randomized design with two replications for transesterification reaction and investigating the effects of reaction time, temperature and catalyst concentration on biodiesel production efficiency and to optimize the number of experiments. Also, molar ratio of 15 to 1 (alcohol:oil), catalyst concentrations of 0.5, 1, 1.5, 2, 3 and 5 wt.%, reaction temperatures of 55, 65 and 75 °C, reaction times of 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 and 3 hr. and stirring rate of 600 rpm was used for transesterification reaction. Highest biodiesel yield (99%) was obtained by transesterification process at 65 °C using 2 wt. % of  $K_2CO_3/Al_2O_3$  for 2 hr. Comparing these results to other researcher's results shows that the loading ratio of  $K_2CO_3$  compared to  $KNO_3$  and  $Ca(NO_3)_2$  can increase the biodiesel production efficiency in alumina-based catalysts. Analysis of variance analysis with regard to catalyst, reaction time and temperature variables indicates that temperature changes have no significant effect on the efficiency of methyl ester production, but the effects of time and catalyst concentration on the reaction rate is quite significant.

**Keywords:** Biodiesel, Heterogeneous Catalyst, Potassium Carbonate/Alumina, Transesterification