

مکابو

فصلنامه علمی تخصصی

انجمن علمی دانشجویی مهندسی مکانیک بیوسیستم

صاحب امتیاز: انجمن علمی دانشجویی مهندسی مکانیک بیوسیستم دانشگاه تربیت

مدرس (معاونت فرهنگی و اجتماعی)

مدیر مسئول و سردبیر: هانیه صمدی

دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مکانیک بیوسیستم دانشگاه تربیت مدرس

مدیر اجرایی و دبیر تحریریه: بهنام حسینقلی‌لو

دانش آموخته‌ی کارشناسی ارشد مهندسی مکانیک بیوسیستم دانشگاه تربیت مدرس

هیئت تحریریه:

دکتر ابراهیم فیاضی، دکتر محمدعلی ابراهیمی، هاشم صمدی، محمدحسین رحمانی، لیلا

امیرسیدی، کیوان ویسی، ژیلا مربوتی، سینا اعترافی، مهدی نوجوان، آرمین فتاح‌پور، سعید

شریفی، هانیه صمدی

طراح جلد: پدram قیاسی

طراح و صفحه‌آرا: پدram قیاسی، سینا اعترافی

ویراستار: هانیه صمدی

سال دوم. شماره ۶. تابستان ۱۳۹۷

نشانی پستی: کیلومتر ۱۷ اتوبان تهران کرج، بلوار پژوهش، دانشکده

کشاورزی دانشگاه تربیت مدرس، گروه مهندسی مکانیک بیوسیستم،

طبقه‌ی اول، اتاق ۱۳۱ الف

پست الکترونیکی: mechabio95@gmail.com

آدرس وبلاگ: bea-tmu.blogfa.com

قیمت: ۵۰۰۰ تومان

این نشریه دارای شماره مجوز ۳۴۸۸۴ در تاریخ ۱۰/۱۱/۱۳۹۵ از

معاونت فرهنگی و اجتماعی دانشگاه تربیت مدرس است.

۱ سخن سردبیر

۲ ثروتی که به آتش کشیده می شود

۴ چالش نفت و گاز در ایران

۵ ضرورت مدیریت آب

۸ سامانه ماشین بینایی بی وقفه

۹ اینترنت اشیاء

۱۰ نیروگاه های خورشیدی شناور در دریا

۱۱ مصاحبه

۱۲ اختراع

۱۴ مصاحبه دکتری

همکاری علمی ایران و هند برای مدیریت

۱۵ منابع آب

۱۷ هشتمین همایش ملی امنیت صنایع غذایی

۱۸ انجمن برگزیده

۱۹ مقاله



سخن سردبیر



تورا بر جمله هستی پیش دستی

زهی نام تو سر دیوان هستی



وحشی بافقی

به نقل قول از مایکل جردن، مشهورترین بازیکن بسکتبال دنیا: استعداد های فردی برندگان بازی های کوچک هستند اما کار و هوش تیمی، قهرمان مسابقات جهانی.

افراد با استعداد می توانند موفقیت های بسیاری به ارمغان بیاورند، اما چنین موقعیت هایی محدود هستند و فراتر از یک نقطه ی خاص کشش ندارند در صورتی که کار تیمی و مشارکت برای صعود به ارتفاعات بلندتر، ضروری است. زمانی کار جمعی و گروهی، به سمت کار تیمی حرکت می کند که در اثر تعامل اعضای گروه، بدون صرف ورودی بیشتر، خروجی بیشتری ایجاد شود.

با عطف به کار تیمی دانشجویان، موفق شدیم ششمین شماره از فصلنامه علمی - تخصصی مکابو را با رعایت اصول اخلاق علمی و حرفه ای به مرحله چاپ برسانیم و از این بابت خدا را شاکریم که توانایی و پشتکاری به ما عطا نمود تا بتوانیم با تلاش و پشتکار آهنین، هم چنان به تهیه و تنظیم مطالب علمی مرتبط با گروه مهندسی مکانیک بیوسیستم در جهت انتشار علم ناچیز خود تلاش کنیم.

هانیه صمدی

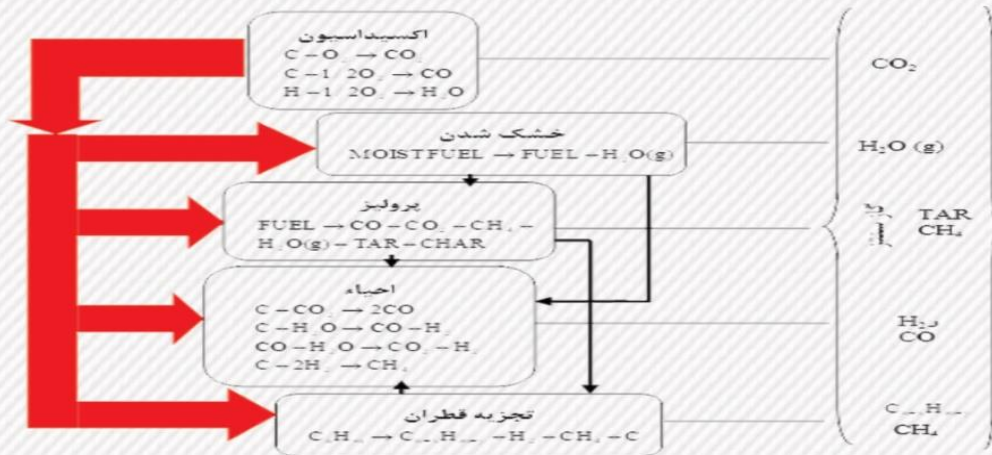


ثروتی که به آتش کشیده می‌شود!

زیست توده، یکی از مهم‌ترین منابع انرژی پس از ذغال سنگ، نفت و گاز طبیعی در سراسر جهان می‌باشد. بیوانرژی یا انرژی حاصل از زیست توده به طور گسترده می‌تواند به عنوان یک گزینه قابل دوام برای جایگزینی سوخت‌های فسیلی استفاده شود. کاهش سوخت‌های فسیلی و تلاش دولت مردان برای کاهش تولید گاز گلخانه ای CO_2 انگیزه محققان را برای یافتن سوخت‌های جایگزین به نسبت پاک، فراوان و کربن خنثی افزایش داده است. اعتقاد بر این است که ۶۰٪ از اثر گازهای گلخانه‌ای از انتشار CO_2 و از طریق احتراق سوخت‌های فسیلی حاصل می‌شود. فناوری تبدیل زیست توده به چهار دسته عمومی طبقه بندی می‌شود: فرآیندهای احتراق مستقیم، فرآیندهای بیوشیمیایی، فرآیندهای آگرو شیمیایی و فرآیندهای حرارتی. احتراق مستقیم یکی از فرآیندهای اولیه برای به دست آوردن انرژی از زیست توده است. انرژی تولید شده از احتراق مستقیم برای ارائه گرما و/یا بخار برای پخت و پز، گرم کردن فضا، فرآیندهای صنعتی و همچنین برای تولید برق استفاده می‌شود.

فرآیندهای بیوشیمیایی فرآیندهای هستند که از هضم بی هوازی و تخمیر الکلی تشکیل شده اند. در مقابل فرآیندهای آگرو-شیمیایی یک روشی است که به طور عمده از فرآیندهای مکانیکی، مانند استخراج روغن کلزا از دانه‌های کلزا استفاده می‌کند. فرآیندهای تبدیل ترموشیمیایی به فرآیندهای گازی سازی، پرولیز، استخراج سیال فوق داغ و سوخت مایع تقسیم می‌شوند. گازی سازی زیست توده در سال‌های اخیر با انواع مختلف زیست توده از قبیل بقایای نیشکر، کاه گندم، زائدات چوبی و ... انجام شده است. گازی سازی می‌تواند به طور بالقوه کارآمدتر از احتراق مستقیم سوخت به دلیل (۱) سوختن دردمای بالاتر (۲) استفاده از گازهای سنتز در سلول‌های سوختی (۳) تولید هیدروژن و اتانول از گاز سنتز (۴) تولید محدوده وسیعی از سوخت‌ها توسط فرآیند فیشر-تروپش باشد.

گازی سازی یکی از روش‌های امیدوار کننده می‌باشد، که در آن ضایعات مواد اولیه و زیست توده به گاز سنتز تبدیل می‌شود. گازی سازی یک فرایندی است که در آن مواد حاوی کربن مانند زیست توده و ذغال سنگ در دمای بالا (بیش از $700^{\circ}C$) در حضور اکسیژن و یا یک عامل اکسید کننده مانند CO_2 ، هوا، اکسیژن یا بخار به منواکسید کربن، هیدروژن، متان، دی اکسید کربن و همچنین هیدروکربن‌های سبک مانند اتان و پروپان و هیدروکربن‌های سنگین‌تر مانند قطران، تبدیل می‌شود. گازهای نامطلوب، مانند اسید سولفوریک و اسید کلریدریک (هیدروکلراید)، و یا گازهای بی‌اثر مانند نیتروژن همچنین می‌تواند در گاز سنتز وجود داشته باشد. حضور این مواد بستگی به زیست توده و به شرایط فرایند عملیاتی گازی سازی بستگی دارد. ذغال تولید شده از فرایند گازی سازی مخلوطی از کسر تبدیل نشده مواد آلی می‌باشد که تا حد زیادی دارای کربن و خاکستر است. مقدار بخش مواد آلی تبدیل نشده به طور عمده به فناوری گازی سازی و شرایط عملیاتی بستگی دارد. از سوی دیگر، میزان خاکستر بستگی مواد اولیه دارد. مراحل اصلی فرایند گازی سازی در شکل زیر نشان داده شده است. فرایند خشک شدن، پرولیز، احتراق و احیاء ۴ فرایند اصلی می‌باشند در یک سامانه گازی ساز اتفاق می‌افتد. باگاس یا بقایای نیشکر یکی از مهم‌ترین محصولات فرعی تولید شکر از نیشکر می‌باشد که پس از عصاره گیری نیشکر بصورت قطعات ریز تراشه نی (فیبر) مخلوط با بافت



چوب پنبه‌ای مغزه‌نی (بنام پیت) بدست می‌آید. تولید متوسط نیشکر در هر هکتار حدود یکصد تن می‌باشد و بر اساس تجربیات به دست آمده در خوزستان پس از استحصال شربت از نیشکر حدود ۳۲ تن باگاس از هر هکتار به دست می‌آید. هم اینک حدود یک میلیون و ۸۰۰ هزار تن تفاله باگاس در سال در استان خوزستان تولید می‌شود که در صورت برنامه ریزی مناسب در زمینه بازیافت آن‌ها علاوه بر حفظ محیط زیست و ایجاد درآمد جانبی، از آن می‌توان به منظور رفع مقداری از انرژی مورد نیاز برای کارخانجات نیشکر بهره برد.



گاز سنتز تولید شده از فرآیند گازی سازی بر هر حسب ترکیبات آن می‌تواند مورد استفاده‌های مختلفی قرار گیرد. این گاز می‌تواند در موتورهای درونسوز، توربین بخار، توربین گازی، میکروتوربین و سلول‌های سوختی مورد استفاده قرار گیرد. در حال حاضر نمونه‌ای از پایلوت دستگاه گازی‌ساز ۲۰ کیلووات و با خوراک اولیه باگاس نیشکر به همکاری دانشگاه تربیت مدرس و پژوهشگاه نیرو طراحی و ساخته شده است و آزمایش‌هایی برای ارزیابی عملکرد آن در حال اجرا می‌باشد.



هاشم صمدی

دانشجوی دکتری مهندسی مکانیک بیوسیستم

h.samadi1987@gmail.com

چالش نفت و گاز در ایران

با وجود اینکه در دهه‌های اخیر، بحث استفاده از انرژی‌های تجدیدپذیر همواره میحثی پرطرفدار و چالش برانگیز بوده است اما هنوز هم سوخت‌های فسیلی منبع درجه اول تأمین انرژی در سراسر جهان به شمار می‌روند و طبق آخرین پیش‌بینی‌ها تا دوپست سال دیگر نیز این منابع نمی‌توانند جایگزین سوخت‌های فسیلی شوند.

ایران جزو کشورهای غنی در حوزه ذخایر زیرزمینی محسوب می‌شود. ایران به طور کلی حدود ۱۸٪ از ذخایر گازی جهان و ۳/۹٪ از ذخایر نفت جهان را دارد. میدان گازی پارس جنوبی بزرگترین میدان گازی جهان است که ۱۸٪ از کل ذخایر گازی جهان را تشکیل می‌دهد. سهم ایران از این میدان ۹٪ است که ۳ برابر کل ذخایر گازی آمریکاست.

کشور ایران در جهان از حیث تولید نفت رتبه چهارم و از حیث تولید گاز رتبه هفتم را داراست. این امر در حالی است که کشورمان از نظر ذخایر هیدروکربوری (ذخایر موجود در زیرزمین) رتبه اول را دارد اما از آنجائیکه که ضریب بازیافت در خصوص نفت خام، ضریب نسبتاً پایینی (۶/۲۴٪) است و عمده مخازن در دوره دوم و سوم عمر خود به سر می‌برند و فشار طبیعی مخزن کاهش یافته است، موجب شده است که نتوانیم از ذخایر خود به نحو مطلوب استفاده کنیم. بیش از ۱۲۰ سال از عمر صنعت نفت ما می‌گذرد. صنعتی که با واگذاری امتیاز داری در سال ۱۲۸۰ ه.ش آغاز شد و تاکنون به حیات خود ادامه داده است. نفت و گاز به دلیل تأثیری که بر اقتصاد و سیاست کشورها دارند جزو منابع استراتژیک و حساس هستند. لذا نیازمند قواعد حقوقی و مقررات ویژه هستند و با قوانین مدنی و تجارت امکان نظام مندی مسائل مربوط به آن‌ها وجود ندارد.

همچنین قراردادهایی که در زمینه اکتشاف، استخراج و فروش نفت و گاز منعقد می‌شوند، بسیار پیچیده و کاملاً متفاوت از قراردادهای مربوط به سایر منابع معدنی هستند که یکی از دلایل آن این است که ما در این نوع قراردادها با موجود زنده‌ای به نام نفت روبه‌رو هستیم که استخراج آن جزو پیچیده‌ترین فعالیت‌هاست.

قراردادهای نفتی ایران سیر تحولی را از قراردادهای امتیازی، به سمت قراردادهای مشارکت در تولید، بیع متقابل و IPC طی کرده است. قرارداد IPC جدیدترین نوع قرارداد صنعت نفت است که با بازه‌ای در حدود ۲۵ الی ۳۰ سال، تمامی عملیات بالادستی از اکتشاف تا بهره‌برداری را دربرمی‌گیرد. این قرارداد در حال حاضر بسیار چالش برانگیز است چرا که از نظر عده‌ای به دلیل بالا بودن مدت زمان آن و حضور شرکت‌های خارجی در تمام مراحل عملیات، این قراردادها برای ایران نوعی پسرفت محسوب می‌شوند اما با وجود تمامی مناقشات، این نوع از قراردادها تحت عنوان شرایط عمومی قراردادهای بالادستی به تصویب هیئت وزیران رسید و در حال حاضر در کنار سایر قراردادهای در کشور اجرا می‌شود.

در حال حاضر کشور ما از ۸ می ۲۰۱۸ با توجه به رویکرد دولت آمریکا در خصوص بگرام، در شرایط تحریمی به سر می‌برد. شرکت‌های بین‌المللی نفتی اروپایی و آمریکایی به دلیل وابسته بودن منافعشان به آمریکا معمولاً خواستار ورود به بازار ایران نیستند و حتی شرکت نفتی توتال پس از آغاز تحریم‌ها از قرارداد منعقد شده در خصوص فاز ۱۱ میدان گازی پارس جنوبی خارج شد. همچنین دور جدید تحریم‌ها از ۱۳ آبان شروع خواهد شد و سیاست آمریکا به صفر رساندن صادرات نفت ایران است و باید دید که آمریکا تا چه اندازه در حذف نفت ایران در بازار موفق خواهد بود.

با توجه به شرایط خاص کشورمان، ما نیازمند متخصصین در حوزه مباحث فنی و قراردادی نفت و گاز و فرآوری این ذخایر با ارزش جهت افزایش ارزش افزوده و همچنین وجود منابع مالی عظیم برای سرمایه‌گذاری، جهت قطع وابستگی به شرکت‌های خارجی هستیم، چرا که به قول اساتید خام فروشی هنر نیست!!!



ژیلا مربوتی

دانشجوی کارشناسی ارشد حقوق نفت و

گاز دانشگاه تهران

ضرورت مدیریت آب در کشور

انسان از گذشته های دور با آب پیوند ناگسستنی دارد. منابع آب در شکل گیری اکثر تمدن های جهان نقش مهم و حیاتی داشته و دارد به گونه ای که قسمتی از رسوم و ملل مختلف جهان در مورد این مایع ضروری و حیاتی است. اهمیت آب نزد مللی که در نقاط کم آب جهان سکونت داشته اند و زندگی می کنند، بیشتر از سایر ملل است.

اگر چه حجم آب های موجود بر روی کره زمین نسبتاً زیاد می باشد و این میزان ۲.۱ میلیارد متر مکعب برآورد شده است که می توان آن را لایه مایعی به عمق ۲۶۵۰ متر فرض کرد که به طور یکسان سرتاسر زمین را احاطه کرده است، اما بالغ بر ۹۷ درصد از این آب ها که در دریاها و اقیانوس ها متمرکز هستند، شور است و در حدود ۲ درصد آن شیرین می باشد که بیشتر از ۱ درصد آن به صورت یخ در یخچال های مناطق قطبی تجمع یافته اند. تنها کمتر از ۱ درصد آن به صورت منابع آبی برای شرب و زراعت قابل مصرف است و قسمت زیادی از آن نیز در اعماق زمین و دور از دسترس انسان قرار دارد که استخراج آن هزینه بردار می باشد. به علاوه، منابع آب شیرین نیز به صورت یکسان و یکنواخت در سطح زمین توزیع نشده است. در حال حاضر ۹ کشور جهان ۶۰ درصد کل منابع آب شیرین را به خود اختصاص می دهند که عبارتند از: کانادا، چین، هند، کلمبیا، پرو، برزیل، روسیه، اندونزی و آمریکا.

از طرف دیگر حدود ۸۰ کشور جهان با کمبود آب مواجه هستند، مانند کشور ایران و برخی از آن ها تقریباً به هیچ منبع آب شیرین قابل توجه دسترسی ندارند مانند: کویت، مالت، بحرین، امارات متحده عربی، سنگاپور، اردن و لیبی. طبق آمار برنامه عمران ملل متحد که در سال ۲۰۰۶ به نشر رسید:

۱/۱ میلیارد نفر به آب آشامیدنی دسترسی ندارند؛ ۶/۲ میلیارد نفر به آب کافی برای بهداشت دسترسی ندارند؛ ۷۰۰ میلیون نفر در ۴۳ کشور جهان با مشکل کمبود پیوسته آب مواجه هستند؛ ۸/۱ میلیون کودک زیر ۵ سال هر روز از ابتلا به اسهال در اثر کمبود آب آشامیدنی سالم از بین می روند.

یکی از تنگناهای اساسی کشور ایران کافی نبودن آب برای مصارف گوناگون اعم از شرب صنعت، کشاورزی و محیط های طبیعی است.

نیاز روز افزون انسان به آب از یکسو و کمبود آن از سوی دیگر بویژه در مناطق خشک و نیمه خشک جهان، باعث افزایش بهره برداری از منابع آب، بخصوص منابع آب زیرزمینی شده است. منابع آب های زیرزمینی از حساسیت فوق العاده های برخوردار است که متأسفانه مورد استفاده بی رویه قرار می گیرند. بنابراین، ضروری است منابع آب زیرزمینی به طور جدی تر مدیریت شده و بر نحوه مصرف آن نظارت بیشتری شود. از سویی رشد فزاینده تقاضای آب برای انواع مصارف و محدودیت نسبی منابع آب به ویژه در کشورهای با اقلیم خشک و نیمه خشک و از طرف دیگر کاهش کیفیت منابع آب قابل دسترس، باعث شده که در بسیاری از کشورهای جهان نگرش سیستماتیک و سنتی مدیریت منابع آب مورد بازنگری کلی قرار گیرد که بر این اساس باید کشور ایران نیز با بومی کردن مفهوم مدیریت یکپارچه منابع آب براساس مبانی ارائه شده جهانی و تجربیات ملی وارد عمل شود. سازمان برنامه و بودجه با ارائه گزارشی وضعیت منابع آب در ایران را بحرانی دانست و اعلام کرد که این بحران زودگذر و موقتی نیست و می تواند مهاجرت گسترده در مناطق شرقی و مرکزی کشور را به دنبال داشته باشد. ریشه های این بحران به عواملی چون تغییر اقلیم، افزایش جمعیت، بهره وری پایین بخش کشاورزی، عدم توجه به موضوع آمایش سرزمین، عدم توجه به ارزش اقتصادی آب، حفر بی رویه چاه های عمیق و... برمی گردد. از جمله راهکارها، راهبردها و سیاست هایی که باید مورد توجه بیشتر قرار بگیرد، می توان به موارد زیر اشاره کرد:

- ۱) اجماع متولیان برنامه ریزی توسعه اقتصادی-اجتماعی، بخشی و کالبدی به نظام یکپارچه مدیریت سرزمین مبتنی بر آمایش سرزمین؛
- ۲) فراهم کردن زمینه اجرایی شدن راهبردهای بلندمدت بخش آب از منظر آمایش سرزمین؛
- ۳) طراحی و اعمال سازوکار قیمتی تبعیضی برای مناطق کشور با توجه به نوع محصول اعم از صنعتی و کشاورزی و نوع فناوری تولید؛
- ۴) برقراری تعرفه یا جریمه های بازدارنده مصرف بیش از حد استاندارد؛
- ۵) ایجاد و توسعه بازارهای محلی آب؛
- ۶) الزام فعالیتهای صنعتی به به روزرسانی فناوری؛

- (۷) تدوین الگوی کشت متناسب با اقلیم مناطق مختلف کشور؛
- (۸) تمرکز استقرار صنایع با مصرف بالای آب در سواحل جنوبی کشور؛
- (۹) بازسازی شبکه آب و فاضلاب؛
- (۱۰) رعایت کلیه ملاحظات زیست محیطی؛
- (۱۱) عدم انتقال بیشتر آب بین حوضه‌ای برای مصارف کشاورزی و صنعت؛
- (۱۲) ارتقای بهره‌وری و صرفه‌جویی؛
- (۱۳) ساماندهی کمی و کیفی زهاب‌های کشاورزی؛
- (۱۴) فرهنگ‌سازی عمومی و ایجاد انگیزه درخصوص مدیریت مصرف آب شرب؛
- (۱۵) الزام فعالیت‌های صنعتی و ساختمان‌های طبقاتی به اجرای سیستم‌های تصفیه فاضلاب و بازچرخانی آب؛
- (۱۶) نصب کنتورهای هوشمند؛
- (۱۷) بهره‌برداری از ظرفیت کشاورزی فراسرزمینی؛
- (۱۸) ایجاد هماهنگی لازم بین قوای سه‌گانه برای انسداد چاه‌های غیرمجاز؛
- (۱۹) الزام به ممنوعیت کاشت محصولات تولیدی در فضای باز؛
- (۲۰) خرید چاه‌های کم‌بازده کشاورزی برای تعادل بخشی منابع آب زیرزمینی؛
- (۲۱) توجه ویژه به افزایش تراز مثبت تجارت آب مجازی؛
- (۲۲) تعیین استاندارد وسعت فضای سبز و نوع گیاهان مورد استفاده و میزان آب قابل مصرف با توجه به اقلیم مناطق مختلف کشور.
- با توجه به مطالب و موضوعات که در بالا بیان شد، می‌توان چنین نتیجه‌گیری کرد که آب مایه حیات است، نقش و اهمیت آب در سوره‌ها و آیات متعدد قرآن شریف نشان دهنده‌ی با ارزش بودن آب است. خداوند متعال در قرآن کریم بیان داشته است که برای آماده شدن به عبادت با آب طهارت نمائید. همچنان آب را مایه برکت و منشأ روزی بشر در آیات مختلف قرآن شریف معرفی نموده است. حجم آب تمام آب‌های کره زمین در حدود ۱۳۶۰ میلیون کیلومتر مربع تخمین زده شده است. منابع آب عبارتند از آب‌های زیرزمینی، آب‌های جوی «باران و برف»، آب‌های سطحی «رودخانه، دریاچه، دریا و اقیانوس» و همچنین بخشی از آب موجود در کره زمین به شکل بخار در

اتمسفر و به صورت جامد در یخچال‌های طبیعی می‌باشد. بخش زراعت به دلیل آبیاری محصولات بیشترین مصرف آب را به خود اختصاص داده است. از سال ۱۹۶۰ میلادی حد اوسط میزان برداشت آب در سطح جهان جهت آبیاری زمین‌ها ۶۰ درصد افزایش یافته است که از جمله ۲۰ الی ۳۰ درصد آن تبخیر یا جاری شده و ضایع می‌شود. حجم آب‌های شیرین در کل جهان ۲ الی ۸/۲ درصد می‌باشد که قسمتی از این آب در زیرزمین و یخچال‌های طبیعی موجود است.

منابع آب در شکل‌گیری اکثر تمدن‌های جهان نقش اساسی داشته است و اهمیت آب در نزد مردمی که در نقاط کم‌آب جهان زندگی می‌کنند، بیشتر از کسانی است که در نقاط پر آب جهان زندگی می‌کنند. منابع آب شیرین در سطح زمین به طور یکسان توزیع نشده است. در حال حاضر ۹ کشور جهان ۶۰ درصد کل منابع آب شیرین را در اختیار دارند و ۸۰ کشور دیگر با کمبود آب مواجه هستند. با توجه به رشد روز افزون جمعیت در جهان و افزایش آلودگی منابع آب شیرین، دسترسی به آب کافی و مطمئن در برخی کشورها به بحران جدی تبدیل شده است. آب اساسی‌ترین عامل حیات موجودات زنده می‌باشد لذا جلوگیری از آلوده شدن آن نیز ضروری است. عوامل آلوده کننده آب‌های سطحی و زیرزمینی عبارتند از: عبور آب از معادن ذغال سنگ، چاه‌های فاضلاب، نفوذ مواد آلوده کننده از جمع شدن فاضلاب شهری در یک ناحیه، ضایعات رادیو اکتیو، ضایعات صنعتی، وارد شدن ترکیبات فسفردار و نیتروژن‌دار، حشره‌کش‌ها، کودهای شیمیایی و ... می‌باشند. تغییرات آب و هوای جهان در قرن اخیر نشان‌دهنده کاهش باران‌های موسمی است. برای اینکه به بحران آب مواجه نشویم، بهتر است از آلوده شدن آب‌های سطحی و زیرزمینی جلوگیری گردد. برای این کار نیاز است تا از طریق رسانه‌ها برای مردم در مورد آلوده شدن آب‌های سطحی و زیرزمینی آگاهی داده شده و طرح‌های مؤثر آموزشی نسبت به اهمیت و ارزش آب و حفاظت از محیط زیست ارائه گردد.

برای کارایی مصرف آب نیاز است ساختارهای مؤثر برای آبیاری تهیه و عملی گردد، دانه‌ها و نهال‌های پر محصول انتخاب شود و اراضی زراعتی برای بهتر آبیاری شدن یکپارچه گردد. کشورهای که دارای منابع سرشار آب شیرین



و رودخانه‌های جاری می‌باشند، از این منابع با ارزش استفاده مختلف صورت می‌گیرد. در مسیر آب‌های روان و رودخانه‌ها سدها ایجاد می‌کنند و و سیل بندها می‌سازند تا برای مصارف آشامیدن، زراعت، صنعت و... ذخیره شود و در مواقع ضروری از آن استفاده گردد.



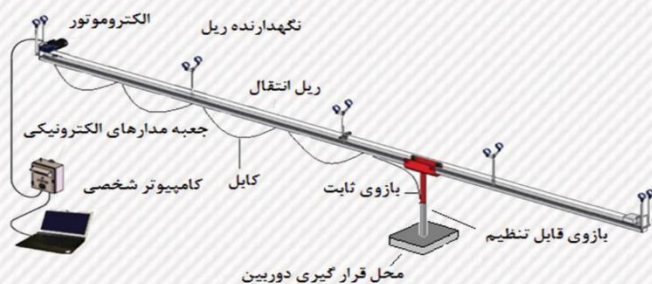
کیوان ویسی

دانشجوی کارشناسی ارشد گروه ترویج
و آموزش کشاورزی، توسعه‌ی روستایی

k.veisi@modares.ac.ir

سامانه ماشین بینایی بی‌وقفه به منظور شناسایی آفت تریپس در گلخانه توت‌فرنگی

گذاشته و به مرحله بزرگ‌سالی رسیده است؛ بنابراین نیاز اساسی به یک روش مؤثر برای تشخیص به‌موقع این آفت در مرحله لاروی فعال احساس می‌شود.



بر این اساس یک سامانه ماشین بینایی بی‌وقفه به منظور شناسایی آفت تریپس در گلخانه توت‌فرنگی طراحی و ساخته شد. این سامانه شامل سه بخش اصلی است: بخش پردازش تصویر، بخش کنترل و بخش مکانیکی. بخش پردازش تصویر به طور کامل در نرم افزار LabVIEW نوشته شد. این برنامه تصاویر دریافتی از دوربین را گرفته و با الگوریتم تدوین شده تعداد آفت‌های موجود را با استفاده از شبکه عصبی مصنوعی و ماشین بردار پشتیبان تشخیص می‌داد. در بخش کنترل، جهت هدایت سامانه بینایی و پایش گلخانه مدار کنترلی شامل الکتروموتور، اینورتر، ماژول رله دوپل، میکروسوئیچ ابتدا و انتهای ریل و سنسور مجاورتی طراحی شد. برنامه کنترل این مدار در نرم افزار LabVIEW نوشته شده و برای دریافت و ارسال اطلاعات از کارت داده برداری استفاده شد. در نهایت یک پنل مطابق شکل در مقابل اپراتور قرار گرفت که می‌تواند سامانه را راه اندازی و متوقف کند و نتایج پردازش را مشاهده نماید. بخش مکانیکی در شکل قابل مشاهده است، خوانندگان عزیز جهت اطلاعات بیشتر می‌توانند به متن رساله مراجعه نمایند.



محمدعلی ابراهیمی

دکتری مهندسی مکانیک

بیوسیستم

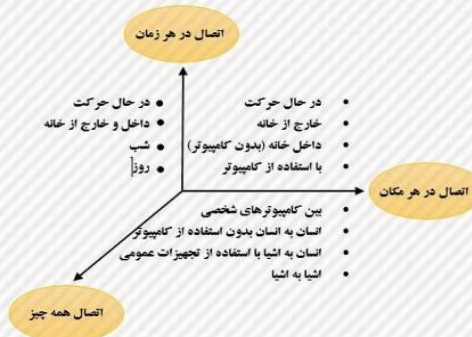
در قرن حاضر پیشرفت علم و فناوری جهان را به‌سوی استفاده از سامانه‌های کنترل خودکار سوق داده است. بخش کشاورزی نیز به‌عنوان بزرگ‌ترین بخش تولیدی جهان از این امر مستثنی نیست. در این میان کنترل آفت همواره یکی از بزرگ‌ترین دغدغه‌های محققین و تولیدکنندگان بخش کشاورزی بوده است که نیازمند صرف هزینه و زمان است. سالانه خسارت زیادی به این تولیدکنندگان به دلیل عدم تشخیص به‌موقع آفات وارد می‌شود. نداشتن نیروی خیره برای تشخیص آفت، خطاهای انسانی دخیل در تشخیص به‌موقع و سرعت‌بالای رشد برخی آفت‌ها، از جمله دلایل ایجاد خسارت ذکر شده است؛ بنابراین تشخیص خودکار آفت می‌تواند به تولیدکنندگانی که دارای مزرعه یا گلخانه بزرگ و فاقد نیروی خیره برای گشت زنی و تشخیص آفت در سطح مزرعه یا گلخانه هستند، کمک قابل توجهی نماید.



یکی از آفاتی که سالانه خسارات زیادی به محصولات کشاورزی از جمله پیاز، خیار، گوجه و غیره می‌رساند تریپس است. همچنین تریپس یکی از اصلی‌ترین آفات گیاه توت‌فرنگی است. اندازه کوچک این آفت (حدود ۱ میلی‌متر) کار شناسایی و تشخیص آن را در گلخانه دشوار و در بسیاری مواقع غیرممکن ساخته است. این آفت در سه مرحله (دو مرحله لاروی و یک مرحله بزرگ‌سالی) به گیاه آسیب می‌رساند. روش‌های سنتی تشخیص تریپس در گلخانه عبارت‌اند از: مشاهده کارت‌های زرد و آبی، مشاهده خسارت روی برگ‌های جوان که حالت نیش‌زدگی دارد، خسارت روی غنچه‌ها و گل‌ها و غیره. اما کاربرد همه این روش‌ها زمانی ممکن می‌شود که تریپس به گیاه آسیب رسانده یا دو مرحله از مراحل آسیب‌رسانی را پشت سر

هر چیزی، از جمله اشیاء بی جان، برای خود هویت دیجیتال داشته باشند و به کامپیوترها اجازه دهند آنها را سازماندهی و مدیریت کنند. تعریفی که اتحادیه بین المللی مخابرات از اینترنت اشیا دارد بدین صورت است: در هر زمان، هر مکان، برای هر کسی، ما اتصالی برای هر چیزی خواهیم داشت. شکل زیر نشان دهنده ابعاد مختلف اینترنت اشیا می باشد.

اینترنت اشیا این قول را داده است که صنایع مختلفی از شرکت های بیمه و بانک ها گرفته تا شرکت های تلکام و سایر بنگاه های کسب و کار را تحت تاثیر خود قرار دهد. برای استفاده از مزایای IOT، سازمان ها می بایست روش تحلیل داده ها را تغییر داده تا بتوانند داده حسگرها را در کوتاهترین زمان ممکن جمع آوری، تمیز، آماده و تحلیل نمایند. تصمیم گیری بر اساس داده صحیح و در کوتاه ترین زمان ممکن رمز ماندگاری یک بنگاه کسب و کار در فضای شدیداً رقابتی امروزی است. قطعاً با چراغی که نور بیشتری از خود متصاعد می کند، دید ما بیشتر می گردد و می توانیم با بینش عمیق تری با واقعیات کسب و کار خود مواجه شده و بهترین تصمیم را اتخاذ نماییم. با مدیریت صحیح داده های عظیم و ایجاد یک فضای مناسب جهت تحلیل آنها، بینش یک سازمان جهت تصمیم گیری مناسب افزایش می یابد.



لیلا امیرزیدی

دانشجوی دکتری مهندسی مکانیک بیوسیستم

leylaamir1992@gmail.com

اینترنت اشیا

اینترنت اشیا یا IOT (internet of things) مفهومی جدید در دنیای فناوری و ارتباطات است و بطور کلی به بسیاری از اشیا و وسایل محیط پیرامونمان اشاره دارد که به شبکه اینترنت متصل شده و میتوان آنها را توسط اپلیکیشن های موجود در تلفن های هوشمند و تبلت، کنترل و مدیریت کرد. به بیان دیگر، اینترنت اشیا عبارتست از شبکه ای از اشیا فیزیکی که توسط اینترنت به هم متصل شده اند. این گونه شبکه ها از اتصال هزاران وسیله به همدیگر تشکیل می شوند و جزو شبکه های LLN (Low-Power and Lossy Networks) محسوب می شوند. شبکه های LLN از اتصال تعداد زیادی گره با توان پردازشی، حافظه و انرژی محدود تشکیل شده که این گره ها توسط لینک های نوبی به هم متصل می شوند. لینک ها در شبکه های LLN معمولاً امکان پشتیبانی نرخ دیتای بالا را ندارند و به خاطر پایین بودن نرخ تحویل بسته از پایداری پایینی برخوردار هستند. اینترنت اشیا دارای کاربردها و فیلدهای گسترده ای مانند: کنترل کارخانجات (Connected-Industry)، هوشمندسازی شهر (Smart-City)، کنترل هوشمند مصرف انرژی (Smart-Energy)، کنترل هوشمند وسیله های نقلیه (Connected-Car)، مانیتورینگ و هوشمندسازی مزارع کشاورزی (Smart-Agriculture)، کنترل منازل و ساختمان ها (Connected-Buildings)، پایش سلامتی انسان (Connected-Health)، هوشمندسازی فروشگاه (Smart-Retail)، هوشمندسازی زنجیره تامین (Smart-Supply-Chain)، کنترل وسیله های منزل از راه دور (Smart-Home)، پیشبینی آب و هوا (Weather)، مدیریت بحران (Crisis-Management) است. اینترنت اشیا، آینده اینترنت است و به موجب آن بسیاری از سرویسهای پیچیده ساده تر خواهند شد. در آینده بلیون ها وسیله به یکدیگر متصل خواهند شد و این متصل بودن به صورت نمایی رشد خواهد کرد. اخیراً کمپانی های IT، کارخانجات و تولیدی های دنیا روی اینترنت اشیا تمرکز کرده اند و در بین لیست این کمپانی ها، نام کمپانی های معروفی چون IBM، Google، Intel، Qualcomm، Amazon، Microsoft، Bosch و Facebook نیز دیده می شود. عبارت اینترنت اشیا، برای نخستین بار در سال ۱۹۹۹ توسط کوین اشتون مورد استفاده قرار گرفت و جهانی را توصیف کرد که در آن

نیروگاه‌های خورشیدی شناور در دریا

در سال‌های اخیر شاهد احداث نیروگاه‌های خورشیدی در کشورهای مختلف بوده‌ایم که بر خلاف روال عادی، آن را بر روی سطح دریا به صورت شناور می‌سازند. این نوع نیروگاه‌ها همانند سایر نیروگاه‌ها توان این را دارند که به برق شبکه وصل شوند و در تأمین برق نقش مهمی داشته باشند. از جمله این نیروگاه‌ها می‌توان به بزرگترین نیروگاه شناور در شهر هاینان در شرق چین اشاره کرد که سالانه توان تولید ۲۰ میلیون کیلووات برق را دارد. علاوه بر آن نیروگاه‌های مشابهی در هند و استرالیا نیز به بهره‌برداری رسیده است.



شاید جای سوال باشد که چه لزومی به احداث این نوع نیروگاه‌ها بر روی سطح دریا می‌باشد و تکنولوژی شناور بودن این نوع نیروگاه‌ها چیست؟ از دلایل آن می‌توان به این اشاره کرد که نیروگاه‌های خورشیدی نیاز ضروری به تأسیسات خنک‌کننده دارند و قرار گرفتن آن در سطح دریا، این امر را آسان‌تر می‌کند. همچنین با قرار دادن صفحات خورشیدی بر روی آب و حرکت هوای خنک‌کننده روی صفحات، ریسک داغ شدن بیش از حد پنل‌ها و کاهش کارایی ناشی از آن حداقل می‌شود. از دیگر دلایل احداث این نیروگاه‌ها بر روی سطح دریا، جلوگیری از تبخیر مستقیم آب سطح دریا یا دریاچه، در مناطقی که خشک بوده یا بحران آب دارند، می‌باشد. علاوه بر آن کمبود فضای خاکی ملزم می‌دارد برخی تأسیسات نیروگاهی بر روی سطح دریا احداث شوند. همچنین در سطح دریا هرگونه تأسیسات غیرشناور می‌تواند با استفاده از قدرت بالای امواج بزرگ به راحتی

آسیب ببیند. لذا از سیستم شناور باید استفاده کرد. این نوع نیروگاه‌ها معمولاً بر روی یک ساختار شناوری به اسم Heliofloat احداث می‌شوند. پلتفرم HelioFloat مبتنی بر یک سری بشکه‌های ساخته شده از یک ماده نرم و انعطاف‌پذیر است که در زیر این پلتفرم انرژی خورشیدی، مانند مخازن تعادل در یک زیردریایی عمل می‌کند. هوا در داخل شناور به دام افتاده و با فشار آب به عنوان کمک فنر عمل می‌کند. در همین حال، در اطراف این پلتفرم بشکه‌هایی منعطف قرار دارد که باعث می‌شوند ضربات آب با فشار کمتری به بخش اصلی وارد شود و این طراحی اجازه می‌دهد تا پلتفرم به سمت بالا و سطح آب در دریاها طوفانی حرکت کند در حالی که هنوز پایدار است.



با توجه به بحث‌های مذکور، کشور ایران توانایی بالایی جهت احداث نیروگاه‌های خورشیدی دارد. متخصصان و سازمان‌های مرتبط و همچنین نهادها و تشکل‌های فعال در زمینه حفاظت محیط‌زیست و منابع آبی کشور با توجه به مقدار بالای تبخیرهای سطحی آب‌های موجود و همچنین مشکل کم‌آبی کشور، می‌توانند با ورود به این حوزه و احداث نیروگاه‌های شناور خورشیدی در بسیاری از مناطق با سطح تابش بالا، به اشتغال و درآمدزایی دست یابند.



سینا اعترافی

دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مکانیک

بیوسیستم دانشگاه تربیت مدرس

sina.eterafi@modares.ac.ir

مصاحبه



بی‌شک مهندسی مکانیک بیوسیستم یکی از رشته‌های فنی و عملی بوده که با بهره‌گیری از اصول و روش‌های مهندسی تلاش در جهت رفع موانع یا بهبود فرآیندها در سامانه‌های زیستی و کشاورزی را دارد. استفاده از فناوری‌های نوین در سیستم‌های زیستی، طراحی و بهسازی تجهیزات مورد نیاز بخش کشاورزی، بررسی و توسعه منابع تأمین انرژی تجدیدپذیر همچنین توسعه فرآیندها و فناوری‌های پس از برداشت محصولات از جمله زمینه‌های مهم و مطرح در حوزه مهندسی بیوسیستم است که نیازمند متخصصان حرفه‌ای می‌باشد. در این مسیر از ابتدای کار، دانشجویان مهارت لازم جهت انجام برخی کارهای فنی و تأسیساتی را نداشته که نیازمند یک فرد متبحر در این زمینه هستند. با این هدف در این شماره از فصلنامه، با جناب آقای مهندس داوودی نسب، تکنسین محترم گروه مهندسی مکانیک بیوسیستم دانشگاه تربیت مدرس، مصاحبه‌ای انجام شده که در ادامه به صحبت‌های ایشان در رابطه با مهارت‌ها و پروژه‌های انجام گرفته در کارگاه ساخت و تولید اشاره شده است.

جناب آقای محمدرضا داوودی نسب حدود ۲۰ سال سابقه کار در دانشکده کشاورزی و ۵ سال سابقه همکاری در کارگاه مهندسی مکانیک بیوسیستم را دارند. ایشان متخصص در حوزه‌ی تراشکاری، فرزکاری، ورق‌کاری، و همچنین جوشکاری (برق، آرگون، CO_۲، برنج و نقره) می‌باشند که به سبب محوریت شغلی و علاقه در جهت ارتقا سطح دانش به منظور کمک بیشتر به دانشجویان مشغول به تحصیل در رشته‌ی مهندسی مکانیک گرایش طراحی و ساخت هستند. به گفته‌ی آقای مهندس داوودی نسب تجربه و علم دو بازوی قدرتمند در صنعت طراحی و ساخت می‌باشند.

در طی همکاری ایشان با کارگاه ساخت و تولید قریب به ۴۰ پایان‌نامه و رساله با موفقیت کامل طراحی و ساخت شده است که به چند مورد از آن‌ها اشاره می‌شود:

- ۱) آب‌شیرین‌کن خورشیدی
- ۲) دستگاه روغن‌کشی
- ۳) دستگاه برداشت قارچ
- ۴) دستگاه خشک‌کن
- ۵) دستگاه پوست‌کن
- ۶) دستگاه برداشت برنج

۷) دستگاه برداشت گیاهان دارویی

موفقیت تکمیل این دستگاه‌ها مستلزم مشاوره قبل از طراحی و ساخت و یا در حین ساخت، و همچنین راهنمایی در مورد خرید لوازم، اقلام و تجهیزات مورد نیاز برای ساخت است.

در آخر پیشنهاد ایشان، تخصیص بودجه برای تهیه وسایل مورد نیاز، ضروری و اولیه کارگاهی در جهت تسهیل در راه اندازی پروژه دانشجویی در زمان نیاز است به طوری که این وسایل مجدداً توسط دانشجو خریداری شده و جایگزین گردند.



هانیه صمدی

دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی

مکانیک بیوسیستم

Hhaniyehsmd@gmail.com



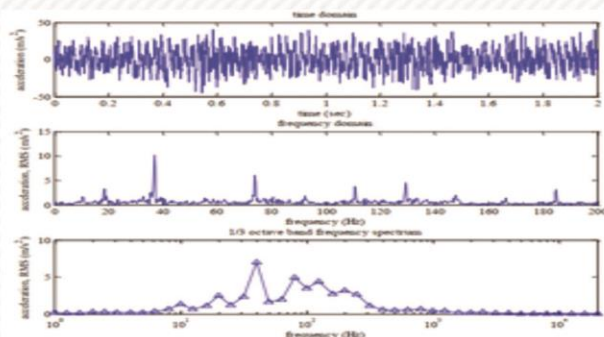
(ب)

(الف)

شکل ۲: نحوه قرارگیری و اتصال شتابسنج‌ها (الف) موقعیت‌شاسی

(ب) موقعیت قفسه سینه

قابل ذکر است که قسمت نرم افزار دستگاه دارای قابلیت بهبود و تغییر را داشته و با توجه به نیاز کاربر به تحلیل خاصی از سیگنال‌های ارتعاش می‌تواند توسعه پیدا کند.



شکل ۳: نمودار داده‌های به دست آمده در حوزه زمانی و فرکانسی و ۳/۱

اکتاو در موقعیت دسته، دنده ۳ سبک و سطح آسفالت در دور ۲۲۰۰ rpm

- نرم افزار MATLAB

مزایای اختراع:

در زمینه اندازه‌گیری ارتعاش ماشین‌ها و بدن کاربر با یک دستگاه در حالت حمل و نقل این وسیله اختراع نشده است. این دستگاه قابلیت استفاده برای اندازه‌گیری ارتعاش بدنه موتور، قسمت‌های مختلف شاسی و ادوات متصل به وسایل نقلیه و کشاورزی و در موقعیت‌های مختلف بدن انسان در سه راستای عمودی، طولی و جانبی را دارا می‌باشد. همچنین با استفاده از برنامه نرم افزاری نوشته شده می‌توان سرعت نمونه‌برداری، طول بازه زمانی ذخیره سیگنال، تعداد نمونه‌های زمانی ذخیره شده (تکرار) و سیگنال حوزه زمانی و فرکانسی (باند باریک و باند پهن) را مطابق با مقدار مورد نیاز تنظیم کرد. این دستگاه قابل حمل بوده، با مصرف کم و در شرایط مختلف آب و هوایی قابلیت استفاده برای محدوده‌های وسیعی از انواع سنسورها و محدوده‌های اندازه‌گیری فرکانسی از ۱۵ KHz تا ۲۱۷ و وضوح ۱۶ Bit را دارا می‌باشد.

عنوان اختراع

دستگاه اندازه‌گیری، ثبت و تحلیل ارتعاشات سه جهته (VAR)

ادعانه‌ی ثبت اختراع

اینجانبان حسین احمدیان، سیدرضا حسن بیگی بیدگلی، علی سیف‌پور و برات قبادیان مدعی هستیم که اختراع با عنوان " دستگاه اندازه‌گیری، ثبت و تحلیل ارتعاشات سه جهته (VAR) " را برای اولین بار ساخته‌ایم و نمونه‌ی داخلی و خارجی ندارد.

مشکل فنی و بیان اهداف اختراع

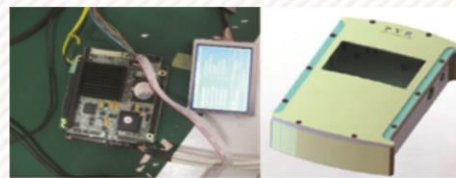
برای اندازه‌گیری، ثبت، و تحلیل ارتعاش ماشین‌ها و تجهیزات وابسته برای مدیریت آن، دستگاه اندازه‌گیری، ثبت و تحلیل ارتعاشات سه جهته به منظور بررسی ارتعاش وسایل نقلیه و اثر آن بر بدن انسان در حالت حمل و نقل طراحی و ساخته شد.

این تست جهت تعیین اندازه‌گیری و تحلیل ارتعاش تراکتور دوچرخ در حالت حمل و نقل صورت می‌پذیرد که برای هر نوع وسیله نقلیه و ماشین‌های مختلف و موقعیت اندازه‌گیری روی اعضای بدن انسان دارای استاندارد خاصی می‌باشد.

تکنیک‌های بکار رفته در اختراع

این دستگاه شامل قسمت‌های اصلی زیر می‌باشد:

۱. شتابسنج: برای اندازه‌گیری ارتعاش بدنه تراکتور دوچرخ و بدن راننده و ثبت شتاب‌های مورد نظر.
۲. منبع تغذیه: برای تأمین ولتاژ تغذیه مورد نیاز شتابسنج‌ها و دستگاه ثبت ارتعاش از یک عدد باتری ۱۲ ولت و ۷ آمپر ساعت استفاده گردید.
۳. مدار تغذیه، مبدل و تقویت کننده سیگنال آنالوگ:
۴. کابل و کانکتور BNC
۵. مبدل آنالوگ به دیجیتال و پردازش سیگنال (DAQ & A/D)
۶. برد اصلی (Mainboard)
۷. نمایشگر (LCD)



(ب)

(الف)

شکل ۱: (الف) جعبه دستگاه ثبت ارتعاش (ب) برد اصلی و

نمایشگر متصل به آن

کاربرد

این دستگاه تحقیقاتی و صنعتی بوده و در مراکز تحقیقاتی از جمله دانشگاه‌ها برای بررسی اندازه گیری و بررسی اثرات ارتعاش بر بدن کاربر و مطالعه ارتعاش ماشین‌ها، وسایل نقلیه، موتورها، ادوات و تجهیزات متصل به آنها کاربرد دارد. در بیان کاربرد صنعتی می توان گفت که با اندازه گیری و بررسی ارتعاشات وسایل نقلیه، موتورها و ماشین‌های کشاورزی و صنعتی، در راستای طراحی و ساخت سیستم‌های تعلیق و عایق‌های ارتعاش برای مطالعه و کاهش اثرات ارتعاش بر بدن انسان نتایج استفاده از این دستگاه به صنعت بر خواهد گشت. همچنین این دستگاه قابلیت استفاده در برنامه‌های تعمیر و نگهداری بر اساس مانیتورینگ صدا و ارتعاش (پایش وضعیت و تشخیص خرابی) را دارا بوده و با انواع سنسورهای مختلف از جمله سرعت سنج‌ها، شتاب سنج‌ها، صداسنج‌ها و... با اعمال تغییراتی قابل استفاده می باشد.



محمدحسین رحمانی

دانش آموخته کارشناسی ارشد مهندسی مکانیک

بیوسیستم

m.h.rahmani71@gmail.com

مصاحبه دکتری

بر اساس مصاحبه‌ای که با موضوع آزمون دکتری سال ۱۳۹۷ با مدیر گروه محترم گروه مهندسی مکانیک بیوسیستم، جناب آقای دکتر خوش تقاضا صورت گرفت، اطلاعات مختصری از نحوه پذیرش دانشجو و موانع و راه‌کارهای مفید در همین راستا توسط ایشان مطرح گردید که در ادامه به صحبت‌های ایشان اشاره شده است. روند پذیرش دانشجو در مقایسه با سال‌های پیشین به گونه‌ای بود که امسال دانشجویان با انگیزه کم‌تری در جلسه مصاحبه شرکت کرده بودند، شاید علت این امر، نبود فرصت شغلی مناسب و در نتیجه اجبار به تحصیل جوانان می‌باشد.

از افرادی که قصد ادامه تحصیل در مقطع دکتری را دارند این انتظار می‌رود که از انگیزه‌ی بالایی برخوردار باشند چرا که بایستی علاقه خود را با توجه به زمینه‌ی کاری مد نظر نشان داده و با مطالعه‌ی کامل در رابطه با آن موضوع در جلسه حاضر شوند. مطالعه در ارتباط با موضوع بدین معنی است که تحقیقات لازم و کافی در مورد انتخاب موضوع جهت انجام پژوهش در مقطع دکتری بررسی شود.

یکی از اشکالات دیگر در آزمون مصاحبه امسال، انتخاب هر سه گرایش توسط دانشجویان بود. این در نظر دانشجویان بدین معنی است که اگر به طور احتمال و مثال در گرایش انرژی‌های تجدیدپذیر پذیرفته نشدند در گرایش طراحی و ساخت یا فناوری‌های پس از برداشت و بالعکس نمره کافی را به دست آورند. در صورتی که بهتر است گرایش انتخابی متناسب با گرایش دوره‌ی ارشد دانشجو باشد.

در رابطه با ظرفیت امسال، وزارت علوم با توجه به ظرفیت توسط وزارت کشاورزی، ۲ نفر به هر گرایش در نظر گرفته بود که با پیگیری‌های مسئولین وزارت علوم این ظرفیت به ۳ نفر افزایش پیدا کرد.

اولویت پذیرش دانشجو در شورای گروه به نحوی است که اساتید در سایت دانشگاه زمینه‌های تحقیقاتی خود را ذکر نموده‌اند. دانشجویان بایستی با توجه به علاقمندی خود به یک موضوع

اولویت استاد خود را مشخص کنند. این اولویت‌ها بر این اساس است که بعد از اعلام امتیاز آموزشی و پژوهشی طبق آئین‌نامه و امتیاز داده شده توسط اساتید در آزمون مصاحبه شفاهی، نمره کل دانشجو محاسبه شده و افراد بر این اساس انتخاب و پذیرش می‌شوند. سعی بر این است که با توجه به اولویت انتخابی دانشجویان، ظرفیت اساتید پر شود. اگر ظرفیت هر استاد با توجه به اولویت اول تکمیل نشد، اولویت‌های بعدی انتخاب می‌گردد.



در نهایت ایشان متذکر شدند که دانشجوی دکتری بایستی دارای انگیزه به کسب علم و دانش باشد و نبایستی به علت اصرار خانواده و یا نداشتن شغل و صرفاً به خاطر بیکاری تصمیم به ادامه تحصیل در مقطع دکتری بگیرد.

در صورتی که برای کار کردن در شرکت‌های خصوصی نیاز به داشتن مدرک دکتری نمی‌باشد مضاف بر اینکه با مدرک کارشناسی ارشد شانس بهتری برای گرفتن کار وجود دارد. گزینه‌ی دیگر برای علاقه‌مندان ادامه تحصیل در مقطع دکتری، ادامه‌ی تحصیل در یک دانشگاه معتبر خارجی که دارای امکانات و آزمایشگاه‌های پیشرفته است، می‌باشد تا پس از گذراندن این دوره با کسب دانش روز و تجارب ارزشمند به ایران بازگردند و خدمات علمی ارزشمند خود را در مراکز دانشگاهی و تحقیقاتی ارائه دهند.



هانیه صمدی

دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی

مکانیک بیوسیستم

Hhanyehsmd@gmail.com

همکاری علمی ایران و هند برای مدیریت منابع آب



بررسی و تصمیم‌گیری خواهند داشت. در پژوهش‌های مربوط به مدیریت منابع آب، طرح پژوهشی سرکار خانم دکتر گرجیان عضو هیئت علمی دانشگاه تربیت مدرس رشته‌ی مهندسی مکانیک بیوسیستم با عنوان :

Development of a Stand-Alone Spray Assisted-Solar Thermal Desalination System

به عنوان یکی از ۱۲ طرح منتخب برای حمایت، برگزیده شد. توضیح مختصری در مورد سیستم‌های نمک‌زدایی خورشیدی در زیر آمده است.

نمک‌زدایی خورشیدی (Solar Desalination)

تأمین آب آشامیدنی یکی از اصلی‌ترین اهداف برای دستیابی به توسعه‌ای پایدار است. داشتن یک جامعه‌ی سالم مستلزم در دسترس داشتن آب آشامیدنی سالم است. یکی از بزرگترین مشکلات پیش رو در کشورهای در حال توسعه عدم دسترسی به آب آشامیدنی سالم است. آمارها نشان می‌دهند که در مقیاس جهانی، در حدود ۷۵۰ میلیون نفر از مردمی که در کشورهای در حال توسعه زندگی می‌کنند با مشکل عدم دسترسی به آب آشامیدنی سالم مواجه هستند. بی‌شک یکی از مهم‌ترین و اساسی‌ترین زیرساخت‌های هر جامعه‌ای، تأمین آب شرب و بهداشت می‌باشد. به دلیل وابستگی بیش از حد روستاها به منابع آب زیرزمینی کشور و همزمان افت شدید منابع آب زیرزمینی به دلیل برداشت‌های بی‌رویه (به‌ویژه در بخش کشاورزی) و وقوع خشکسالی‌های گسترده، عملاً بخش عمده‌ای از منابع آب زیرزمینی مورد استفاده برای تأمین آب با چالش‌های اساسی روبه‌رو شده است. شرایط خشکسالی بخصوص در سال‌های اخیر در مناطق مختلف ایران بویژه در جنوب کشور منجر به کاهش دسترسی به آب آشامیدنی گردیده است.

جناب آقای دکتر محمد کافی رئیس دانشگاه فردوسی مشهد، از توافق ایران و هند برای انجام ۱۲ طرح پژوهشی مشترک بین دو کشور خبر داد. این همکاری از ابتدای سال ۲۰۱۸ و پس از فراخوان مشترک دو کشور، طی مدت ۴۵ روز تعداد ۷۳ پیشنهاد به دبیرخانه همکاری‌های علمی ایران و هند مستقر در دانشگاه فردوسی مشهد واصل شد که پس از مبادله این پیشنهادها با دبیرخانه مربوطه در کشور هندوستان، کار ارزیابی آنها به شکل مستقل و موازی در دو کشور صورت گرفت.

کمیته‌های مشترک ارزیابی دو کشور سرانجام در نشست‌های مشترکی که در ماه جولای در دهلی نو برگزار نمودند، نهایتاً ۱۲ پروژه که ۸ عنوان آن در حوزه بیوتکنولوژی و ۴ مورد مربوط به مدیریت منابع آب می‌باشد را به عنوان طرح برگزیده انتخاب نمودند. هر پروژه در یک مرکز دانشگاهی و یا پژوهشگاه و تحت نظر مدیر پروژه در کشور متبوع مدیریت خواهد شد. مدیران پروژه امکان حضور در کشور مقابل و اقامت کوتاه مدت برای انجام آزمایش یا نشست‌های علمی را خواهند داشت. دانشگاه‌ها و مراکز میزبان در ایران دانشگاه شریف، تربیت مدرس، سیستان و بلوچستان، مراغه، تبریز، علوم پزشکی ایران، شیراز، انستیتو پاستور، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی، پژوهشگاه ملی ژنتیک و ابن‌سینا هستند.

لازم به ذکر است، دانشگاه فردوسی مشهد از سوی وزارت علوم، تحقیقات و فناوری به‌عنوان دبیرخانه ملی همکاری‌های علمی ایران و هند انتخاب شده است و هماهنگی، حمایت و نظارت بر اجرای پروژه‌های فوق را بر عهده خواهد داشت. کمیته‌های مشترک همکاری‌های علمی ایران و هند در دومین نشست خود که در نوامبر سال ۲۰۱۸ در دهلی نو برگزار خواهد شد در خصوص محورهای همکاری‌های علمی مشترک در سال ۲۰۱۹

در این مناطق آب شیرین بصورت جاری وجود نداشته و تأمین آب از طریق حفر چاه‌های بسیار عمیق امکان پذیر است. این موضوع علاوه بر تحمیل هزینه‌های سنگین، مشکل غیر بهداشتی و شور بودن آب‌های زیرزمینی را نیز در بردارد.

«نمک‌زدایی» از آب‌های شور یکی از قدیمی‌ترین فناوری‌هایی است که برای خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفته است. نمک‌زدایی فرآیندی است که به مقادیر قابل توجهی انرژی به منظور جداسازی نمک از آب نیاز دارد. تخمین زده شده که تولید ۲۲ میلیون مترکعب آب شیرین در روز به حدود ۲۰۳ میلیون تن نفت در سال نیاز دارد. در سرتاسر جهان، اغلب سامانه‌های نمک‌زدایی از سوخت‌های فسیلی یا الکتروسیته تولید شده از این منابع استفاده می‌کنند که مواردی نظیر بحران انرژی به دلیل محدود بودن منابع انرژی فسیلی و پیامدهای مخرب زیست محیطی ناشی از سوزاندن این نوع سوخت‌ها در پی خواهند آمد. تغییرات آب و هوایی که از پیامدهای ناشی از مصرف سوخت‌های فسیلی می‌باشد، یکی از اصلی‌ترین چالش‌هایی است که جهان کنونی با آن مواجه است. افزایش تدریجی متوسط دما ناشی از انتشار گازهای گلخانه‌ای، افزایش سطح دریا، ذوب شدن یخچال‌های طبیعی، ایجاد باران‌های اسیدی و آلودگی محیط زیست دانشمندان و محققان را بر آن داشته است تا بیش از گذشته به مقوله انرژی‌های تجدیدپذیر بپردازند.

کشور ایران از لحاظ پتانسیل دریافت انرژی خورشیدی با دارا بودن بیش از ۳۰۰ روز آفتابی در سال و با میزان $15/3 \text{ kWh/m}^2/\text{day}$ تابش خورشیدی در روز از شرایط بسیار مطلوبی برخوردار است. این در حالی است که اغلب نواحی خشک و کم‌آب و دور افتاده در کشور از پتانسیل بالای تابش خورشیدی نیز برخوردار هستند. در چنین مناطقی و تحت چنین شرایطی، استفاده از سامانه‌های نمک‌زدایی خورشیدی می‌تواند راهکاری فنی و اقتصادی برای تأمین آب شرب در بسیاری از نقاط و روستاهای دور افتاده‌ی کشور باشد که دسترسی مناسب به منابع آب شیرین و همچنین شبکه‌های برق و گاز ندارند.



آرمین فتاح‌پور

دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مکانیک

بیوسیستم

arminfatahpour@gmail.com

هشتمین همایش ملی امنیت غذایی، ایده‌ها و پژوهش‌ها در مهندسی بازیافت و کاهش ضایعات کشاورزی



محوریت تاثیر کاهش ضایعات بر امنیت غذایی دنبال خواهد شد. حوزه‌های دانش مورد نظر در این همایش عبارتند از:

مهندسی بیوسیستم

تجهیزات کشاورزی/ سامانه‌های هوشمند/ انرژی‌های زیستی/ مهندسی بازیافت/ فناوری‌های پس از برداشت

صنایع غذایی

ترکیبات زیست فعال/ فناوری‌های نوین/ ماندگاری مواد غذایی/ مدیریت بازیافت/ فرمولاسیون

زراعت و باغبانی

فیزیولوژی و اکولوژی گیاهی/ ارقام برتر/ گیاهان دارویی/ علف‌های هرز/ تکنولوژی بذر

علوم دام و طیور

تجهیزات/ اصلاح نژاد/ تغذیه/ مدیریت بهداشت/ فیزیولوژی/ مدیریت پرورش

اقتصاد کشاورزی

مقاوم سازی اقتصاد/ بهینه‌سازی مصرف/ ارزش افزوده بازیافت/ کارایی زنجیره تامین

مهندسی آب

امنیت آب/ سازگاری اقلیم/ مدیریت مصرف/ افزایش بهره‌وری تجهیزات



مهدی نوجوان

دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مکانیک

بیوسیستم

mehdinojavan91143@gmail.com

بخش عظیمی از محصولات کشاورزی اعم از زراعی، باغی و دامی که باصرف نهاده‌های ذقیمت، تلاش فراوانی کشاورزان و استفاده از منابع زیست‌محیطی تولید می‌شود، به دلایل متعدد در چرخه تولید تا مصرف دچار تلفات می‌گردد. میزان این ضایعات در کشور ما بسیار بالا بوده و برای محصولات مختلف از ۱۰ تا ۵۰ درصد و بیشتر از آن نیز گزارش شده است. نخستین گام برای رویارویی با معضل ضایعات، تعریف صحیح و دقیق مسئله است. این موارد شامل: عوامل تاثیر گذار بر تلفات، محل و نحوه بروز، نوع و طبیعت ضایعات و میزان آن است.

افزایش آگاهی و اطلاعات عموم و از آن مهم‌تر مسئولین، سیاست‌گذاران و برنامه‌ریزان کشور درباره معضل ضایعات، مؤلفه اصلی در تلاش برای کاهش تلفات محصولات کشاورزی به شمار می‌رود. این مهم نیز با کلی‌گویی در مورد مشکل ضایعات میسر نمی‌شود و لازمه آن انجام تحقیقات و بررسی‌های تخصصی و ارائه نتایج و تجزیه و تحلیل علمی آن‌ها است تا بتوان با بهره‌گیری از اطلاعات واقعی، صحیح و دقیق نسبت به ابعاد و زوایای مشکل شناخت پیدا کرد و برای کنترل آن برنامه‌ریزی نمود.

قطب علمی مهندسی بازیافت و کاهش ضایعات محصولات استراتژیک کشاورزی با همین هدف و به منظور ارائه ایده‌ها، یافته‌های پژوهشی و تحلیلی پژوهشگران و متخصصین کشور درباره جنبه‌های مختلف ضایعات محصولات کشاورزی از سال ۱۳۸۲ به همت آقای دکتر سعید مینایی اقدام به سازماندهی نشست‌ها و همایش‌هایی در این زمینه نموده است. این نشست‌ها از یک سو راه‌گشای انجام تحقیقات تخصصی بوده و از سوی دیگر با ایجاد فضای بحث و تبادل نظر در میان متخصصین، سیاست‌گذاران و دست‌اندر کاران تولید، اهداف عالی همایش را دنبال نماید.

به حول و قوه الهی هشتمین دوره از این همایش‌ها با عنوان «امنیت غذایی؛ ایده‌ها و پژوهش‌ها در مهندسی بازیافت و کاهش ضایعات کشاورزی» در اردیبهشت ماه سال ۱۳۹۸ برگزار خواهد شد. این دوره از همایش نیز با هدف تبادل آرا، ایده‌ها و نتایج تحقیقاتی متخصصین در حوزه‌های مختلف کشاورزی، با

انجمن برگزیده

در روز چهارشنبه ۱۸ مهرماه سال ۹۷ طی مراسمی که در آمفی تئاتر شهید خلوتی دانشکده کشاورزی برگزار شد، انجمن علمی دانشجویی مهندسی مکانیک بیوسیستم به عنوان انجمن برگزیده دانشکده کشاورزی تربیت مدرس انتخاب شد. این انجمن از مهرماه ۱۳۹۵ الی مهرماه ۱۳۹۷ به دبیری آقای مهندس بهنام حسینقلی لو فعالیت خود را ادامه داد و موفق شد برای دو سال متوالی افتخار انجمن برگزیده در دانشکده را کسب نماید. برگزاری کارگاه‌های آموزشی نرم‌افزارهای تخصصی رشته مهندسی مکانیک بیوسیستم، برگزاری نشست‌های تخصصی با صاحب‌نظران و انتشار فصلنامه مکابو (اولین نشریه دانشکده کشاورزی) از جمله فعالیت‌های این دوره بوده است.



سعید شریفی

دانشجوی کارشناسی ارشد
مهندسی مکانیک بیوسیستم

saeedsharifi@modares.ac.ir

Optimization of Biodiesel Production over Chicken Eggshell-Derived CaO Catalyst in a Continuous Centrifugal Contactor Separator

Ebrahim Fayyazi,^{†,‡} Barat Ghobadian,^{*,‡} Henk H. van de Bovenkamp,[†] Gholamhassan Najafi,[‡] Bahram Hosseinzadehsamani,^{†,§} Hero Jan Heeres,[†] and Jun Yue^{*,†,§}

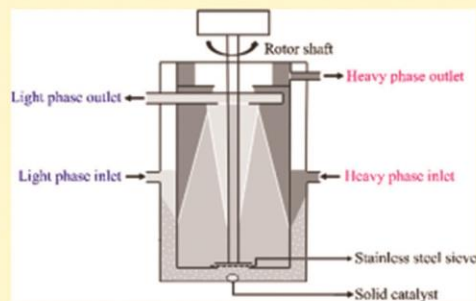
[†]Department of Chemical Engineering, Engineering and Technology Institute Groningen, University of Groningen, 9747 AG Groningen, The Netherlands

[‡]Department of Biosystems Engineering, Tarbiat Modares University, P.O. Box 14115-111, Tehran 14114, Iran

[§]Department of Biosystems Engineering, Shahrekord University, Shahrekord 8818634141, Iran

Supporting Information

ABSTRACT: Solid calcium oxide (CaO) catalyst was prepared via the calcination of chicken eggshells as an environmentally friendly waste resource and incorporated in a continuous centrifugal contactor separator (CCCS) for intensified biodiesel synthesis. Biodiesel or fatty acid methyl esters (FAME) were produced via the transesterification of sunflower oil (containing 5 wt % tetrahydrofuran as a cosolvent) with methanol under 60 °C and separated from the glycerol and catalyst phases continuously in the CCCS. The influence of reaction parameters on biodiesel production was well modeled by response surface methodology. At an oil flow rate of 9 mL/min, an alcohol to oil molar ratio of 11:1, and a weight hourly space time (defined as the catalyst weight over the oil mass flow rate) of 0.050 h, an optimized FAME yield of 83.2% with a productivity of 638 kg_{FAME}/(m³_{reactor}·h) was achieved. CaO catalyst was reused without significant activity loss for at least four cycles.



1. INTRODUCTION

Limited oil reserves and its unbalanced distribution across countries, along with the environmental detriments derived from the heavy use of fossil fuels, are some key issues to be well addressed within the context of societal and environmental challenges. Intensive research has thus focused on the development of alternative fuels to surmount these issues.^{1–3} In this regard, biodiesel (typically fatty acid methyl esters) has been identified as a suitable renewable fuel with superior properties in comparison with diesel no. 2. Transesterification is the common route for producing biodiesel from different sources of triglycerides (e.g., vegetable oils, animal fats, and extracted oil from microalgae).

Different types of homogeneous and heterogeneous catalysts have been used in the transesterification reaction for biodiesel production, the former being more dominant. Although homogeneously catalyzed reactions (e.g., using mainly alkali and acid catalysts) take place faster under moderate reaction conditions compared with heterogeneously catalyzed ones,⁴ a number of drawbacks are present. A high level of free fatty acid usually present in animal fats or waste cooking oils can be converted to soap via reaction with homogeneous alkali catalyst through the saponification reaction. This side reaction not only consumes the catalyst leading to a potential reduction of the biodiesel yield but also renders difficulties when it comes to the separation and purification process.⁵ In addition, the

application of homogeneous acid catalysts in the transesterification reaction faces some technical disadvantages (e.g., relatively slow reaction rate, equipment corrosion, requiring multiple downstream purification steps).^{6–8} The above-mentioned pitfalls with homogeneous catalysts can be mitigated via a switch to the use of heterogeneous catalysts in biodiesel synthesis given the following advantages:

- It is possible to recover solid catalysts in a facile way and to reuse them. They can be used frequently in production cycles with a constant catalytic activity and can potentially reduce the biodiesel production cost.^{9,10}
- The use of solid catalysts simplifies the purification process, leading to reduced energy consumption and waste minimization (e.g., by avoiding the homogeneous catalyst neutralization step and thus reducing wastewater generation).¹¹

Different waste resources such as bones, ashes, rocks, and shells can be used to prepare solid base catalysts,^{4,12} which add to the environmental benefits of the process. Recently, the use of natural calcium resources derived from waste biomass to produce calcium oxide (CaO) catalyst as a typical solid base

Received: June 15, 2018

Revised: August 28, 2018

Accepted: August 30, 2018

Published: August 30, 2018

catalyst for biodiesel synthesis has received increasing attention.^{13,14} Due to its large availability, cost effectiveness, sustainability, environmentally friendliness, and being biobased resource, eggshell (consisting of more than 95% calcium carbonate, CaCO_3) represents a good and natural waste biomass resource to produce CaO upon calcination under high temperatures.¹⁵ Several studies have reported that the use of CaO catalyst (derived from chicken eggshell, quail eggshell, snail shell and kaolin, shrimp shell, crab shell, oyster, mussel, clam and scallop shell, wing shell, abalone shell, and palm kernel shell) can provide a cheap way for catalyst preparation and a good catalytic activity for biodiesel synthesis, together with the additional benefit of turning waste into useful resources.^{4,12–24}

Biodiesel synthesis is a typical multiphase reaction (e.g., oil and alcohol feedstocks present in different phases). Therefore, large liquid–liquid interfacial area and high mass transfer rates are preferable for an enhanced reaction efficiency at reduced reaction time, which has been addressed recently via process intensification. Although there are many reports regarding biodiesel production over solid catalysts derived from eggshells in the conventional batch or continuous stirred tank reactors,^{4,16,17} fewer studies dealt with the intensification of biodiesel synthesis over heterogeneous catalysts. Typically, several process intensification methods such as ultrasonic and microwave-assisted synthesis have been investigated for biodiesel production using eggshell-derived CaO catalyst, where a better product yield than that in the conventional reactors was obtained at a shorter reaction time.^{13,25} However, due to the issues remaining with these techniques such as the difficulties in scale-up and continuous flow processing, more research has yet to be performed in this field especially with the development of new process intensification methods.^{13,25}

The continuous centrifugal contactor separator (CCCS) is viewed as an attractive process intensification method. The CCCS basically consists of an outer static housing and an inner rotating centrifuge, which features the use of centrifugal field to enhance mixing/reaction (in an annular zone between the static housing and the centrifuge) and separation (in the centrifuge) within a single device in a continuous flow fashion (Figure 1).^{26–37} The CCCS was initially used to clean wastewater in the nuclear industry.²⁸ Later, its extended uses included oil–water separation²⁹ and liquid–liquid extraction.^{30–33} The advantages of using the CCCS over conventional reactors for biodiesel production mainly include the following:

- (i) The crude fatty acid methyl/ethyl esters (FAME/FAEE) can be in situ separated from the glycerol layer under the action of centrifugal forces rather than in a separate separation vessel, reducing processing steps and therefore equipment cost.
- (ii) The reaction efficiency can be significantly increased due to the enhanced mass transfer rate in the annular mixing zone in the presence of a strong shear force exerted on fluids by the rotating centrifuge.³¹

Some studies have been carried out on biodiesel synthesis using the CCCS in the presence of homogeneous catalysts in the previous work of our group.^{34–37} A CCCS was employed to run the transesterification of sunflower oil with methanol using sodium methoxide catalyst. An optimized FAME yield of 96% was achieved at a flow rate of sunflower oil at 12.6 mL/min and a flow rate of methanol (containing 1 wt % catalyst

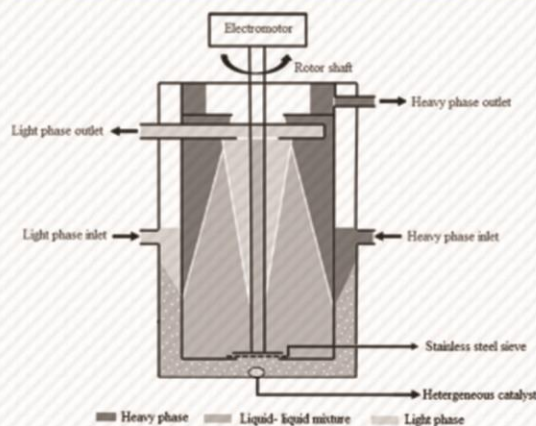


Figure 1. Schematic representation of the continuous centrifugal contactor separator for use in heterogeneously catalyzed liquid–liquid reaction. Adapted from the work of Ilmi et al.³⁷ (<http://dx.doi.org/10.1016/j.ccej.2017.03.070>), used under Creative Commons Attribution 4.0 (CC BY 4.0).

with respect to the oil) at 3.15 mL/min. A jacket temperature of 75 °C and a rotational frequency of 30 Hz were applied. The FAME productivity under the optimal conditions was 61 $\text{kg}_{\text{FAME}}/(\text{m}^3_{\text{liquid}}\cdot\text{min})$ and was slightly higher than that obtained for a conventional batch process.³⁴ To increase the residence time needed for a better reaction or productivity, a modified CCCS having a larger annular zone than the standard one has been used for FAME synthesis over the same feedstock and catalyst system described above. At an oil flow rate of 31 mL/min, a methanol flow rate of 10 mL/min, a catalyst concentration of 1.2 wt %, and a rotational speed of 34 Hz, a FAME yield of 94% could be achieved at a productivity of 2470 $\text{kg}_{\text{FAME}}/(\text{m}^3_{\text{reactor}}\cdot\text{h})$.³⁵ Moreover, ethanolysis of *Jatropha curcas* L. oil as an inedible feedstock in a CCCS was examined using sodium ethoxide as the homogeneous catalyst. A maximum FAEE yield of 98% was obtained at 60 °C reaction temperature, 35 Hz rotational frequency, 1 wt % catalyst concentration, and an oil feed rate of 28 mL/min.³⁶ Very recently, the CCCS was investigated to perform biodiesel synthesis over an enzyme (TransZyme A) immobilized on hard shell beads that was present in the annular zone of the device.³⁷ An average FAME yield of 72% was obtained at an oil flow rate of 1.8 mL/min, a flow rate of methanol–buffer mixture (60 wt % methanol) of 0.6 mL/min, and 30 °C. Higher FAME yields (e.g., 86%) could be further obtained in a cascade consisting of a continuously stirred tank reactor and a CCCS device in series.³⁷

In summary, although there have been various studies concerning biodiesel production using different feedstocks and catalyst systems, no study has presented the use of recyclable and stable heterogeneous catalysts derived from natural waste resources in the CCCS. Thus, the present study intends to examine the use of chicken eggshells as a waste resource for the preparation of solid CaO catalyst and its incorporation into the CCCS with the aim to determine its efficient catalysis in biodiesel synthesis. The structure, morphology, thermal stability, and crystallinity of the prepared CaO catalyst were characterized. The potential of the CCCS for the enhanced biodiesel production via the transesterification of sunflower oil

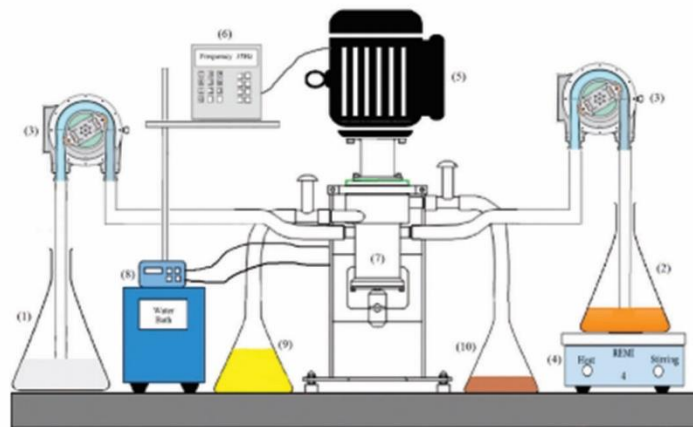


Figure 2. Schematic of the experimental setup: (1) methanol, (2) sunflower oil, (3) peristaltic pump, (4) heater-stirrer, (5) electromotor, (6) inverter, (7) CCCS, (8) heating circulator, (9) crude biodiesel, (10) crude glycerol.

with methanol (with tetrahydrofuran as a cosolvent) over this catalyst was investigated via a comparison with the batch reactor study. Statistical analysis based on response surface methodology (RSM) was performed to model the biodiesel or FAME yield in relation to several important operating parameters. The optimized results by RSM were further verified by the additional experiments. The recyclability of CaO catalyst and the contribution of homogeneous catalysis due to possible catalyst leaching were also addressed.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Raw Materials. Chicken eggshells were obtained from the local company (Vogel-Bio, The Netherlands). Sunflower oil was purchased from Jumbo supermarket (The Netherlands). Methanol (anhydrous, 99.8%), tetrahydrofuran (pro analyse), and CDCl_3 (99.8 atom % D) were obtained from Macron Company, Boom B.V., and Sigma-Aldrich, respectively.

2.2. Catalyst Preparation. The provided chicken eggshells were in the crushed form for the general usage. First, the eggshells were washed with distilled water to remove all the soluble impurities. Then, the cleaned eggshells were dried overnight in an oven at $100\text{ }^\circ\text{C}$ to remove the excess water, followed by crushing using mechanical grinder to obtain the fine powder. The fine powder was further sieved using sieve meshes to obtain a particle size between 0.3 and 0.5 mm. Thus obtained fine powder was calcined in a muffle furnace at $900\text{ }^\circ\text{C}$ for 3 h to convert CaCO_3 into CaO and to burn off organic residues. To avoid the contamination of the active CaO catalyst by atmospheric water moisture and carbon dioxide to form much less active hydrates and inactive carbonate,³⁸ the calcined samples were taken out of the furnace before its temperature dropped to room temperature and then kept in a sealed glass desiccator.^{39,40}

2.3. Catalyst Characterization. The surface structure and morphology of the prepared catalysts were characterized under a scanning electron microscope (SEM) using a Philips ESEM-XL30. Micrographs were recorded at 10 nm magnification. Thermogravimetric analysis (TGA) was used to characterize the thermal stability of the eggshell samples by measuring changes in its physicochemical properties. The analysis was

done by TGA Q50 V20.13 Build 39 with a ramp of $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ to $900\text{ }^\circ\text{C}$ under $1\text{ mL}/\text{min}$ flow of nitrogen gas. X-ray diffraction (XRD) was used to gain information about the crystallinity of the samples, using a Bruker D8 Advance diffractometer, operating at 40 kV and 40 mA using Cu K α radiation ($\lambda = 1.5544\text{ \AA}$). Data were collected using a coupled θ - 2θ configuration in the 2θ range of 2 – 80° with a step size of 0.02° and a scan time of 1 s.

2.4. Catalyst Activation with Methanol. Before the prepared CaO catalyst was used for biodiesel production, it was activated with methanol under room temperature for 1 h in a vessel stirred at 650 rpm. This activation was found necessary based on the results of our prescreening experiments which clearly revealed the deficiency of the biodiesel yield for the initial a few hours when only a nonactivated catalyst was applied. This suggests that one active catalyst phase was likely calcium methoxide at least in the initial stage of reaction.⁴¹

2.5. Biodiesel Production in a Batch Reactor. The benchmarking experiments for biodiesel production were performed in a 250 mL double-jacket glass batch reactor equipped with a reflux condenser. The temperature of the reactor was maintained at $60\text{ }^\circ\text{C}$ through a heating jacket coupled with a water circulator device. 100 g of sunflower oil (already preheated to the reaction temperature of $60\text{ }^\circ\text{C}$), 5 g of tetrahydrofuran (THF), certain amount of methanol (to keep the alcohol to oil molar ratio at 11:1), and 3.5 g of activated CaO catalyst were added into the reactor maintained at the reaction temperature. Stirring at 1000 rpm was performed using a six-blade Rushton turbine with an impeller, which was placed at 0.5 cm from the bottom of the reactor. The reaction was run up to 3 h, and samples were taken at different time intervals. The collected samples were centrifuged for 10 min in order to stop the reaction and to reach complete phase separation. The top FAME layer was then analyzed (cf. section 2.7).

Moreover, the explanatory experiments were performed to evaluate the contribution of homogeneous catalysis (e.g., in the presence of the possible catalyst leaching). Herein, the activated CaO of different weight was first removed from methanol via centrifugation. Then, the remaining liquid phase (i.e., methanol which likely contained the leached catalyst) was

added into the batch reactor setup described above together with 100 g of sunflower oil. The alcohol to oil molar ratio, stirring speed, and reaction temperature were kept at 9:1, 650 rpm, and 60 °C, respectively. The sampling procedure remained the same as above.

2.6. Biodiesel Production in the CCCS. Figure 2 shows the experimental setup for biodiesel production in the stainless steel CCCS (of the type CINC V02; geometrical volume of ~650 mL) in which the inner diameter of the static housing was enlarged from ~6 to 10 cm in order to increase the residence time in the annular zone for a given flow rate. A standard (high mix) bottom plate with curved vanes was used, and the rotor was operated counterclockwise for all the experiments. The quality of separation between the light and heavy phases could be adjusted with the heavy phase weir size (~23.5 mm in diameter used in this work³⁴). At the bottom of the rotor, a very fine stainless steel sieve was used in order to keep the catalyst in the annular zone throughout the experiment (Figure 1). Further information on the CCCS geometry used in this work is shown in the Supporting Information (cf. Table S1), and more detailed structure of the CCCS can be found in the previous work of our group.^{27,34} The setup was equipped with a heating jacket using water as the heating medium. The reaction temperature was set based on the recirculating water temperature inside the jacket, and both temperature values were found to be very close to each other (difference usually below 3 °C).

Prior to starting the experiment, the activated CaO catalyst (see section 2.4) was first separated from methanol in the batch vessel and then loaded into the annular zone of the CCCS. The feed to the CCCS consisted of methanol on the light phase inlet side and sunflower oil with 5 wt % THF (with respect to the oil) on the heavy phase inlet side, delivered using peristaltic pumps (Verder Company, model no. AHP-vl 246 for oil; Watson Marlow Company, model no. 101U/R for alcohol). THF was used here as a cosolvent to increase the solubility of reagents and thereby to improve mass transfer and reaction rates therein.^{42,43} Moreover, due to the close boiling points of THF and methanol (~2 °C difference), they can be easily recovered together via distillation.

In all experiments, the reaction temperature and rotational frequency of the rotor were kept constant at 60 °C and 35 Hz, respectively, based on the optimized conditions in the CCCS in the previous work of our group.^{35,37} The oil flow rate was varied from 8 to 16 mL/min and the alcohol to oil molar ratio from 6:1 to 12:1. The weight of catalyst loaded in the annular zone ranged from 6.6 to 66.2 g. The total time to run each test was 90 min, and during each run, when both phase outlets reached steady state, samples were taken periodically from the light phase (crude biodiesel or FAME) outlet. The collected samples were centrifuged for 10 min to ensure that the reaction was stopped and subsequently analyzed (vide infra).

2.7. Analytical Methods. The biodiesel (FAME) yield was determined using ¹H NMR. A few aliquots of the prepared FAME samples were dissolved in CDCl₃ and analyzed with a 400 MHz Varian NMR (model AS400). When integrating the spectra, the ratio between the intensity of the methyl ester group of the FAME (peak at 3.6 ppm) and that of the methyl end group of the fatty acid chains present in both sunflower oil and FAME (peak at 0.88 ppm) was used to find the FAME yield (Y_{FAME}) as indicated in eq 1.^{35,37}

$$Y_{FAME} (\%) = \frac{\text{methyl ester peak area}}{\text{methyl end group peak area}} \times 100 \quad (1)$$

2.8. Definitions. On the basis of the obtained FAME yield, the volumetric production rate of FAME (P_{FAME}) in the CCCS, defined as the amount of FAME produced per reactor volume per time, can be calculated by³⁴

$$P_{FAME} = \frac{3\phi_{v,oil}\rho_{oil}Y_{FAME}MW_{FAME}}{V_{\text{reactor}}MW_{oil}} \quad (2)$$

Here, $\phi_{v,oil}$ and ρ_{oil} are the volumetric flow rate and density of sunflower oil, respectively. V_{reactor} is estimated using the geometric volume of the CCCS. MW_{FAME} and MW_{oil} are the molecular weights of FAME and sunflower oil, respectively.

The average residence time the oil and alcohol mixture spent in the annular mixing zone of the CCCS (τ) is defined as

$$\tau = \frac{V_{L,\text{annular}}}{\phi_{v,\text{total}}} \quad (3)$$

where $\phi_{v,\text{total}}$ is the total flow rate of the light (i.e., methanol) and heavy (i.e., oil and THF) phases entering the CCCS. $V_{L,\text{annular}}$ is the total liquid volume present in the annular zone during the reaction. $V_{L,\text{annular}}$ was estimated roughly via the following procedure: When the CCCS reached the steady state, the fluid pumps were shut down and the valve on the bottom of the annular zone was opened simultaneously (the inner centrifuge being still rotating). The liquid-liquid-solid mixture was drained from the annular zone and solid catalysts were separated. The left total volume of both the light and heavy phases were measured as an approximation of $V_{L,\text{annular}}$.²⁷ Under the current flow rate conditions ($\phi_{v,\text{total}}$ ranging from ~10.5 to 25.1 mL/min), $V_{L,\text{annular}}$ was found to be around 350 mL. This is in good agreement with the previous work of our group which showed a very small influence of the flow rate of each phase on the total liquid volume in the CCCS.²⁷

The weight hourly space time (WHST) is calculated based on the oil mass flow rate as

$$\text{WHST} = \frac{m_{\text{cat}}}{\phi_{m,\text{oil}}} \quad (4)$$

where m_{cat} is the weight of catalyst loaded in the annular zone of the CCCS in each experimental run and $\phi_{m,\text{oil}}$ the mass flow rate of sunflower oil. WHST can be also understood as the reciprocal of the weight hourly space velocity.³⁷

The catalyst concentration in the annular zone of the CCCS (w_{cat}) is defined as the percentage of the mass of catalyst with respect to the mass of the oil present therein and is roughly estimated from

$$w_{\text{cat}} (\%) = \frac{m_{\text{cat}}}{\rho_{oil}V_{L,\text{annular}}\left(\frac{\phi_{v,\text{cat}}}{\phi_{v,\text{total}}}\right)} \times 100 \quad (5)$$

Equation 5 is based on the simple assumption that the oil phase fraction in the reaction mixture present in the annular zone is equal to its volumetric flow rate percentage in the mixture, which has to be further examined in the future hydrodynamic study.

2.9. Statistical Analysis. RSM is a powerful technique for the statistical analysis and mathematical modeling in order to optimize the process conditions based on the minimized number of experiments. The present work has followed RSM

and Box–Behnken design method to conduct the statistical analysis in order to find the values of independent parameters for an optimized biodiesel yield.^{44,45} Nonlinear multivariable regression was used to model the experimental data, and for this purpose the Design-Expert software (version 7.0.0, Stat-Ease Company) based on eq 6 was used.

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^3 b_i x_i + \sum_{i=1}^3 b_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=i+1}^3 b_{ij} x_i x_j + \epsilon \quad (6)$$

where y is a dependent variable (in this work being the FAME yield and volumetric production rate of FAME). x_i and x_j are the independent variables, including the oil flow rate, alcohol to oil molar ratio, and weight hourly space time (used as a variable to indicate the influence of the catalyst weight). It can be easily seen that the higher the weight hourly space time, the greater is the amount of catalyst available for the reaction. b_0 , b_i , b_{ii} , and b_{ij} are the regression coefficients of the model, whereas ϵ is the model error. Table 1 represents the levels of

Table 1. Coded and Actual Values of the Variables Used in the Experimental Design

independent variable	unit	coded variable levels		
		1	0	-1
oil flow rate ($\phi_{x, oil}$)	mL/min	16	12	8
alcohol to oil molar ratio (M)		12:1	9:1	6:1
weight hourly space time (WHST)	h	0.075	0.045	0.015

the independent variables that were determined based on the literature^{4,34,35} and our experimental results in the CCCS. Finally, the modeled optimum conditions for biodiesel synthesis in the CCCS were determined using the numerical optimization function provided in the software package.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Catalyst Characterization. **3.1.1. XRD Analysis.** The analysis of XRD pattern (Figure 3) proved that CaO species were the major component of the calcined chicken eggshells. The peaks observed therein at $2\theta = 32.3^\circ$, 37.4° , 53.9° , 64.2° , and 67.4° correspond to the standard XRD pattern of CaO.²⁵ It is worth noting that the peak related to CaCO_3 (at $2\theta =$

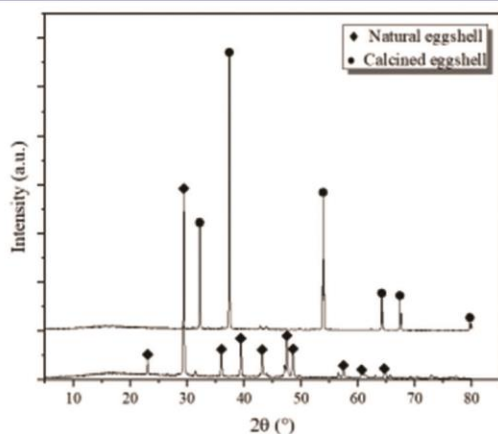


Figure 3. XRD patterns of the natural and calcined chicken eggshells.

29.7°) as observed in the natural chicken eggshells was absent in the calcined eggshells. Moreover, CaCO_3 was identified as inactive during triglyceride transesterification.³⁸ Also, the XRD pattern confirms that less active Ca(OH)_2 , which could be typically observed at $2\theta = 45\text{--}50^\circ$ in the natural eggshell pattern, was not present in the calcined eggshells.^{38,46}

3.1.2. SEM Analysis. The natural and calcined chicken eggshells were compared in terms of the surface morphology by SEM measurements (Figure 4). The analysis of SEM images revealed that particles at various sizes (1–10 μm) were included in the calcined chicken eggshells. Although irregular-shaped particles were mainly present in the natural eggshells, the calcination treatment resulted in more regularity in the particle shape, forming a termite nest-like structure (simply saying, macroporous structure). The studies undertaken by Tan et al.⁴ and Khemthong et al.¹³ showed similar results about the structure improvement after calcination and particle size.

3.1.3. TGA Analysis. Figure 5 illustrates the TGA results of the natural eggshells, emphasizing the first derivation of the TGA curve (DTG). The dominant decomposition with a 37.2% weight loss at around 640–740 $^\circ\text{C}$ was observed as a result of CaO production via the decomposition of CaCO_3 with the release of CO_2 . Thus, a calcination temperature above 800 $^\circ\text{C}$ was considered sufficient for the complete decomposition of chicken eggshells to produce CaO. From the first weight loss below 400 $^\circ\text{C}$ on the DTG curve, it can be concluded that the physically absorbed water and the organic compounds were removed from the eggshell sample upon being heated above $\sim 400^\circ\text{C}$.¹⁹ It is worth noting that TGA analysis was performed on the fresh eggshells; thereby only small peaks related to the weight loss were seen at around 450–500 $^\circ\text{C}$, indicating the presence of a negligible amount of Ca(OH)_2 .^{17,47}

3.2. Exploratory Results on Biodiesel Production in the Batch Reactor. Exploratory experiments to assess the biodiesel production performance have been conducted in the batch reactor. Figure 6 shows that the transesterification reaction progressed slowly in the batch reactor. A FAME yield of 92% was achieved at 2.5 h reaction time, after which a slight increase to 93% was observed at 3 h. This indicates that possibly the reaction almost reached an equilibrium at 3 h, which is consistent with the literature results.¹⁹ The batch reactor performance here is generally comparable to the existing work with the commercial CaO catalysts,¹⁴ showing the feasibility of chicken eggshell-derived CaO catalysts for use in biodiesel synthesis. Although the operating conditions in the batch reactor (e.g., in terms of the alcohol to oil molar ratio, catalyst amount, and stirring speed) were not further optimized, the results seem to suggest the likely presence of a mass transfer resistance between the three phases (i.e., solid catalyst and oil and alcohol phases) in the batch reactor. As a result, the reaction rate could be slowed down. It has to be mentioned that the amount of THF added as a cosolvent (5 wt %, with respect to the oil) was still much lower than the amount of methanol herein. Thus, although the addition of THF increased the miscibility of the alcohol and oil phases, the reaction mixture still existed as a two-phase system instead of a miscible single-phase system.^{42,43}

3.3. Experimental Results in the CCCS. The CCCS for biodiesel production was operated at a rotational frequency of 35 Hz and a reaction temperature of 60 $^\circ\text{C}$. Table 2 lists all the experimental runs and the obtained results. The oil flow rate

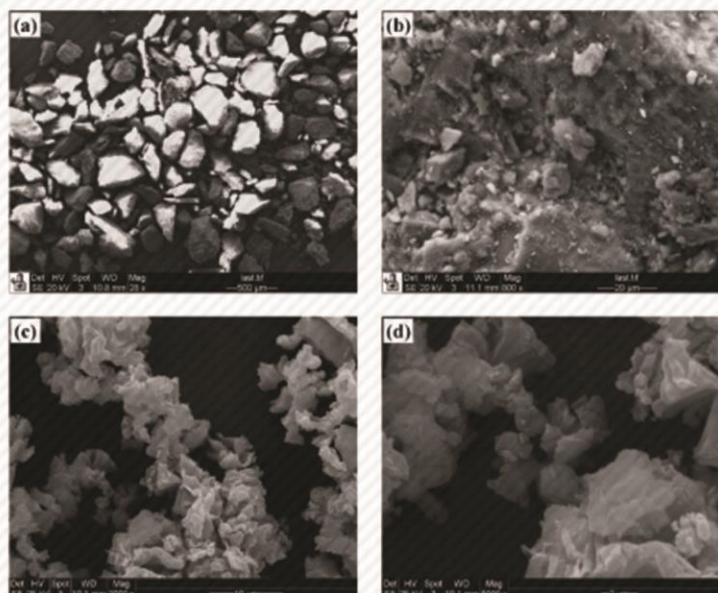


Figure 4. SEM images of the natural chicken eggshells (a, b) and the calcined chicken eggshells (c, d): (a) 28X magnification; (b) 800X magnification; (c) 2000X magnification; (d) 5000X magnification.

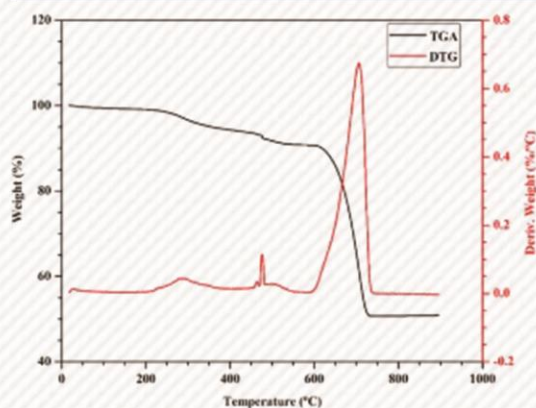


Figure 5. TGA/DTG curves of the natural chicken eggshells.

was varied from 8 to 16 mL/min and the alcohol to oil molar ratio from 6:1 to 12:1. The weight of CaO catalyst present in the annular zone was varied from 6.6 to 66.2 g, corresponding to a WHST value (cf. eq 4) in a range from 0.015 to 0.075 h. Multiple experiments were performed, and a good reproducibility was confirmed; e.g., a very small relative standard deviation of 1.1% was found in the measured FAME yield under one typical operating condition (cf. Table 2; experimental runs 5–7, 15, and 16).

Some typical experimental data are further shown in Figure 7. For given values of WHST and alcohol to oil molar ratio, the FAME yield increased upon decreasing the oil flow rate. This is due to the increased residence time of the alcohol–oil mixture in the annular zone in which the heterogeneous reaction occurred. A higher WHST or alcohol to oil molar ratio seems to favor a higher FAME yield, indicating that adding more

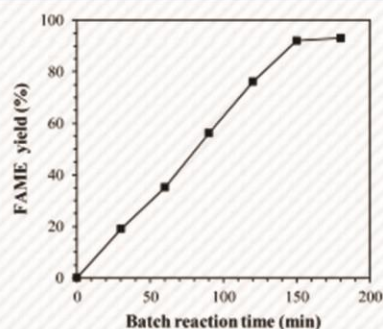


Figure 6. FAME yield versus the reaction time in the batch reactor. Operating conditions are the following: 100 g of sunflower oil, 5 g of THF, 11:1 alcohol to oil molar ratio, 3.5 g of CaO catalyst, 1000 rpm stirring speed, 60 °C.

catalyst in the annular zone or increasing the amount of methanol in the feed might benefit the reaction. The production rate of FAME per unit weight of catalyst was found to be highest at 51.6 kg_{FAME}/(kg_{catalyst}·h) in the CCCS, and the corresponding FAME yield was 77% under an oil flow rate of 8 mL/min, an alcohol to oil molar ratio of 9:1, and a WHST of 0.015 h (Figure 7 and Table 2). However, the production rate of FAME per unit weight of catalyst was also found to decrease with increasing WHST in the CCCS, as can be inferred from Figure 7 that the FAME yield only increased slightly with increasing WHST for given values of the oil flow rate and alcohol to oil molar ratio. This implies that the reaction tended to be more limited by mass transfer upon increasing the catalyst loading in the CCCS. This concerns more about the liquid–solid mass transfer limitation in view of the fact that THF was added as a cosolvent to improve the

Table 2. FAME Yield and Productivity Measured in the CCCS at Different Operating Conditions

exptl run	m_{cat} (g)	$\phi_{alcohol}$ (mL/min)	M	WHST (h)	w_{cat}^b (wt %)	τ (min)	Y_{FAME} (%)	P_{FAME} (kg _{FAME} /(m ³ _{reactor} ·h))
1	49.7	12	12	0.075	24.2	18.6	74	757.6
2	33.1	8	9	0.075	14.8	30.4	84	573.4
3	6.6	8	9	0.015	3	30.4	77	525.6
4	49.7	12	6	0.075	20.2	22.2	69	706.4
5	29.8	12	9	0.045	13.3	20.2	76	778.1
6	29.8	12	9	0.045	13.3	20.2	77	788.4
7	29.8	12	9	0.045	13.3	20.2	75	767.9
8	39.7	16	6	0.045	16.2	16.7	65	887.3
9	19.9	8	12	0.045	9.7	27.9	84	573.4
10	9.9	12	6	0.015	4	22.2	66	675.7
11	66.2	16	9	0.075	29.6	15.2	67	914.6
12	39.7	16	12	0.045	19.4	13.9	67	914.6
13	13.2	16	9	0.015	5.9	15.2	62	846.4
14	9.9	12	12	0.015	4.8	18.6	72	737.2
15	29.8	12	9	0.045	13.3	20.2	76	778.1
16	29.8	12	9	0.045	13.3	20.2	77	788.4
17	19.9	8	6	0.045	8.1	33.4	77	525.6

^aIn the presence of THF as a cosolvent (5 wt % with respect to the oil). ^bEstimated according to eq 5.

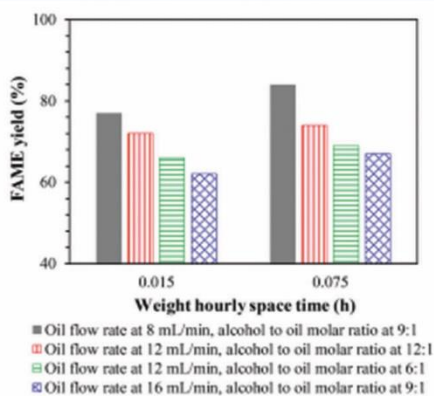


Figure 7. Typical experimental results on the FAME yield in the CCCS. Operating conditions are the following: rotational frequency of 35 Hz, 60 °C, 5 wt % THF (with respect to the oil) as a cosolvent. Other conditions are shown in the figure.

mass transfer between the immiscible alcohol and oil phases.^{42,43} In-depth discussion about the precise influence of these reaction parameters will be provided in the section hereafter.

As shown in Table 2, the residence time in the annular zone of the CCCS was estimated to vary from ~13.9 to 33.4 min (cf. eq 3). The corresponding FMAE yield ranged from 62% to 84% over a catalyst concentration (w_{cat}) in a range from ~3 to 29.6 wt % (i.e., with respect to the oil; cf. eq 5). This seems to suggest that biodiesel production over the prepared CaO catalyst was more efficient in the CCCS compared with the laboratory batch reactor used in this study. To further support this suggestion, the FAME yield in both devices was compared under similar conditions. In the batch reactor, 3.5 wt % catalyst (with respect to the oil) was used, where a FAME yield of 76% was obtained at 120 min at an alcohol to oil molar ratio of 11:1 (Figure 6). A better performance was achieved in the CCCS in which a FAME yield of 77% was obtained at a residence time of ~30.4 min, an alcohol to oil molar ratio of 9:1, and a catalyst concentration of ~3 wt % (Table 2, experimental run 3). This

implies an improved reactant mixing or reactant–catalyst contact in the CCCS compared with the batch process. However, it should be noted that an underestimation of the catalyst concentration using eq 5 is also possible, due to a lack of the exact knowledge of the actual oil phase fraction in the annular zone. Thus, the reaction rate enhancement in the CCCS might be also partly due to the higher catalyst concentration therein. Given the limited residence time in the CCCS, the catalyst concentration tested therein was generally higher (up to 29.6 wt % according to eq 5) than that in the batch process in order to reach a favorable FAME yield. Thus, a further optimization using RSM is also necessary to well address a better catalyst usage in the CCCS.

On the basis of the data in Table 2, the volumetric production rate of FAME in the CCCS was estimated according to eq 2 to range from 525.6 to 914.6 kg_{FAME}/(m³_{reactor}·h). For the batch process shown in Figure 6, the volumetric production rate of FAME (i.e., the weight of FAME produced per unit of reaction time divided by the entire volume of the batch reactor) was estimated to be on the order of 100–200 kg_{FAME}/(m³_{reactor}·h). Thus, the productivity in the CCCS appears to be higher than the studied batch process or at least comparable if one considers that the catalyst concentration in the batch reactor could be still increased to enhance the productivity. However, the CCCS presents the clear advantages in the continuous reaction and phase separation within one device.

3.4. Statistical Analysis for Modeling and Optimizing Biodiesel Production in the CCCS. 3.4.1. Regression Model. The RSM technique was used for a statistical analysis of the CCCS performance in order to investigate the relationship between the FAME yield and reaction parameters and to identify the operating conditions for an optimized biodiesel yield. The experimental data given in Table 2 were used as input for the development of a multivariable nonlinear regression model for both the FAME yield and its volumetric production rate. On the basis of the results derived from the statistical analysis of variance, the quadratic model was chosen as the proper model. The model p -value of <0.0001 implies that the model is significant at 99% probability level (i.e., only a 0.01% chance occurring due to noise). In this case, the oil

flow rate ($\phi_{v, oil}$), alcohol to oil molar ratio (M), weight hourly space time (WHST), M^2 , $WHST^2$, and $\phi_{v, oil} \times M$ were found as the significant model terms, given their p -values being less than 0.1000. p -values greater than 0.1000 indicate that the model terms are not significant. In order to exclude insignificant parameters, the backward elimination analysis was done. The final results of the statistical analysis of the effective parameters are shown in Table 3.

Table 3. Analysis of Variance for Coefficients of the Model

source	sum of squares	df	mean square	F	P
model	638.74	6	106.46	86.44	<0.0001
oil flow rate ($\phi_{v, oil}$)	465.12	1	465.12	377.67	<0.0001
alcohol to oil molar ratio (M)	50.00	1	50.00	40.60	<0.0001
weight hourly space time (WHST)	36.12	1	36.13	29.33	0.0003
$\phi_{v, oil} \times M$	6.25	1	6.25	5.07	0.0480
M^2	28.95	1	28.95	23.50	0.0007
$WHST^2$	47.91	1	47.91	38.90	<0.0001
residual	12.32	10	1.23		
lack of fit	9.52	6	1.59	2.27	0.2241
pure error	2.80	4	0.70		
cor total	651.06	16			

Equation 7 shows the predicted regression equation based on the experimental data and the selected (quadratic) model in the RSM.

$$Y_{FAME} (\%) = 45.85 - 0.97\phi_{v, oil} + 7.32M + 407.68WHST - 0.1\phi_{v, oil}M - 0.29M^2 - 3742.69WHST^2 \quad (7)$$

In this equation, Y_{FAME} is in %, $\phi_{v, oil}$ in mL/min, and WHST in h. The algebraic sign (i.e., + or -) indicates the increase or decrease of the FAME yield in relation to each independent variable. This equation is valid within the operating window of the current experiments (i.e., between variable levels +1 and -1 as indicated in Table 1). In addition, the model has emphasized the importance of the independent variables with regard to the FAME yield in the order of oil flow rate > alcohol to oil molar ratio > weight hourly space time. Figure 8 presents a good agreement between the modeled FAME yield (eq 7) and the measured value in the experiments (with a relative

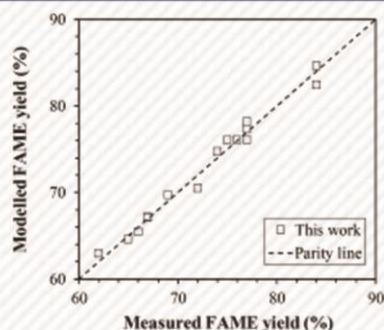


Figure 8. Measured FAME yield in the CCCS versus the model prediction by eq 7.

standard deviation of 1.2%), which corroborates the accuracy of the proposed regression model and further allows the use of model predictions for a more precise elucidation of the relationship between the FAME yield and independent variables.

3.4.2. Effect of the Independent Variables on the Biodiesel Yield. Figure 9 shows the surface plots and contour plots for the effect of interaction between the independent variables (i.e., the oil flow rate, alcohol to oil molar ratio, and weight hourly space time) on the FAME yield. According to the RSM analysis, the quadratic coefficient of the oil flow rate ($\phi_{v, oil}^2$) was not significant in the proposed model (Table 3). Thus, a linear change exists regarding the FAME yield in relation to the oil flow rate (eq 7). As can be seen in Figure 9a and Figure 9b, the FAME yield was found to decrease linearly upon increasing the oil flow rate for given values of the alcohol to oil molar ratio and weight hourly space time. For example, at a weight hourly space time of 0.045 h and an alcohol to oil molar ratio of 9:1, an increase of the oil flow rate from 8 to 12 mL/min or from 12 to 16 mL/min could result in a decrease of the FAME yield by ~7.6%. The decreased FAME yield as a result of the increased flow rate of the oil (or equivalently, total flow rate of the oil and alcohol phases) can be attributed to the decreased mean residence time in the annular zone of the CCCS (cf. eq 3). Under the current experimental conditions, the total liquid volume present in the annular zone was found to be almost independent of the flow rate.²⁷ Thus, the flow rate increase resulted in a decreased effective time for the contact of oil with alcohol and catalyst, causing lower reaction yields. Kraai et al.³⁴ reported similar results for the effect of flow rate on the biodiesel yield.

In the regression model, the alcohol to oil molar ratio (M), its interaction with the oil flow rate ($\phi_{v, oil} \times M$), and M^2 were found as the significant model terms (Table 3), where the first term has a positive impact on the FAME yield and the last two terms have a negative impact (eq 7) along with a quadratic change regarding the FAME yield in relation to M . As a result, for given values of the oil flow rate and weight hourly space time, the FAME yield would increase first with the alcohol to oil molar ratio and then tend to decrease after reaching its maximum. For example, Figure 9a and Figure 9c show that at an oil flow rate of 12 mL/min and a weight hourly space time of 0.045 h, an increase of the alcohol to oil molar ratio from 6:1 all the way to 12:1 caused the FAME yield to first increase from 70.9% to a maximum value of 76.6% at $M = 10.4$ and then to decrease slightly to 75.9% at $M = 12$ (a similar trend was found for other oil flow rate conditions). The observed initial increase of the FAME yield with increasing alcohol to oil molar ratio could be attributed to the faster transesterification reaction rate (e.g., higher molar ratios increased the methanol-oil miscibility and contact and shifted the equilibrium reaction direction more toward the FAME product side). It has been reported that increasing the alcohol to oil molar ratio above the stoichiometric ratio (3:1) improved the reaction progress.^{48,49} The existence of an optimal alcohol to oil molar ratio for a maximum FAME yield could be first explained based on the fact that the high excess of methanol content beyond a specific limit in the reaction mixture gave rise to the dissolving of glycerol and alcohol in biodiesel. Under such circumstances, the formation of a separate glycerol phase was hindered by the increasing mutual solubility of the reactants. Without the formation of a separate glycerol phase, the reaction reached equilibrium,^{50,51} leading to a yield loss. In

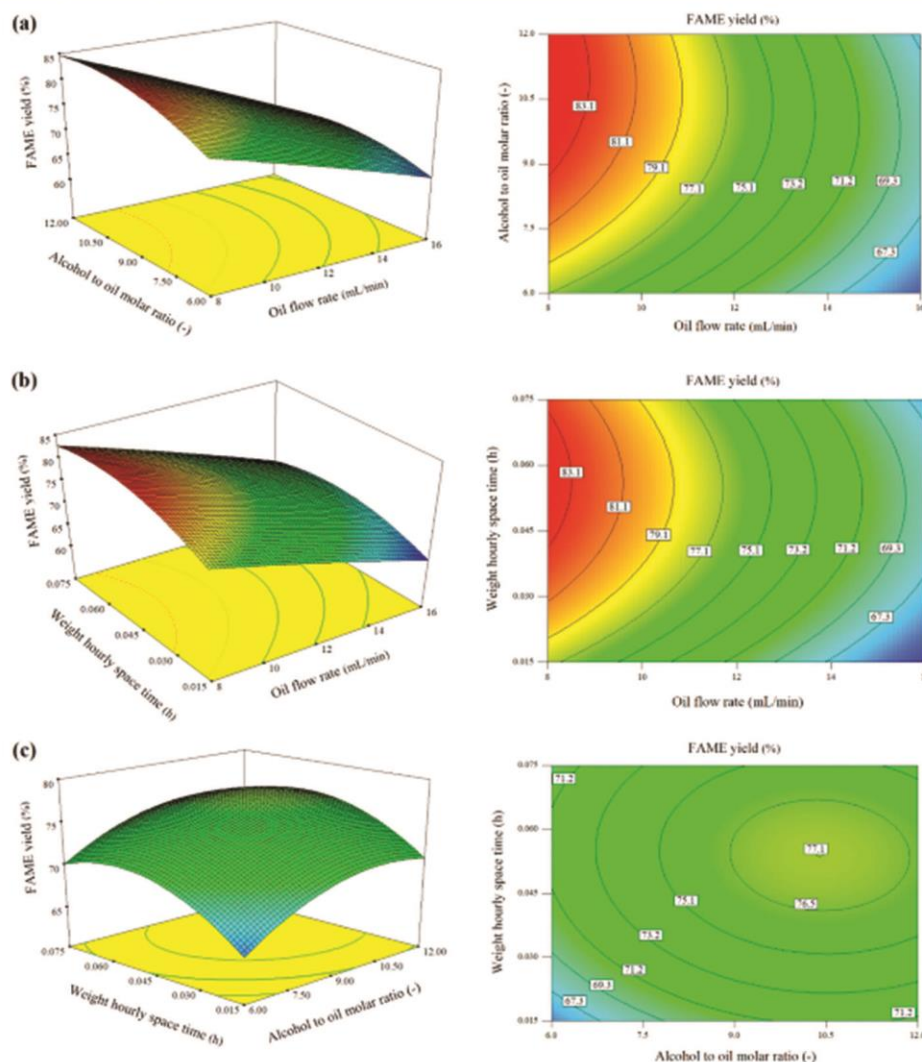


Figure 9. Surface plot and contour plot for the effect of interaction between independent variables on the FAME yield in the CCCS: (a) interaction between the oil flow rate and alcohol to oil molar ratio (the weight hourly space time being at 0.045 h); (b) interaction between the weight hourly space time and oil flow rate (the alcohol to oil molar ratio being at 9:1); (c) interaction between the weight hourly space time and alcohol to oil molar ratio (the oil flow rate being at 12 mL/min).

addition, the total flow rate of the alcohol–oil mixture increased gradually upon increasing the alcohol to oil molar ratio for a given oil flow rate. Accordingly, the mean residence time of the alcohol–oil mixture in the annular zone of the CCCS decreased (cf. eq 3), which further contributed to the FAME yield decrease.

The effect of catalyst content on the FAME yield was investigated in RSM via the weight hourly space time (WHST) as one independent variable at defined levels of 0.015, 0.045, and 0.075 h (Table 1). In the developed regression model, WHST and WHST² were both found as the significant model terms (Table 3), the former having a positive impact on the FAME yield and the latter having a negative impact (eq 7)

along with a quadratic change regarding the FAME yield in relation to WHST. This indicates that increasing the weight hourly space time has two counterbalancing effects on the FAME yield. As revealed in Figure 9b and Figure 9c, an increase of the weight hourly space time from 0.015 to 0.045 h resulted in an increase in the FAME yield by ~5.5% for given values of the alcohol to oil molar ratio and oil flow rate. However, a maximum FAME yield was observed at a weight hourly space time of about 0.055 h, and a slight yield loss was present upon its further increase to 0.075 h. The FAME yield increase with increasing weight hourly space time could be understood by the increase of the available active catalyst sites for the reaction.⁵² However, there is an optimal solid catalyst

amount for biodiesel synthesis that depends on the used feedstock and applied conditions.^{52–54} In the present experiments, a weight hourly space time higher than 0.055 h would lead to a FAME yield decrease. Under such conditions, the overall reaction rate might tend to be limited by liquid–liquid–solid mass transfer (or at least limited by liquid–solid mass transfer in view of the presence of THF as a cosolvent to improve liquid–liquid mass transfer). To investigate such possible mass transfer limitation, liquid–liquid–solid hydrodynamics in the annular zone needs to be made clear first, especially regarding how the presence of solid catalyst of various amount affects the alcohol–oil mixing and the reactant–catalyst contact. Due to the opaque outer housing of the CCCS (made of stainless steel), a flow pattern visualization of liquid–liquid–solid flow in the annular zone could not be performed so far and will be addressed in our future study. It is worth noting that in the stirred tank reactors, the volumetric gas–liquid or liquid–solid mass transfer coefficient has been reported first to increase with an increase of the solid or catalyst loading and then to decrease after reaching a maximum.^{55,56} Thus, there might exist an optimal solid catalyst amount to ensure the desired mass transfer rate and reaction performance.

In general, Figure 9 shows that a higher FAME yield could be obtained at lower oil flow rate, and there existed the optimum values of the alcohol to oil molar ratio and weight hourly space time for a maximized FAME yield. Among the three independent variables investigated, the oil flow rate presented the most significant impact on the FAME yield and the weight hourly space time the least. Since the FAME yield was generally above 60% even at the lowest weight hourly space time (or catalyst loading) investigated, the prepared CaO catalyst was considered active enough. The results here also suggest that by a fine-tuning of the oil flow rate and alcohol to oil molar ratio, a reduced catalyst usage (e.g., for cost and environmental benefits) is also possible in order to reach the same FAME yield or productivity.

3.4.3. Effective Parameters for Biodiesel Production: The Optimization. In order to allow a fast prediction of the maximum FAME yield and the corresponding productivity of the CCCS without doing tedious experimental screening, and thus saving experimental cost, a numerical optimization function was used to predict the optimal point based on the regression model (eq 7) with the boundary conditions illustrated in Table 4. Results of optimization showed that at the oil flow rate, alcohol to oil molar ratio, and weight hourly space time of around 9 mL/min (with additional 5 wt % THF added as a cosolvent), 11:1, and 0.050 h, respectively, the modeled FAME yield was 83.2% with a volumetric production rate of 638 kg_{FAME}/(m³_{reactor}·h). These optimal operating

Table 4. Conditions for Biodiesel Production Optimization in the CCCS Using RSM

parameter	goal	minimum	maximum	importance
oil flow rate (mL/min)	in range	8	16	
alcohol to oil molar ratio	in range	6	12	
weight hourly space time (h)	in range	0.015	0.075	
FAME yield (%)	maximize	62	84	*****
volumetric production rate of FAME (kg _{FAME} /(m ³ _{reactor} ·h))	maximize	525.6	914.6	**

conditions were validated by an extra experimental run in the CCCS. The difference between the optimized yield in the software and the measured value is less than 1%.

3.5. Reusability of CaO Catalyst. Solid catalysts allow easy recovery compared with homogeneous catalysts and also need to be durable over long-term operation. To determine the reusability of the prepared CaO catalyst, the same catalyst was tested in multiple experimental runs in the CCCS. In more detail, at the end of each experiment, the reaction was stopped. Afterward, the remaining material at the bottom of the CCCS (Figure 1) that contained catalyst and the reaction mixture was collected and centrifuged. The resulting solid part was treated with methanol and THF to remove the impurities and was then dried overnight at 120 °C in the oven. The recovered catalyst was primarily activated with methanol for 1 h (cf. section 2.4) and then put again into the CCCS for the next cycle experiment. The experiments for reusability test were carried out under the optimal reaction conditions determined by the present research (cf. section 3.4.3). As Figure 10 reveals,

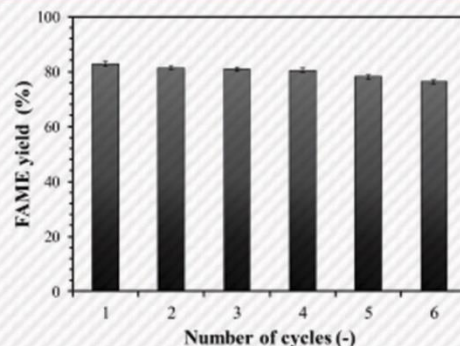


Figure 10. Reusability of eggshell-derived CaO catalysts for biodiesel production under the optimal condition in the CCCS (at the oil flow rate at 9 mL/min, alcohol to oil molar ratio at 11:1, and weight hourly space time at 0.050 h). Error bar indicates the standard deviation measured from three sample analyses in each cycle.

for the first four cycles there is not an appreciable decrease of the FAME yield (remaining above 80%) if the experimental uncertainty is considered. During the fifth and sixth cycles, the biodiesel yield dropped slightly significant to less than 80%. The slight decline in the catalyst activity may be due to the formation of the inactive CaCO₃ and less active Ca(OH)₂ on the catalyst surface during the catalyst recovery from the CCCS and the subsequent drying.³⁸ In these steps, the hydration and especially the carbonation of CaO to some extent could have occurred since CaO was in contact with air and no further calcination at high temperatures was performed. For example, a few minutes were reported enough for CaO to chemisorb significant amounts of H₂O and CO₂ under room air.⁵⁷ Another possible reason for the catalyst activity loss is the leaching of catalyst into the reaction medium (i.e., methanol/glycerol phase and oil phase; cf. sections 3.6 and 3.7 below), which tended to gradually reduce the available solid catalyst sites over multiple tests.⁴⁷ It should be noted that some researchers have ascribed the somewhat significant activity loss of CaO (nano)catalyst in biodiesel synthesis under higher reaction temperatures than used in this work (e.g., 70 or 100 °C) to particle agglomeration as well.^{38,47} Thus, the reusability

of CaO catalyst in biodiesel synthesis still needs to be improved in the above-mentioned various aspects, which deserves further research. Given a stable FAME yield in the CCCS for at least four cycles, the prepared CaO catalyst in this work presents at least a comparable stability with the literature results.^{38,47,58,59}

3.6. Contribution of Homogeneous Catalysis. One of the main aims of the present study is to utilize CaO catalyst derived from chicken eggshells as a heterogeneous catalyst in the transesterification reaction, which requires a better understanding of the contribution of homogeneous catalysis (if present) due to the possible CaO catalyst leaching. To evaluate this contribution, the transesterification reaction was further investigated in the glass batch reactor at 60 °C in the presence of sunflower oil and methanol that has been previously used for CaO catalyst activation (cf. section 2.5). The reaction results are presented in Figure 11. The catalyst

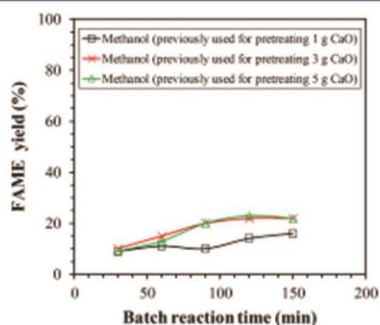


Figure 11. FAME yield in the batch reactor in the presence of only methanol (previously used for CaO catalyst activation) and sunflower oil. Operating conditions are the following: 100 g of sunflower oil, 9:1 alcohol to oil molar ratio, 650 rpm stirring speed, 60 °C. Prior to its use in the reaction test, methanol was contacted with 1–5 g of CaO catalyst for 1 h at room temperature and was centrifuged to remove the solid catalyst.

leaching and the resulted homogeneous contribution were found to exist, in view of the facts that a FAME yield of ~10% was reached at 30 min reaction time and that the FAME yield tended to increase when the amount of CaO previously submerged in methanol (at room temperature) was increased from 1 to 3 g. No significant yield difference was found between the cases with methanol previously used for pretreating 3 and 5 g CaO catalysts, indicating that the equilibrium of catalyst dissolution was probably reached. The soluble substance that leached away from the catalyst herein could be calcium methoxide. Esipovich et al.⁶⁰ showed that the pretreatment of CaO with methanol caused the formation of calcium methoxide on the CaO surface, which reduced the induction period associated with nonpretreated CaO and thus increased significantly the catalyst activity in the transesterification reaction. Granados et al.⁶¹ measured the solubility of CaO in methanol to be about 0.1–0.2 g/L at 25 °C. Thus, it is likely that soluble calcium methoxide was produced in methanol during the CaO catalyst activation step and therefore catalyzed the reaction homogeneously.

The results of Figure 11 further suggest that the contribution of homogeneous catalysis in the batch reactor was not very significant, since the FAME yield was still below 22% within

2.5 h reaction time under all these circumstances. In contrast, a much higher yield of above 90% could be achieved in the same batch reactor under similar reaction conditions over 3.5 g CaO catalyst (Figure 6). Moreover, the results of Figure 11 might not be entirely due to homogeneous catalysis because some quantity of calcium methoxide dissolved in methanol during the CaO catalyst activation at room temperature could appear as solid during reaction at 60 °C, given a somewhat significant decrease of CaO solubility in methanol with temperature increase (being around 0.03–0.04 g/L at 60 °C).⁶¹

When it comes to the transesterification reaction in the CCCS, the contribution of homogeneous catalysis is expected to be even less significant, due to relatively short residence time in the annular zone (approximately in a range of 13.9–33.4 min) and relatively large amount of CaO in use (catalyst weight being 6.6–66.2 g when compared with the weight of the oil present in the annular zone being roughly estimated up to 250 g).⁶¹ Thus, the prepared CaO catalyst functioned mainly as a heterogeneous one in the current work.

It should be mentioned that as the reaction progressed in the presence of CaO catalyst, the leached species could further include calcium diglyceride formed via the reaction of CaO with the byproduct glycerol.^{57,60–64} Calcium diglyceride was found to be a more soluble compound than CaO.⁶¹ However, the homogeneous and heterogeneous catalysis nature of calcium diglyceride still needs to be clarified. For example, the results of Kouzu et al.⁶⁴ relating to the soybean oil transesterification suggested that calcium glyceride only sent out homogeneous catalysis and only acted as a precursor of the solid base catalyst, whereas in some other work calcium glyceride was considered as an active solid catalyst phase in biodiesel production.^{60–62}

3.7. Physicochemical Properties of the Produced Biodiesel. The produced FAME is known as biodiesel when it meets the fuel standards for alternative pure and/or diesel-biodiesel blended fuel in diesel engines. Therefore, a sample of biodiesel produced in the CCCS under the optimal conditions (cf. section 3.4.3) was collected and purified with washing method using reverse osmosis water. Some important properties of this purified biodiesel were measured based on the ASTM D6751 standard. The measured properties met the standard except the calcium content (cf. Table S2 in the Supporting Information). De Sousa et al.⁶² and Kouzu et al.⁶⁵ investigated the transesterification of soybean oil and waste cooking oil, respectively, over CaO catalysts obtained from different sources. The calcium content of the prepared biodiesel in their work was reported mostly around 200 ppm, which was considered mainly due to the leaching of calcium diglyceride into biodiesel. Calcium leaching into biodiesel in the present study was found to be much less (at 60 ppm level), which could be due to the relatively short residence time in the annular zone of the CCCS. However, in order to have a compliant calcium content, an improvement in the biodiesel purification method is needed, e.g., by removing the calcium species from biodiesel via cation-exchange resin.⁶⁵

3.8. Comparison of Biodiesel Production in the CCCS Using Various Catalyst Systems. A comparison has been made between the performance of the sunflower oil transesterification over the prepared CaO catalyst of the current study and that from the previous work of our group employing either homogeneous sodium methoxide or immobilized enzyme catalyst in the CCCS device (cf. Table S3 in the Supporting Information).^{35,37} A FAME yield of above 70%



could be achieved by optimizing the operating conditions in the CCCS device for each catalyst system. The volumetric production rate of FAME appears to be the highest (at 2470 $\text{kg}_{\text{FAME}}/(\text{m}^3_{\text{reactor}}\cdot\text{h})$) when utilizing sodium methoxide as the homogeneous catalyst. This shows that sodium methoxide could provide a much faster reaction rate than the solid CaO or enzyme catalyst, thus allowing operation of the CCCS at much larger flow rate (or shorter residence time) for an enhanced biodiesel production rate. The prepared CaO catalysts could reach a volumetric production rate of 638 $\text{kg}_{\text{FAME}}/(\text{m}^3_{\text{reactor}}\cdot\text{h})$ under the identified optimal conditions. Although this productivity is somewhat lower than the homogeneous catalysis case, it is at least 1 order of magnitude higher than the immobilized enzyme catalysis case. This shows the prepared CaO catalyst, when combined with operation in the CCCS, is a promising heterogeneous catalyst for enhanced biodiesel production in terms of both high biodiesel yield and acceptable biodiesel production rate.

4. CONCLUSIONS

In the present study, CaO solid catalyst has been derived from chicken eggshells as an environmentally friendly waste resource and incorporated into the CCCS for an effective biodiesel synthesis and in situ product separation. XRD and TGA analyses proved that upon calcination of the chicken eggshells above a temperature of 800 °C, CaO species were the major component.

The catalytic activity of the prepared CaO catalyst has been tested in the CCCS in the transesterification of sunflower oil (containing 5 wt % THF as a cosolvent) with methanol at 60 °C. The oil flow rate was varied from 8 to 16 mL/min, the alcohol to oil molar ratio from 6 to 12, the weight of catalyst (loaded in the annular zone) from 6.6 to 66.2 g. The influence of reaction parameters on the FAME yield was well modeled by RSM. An optimized FAME yield of 83.2% with a volumetric production rate of 638 $\text{kg}_{\text{FAME}}/(\text{m}^3_{\text{reactor}}\cdot\text{h})$ could be achieved at an oil flow rate of 9 mL/min, an alcohol to oil molar ratio of 11:1, and a weight hourly space time (defined as the mass of catalyst over the oil mass flow rate) of 0.050 h.

The prepared CaO catalyst could be reused in the CCCS for at least four cycles. The contribution of homogeneous catalysis due to catalyst leaching was considered not significant. The properties of FAME produced in the CCCS met the ASTM D6751 standard except the calcium content, requiring an improved biodiesel purification method. Although the biodiesel production rate in the CCCS using the prepared CaO catalyst is somewhat lower than that obtained in the case with homogeneous base catalyst, it is at least 1 order of magnitude higher than the case with immobilized enzyme catalysts.

Thus, the above findings reveal that CaO catalyst derived from the chicken eggshells represents a promising heterogeneous catalyst for continuous biodiesel production in the CCCS.

■ ASSOCIATED CONTENT

■ Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.iecr.8b02678.

Geometry of the CCCS used in this work, produced biodiesel properties in comparison with the ASTM D6751 standard, performance comparison of biodiesel

production via the transesterification of sunflower oil with methanol in the CCCS over various catalyst systems (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

*B.G.: e-mail, ghobadib@modares.ac.ir.

*J.Y.: e-mail, yuejun@rug.nl.

ORCID

Hero Jan Heeres: 0000-0002-1249-543X

Jun Yue: 0000-0003-4043-0737

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the startup package at the University of Groningen (in the area of green chemistry and technology).

■ REFERENCES

- (1) Azadi, P.; Malina, R.; Barrett, S. R. H.; Kraft, M. The Evolution of the Biofuel Science. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2017, 76 (Suppl. C), 1479–1484.
- (2) Shuba, E. S.; Kifle, D. Microalgae to Biofuels: "Promising" Alternative and Renewable Energy. *Review. Renewable Sustainable Energy Rev.* 2018, 81 (Part1), 743–755.
- (3) Joshi, G.; Pandey, J. K.; Rana, S.; Rawat, D. S. Challenges and Opportunities for the Application of Biofuel. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2017, 79 (Suppl.C), 850–866.
- (4) Tan, Y. H.; Abdullah, M. O.; Nolasco-Hipolito, C.; Taufiq-Yap, Y. H. Waste Ostrich- and Chicken-Eggshells as Heterogeneous Base Catalyst for Biodiesel Production from Used Cooking Oil: Catalyst Characterization and Biodiesel Yield Performance. *Appl. Energy* 2015, 160, 58–70.
- (5) Vicente, G.; Martinez, M.; Aracil, J. Integrated Biodiesel Production: A Comparison of Different Homogeneous Catalysts Systems. *Bioresour. Technol.* 2004, 92 (3), 297–305.
- (6) Lam, M. K.; Lee, K. T.; Mohamed, A. R. Homogeneous, Heterogeneous and Enzymatic Catalysis for Transesterification of High Free Fatty Acid Oil (Waste Cooking Oil) to Biodiesel: A Review. *Biotechnol. Adv.* 2010, 28 (4), 500–518.
- (7) Zhang, M.; Sun, A.; Meng, Y.; Wang, L.; Jiang, H.; Li, G. Catalytic Performance of Biomass Carbon-Based Solid Acid Catalyst for Esterification of Free Fatty Acids in Waste Cooking Oil. *Catal. Surv. Asia* 2015, 19 (2), 61–67.
- (8) Lin, L.; Cunshan, Z.; Vittayapadung, S.; Xiangqian, S.; Mingdong, D. Opportunities and Challenges for Biodiesel Fuel. *Appl. Energy* 2011, 88 (4), 1020–1031.
- (9) Vasudevan, P. T.; Briggs, M. Biodiesel Production—Current State of the Art and Challenges. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 2008, 35 (5), 421–430.
- (10) Lee, D. W.; Park, Y. M.; Lee, K. Y. Heterogeneous Base Catalysts for Transesterification in Biodiesel Synthesis. *Catal. Surv. Asia* 2009, 13 (2), 63–77.
- (11) Atadashi, I. M.; Aroua, M. K.; Abdul Aziz, A. R.; Sulaiman, N. M. N. The Effects of Catalysts in Biodiesel Production: A Review. *J. Ind. Eng. Chem.* 2013, 19 (1), 14–26.
- (12) Kouzu, M.; Hidaka, J. Transesterification of Vegetable Oil into Biodiesel Catalyzed by CaO: A Review. *Fuel* 2012, 93 (Suppl. C), 1–12.
- (13) Khemthong, P.; Luadthong, C.; Nualpaeng, W.; Changsuwan, P.; Tongprem, P.; Viriya-Empikul, N.; Faungnawakij, K. Industrial Eggshell Wastes as the Heterogeneous Catalysts for Microwave-Assisted Biodiesel Production. *Catal. Today* 2012, 190 (1), 112–116.
- (14) Marinkovic, D. M.; Stankovic, M. V.; Velickovic, A. V.; Avramovic, J. M.; Miladinovic, M. R.; Stamenkovic, O. O.; Veljkovic,



- V. B.; Jovanovic, D. M. Calcium Oxide as a Promising Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Production: Current State and Perspectives. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2016**, *56*, 1387–1408.
- (15) Yan, S.; Dimaggio, C.; Mohan, S.; Kim, M.; Salley, S. O.; Ng, K. Y. S. Advancements in Heterogeneous Catalysis for Biodiesel Synthesis. *Top. Catal.* **2010**, *53* (11–12), 721–736.
- (16) Wei, Z.; Xu, C.; Li, B. Application of Waste Eggshell as Low-Cost Solid Catalyst for Biodiesel Production. *Bioresour. Technol.* **2009**, *100* (11), 2883–2885.
- (17) Piker, A.; Tabah, B.; Perkas, N.; Gedanken, A. A Green and Low-Cost Room Temperature Biodiesel Production Method from Waste Oil Using Egg Shells as Catalyst. *Fuel* **2016**, *182*, 34–41.
- (18) Liu, H.; Guo, H. S.; Wang, X. J.; Jiang, J. Z.; Lin, H.; Han, S.; Pei, S. P. Mixed and Ground KBr-Impregnated Calcined Snail Shell and Kaolin as Solid Base Catalysts for Biodiesel Production. *Renewable Energy* **2016**, *93*, 648–657.
- (19) Correia, L. M.; Saboya, R. M. A.; de Sousa Campelo, N.; Cecilia, J. A.; Rodriguez-Castellón, E.; Cavalcante, C. L.; Vieira, R. S. Characterization of Calcium Oxide Catalysts from Natural Sources and Their Application in the Transesterification of Sunflower Oil. *Bioresour. Technol.* **2014**, *151*, 207–213.
- (20) Niju, S.; Meera Sheriffa Begum, K. M.; Anantharaman, N. Enhancement of Biodiesel Synthesis over Highly Active CaO Derived from Natural White Bivalve Clam Shell Enhancement of Biodiesel Synthesis over Highly Active CaO. *Arabian J. Chem.* **2016**, *9* (5), 633–639.
- (21) Kouzu, M.; Kajita, A.; Fujimori, A. Catalytic Activity of Calcined Scallop Shell for Rapeseed Oil Transesterification to Produce Biodiesel. *Fuel* **2016**, *182*, 220–226.
- (22) Nur Syazwani, O.; Lokman Ibrahim, M.; Wahyudiono; Kanda, H.; Goto, M.; Taufiq-Yap, Y. H. Esterification of High Free Fatty Acids in Supercritical Methanol Using Sulfated Angel Wing Shells as Catalyst. *J. Supercrit. Fluids* **2017**, *124*, 1–9.
- (23) Chen, G. Y.; Shan, R.; Yan, B. B.; Shi, J. F.; Li, S. Y.; Liu, C. Y. Remarkably Enhancing the Biodiesel Yield from Palm Oil upon Abalone Shell-Derived CaO Catalysts Treated by Ethanol. *Fuel Process. Technol.* **2016**, *143*, 110–117.
- (24) Kostić, M. D.; Bazargan, A.; Stamenković, O. S.; Veljković, V. B.; McKay, G. Optimization and Kinetics of Sunflower Oil Methanolysis Catalyzed by Calcium Oxide-Based Catalyst Derived from Palm Kernel Shell Biochar. *Fuel* **2016**, *163*, 304–313.
- (25) Chen, G.; Shan, R.; Shi, J.; Yan, B. Ultrasonic-Assisted Production of Biodiesel from Transesterification of Palm Oil over Ostrich Eggshell-Derived CaO Catalysts. *Bioresour. Technol.* **2014**, *171*, 428–432.
- (26) Vedantam, S.; Joshi, J. B. Annular Centrifugal Contactors—A Review. *Chem. Eng. Res. Des.* **2006**, *84* (7), 522–542.
- (27) Schuur, B.; Kraai, G. N.; Winkelman, J. G. M.; Heeres, H. J. Hydrodynamic Features of Centrifugal Contactor Separators: Experimental Studies on Liquid Hold-Up, Residence Time Distribution, Phase Behavior and Drop Size Distributions. *Chem. Eng. Process.* **2012**, *55*, 8–19.
- (28) Wardle, K. E.; Allen, T. R.; Anderson, M. H.; Swaney, R. E. Free Surface Flow in the Mixing Zone of an Annular Centrifugal Contactor. *AIChE J.* **2008**, *54* (1), 74–85.
- (29) Klasson, K. T.; Taylor, P. A.; Walker, J. F., Jr.; Jones, S. A.; Cummins, R. L.; Richardson, S. A. Modification of a Centrifugal Separator for In-Well Oil-Water Separation. *Sep. Sci. Technol.* **2005**, *40*, 453–462.
- (30) Birdwell, J. F., Jr.; Mcfarlane, J.; Hunt, R. D.; Luo, H.; Depaoli, D. W.; Schuh, D. L.; Dai, S. Separation of Ionic Liquid Dispersions in Centrifugal Solvent Extraction Contactors. *Sep. Sci. Technol.* **2006**, *41*, 2205–2223.
- (31) Schuur, B.; Jansma, W. J.; Winkelman, J. G. M.; Heeres, H. J. Determination of the Interfacial Area of a Continuous Integrated Mixer/separator (CINC) Using a Chemical Reaction Method. *Chem. Eng. Process.* **2008**, *47* (9–10), 1484–1491.
- (32) Zhang, P.; Zhang, H.; Tang, K.; Yi, J.; Huang, Y. Influence of pH on Enantioselective Extraction of Aromatic Acid Enantiomers in Centrifugal Contactor Separators: Experiments and Simulation. *Sep. Purif. Technol.* **2015**, *141*, 68–75.
- (33) Tang, K.; Wang, Y.; Zhang, P.; Huang, Y.; Hua, J. Optimization Study on Continuous Separation of Equol Enantiomers Using Enantioselective Liquid-Liquid Extraction in Centrifugal Contactor Separators. *Process Biochem.* **2016**, *51* (1), 113–123.
- (34) Kraai, G. N.; Schuur, B.; van Zwol, F.; van de Bovenkamp, H. H.; Heeres, H. J. Novel Highly Integrated Biodiesel Production Technology in a Centrifugal Contactor Separator Device. *Chem. Eng. J.* **2009**, *154* (1–3), 384–389.
- (35) Abduh, M. Y.; van Ulden, W.; van de Bovenkamp, H. H.; Buntara, T.; Picchioni, F.; Manurung, R.; Heeres, H. J. Synthesis and Refining of Sunflower Biodiesel in a Cascade of Continuous Centrifugal Contactor Separators. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2015**, *117* (2), 242–254.
- (36) Abduh, M. Y.; van Ulden, W.; Kalpoe, V.; van de Bovenkamp, H. H.; Manurung, R.; Heeres, H. J. Biodiesel Synthesis from *Jatropha Curcas* L. Oil and Ethanol in a Continuous Centrifugal Contactor Separator. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2013**, *115* (1), 123–131.
- (37) Ilmi, M.; Kloekhorst, A.; Winkelman, J. G. M.; Euverink, G. J. W.; Hidayat, C.; Heeres, H. J. Process Intensification of Catalytic Liquid-Liquid Solid Processes: Continuous Biodiesel Production Using an Immobilized Lipase in a Centrifugal Contactor Separator. *Chem. Eng. J.* **2017**, *321*, 76–85.
- (38) Vujčić, D.; Comić, D.; Zarubica, A.; Micic, R.; Boskovic, G. Kinetics of Biodiesel Synthesis from Sunflower Oil over CaO Heterogeneous Catalyst. *Fuel* **2010**, *89* (8), 2054–2061.
- (39) Aworanti, O. A.; Agarry, S. E.; Ajani, A. O. Statistical Optimization of Process Variables for Biodiesel Production from Waste Cooking Oil Using Heterogeneous Base Catalyst. *Br. Biotechnol. J.* **2013**, *3* (2), 116–132.
- (40) Sharma, Y. C.; Singh, B.; Korstad, J. Application of an Efficient Nonconventional Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Synthesis from *Pongamia Pinnata* Oil. *Energy Fuels* **2010**, *24* (5), 3223–3231.
- (41) Kawashima, A.; Matsubara, K.; Honda, K. Acceleration of Catalytic Activity of Calcium Oxide for Biodiesel Production. *Bioresour. Technol.* **2009**, *100* (2), 696–700.
- (42) Guan, G.; Sakurai, N.; Kusakabe, K. Synthesis of Biodiesel from Sunflower Oil at Room Temperature in the Presence of Various Cosolvents. *Chem. Eng. J.* **2009**, *146*, 302–306.
- (43) Boocock, D. G. B.; Konar, S. K.; Mao, V.; Lee, C.; Buligan, S. Fast Formation of High-Purity Methyl Esters from Vegetable Oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1998**, *75* (12), 1167–1172.
- (44) Bezerra, M. A.; Santelli, R. E.; Oliveira, E. P.; Villar, L. S.; Escalera, L. A. Response Surface Methodology (RSM) as a Tool for Optimization in Analytical Chemistry. *Talanta* **2008**, *76* (5), 965–977.
- (45) Myers, R.; Montgomery, D.; Anderson-Cook, C. *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments*, 3rd ed.; Wiley: NJ, 2009.
- (46) Ngamcharussrivichai, C.; Nunthasanti, P.; Tanachai, S.; Bunyakit, K. Biodiesel Production through Transesterification over Natural Calciums. *Fuel Process. Technol.* **2010**, *91* (11), 1409–1415.
- (47) Pandit, P. R.; Fulekar, M. H. Egg Shell Waste as Heterogeneous Nanocatalyst for Biodiesel Production: Optimized by Response Surface Methodology. *J. Environ. Manage.* **2017**, *198*, 319–329.
- (48) Fayyazi, E.; Ghobadian, B.; Najafi, G.; Hosseinzadeh, B. Genetic Algorithm Approach to Optimize Biodiesel Production by Ultrasonic System. *Chem. Prod. Process Model.* **2014**, *9* (1), 59–70.
- (49) Abdoli, M. A.; Mohamadi, F.; Ghobadian, B.; Fayyazi, E. Effective Parameters on Biodiesel Production from Feather Fat Oil as a Cost-Effective Feedstock. *Int. J. Environ. Res.* **2014**, *8* (1), 139–148.
- (50) Hingu, S. M.; Gogate, P. R.; Rathod, V. K. Synthesis of Biodiesel from Waste Cooking Oil Using Sonochemical Reactors. *Ultrason. Sonochem.* **2010**, *17* (5), 827–832.
- (51) Encinar, J. M.; González, J. F.; Rodríguez-Reinares, A. Ethanolysis of Used Frying Oil. Biodiesel Preparation and Characterization. *Fuel Process. Technol.* **2007**, *88*, 513–522.



(52) Hsiao, M. C.; Lin, C. C.; Chang, Y. H. Microwave Irradiation-Assisted Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel Catalyzed by Nanopowder Calcium Oxide. *Fuel* **2011**, *90* (5), 1963–1967.

(53) Wen, L.; Wang, Y.; Lu, D.; Hu, S.; Han, H. Preparation of KF/CaO Nanocatalyst and Its Application in Biodiesel Production from Chinese Tallow Seed Oil. *Fuel* **2010**, *89* (9), 2267–2271.

(54) Kumar, D.; Ali, A. Nanocrystalline Lithium Ion Impregnated Calcium Oxide as Heterogeneous Catalyst for Transesterification of High Moisture Containing Cotton Seed Oil. *Energy Fuels* **2010**, *24* (3), 2091–2097.

(55) Inga, J. R.; Morsi, B. I. Effect of Catalyst Loading on Gas/Liquid Mass Transfer in a Slurry Reactor: A Statistical Experimental Approach. *Can. J. Chem. Eng.* **1997**, *75*, 872–881.

(56) Bong, E. Y.; Eshtiaghi, N.; Wu, J.; Parthasarathy, R. Optimum Solids Concentration for Solids Suspension and Solid-Liquid Mass Transfer in Agitated Vessels. *Chem. Eng. Res. Des.* **2015**, *100*, 148–156.

(57) Granados, M. L.; Poves, M. D. Z.; Alonso, D. M.; Mariscal, R.; Galisteo, F. C.; Moreno-Tost, R.; Santamaría, J.; Fierro, J. L. G. Biodiesel from Sunflower Oil by Using Activated Calcium Oxide. *Appl. Catal., B* **2007**, *73*, 317–326.

(58) Correia, L. M.; Cecilia, J. A.; Rodríguez-Castellón, E.; Cavalcante, C. L.; Vieira, R. S. Relevance of the Physicochemical Properties of Calcined Quail Eggshell (CaO) as a Catalyst for Biodiesel Production. *J. Chem.* **2017**, *2017*, 5679512.

(59) Taufiq-Yap, Y. H.; Lee, H. V.; Hussein, M. Z.; Yunus, R. Calcium-Based Mixed Oxide Catalysts for Methanolysis of Jatropha Curcas Oil to Biodiesel. *Biomass Bioenergy* **2011**, *35* (2), 827–834.

(60) Espovich, A.; Danov, S.; Belousov, A.; Rogozhin, A. Improving Methods of CaO Transesterification Activity. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2014**, *395*, 225–233.

(61) Granados, M. L.; Alonso, D. M.; Sádaba, I.; Mariscal, R.; Ocón, P. Leaching and Homogeneous Contribution in Liquid Phase Reaction Catalysed by Solids: The Case of Triglycerides Methanolysis Using CaO. *Appl. Catal., B* **2009**, *89* (1–2), 265–272.

(62) De Sousa, F. P.; Dos Reis, G. P.; Cardoso, C. C.; Mussel, W. N.; Pasa, V. M. D. Performance of CaO from Different Sources as a Catalyst Precursor in Soybean Oil Transesterification: Kinetics and Leaching Evaluation. *J. Environ. Chem. Eng.* **2016**, *4* (2), 1970–1977.

(63) Kouzu, M.; Kasuno, T.; Tajika, M.; Yamanaka, S.; Hidaka, J. Active Phase of Calcium Oxide Used as Solid Base Catalyst for Transesterification of Soybean Oil with Refluxing Methanol. *Appl. Catal., A* **2008**, *334* (1–2), 357–365.

(64) Kouzu, M.; Hidaka, J.; Wakabayashi, K.; Tsunomori, M. Solid Base Catalysis of Calcium Glyceroxide for a Reaction to Convert Vegetable Oil into Its Methyl Esters. *Appl. Catal., A* **2010**, *390* (1), 11–18.

(65) Kouzu, M.; Hidaka, J. S. Purification to Remove Leached CaO Catalyst from Biodiesel with the Help of Cation-Exchange Resin. *Fuel* **2013**, *105*, 318–324.