

## مدل سازی و بررسی پارامترهای تولید بیودیزل از هسته خرما به کمک روش های مرسوم، ماکروویو و فراصوت

اللامی حسنین عبدالرحمن کریم<sup>۱</sup>، محمد طیبسی زاده<sup>۲\*</sup>، عبدالعلی فرزاد<sup>۳</sup> و عباس روحانی<sup>۴</sup>

۱- دانشجوی دکتری، مکانیک بیوسیستم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، hassanian16@yahoo.com

۲- استادیار، مهندسی مکانیک بیوسیستم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، mtabasizadeh@um.ac.ir

۳- دانشیار، مهندسی مکانیک بیوسیستم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، a.farzad@um.ac.ir

۴- استادیار، مهندسی مکانیک بیوسیستم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، arohani@um.ac.ir

\* نویسنده مخاطب

(تاریخ دریافت: ۹۷/۲/۱۰، دریافت آخرین اصلاحات: ۹۷/۳/۸ پذیرش: ۹۷/۳/۱۴)

**چکیده:** در این تحقیق، پارامترهای موثر بر میزان تولید بیودیزل از روغن هسته خرما به سه روش حرارت‌دهی مرسوم، ماکروویو و فراصوت بررسی شد. به منظور انجام فرایند تولید بیودیزل، ابتدا واکنش استری با کاتالیست اسید سولفوریک انجام شد تا میزان اسید چرب آزاد موجود در روغن هسته خرما به میزان استاندارد برای واکنش ترانس استریفیکاسیون کاهش یابد. نتایج نشان داد که ۱ درصد وزنی کاتالیست و نسبت مولی الکل به روغن ۸ تا ۹ میزان بهینه برای هر سه روش تولید بیودیزل بود. به عبارت دیگر، روش مورد استفاده تأثیری بر میزان کاتالیست و متانول مصرفی در فرایند نداشت. در روش حرارت‌دهی مرسوم دمای °C ۵۶ به عنوان دمای بهینه انتخاب شد و توان تقریباً ۳۰۰ وات، در هر دو روش ماکروویو و فراصوت، بالاترین بازده را فراهم کرد. اما تفاوت اصلی در کاهش زمان واکنش بود، به طوری که زمان واکنش از حدود ۹۰ دقیقه برای رسیدن به نقطه تعادل در روش مرسوم به هفت و نیم دقیقه در روش فراصوت و تنها ۳ دقیقه در روش ماکروویو کاهش یافت. از لحاظ مصرف انرژی، روش ماکروویو مناسب‌تر از روش فراصوت شناخته شد. نتایج مدل سازی نیز نشان داد که مدل‌های پیشنهادی مطابقت مناسبی با مقدار آزمایشگاهی دارند. نسبت مولی متانول/روغن و دما در روش مرسوم، میزان کاتالیست و متانول در روش ماکروویو، و توان امواج فراصوت در روش فراصوت، بیشترین تأثیر را بر تبدیل روغن هسته خرما به بیودیزل داشتند.

**کلیدواژگان:** روغن هسته خرما، بیودیزل، ترانس استریفیکاسیون، حرارت‌دهی مرسوم، ماکروویو، فراصوت

### مقدمه

امروزه، استفاده از بیودیزل به عنوان سوخت تجدیدپذیر و دوستدار محیط زیست بسیار مورد توجه است. بیودیزل قابلیت کاربرد در موتور دیزل، بدون نیاز به اصلاح موتور، را دارد [۱-۳]. متیل استرهای اسید چرب<sup>۱</sup>، که به آن بیودیزل گفته می‌شود، از واکنش تری‌گلیسیرید موجود در روغن با الکل (متانول) و در حضور یک کاتالیست همگن (NaOH) تولید می‌شود که به روش ترانس استریفیکاسیون معروف است [۴، ۵]. تحقیقات نشان داده است که این فرایند در دمای نزدیک به نقطه جوش الکل بهترین بازده را خواهد داشت و در حدود ۶۰ تا ۹۰ دقیقه زمان نیاز دارد تا به نقطه تعادل برسد. پس از انجام واکنش، حدود ۴ تا ۶ ساعت زمان، برای جداسازی بیودیزل تولیدی از محصول جانبی فرایند که گلیسرول است، نیاز است. بنابراین، این فرایند، جدا

1. Fatty Acid Methyl Ester (FAME)

از روند شست و شوی نهایی، به منظور خالص سازی بیودیزل تولیدی از کاتالیست همگن، نسبتاً زمان طولانی را برای به دست آوردن بیودیزل از روغن اولیه نیاز دارد [۶].

دست یابی به تکنولوژی های جدید، مانند ماکروویو و فراصوت، سبب شده است تا سرعت انجام واکنش های شیمیایی به شدت افزایش یابد و در نتیجه زمان انجام واکنش کوتاه شود. این افزایش سرعت سبب شده است تا صنایع بتوانند پاسخ گوی افزایش روز افزون نیاز بازار باشند. فرایند تولید بیودیزل نیز با بهره گیری از این تکنولوژی ها توانسته زمان انجام فرایند ترانس استریفیکاسیون را به شدت کاهش دهد [۷].

هونگ و همکاران [۸] تحقیقی در مورد تبدیل روغن پسماند با استفاده از امواج ماکروویو انجام دادند و نتایج آن ها نشان داد که بازده حدود ۹۷ درصد با امواج ماکروویو  $500\text{ W}$ ، نسبت مولی متانول به روغن ۸، ۱ درصد وزنی کاتالیست و زمان ۶ دقیقه به دست می آید. بررسی عملکرد امواج ماکروویو بر روغن زیتون پسماند نیز نشان داد که زمان واکنش به ۳ دقیقه کاهش می یابد، در حالی که قدرت امواج ماکروویو  $700\text{ W}$ ، ۰/۷۵ درصد وزنی کاتالیست و نسبت مولی ۶ متانول به روغن استفاده شد [۹].

گوده و همکاران، علاوه بر مشاهده کاهش زمان واکنش از ۷۵ دقیقه به ۴ دقیقه، اعلام کردند که زمان جداسازی بیودیزل از گلیسرول نیز به حدود ۵ دقیقه کاهش می یابد [۱۰]. امواج فراصوت نیز به طور گسترده در فرایند تولید بیودیزل بررسی شده است و نتایج بیشتر تحقیقات نشان می دهد که زمان واکنش به حدود نصف کاهش می یابد [۱۱-۱۴].

علاوه بر فرایند مورد استفاده در تولید بیودیزل، انتخاب خوراک مناسب نیز بسیار اهمیت دارد، زیرا بالغ بر ۷۵ درصد هزینه های تولید وابسته به خوراک است [۱۵، ۱۶]. برای کاهش هزینه های تولید سوخت بیودیزل، استفاده از مواد خام دورریز راه کاری مناسب خواهد بود. در این راستا، معمولاً، کشورها تلاش می کنند از گیاهان روغنی بومی به منظور تولید بیودیزل استفاده شود [۱۷]. یکی از محصولات مهم در منطقه خاورمیانه مخصوصاً ایران، خرماست، که میزان تولید سالانه آن در کشور بیش از ۱/۵ میلیون تن است [۱۸]. این میوه، که به عنوان یک میوه با ارزش غذایی بالا شناخته می شود، از دو قسمت هسته و پالپ تشکیل شده است. پالپ خرما مصرف خوراکی دارد، ولی هسته خرما که حدود ۱۰ درصد وزن میوه خرما را تشکیل می دهد به عنوان ضایعات، دور ریخته می شود. هسته خرما در حدود ۷ تا ۱۳ درصد درصد روغن دارد که می تواند به عنوان یک منبع خوب و ارزان قیمت برای تولید سوخت بیودیزل مورد توجه قرار بگیرد [۱۹-۲۱]. الدیتوی و همکاران شرایط واکنش تولید بیودیزل از هسته خرما را بررسی کردند و بازده ۹۰ درصد در شرایط عملیاتی  $100^{\circ}\text{C}$ ، نسبت الکل ۶ و زمان واکنش ۲ ساعت به دست آوردند [۲۲]. کووارنو و آهیکاپور نیز گزارش کردند که بازده مناسبی بعد از ۹۰ دقیقه به دست می آید [۲۳]. اوگالو و همکاران نیز بازده ۹۲ درصد را در دمای واکنش  $55^{\circ}\text{C}$ ، ۰/۵ درصد وزنی کاتالیست NaOH، ۶ درصد وزنی متانول و زمان ۲ ساعت به دست آوردند [۲۰].

با توجه به اینکه ایران یکی از بزرگ ترین تولیدکنندگان خرما در جهان است، نیاز است تا بر روی استفاده مناسب تر از هسته خرما، این کالای با ارزش، برنامه ریزی شود. براساس منابع در دسترس، تحقیق در مورد تولید بیودیزل از روغن هسته خرما، به ویژه به کمک فرایندهای نوین مانند ماکروویو و فراصوت، انجام نشده است که ضرورت تحقیق در این زمینه، به ویژه در ایران، بسیار احساس می شود. لذا، در این تحقیق، رقم خرما زاهدی<sup>۱</sup> به عنوان خوراک اولیه انتخاب شد و پس از جداسازی هسته و آسیاب آن، روغن موجود در هسته خرما، به روش استخراج با حلال، جداسازی شد. روغن به دست آمده از لحاظ ترکیبات موجود بررسی شد و سپس در فرایند تولید بیودیزل طی واکنش ترانس استریفیکاسیون به سه روش حرارت دهی مرسوم، ماکروویو و فراصوت به متیل استرهای اسید چرب تبدیل شد. شرایط عملیاتی طی هر واکنش مورد بررسی قرار گرفت و از طریق روش رگرسیون، متغیرهای فرایند ترانس استریفیکاسیون به سه روش حرارت دهی بهینه سازی شد.

## مواد و روش ها

### استخراج روغن هسته خرما

در این تحقیق، از رقم خرماى زاهدی به عنوان خوراک اولیه استفاده شد. خرماى زاهدی جز ارقام پرمحصول (۹۰-۱۰۰ کیلوگرم به ازای هر نخل) و خشک به شمار می آید. به علت مقاومت بالای این خرما به رطوبت و موردپسندبودن در بازار جز ارقامی است که سطح زیر کشت بالایی را در اکثر استان های جنوب و جنوب غربی ایران به خود اختصاص داده است. به همین دلیل، به منظور تحقیق در زمینه تولید بیودیزل، از هسته این خرما استفاده شد [۱۸]. تصویر خرماى زاهدی و هسته آن در شکل ۱ نشان داده شده است. بعد از جداسازی هسته خرما و شستشوی کامل با آب گرم، هسته ها در آن در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  به مدت یک شبانه روز خشک شدند پس از خردکردن و سپس آسیاب کردن هسته خرما، روغن موجود در آن ها به روش استخراج با حلال هگزان (خلوص ۹۸٪، دکتر مجلی) با استفاده از سوکسوله<sup>۱</sup> استخراج شد. در نهایت نیز، هگزان مورد استفاده به روش تبخیر در خلا در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  جداسازی شد تا روغن خالص به دست آید. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی روغن تولیدی از هسته خرما در جدول ۱ آورده شده است.



Figure 1- Date palm of Zahidi and its seed that was used for extraction of date seed oil  
شکل ۱- نمایی از خرما رقم زاهدی و هسته آن که به منظور استخراج روغن هسته خرما استفاده شد.

جدول ۱- خصوصیات فیزیکی و شیمیایی روغن هسته خرما

Table 1- Physical and chemical properties of date seed oil

Properties	Date seed oil	Standard ASTM	Unit
physical properties			
Density at $20^{\circ}\text{C}$	916	D1298	$\text{Kg. m}^{-3}$
Kinematic viscosity at $40^{\circ}\text{C}$	28	D445	$\text{mm}^2. \text{s}^{-1}$
Acid number	8.5	-	$\text{Mg KOH. g}^{-1}$
Chemical properties			
Lauric Acid (C12: 0)	21.08	-	wt. %
Mistic acid (C14: 0)	13.85	-	wt. %
Palmitic acid (C16: 0)	12.38	-	wt. %
Stearic acid (C18: 0)	2.73	-	wt. %
Oleic Acid (C18: 1)	43.23	-	wt. %
Linoleic acid (C18:2)	5.94	-	wt. %
Others	0.97	-	wt. %
Molecular weight	784	-	$\text{g. gmol}^{-1}$

1. Soxhlet extractor

آزمون‌های تعیین ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی روغن به‌دست آمده از هسته خرما در آزمایشگاه صنایع غذایی پارک علم و فناوری خراسان انجام شد. برای تعیین دانسیته و گرانروی، به‌ترتیب، از روش‌های ASTM D1298 و ASTM D445 استفاده شد. عدد اسیدی به‌روش تیتراسیون با حلال پتاس الکی و معرف فنل فتالین محاسبه شد. عدد اسیدی (تعداد میلی‌گرم پتاس مورد نیاز برای خنثی کردن اسیدهای چرب آزاد موجود در روغن) معیاری برای میزان اسیدهای چرب آزاد موجود در روغن است. ترکیب اسیدهای چرب روغن هسته خرما نیز به‌وسیله تبدیل آن‌ها به متیل استرها با پتاس متانولی و سپس آنالیز آن‌ها در دستگاه کروماتوگراف گازی (Agilent 6890N, USA) مجهز به ستون BPX70 در شرایط ایزوترمال  $200^{\circ}\text{C}$  و دمای آشکارساز FID  $250^{\circ}\text{C}$  تعیین شد.

## فرایند تولید بیودیزل

### واکنش استری کردن روغن هسته خرما

همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، میزان اسید چرب آزاد موجود در روغن بالاتر از حد مجاز (۱ درصد) برای تولید بیودیزل با استفاده از کاتالیست همگن قلیایی است. لذا، در ابتدا، واکنش استری به‌وسیله کاتالیست همگن اسیدی ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ، ۹۸٪، شیمی پژوهش آسیا) انجام شد تا میزان اسید چرب آزاد کاهش یابد. این واکنش در دمای  $65^{\circ}\text{C}$  و به مدت ۱ ساعت و با نسبت مولی متانول (خلوص ۹۹/۹٪، Merck) به روغن ۶ و ۱ درصد وزنی کاتالیست انجام شد [۲۴]. پس از پایان واکنش، میزان اسید چرب آزاد موجود در روغن به ۰/۳۵ درصد وزنی کاهش یافت که در بازه مجاز برای واکنش ترانس استریفیکاسیون با کاتالیست همگن بازی سود (Merck, NaOH) است [۱۷].

### تولید بیودیزل به روش حرارت‌دهی مرسوم

از یک بالن دودهانه متصل به کندانسور برای انجام واکنش ترانس استریفیکاسیون استفاده شد که از یک صفحه داغ برای تامین حرارت و اختلاط بهره برده شد که نمایی از آن در شکل ۲-الف نشان داده شده است [۲۵]. به‌منظور انجام واکنش، ۲۰ گرم روغن هسته خرما با مقادیر مشخص متانول (نسبت مولی ۳، ۴، ۵، ۶، ۹ و ۱۲) و کاتالیست سود (۰/۵، ۰/۷۵، ۱، ۱/۲۵ و ۱/۵ درصد وزنی) مخلوط شد و واکنش در دماهای ۷۰، ۶۰، ۵۰، ۴۰ و  $30^{\circ}\text{C}$  و به مدت ۶۰، ۷۵، ۹۰، ۱۰۵ و ۱۲۰ دقیقه انجام شد. در فرایند بهینه‌سازی از روش بررسی تک‌به‌تک عوامل تاثیرگذار بر فرایند استفاده شد.

### تولید بیودیزل به روش حرارت‌دهی ماکروویو

واکنش ترانس استریفیکاسیون به‌کمک امواج ماکروویو، مطابق شکل ۲-ب، در یک بالن دودهانه متصل به کندانسور انجام شد. از ماکروویو خانگی (Daewoo، مدل KOC9N2TB، توان ۹۰۰ وات) استفاده شد. در این فرایند، پارامترهای قدرت امواج ماکروویو (۹۰، ۱۸۰، ۲۷۰ و ۳۶۰ وات)، میزان مولی متانول به روغن (۳، ۶، ۹ و ۱۲)، مقدار کاتالیست (۰/۵، ۰/۷۵، ۱، ۱/۲۵ و ۱/۵ درصد وزنی) و زمان واکنش (۱، ۱/۵، ۲، ۲/۵ و ۳ دقیقه) بررسی شدند.

### تولید بیودیزل به روش حرارت‌دهی فراصوت

واکنش ترانس استریفیکاسیون به‌کمک امواج فراصوت به‌وسیله دستگاه التراسونیک UP400-S که دارای فرکانس ۲۴ kHz است و دامنه ارتعاش ۱۰۰ درصد، در یک مخزن ۱۵۰cc دوجداره انجام شد که نمایی از آن در شکل ۲-ج نشان داده شده است. در جداره خارجی مخزن، آب با دمای متفاوت (۴۰، ۵۰، ۶۰ و  $70^{\circ}\text{C}$ ) می‌چرخد تا دمای محیط واکنش را در مقداری مشخص ثابت نگه دارد. در فرایند ترانس استریفیکاسیون به‌کمک امواج فراصوت، چهار متغیر قدرت امواج فراصوت (۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ وات)، میزان مولی متانول به روغن (۳، ۶، ۹ و ۱۲)، مقدار کاتالیست (۰/۵، ۰/۷۵، ۱ و ۱/۲۵ درصد وزنی) و زمان واکنش (۲/۵، ۵، ۷/۵ و ۱۰ دقیقه) بررسی شدند.

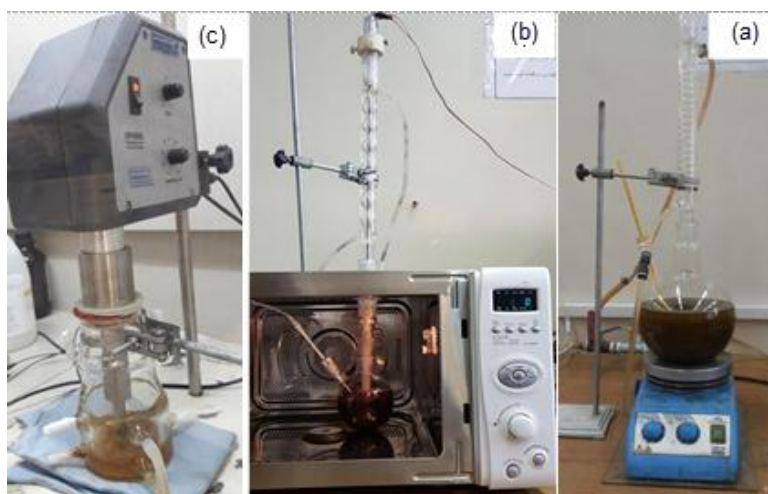


Figure 2- The Experimental set-up for biodiesel production from date seed oil via three heating methods of (a) conventional, (b) microwave, and (c) ultrasonic

شکل ۲- نمایی از تجهیزات آزمایشگاهی برای تولید بیودیزل از روغن هسته خرما به سه روش حرارت‌دهی (الف) مرسوم، (ب) ماکروویو، و (ج) فراصوت

### محاسبه بازده و میزان متیل استر اسید چرب بیودیزل

پس از پایان هر فرایند، بیودیزل از گلیسرول به‌عنوان محصول جانبی به‌وسیله قیف دکانتور جداسازی شد که فرایند جداسازی در روش ماکروویو و فراصوت بسیار کمتر از روش حرارت‌دهی مرسوم بوده است. سپس متانول و آب موجود در بیودیزل به‌وسیله تبخیر جداسازی شد و بیودیزل خالص به‌دست آمد. میزان بازده به‌وسیله نسبت وزنی بیودیزل تولیدی به وزن روغن اولیه محاسبه شد. درصد FAME موجود در بیودیزل نیز به‌وسیله دستگاه کروماتوگراف گازی (Perkin Elmer Claus 580) مجهز به آشکارساز FID و ستون موئین Select Biodiesel CP9080 (30 m × 0.32 mm × 0.25 μm) تعیین شد [۲۶].

### مدل‌سازی فرایندهای تولید بیودیزل

هدف اصلی این تحقیق مدل‌سازی و بهینه‌یابی پارامترهای موثر بر فرایندهای تولید بیودیزل از هسته خرما به سه روش مرسوم، ماکروویو و فراصوت است. بدین‌منظور، از روش رگرسیون خطی چندگانه استفاده شد. متغیرهای وابسته (y) در این مدل شامل بازدهی فرایند و درصد تولید FAME است. متغیرهای مستقل (x) مدل رگرسیونی شامل دمای واکنش، مدت زمان واکنش، درصد متانول، درصد کاتالیست برای روش تولید مرسوم، مقدار توان، مدت زمان واکنش، درصد متانول، درصد کاتالیست برای روش ماکروویو و درصد متانول، مدت زمان، دما، توان و درصد کاتالیست برای روش فراصوت است. برای مدل رگرسیونی چهار شکل درجه دوم (رابطه ۱)، درجه دوم کاهش‌یافته (رابطه ۲)، اثرات متقابل (رابطه ۳) و خطی (رابطه ۴) ارزیابی شد [۲۷]. برای محاسبه اثر هر یک از متغیرهای مستقل از پارامتر سهم تاثیر (PC) استفاده شد (رابطه ۵).

$$y = \beta_0 + \sum \beta_i x_i + \sum \beta_{ij} x_i x_j + \sum \beta_{ii} x_i^2 + \varepsilon \quad (1)$$

$$y = \beta_0 + \sum \beta_i x_i + \sum \beta_{ii} x_i^2 + \varepsilon \quad (2)$$

$$y = \beta_0 + \sum \beta_i x_i + \sum \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (3)$$

$$y = \beta_0 + \sum \beta_i x_i + \varepsilon \quad (4)$$

$$PC = \frac{SS_i}{SST} \times 100 \quad (5)$$

1. Percentage of contribution (PC)

که در آن  $Y$  متغیر وابسته،  $X$  متغیر مستقل،  $\beta_0$  عرض از مبدا،  $\beta_i$  ضرایب اثرات خطی هر متغیر،  $\beta_{ij}$  ضرایب اثرات متقابل متغیرها و  $\beta_{ii}$  ضرایب اثرات توان دوم متغیرها و  $\epsilon$  خطای مدل است. همچنین،  $SS_T$  و  $SS_i$  به ترتیب مجموع مربعات حاصل از تجزیه واریانس مدل رگرسیونی هریک از عامل‌های مدل و مجموعه مربعات کل است. بهترین مدل دارای کمترین مقدار خطای جذر میانگین مربعات<sup>۱</sup> و میانگین درصد مطلق خطا<sup>۲</sup> است (رابطه های ۶ و ۷).

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (y_i - \hat{y}_i)^2}{m}} \quad (6)$$

$$MAPE = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \left| \frac{y_i - \hat{y}_i}{y_i} \right| \times 100 \quad (7)$$

که در آن،  $y_i$ ،  $\hat{y}_i$  مقادیر آزمایشگاهی و پیش‌بینی شده بازده تولید بیودیزل و  $m$  تعداد داده‌های آزمایشگاهی است.

### نتایج و بحث

در شکل ۳، نحوه تغییرات بازده و میزان FAME موجود در بیودیزل تولیدی به وسیله واکنش ترانس استریفیکاسیون به وسیله سه روش حرارت‌دهی مرسوم، ماکروویو و فراصوت نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، با توجه به بازه مورد بررسی در مورد هر یک از متغیرها، بازده برای روش حرارت‌دهی مرسوم بین ۱۰۰-۴۰ درصد، برای روش حرارت‌دهی ماکروویو بین ۱۰۰-۶۰ درصد و برای روش حرارت‌دهی فراصوت بین ۱۰۰-۲۰ درصد تغییر می‌کند (۳-ا). میزان FAME موجود در سوخت تولیدی نیز برای سه روش حرارت‌دهی مرسوم، ماکروویو و فراصوت به ترتیب در بازه ۱۰۰-۲۰، ۱۰۰-۶۰ و ۱۰۰-۰ متغیر است.

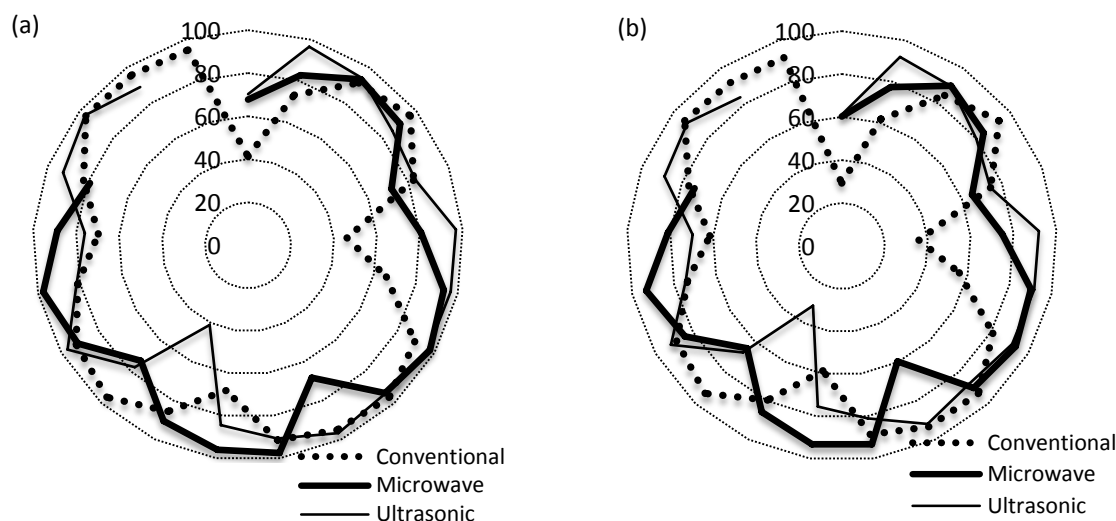


Figure 3- The range of (a) yield and (b) FAME changes of produced biodiesel during the transesterification reaction with conventional, microwave and ultrasonic heating systems

شکل ۳- بازه تغییرات بازده (a) و FAME (b) بیودیزل تولیدی به وسیله واکنش ترانس استریفیکاسیون با حرارت‌دهی مرسوم، ماکروویو و فراصوت

1. Root-Mean-Square Error (RMSE)  
2. Mean Absolute Percentage Error (MAPE)

آنچه که مشاهده می‌شود، کمتری بودن میزان FAME موجود در سوخت تولیدی نسبت به بازده است. باید به این نکته توجه داشت که در درصدهای بازده پایین، امکان حضور روغن در محصول نهایی بیشتر است و در نتیجه حجم محصول تولیدی اگرچه بالاست، ولی میزان استر کمی را در خود جای داده است [۲۸]. بدین منظور هر دو متغیر بازده و میزان FAME مورد بررسی شده است تا نتایج حاصل دارای مطابقت مناسبی با استانداردهای مربوطه باشد. همچنین، تغییرات بازده و FAME در روش فراصوت نسبت به سایر روش‌ها از پایداری بیشتری برخوردار است، زیرا دامنه تغییرات آن‌ها در شرایط مختلف اختلاف بسیار زیادی نسبت به یکدیگر ندارند. طیف کروماتوگراف گازی سه نمونه بیودیزل تولیدی با بالاترین درصد تبدیل در شکل ۴ ارائه شده است.

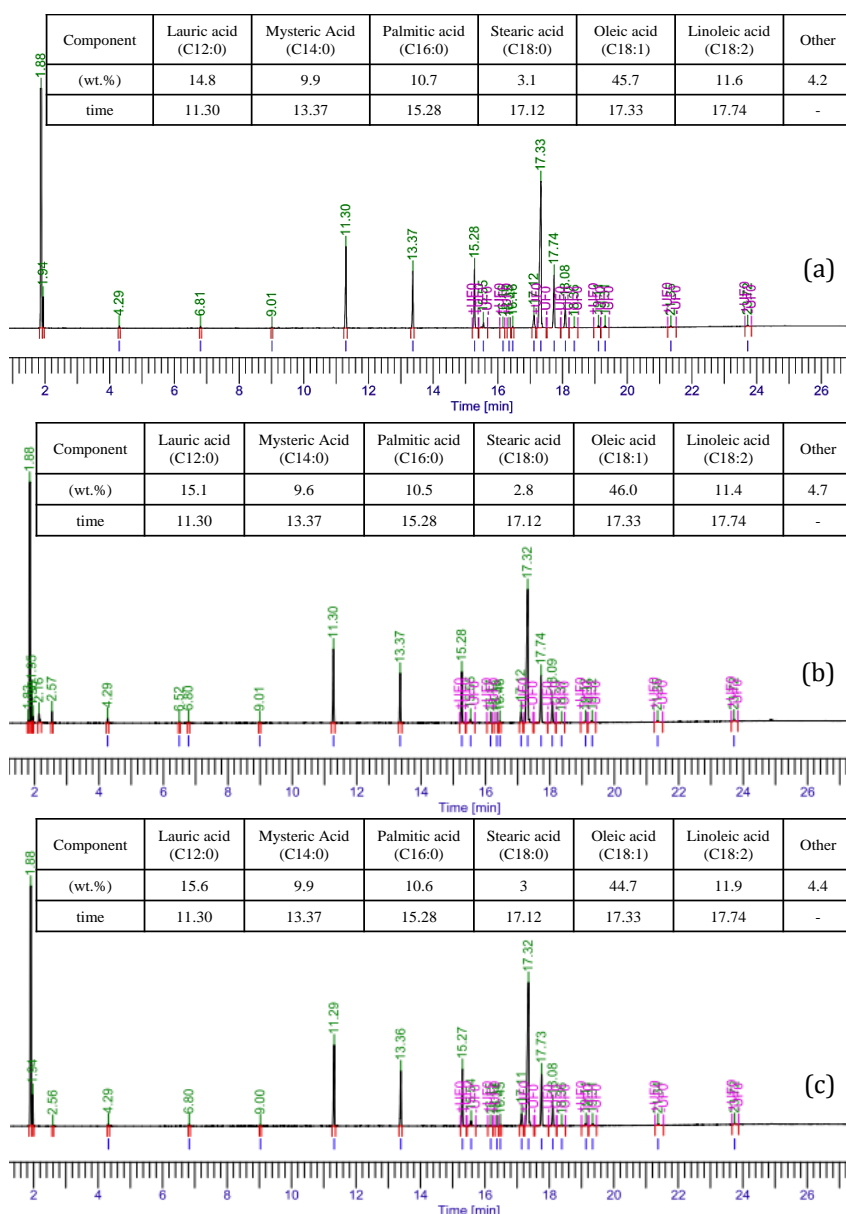


Figure 4- The GC spectra of produced biodiesel from PKO under three heating methods of (a) conventional, (b) microwave, and (c) ultrasonic

شکل ۴- طیف کروماتوگراف گازی بیودیزل تولیدی از روغن هسته خرما تحت سه روش حرارت‌دهی (الف) متداول، (ب) ماکروویو و (ج) فراصوت

نتیجه ارزیابی مدل‌های مختلف رگرسیونی خطی، اثرات متقابل (2FI)، درجه دوم کاهش یافته و درجه دوم برحسب مقادیر خطا (MAPE, RMSE)، با هدف پیش‌بینی درصد بیودیزل و FAME حاصل از هسته خرما، در جدول ۲ آورده شده است. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهند، بهترین مدل برای تخمین درصد روغن و FAME حاصل از هسته خرما به سه روش مرسوم، ماکروویو و فراصوت، معادله درجه دوم کاهش یافته است. همچنین، نتیجه اعمال تبدیل‌های مختلف نشان داد که  $\ln(y)$  باعث کاهش خطای مدل برای تخمین درصد بیودیزل به روش فراصوت شد. همچنین، نوع تبدیل  $\sqrt{y} = f(\sqrt{x})$  دقت پیش‌بینی را برای روش مرسوم و ماکروویو بهبود داد. درصد خطای پیش‌بینی مدل‌ها از ۱/۳۹ تا ۳/۷۲ درصد متغیر است. بنابراین، می‌توان به تخمین مدل‌ها اعتماد داشت.

جدول ۲- نتایج ارزیابی مدل‌های مختلف برای سه روش تولید بیودیزل از روغن هسته خرما  
Table 2- The results of evaluation of different models for three methods of biodiesel production from date seed oil

		Model	RMSE	MAPE	$\ln(y) = f(x)$		$\sqrt{y} = f(\sqrt{x})$	
					RMSE	MAPE	RMSE	MAPE
Conventional	Yield	Linear	12.74	15.60	-	-	-	-
		2FI	12.74	15.60	-	-	-	-
		<b>Red. Quad</b>	3.37	2.55	5.29	3.83	<b>2.73</b>	<b>2.35</b>
		Quad	3.89	2.85	-	-	-	-
	FAME	Linear	15.00	21.16	-	-	-	-
		2FI	15.00	21.16	-	-	-	-
		<b>Red. Quad</b>	<b>3.68</b>	<b>3.72</b>	6.70	5.05	4.50	5.01
		Quad	3.68	3.72	-	-	-	-
Microwave	Yield	Linear	9.16	9.66	-	-	-	-
		2FI	9.16	9.66	-	-	-	-
		<b>Red. Quad</b>	2.10	2.01	2.31	1.94	<b>1.77</b>	<b>1.70</b>
		Quad	2.10	2.01	-	-	-	-
	FAME	Linear	10.55	11.93	-	-	-	-
		2FI	10.55	11.93	-	-	-	-
		<b>Red. Quad</b>	2.61	2.58	2.89	2.60	<b>2.25</b>	<b>2.34</b>
		Quad	2.61	2.58	-	-	-	-
Ultrasonic	Yield	Linear	9.84	10.42	-	-	-	-
		2FI	9.84	10.42	-	-	-	-
		<b>Red. Quad</b>	3.07	3.40	<b>1.75</b>	<b>1.39</b>	2.30	2.08
		Quad	3.07	3.40	-	-	-	-
	FAME	Linear	11.30	13.67	-	-	-	-
		2FI	11.30	13.67	-	-	-	-
		<b>Red. Quad</b>	<b>1.85</b>	<b>1.80</b>	2.33	2.13	3.17	3.14
		Quad	1.85	1.80	-	-	-	-

پس از انتخاب بهترین مدل رگرسیونی و نیز نوع تبدیل داده‌ها، نتیجه تجزیه واریانس آن‌ها در جدول ۳ آورده شده است. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد، اثرات چهار پارامتر دما، درصد مولی متانول به روغن، درصد کاتالیست و زمان واکنش اثرات معناداری در سطح یک درصد بر مقدار درصد بیودیزل تولیدشده از هسته خرما به روش مرسوم دارند ( $p\text{-value} < 0.01$ ). نتایج تایید می‌کند که اثرات متقابل هیچ یک از زوج‌متغیرها معنادار نشده است و لذا، این‌گونه استنباط می‌شود که متغیرهای تاثیرگذار بر فرایند واکنش به طور مستقل و به شکل خطی و درجه دوم عمل می‌کنند. سهم تاثیر هر پارامترها (PC) بر فرایند تولید به روش مرسوم نشان می‌دهد که مدل رگرسیونی توانسته است حدود ۹۷/۷۵ درصد از تغییرات کل نتایج آزمایشگاهی را



تبیین کند. علاوه بر آن، به ترتیب، سهم تاثیر دما، درصد مولی متانول، کاتالیست و زمان واکنش بر درصد بیودیزل حاصل از روش تولید مرسوم برابر با ۳۸/۲۲، ۴۰/۶۱، ۹/۱۸ و ۹/۷۳ است. نتایج مشابهی نیز برای FAME به دست آمد.

جدول ۳- نتایج تجزیه واریانس (ANOVA) مدل های پیشنهادی برای سه روش تولید بیودیزل از روغن هسته خرما

Table 3- The results of analysis of variance (ANOVA) of suggested models for three methods of biodiesel production from date seed oil

	Source	DF	SS		PC (%)		MS		P-value	
			Yield	FAME	Yield	FAME	Yield	FAME	Yield	FAME
Conventional	Regression	8	18.73	7100.65	97.75	96.14	2.34	887.58	0.00	0.00
	$x_1$ (Temperature)	1	5.40	1851.15	28.20	25.06	5.40	1851.15	0.00	0.00
	$x_2$ (Methanol)	1	3.87	1284.08	20.17	17.39	3.87	1284.08	0.00	0.00
	$x_3$ (Catalyst)	1	0.43	152.10	2.25	2.06	0.43	152.10	0.00	0.00
	$x_4$ (Time)	1	1.24	576.08	6.47	7.80	1.24	576.08	0.00	0.00
	$x_1^2$	1	1.92	705.98	10.02	9.56	1.92	705.98	0.00	0.00
	$x_2^2$	1	3.92	1550.18	20.44	20.99	3.92	1550.18	0.00	0.00
	$x_3^2$	1	1.33	690.60	6.93	9.35	1.33	690.60	0.00	0.00
	$x_4^2$	1	0.62	290.47	3.26	3.93	0.62	290.47	0.00	0.00
	Error	12	0.43	284.89	2.25	3.86	0.04	23.74		
Total	20	19.16	7385.53							
Microwave	Regression	8	5.47	7.59	97.21	96.56	0.68	0.95	0.00	0.00
	$x_1$ (Power)	1	1.15	1.47	20.49	18.75	1.15	1.47	0.00	0.00
	$x_2$ (Time)	1	0.75	0.86	13.33	10.95	0.75	0.86	0.00	0.01
	$x_3$ (Methanol)	1	0.71	1.12	12.54	14.23	0.71	1.12	0.00	0.00
	$x_4$ (Catalyst)	1	0.08	0.17	1.36	2.12	0.08	0.17	0.00	0.00
	$x_1^2$	1	0.02	0.05	0.38	0.68	0.02	0.05	0.00	0.01
	$x_2^2$	1	0.19	0.26	3.46	3.34	0.19	0.26	0.00	0.01
	$x_3^2$	1	0.90	1.30	16.05	16.56	0.90	1.30	0.00	0.00
	$x_4^2$	1	1.67	2.35	29.60	29.93	1.67	2.35	0.00	0.00
	Error	12	0.16	0.27	2.79	3.44	0.02	0.03		
Total	20	5.62	7.86	100						
Ultrasonic	Regression	10	0.73	4195.34	99.07	96.83	0.07	419.53	0.00	0.00
	$x_1$ (Methanol)	1	0.01	137.88	2.02	3.18	0.01	137.88	0.00	0.00
	$x_2$ (Time)	1	0.00	51.36	0.67	1.19	0.00	51.36	0.00	0.04
	$x_3$ (Temperature)	1	0.00	29.53	0.02	0.68	0.00	29.53	0.06	0.08
	$x_4$ (Power)	1	0.39	1880.50	52.96	43.40	0.39	1880.50	0.00	0.00
	$x_5$ (Catalyst)	1	0.01	66.52	1.39	1.54	0.01	66.52	0.00	0.01
	$x_1^2$	1	0.07	664.47	9.13	15.34	0.07	664.47	0.00	0.00
	$x_2^2$	1	0.00	39.48	0.21	0.91	0.00	39.48	0.00	0.07
	$x_3^2$	1	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.03	0.05
	$x_4^2$	1	0.21	1143.64	29.06	26.39	0.21	1143.64	0.00	0.00
	$x_5^2$	1	0.03	181.96	3.52	4.20	0.03	181.96	0.00	0.01
	Error	9	0.01	137.54	0.93	3.17	0.00	15.28		
Total	19	0.74	4332.89	100	100					

بنابراین، اگرچه در روش مرسوم تولید بیودیزل همه متغیرهای مورد مطالعه اثرات معناداری داشتند، ولی درصد مولی متانول و دما بیشترین تاثیر را بر درصد تولید بیودیزل و FAME دارند. در روش ماکروویو نیز، اثرات همه پارامترها در سطح یک درصد معنادار شدند. به ترتیب، درصد تبیین شده از تغییرات کل بیودیزل و FAME حاصل از نتایج آزمایشگاهی، به کمک مدل رگرسیونی منتخب، برابر با ۹۷/۲۱ و ۹۶/۵۶ شد. نتایج PC متغیرها در این روش نشان می دهد که به ترتیب درصد کاتالیست (PC=30.96)، درصد مولی متانول (PC=28.59)، توان (PC=20.88) و زمان (PC=16.79) بیشترین تا کمترین تاثیر

را بر مقدار درصد بیودیزل به روش ماکروویو دارند. نتایج تقریباً مشابهی نیز برای FAME در این روش حاصل شد. بنابراین برای دستیابی به نتایج بهتر در تولید بیودیزل از روغن هسته خرما به روش ماکروویو باید به دو پارامتر درصد کاتالیست و درصد مولی متانول بیشتر توجه شود. در روش تولید به روش فراصوت، مدل‌های رگرسیونی پیشنهاد شده توانستند به ترتیب ۹۹/۰۷ و ۹۶/۸۶ درصد از تغییرات کل از نتایج آزمایشگاهی را تبیین کنند. نتایج این روش نشان می‌دهد که دما کمترین تاثیر را بر درصد بیودیزل و FAME دارد، به طوری که اثر آن تنها در سطح احتمال ده درصد معنادار شده است ( $p\text{-value} < 0.1$ ). همچنین، نتایج حاصل شده نشان می‌دهد، در روش فراصوت، توان با داشتن سهم تاثیر حدود ۸۰ درصد بیشترین تاثیر را بر تولید دارد. با وجود این، اثر متغیرهای دیگر نیز از نظر آماری معنادار شده‌اند. از نظر زمان تولید، به عنوان یکی از پارامترهای تصمیم‌گیری در انتخاب روش، به ترتیب، روش‌های فراصوت، ماکروویو و مرسوم کمترین تا بیشترین تاثیرپذیری را از زمان دارند.

شکل ۵ توافق بین مقادیر آزمایشگاهی و مقادیر تخمین زده شده توسط مدل در مقایسه با خط ۴۵ درجه را نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل رگرسیونی نزدیک به مقادیر آزمایشگاهی‌اند، به نحوی که  $R^2$  در تمام موارد بیشتر از ۰/۹۶ است. بنابراین، می‌توان به تخمین‌های مدل‌های رگرسیونی اطمینان داشت. بر این اساس، در بخش بعدی به کمک تخمین‌های حاصل از مدل‌های رگرسیونی اقدام به بهینه‌یابی پارامترهای هر روش برای دستیابی به بیشترین مقدار درصد بیودیزل و FAME شد.

در شکل ۶، نمودارهای پاسخ برای روش مرسوم تولید بیودیزل به کمک مدل رگرسیونی، برای بازده تولید بیودیزل و FAME، بر حسب متغیرهای مستقل مورد مطالعه، ترسیم شده است. برای رسم هر نمودار پاسخ، یک پارامتر در دامنه مورد مطالعه تغییر داده شده و سایر پارامترها در مقداری مشخص ثابت نگه داشته شد. در هر مرحله، مقدار بهینه متغیر مورد نظر به دست آمد و نمودارهای بعدی بر اساس مقادیر آن‌ها ترسیم شد. بدین ترتیب، در مرحله آخر، سطوح بهینه متغیرها به دست آمد. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد (شکل ۶-ا)، با افزایش دما تا حدود  $56^\circ\text{C}$  در شرایط ذکر شده در شکل درصد تولید بیودیزل و FAME روند صعودی دارد و پس از آن این روند معکوس می‌شود که مطابقت مناسبی با نتایج هاشمزی و همکاران [۲۹] دارد. نتایج شکل ۶-ب برای دمای بهینه  $56^\circ\text{C}$  نشان می‌دهد که افزایش نسبت مولی متانول تا حدود ۸، موجب تغییرات مثبت در درصد تولید بیودیزل و FAME می‌شود. بنابراین، نسبت مولی ۸ را می‌توان به عنوان بهترین مقدار قابل استفاده در تولید بیودیزل از هسته خرما در نظر گرفت. همچنین، روند تغییرات درصد بیودیزل در نتیجه افزایش درصد وزنی کاتالیست را می‌توان در شکل ۶-ج ملاحظه کرد. بیشترین درصد تولید در یک درصد کاتالیست قابل دستیابی است و تا مقدار ۱/۲ ثابت باقی می‌ماند و پس از آن کاهش می‌یابد. بررسی اثر مدت زمان واکنش (شکل ۶-د) نیز نشان می‌دهد که با افزایش مدت زمان واکنش درصد تولید و FAME روند صعودی دارد. این روند صعودی تا ۹۰ دقیقه ادامه می‌یابد و پس از آن ثابت باقی می‌ماند. حجت و همکاران [۳۰] نیز بیان داشتند که میزان بازده فرایند با افزایش زمان روند صعودی دارد و پس از رسیدن به نقطه تعادل، بازده ثابت باقی می‌ماند که به علت سرعت یکسان واکنش رفت و واکنش برگشت فرایند تولید بیودیزل است. بدین ترتیب مقادیر بهینه پارامترهای روش مرسوم برای دستیابی به بیودیزل از هسته خرما در جدول ۴ آورده شده است. بهترین شرایط آزمایشگاهی نیز با نتیجه بهینه‌یابی مقایسه شد. نتیجه نشان می‌دهد که مقادیر سطوح بهینه پارامترهای روش مرسوم تا حدود زیادی نزدیک به مقادیر بهترین شرایط آزمایشگاهی است.

در شکل ۷، نمودارهای پاسخ برای روش تولید بیودیزل به کمک ماکروویو برای بازده تولید بیودیزل و FAME بر حسب متغیرهای مستقل مورد مطالعه ترسیم شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش توان امواج ماکروویو تا ۲۹۰ وات، بازده تولید بیودیزل و FAME به طور پیوسته افزایش می‌یابد و پس از آن روند افزایشی معکوس می‌شود و بازده و میزان FAME کاهش می‌یابد (شکل ۷-ا). مطابق شکل ۷-ب، هنگام بررسی پارامتر زمان رفتار مشابهی مشاهده شد، به طوری که افزایش بازده و میزان FAME تا ۲/۵ دقیقه زمان واکنش ادامه داشت و با افزایش زمان به ۳ دقیقه، به بازده حداکثری، که مطابق استاندارد EN14214 است (FAME ۹۶/۵٪)، رسید. نتایج کاکاتی و همکاران [۳۱] یافته ما را تایید کردند. پس از انتخاب پارامتر

بهینه توان امواج ماکروویو (۲۹۰ وات) و زمان واکنش (۳ دقیقه)، میزان متانول مورد نیاز برای دستیابی به بازده حداکثری ارزیابی شد. نتایج شکل ۷-C نشان می‌دهد که در نسبت مولی متانول به روغن ۹، حداکثر بازده و FAME به دست می‌آید.

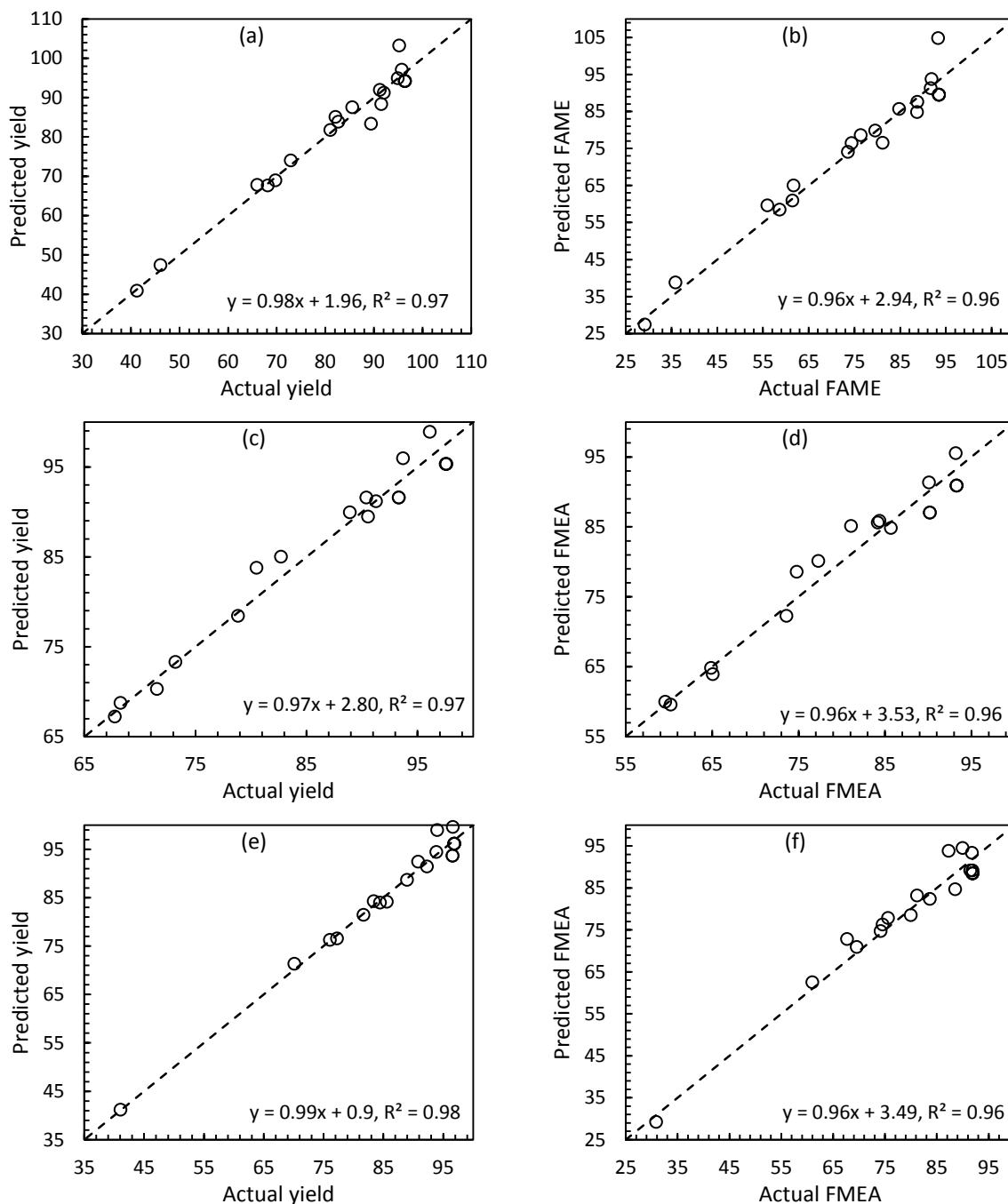


Figure 5- Comparison between experimental and predicted values with suggested models for three biodiesel production methods from date seed oil ((a) and (b) yield and FAME percentage of conventional method, (c) and (d) yield and FAME percentage of microwave and (e) and (f) yield and FAME percentage of ultrasonic method)

شکل ۵- مقایسه بین مقادیر آزمایشگاهی و پیش‌بینی شده توسط مدل‌های پیشنهادی برای سه روش تولید بیودیزل از روغن هسته خرما (a) و (b) درصد بازده و FAME روش مرسوم، (c) و (d) درصد بازده و FAME روش ماکروویو، (e) و (f) درصد بازده و FAME روش فراصوت

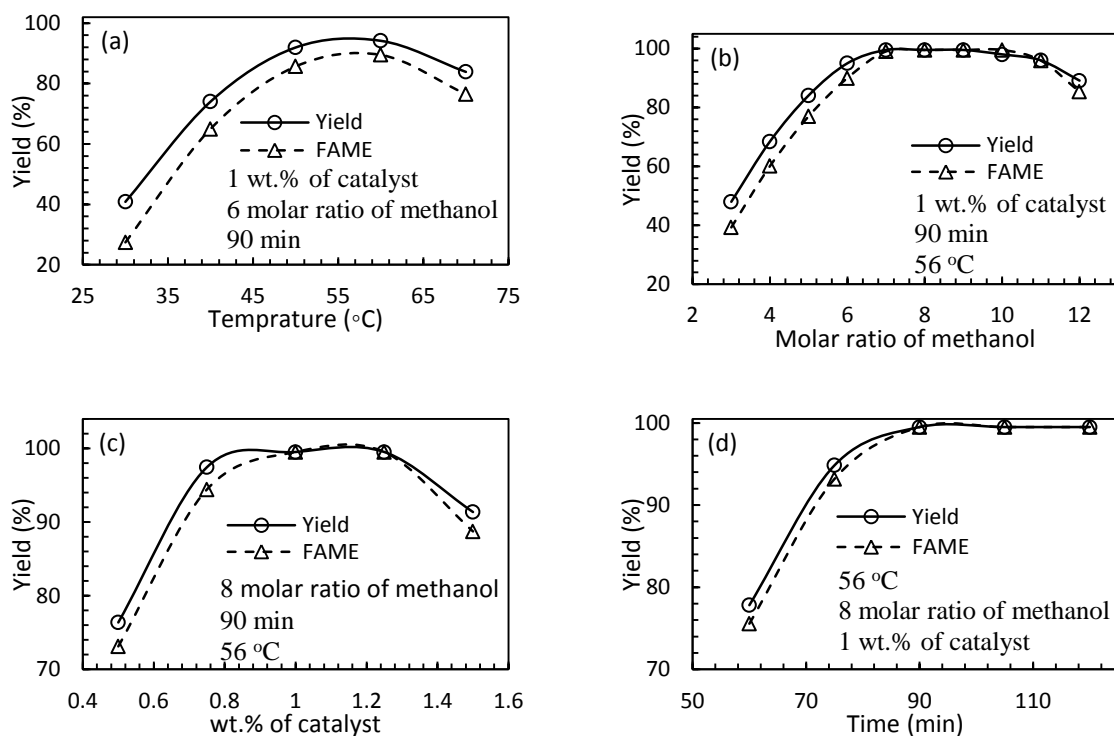


Figure 6- The effects of different parameters on the biodiesel production from the date seed oil via conventional method

شکل ۶- اثرات پارامترهای مختلف بر تولید بیودیزل از روغن هسته خرما به روش مرسوم

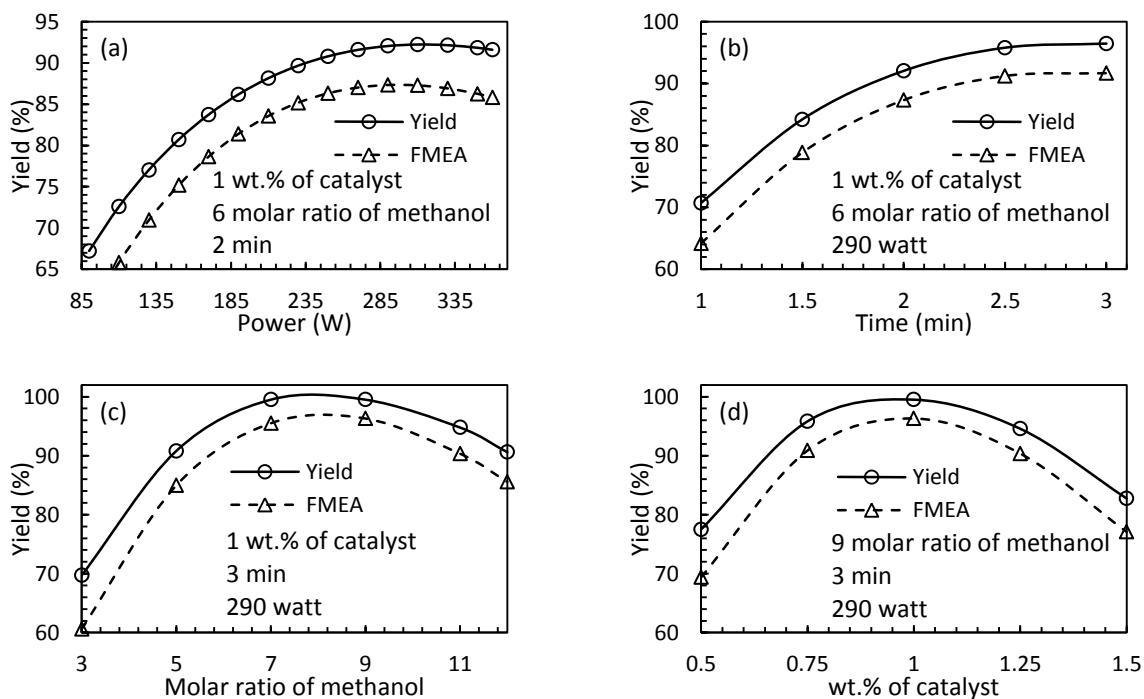


Figure 7- The effects of different parameters on the biodiesel production from date seed oil via microwave method

شکل ۷- اثرات پارامترهای مختلف بر تولید بیودیزل از روغن هسته خرما به روش ماکروویو

جدول ۴- مقادیر بهینه پارامترهای موثر روش مرسوم تولید بیودیزل از روغن هسته خرما و مقایسه با بهترین نتیجه آزمایشگاهی

Table 4- Optimum values of effective parameters of the conventional method of biodiesel production from the date seed oil and comparison with the best experimental result

	Temperature (°C)	Methanol (mol/mol)	Catalyst (wt.%)	time (min.)	Yield (wt.%)	FAME (wt.%)
Model	56	8	1	90	99.5	99.5
Experiment	60	6	1	90	96.4	93.5

البته باید اشاره کرد که علت کاهش بازده و FAME با افزایش متانول، افزایش مشکلات ناشی از جداسازی بیودیزل از محصول جانبی با افزایش میزان متانول است [۳۲]. ارزیابی آخرین پارامتر، میزان کاتالیست (شکل ۷-d)، نشان داد که ۱ درصد وزنی کاتالیست بهترین شرایط را برای تبدیل روغن هسته خرما به بیودیزل فراهم می‌کند و مقادیر بیشتر سبب افزایش واکنش صابونی و کاهش بازده و FAME خواهد شد. بدین ترتیب، مقادیر بهینه پارامترهای روش ماکروویو برای دست‌یابی به حداکثر میزان تولید و خلوص بیودیزل از هسته خرما در جدول ۵ آورده شده است. بهترین شرایط آزمایشگاهی نیز با نتیجه بهینه‌یابی مقایسه شد. نتیجه نشان می‌دهد که مقادیر سطوح بهینه پارامترهای روش ماکروویو تا حدود زیادی نزدیک به مقادیر بهترین شرایط آزمایشگاهی است.

جدول ۵- مقادیر بهینه پارامترهای موثر روش ماکروویو تولید بیودیزل از روغن هسته خرما و مقایسه با بهترین نتیجه آزمایشگاهی

Table 5- Optimum values of effective parameters of the microwave method of biodiesel production from date seed oil and comparison with the best experimental result

	Power (W)	Time (min.)	Methanol (mol/mol)	Catalyst (wt.%)	Yield (wt.%)	FAME (wt.%)
Model	290	3	9	1	99.5	96.30
Experiment	270	2.5	6	1	97.6	93.30

نمودارهای پاسخ برای روش فراصوت تولید بیودیزل به کمک مدل رگرسیونی برای بازده تولید بیودیزل و FAME برحسب متغیرهای مستقل مورد مطالعه در شکل ۸ ترسیم شده است. بررسی یک‌به‌یک متغیرها نشان داد که نسبت مولی متانول ۸ بهترین مقدار برای دست‌یابی به بازده و FAME حداکثری است (شکل ۸-a). با افزایش متانول، طبق اصل لوشاتلیه واکنش به سمت تولید محصول بیشتر پیش می‌رود، ولی مقادیر بیش از حد مشکلات جداسازی را سبب می‌شود که سبب کاهش بازده و میزان FAME می‌شود [۳۳]. در مورد زمان واکنش (شکل ۸-b)، اگرچه میزان بازده به حداکثر مقدار بعد از ۴ دقیقه می‌رسد، ولی میزان FAME موجود در لایه بیودیزل به مقدار مناسب نرسیده است و پس از ۷/۵ دقیقه، سوخت بیودیزل با بازده بالا و میزان FAME مناسب به دست می‌آید که با نتایج آمیخ و همکاران [۳۲] مطابقت دارد. در روش فراصوت، از جریان آب با دمای مشخص برای ثابت نگه‌داشتن دمای محیط واکنش استفاده شد. نتایج بررسی تاثیر این متغیر در بازه ۴۰ تا ۷۰°C نشان می‌دهد که افزایش دما بیش از ۵۰°C، تاثیر منفی بر بازده دارد که می‌تواند به علت تبخیر بیش از حد متانول از محیط واکنش و کاهش آن در فاز مایع باشد (شکل ۸-c). لذا، دمای ۴۰°C، به منظور کاهش میزان انرژی مصرفی، به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد. شکل ۸-d تاثیر توان بر میزان بازده و FAME را نشان می‌دهد.

بنابر نتایج، در ۷۵ درصد از حداکثر توان دستگاه (توان ۳۰۰ وات) بازده حداکثر به دست می‌آید و کاهش مقادیر بازده و FAME در حداکثر توان می‌تواند به علت افزایش دمای زیاد محلول و تبخیر زیاد متانول و کاهش آن در فاز مایع به منظور واکنش با تری‌گلیسیرید باشد. در انتها، بررسی درصد وزنی کاتالیست، مشابه دیگر روش‌های حرارت‌دهی، مقدار ۱ درصد وزنی را به عنوان مقدار مناسب نشان داد (شکل ۸-e). بدین ترتیب، مقادیر بهینه پارامترهای روش فراصوت برای دست‌یابی به حداکثر میزان تولید و خلوص بیودیزل از هسته خرما به همراه بهترین شرایط آزمایشگاهی در جدول ۶ آورده شده است که مقادیر سطوح بهینه پارامترهای روش فراصوت تا حدود زیادی نزدیک به مقادیر بهترین شرایط آزمایشگاهی است.

جدول ۶- مقادیر بهینه پارامترهای موثر روش اولتراسونیک تولید بیودیزل از هسته خرما و مقایسه با بهترین نتیجه آزمایشگاهی

Table 6- Optimum values of effective parameters of the ultrasonic method of biodiesel production from date seed oil and comparison with the best experimental result

	Methanol (mol/mol)	Time (min)	Temperature (°C)	Power (W)	Catalyst (wt.%)	Yield (wt.%)	FAME (%)
Model	8	7.5	40	300	1	99.50	99.50
Experiment	6	5	50	300	1	96.85	91.90

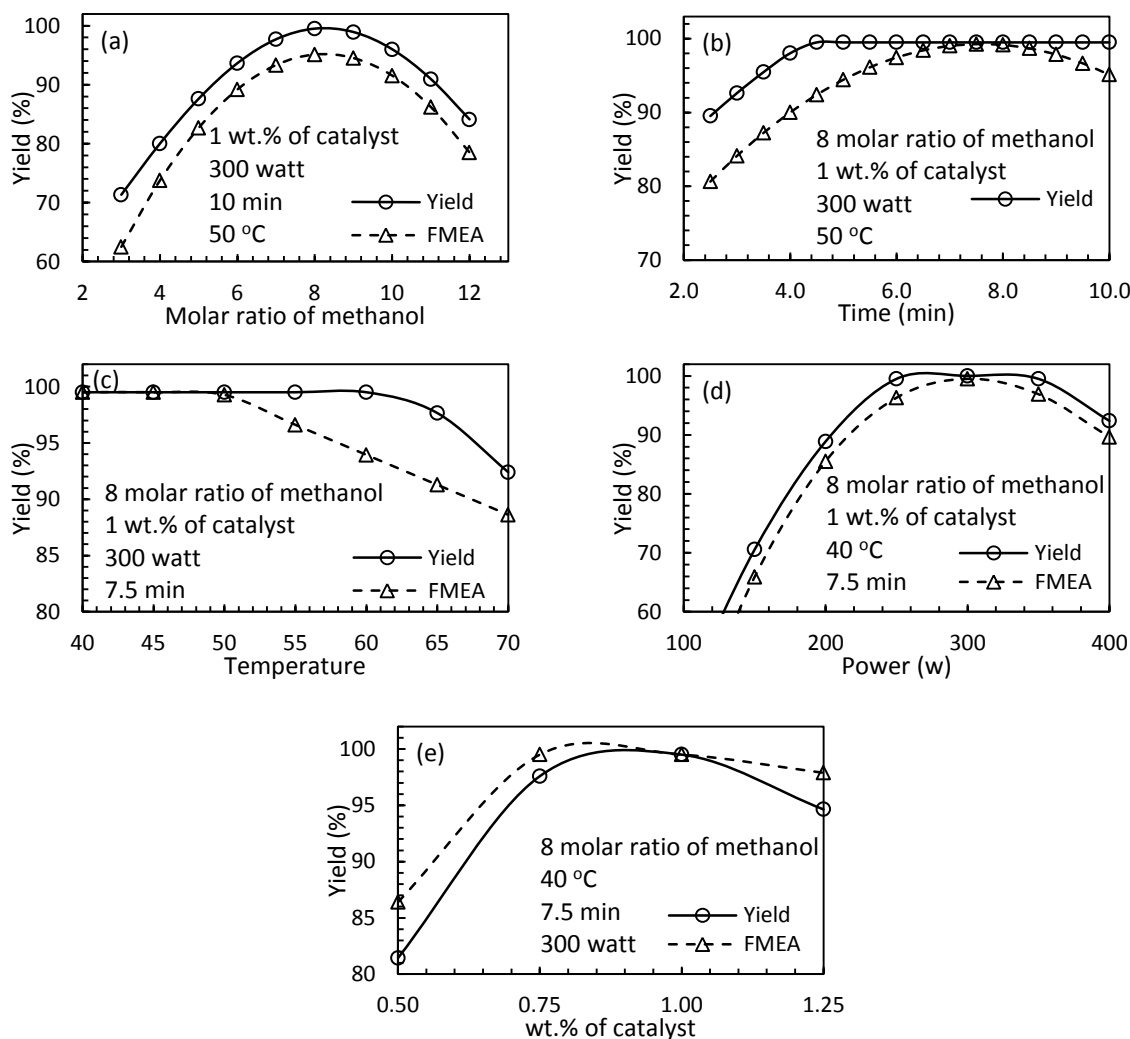


Figure 8- The effects of different parameters on the biodiesel production from date seed oil via ultrasonic method

شکل ۸- اثرات پارامترهای مختلف بر تولید بیودیزل از روغن هسته خرما به روش فراصوت

### مقایسه با نتایج دیگر محققان

مقایسه نتایج شرایط بهینه در هر روش با نتایج برخی پژوهشگران در جدول ۷ ارائه شده است. نتایج تحقیقات انجام شده به وسیله روش مرسوم نشان می دهد که شرایط بهترین شرایط انجام شده در این تحقیق مطابقت مناسبی با نتایج دیگر تحقیقات انجام شده دارد و میزان استر تولیدی نیز با دیگر نتایج ارائه شده مطابقت خوبی دارد. با توجه به اینکه تاکنون تحقیقی در ارتباط با تولید بیودیزل از هسته خرما با استفاده از روش های نوین ماکروویو و فراصوت انجام نگرفته است. نتایج این پژوهش با پژوهش های انجام شده با این روش با استفاده از دیگر دانه های روغن مقایسه شده است. اگرچه ترکیب روغن بر شرایط واکنش

ترانس استریفیکاسیون موثر است، ولی مشابهت و مطابقت مناسبی بین نتایج این تحقیق با دیگر نتایج مشاهده می‌شود. کاهش زمان واکنش و به تبع آن کاهش مصرف انرژی در استفاده از روش‌های حرارت‌دهی ماکروویو و فراصوت با استفاده از روغن هسته خرما در این پژوهش نسبت به نتایج سایر محققان قابل توجه است.

جدول ۷- مقایسه نتایج آزمایشگاهی با نتایج دیگر تحقیقات

Table 7- Comparison the results of this study with the results of other studies

Oil	Method	Methanol (mol/mol)	Time (min)	Temperature /Power	Catalyst (wt.%)	FAME (wt.%)	Ref.
Date seed	Conv.	6	90	60 °C	NaOH/1	93.5	
Date seed	Conv.	4	55	60 °C	KOH/0.3	82.0	[34]
Palm kernel	Conv.	6	120	60 °C	KOH/1	96.0	[35]
Palm kernel	Conv.	6	90	60 °C	NaOH/1	95.8	[36]
Date seed	Mic.	6	2.5	270 W	NaOH/1	93.3	
Palm	Mic.	12	7	1250 W (65 °C)	NaOH/1	99.5	[37]
Palm	Mic.	9	0.5	800 W	NaOH/1	83.0	[38]
Palm	Mic.	12	1	800 W	NaOH/3	97.0	[39]
Date seed	Ultra.	6	5	300 W (50 °C)	NaOH/1	91.9	
Palm	Ultra.	7	26	500 W (40 °C)	KOH/1.25	98.0	[40]
Soybean	Ultra.	6	30	400 W (45 °C)	NaOH/1.5	85	[41]
Rapeseed	Ultra.	40	30	130 W ()	SrO/3	93.4	[42]

## نتیجه گیری

در این تحقیق، به کمک سه روش حرارت‌دهی مرسوم، ماکروویو و فراصوت از روغن هسته خرما بیودیزل تولید شد. نتایج حاصل از این پژوهش به شرح زیر است:

- نتایج اعمال شرایط مورد مطالعه نشان داد که به ترتیب حداقل بازده روش حرارت‌دهی مرسوم، ماکروویو و فراصوت برابر با ۴۰، ۶۰ و ۲۰ درصد است. همچنین، FAME موجود در سوخت تولیدی به سه روش حرارت‌دهی مرسوم، ماکروویو و فراصوت بیشتر از ۲۰، ۶۰ و صفر درصد است.
- نتایج ارزیابی مدل‌های رگرسیونی نشان داد که رگرسیون درجه دوم کاهش یافته قادر است بازده و FAME هر سه روش تولید بیودیزل را با حداکثر خطای ۴ درصد برحسب متغیرهای مستقل مورد مطالعه پیش‌بینی کند.
- نتایج تجزیه واریانس مدل رگرسیونی نشان داد که به ترتیب سهم تاثیر دما، درصد مولی متانول، کاتالیست و زمان واکنش بر درصد بیودیزل حاصل از روش تولید مرسوم تقریباً برابر با ۳۸، ۴۱، ۹ و ۱۰ است.
- نتایج نشان داد که درصد کاتالیست، درصد مولی متانول، توان و زمان واکنش در روش ماکروویو، به ترتیب، حدود ۳۱، ۲۹، ۲۱ و ۱۷ درصد بر بازده تولید بیودیزل موثر است.
- متغیر توان در روش فراصوت توانست به تنهایی حدود ۸۰ درصد تغییرات بازده تولید بیودیزل را توجیه کند.
- نتایج بهینه‌یابی نشان داد که بهترین شرایط تولید بیودیزل به روش مرسوم با بازده ۹۹/۵۰ درصد در دمای ۵۶ درجه سانتی‌گراد، نسبت مولی متانول ۸ و با یک درصد وزنی کاتالیست برای مدت ۹۰ دقیقه به دست می‌آید.
- نتایج بهینه‌یابی نشان داد که بهترین شرایط تولید بیودیزل به روش ماکروویو با بازده ۹۹/۵۰ درصد با توان ۲۹۰ وات، نسبت مولی متانول ۹ و با یک درصد وزنی کاتالیست برای مدت ۳ دقیقه به دست می‌آید.
- نتایج بهینه‌یابی نشان داد که بهترین شرایط تولید بیودیزل به روش فراصوت با بازده ۹۹/۵۰ درصد با توان ۳۰۰ وات، نسبت مولی متانول ۹ و با یک درصد وزنی کاتالیست برای مدت هفت‌ونیم دقیقه در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد به دست می‌آید.

## منابع

1. W. M. Antunes, C. d. O. Veloso and C. A. Henriques, "Transesterification of soybean oil with methanol catalyzed by basic solids," *Catalysis Today*, 133-135, 2008, pp. 548-554.
2. S. Furuta, H. Matsuhahashi and K. Arata, "Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure," *Catalysis Communications*, 5, 2004, pp. 721-723.
3. D. E. López, J. G. Goodwin Jr, D. A. Bruce and E. Lotero, "Transesterification of triacetin with methanol on solid acid and base catalysts," *Applied Catalysis A: General*, 295, 2005, pp. 97-105.
4. S. Glisic, I. Lukic and D. Skala, "Biodiesel synthesis at high pressure and temperature: Analysis of energy consumption on industrial scale," *Bioresource Technology*, 100, 2009, pp. 6347-6354.
5. R. Arroyo, C. Cuesta, C. Garrido-Polonio, S. López-Varela and F. Sánchez-Muniz, "High-performance size-exclusion chromatographic studies on polar components formed in sunflower oil used for frying," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 69, 199, pp. 557-563.
6. E. Yazdani, N. Gholipour and A. Kamran-Pirzaman, "Effect of Important Parameters on Biodiesel Production using Heterogeneous Potassium Carbonate/Alumina Catalyst and Rapeseed Oil," *Fuel and Combustion*, 10, 2017, pp. 17-27.
7. N. Yari, L. Naderloo and S. M. Safieddin Ardebili, "Biodiesel production from fish waste oil by combination of mechanical stirrer and microwave," *Fuel and Combustion*, 10, 2018, pp. 1-14.
8. I. K. Hong, H. Jeon, H. Kim and S. B. Lee, "Preparation of waste cooking oil based biodiesel using microwave irradiation energy," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 42, 2016, pp. 107-112.
9. N. G. Muralidharan and J. Ranjitha, "Microwave assisted biodiesel production from dairy waste scum oil using alkali catalysts," *International Journal of ChemTech Research*, 8, 2015, pp. 167-174.
10. V. G. Gude, P. Patil, E. Martinez-Guerra, S. Deng and N. Nirmalakhandan, "Microwave energy potential for biodiesel production," *Sustainable Chemical Processes*, 1, 2013, pp. 1-5.
11. M. R. Sabzi Maleki, B. Ghobadian, M. Mazlom Farsyab, M. Deghani Sofi and G. Najafi, "Optimization of Biodiesel production reaction from castor oil using ultrasonic irradiation and response surface method," *Fifth Conference of Fuel and Combustion of Iran*, Tehran, 1392.
12. G. Kumar, V. Singh and D. Kumar, "Ultrasonic-assisted continuous methanolysis of *Jatropha curcas* oil in the appearance of biodiesel used as an intermediate solvent," *Ultrasonics Sonochemistry*, 39, 2017, pp. 384-391.
13. G. Kumar, "Ultrasonic-assisted reactive-extraction is a fast and easy method for biodiesel production from *Jatropha curcas* oilseeds," *Ultrasonics Sonochemistry*, 37, 2017, pp. 634-639.
14. M. Maghami, S. M. Sadrameli and B. Ghobadian, "Production of biodiesel from fishmeal plant waste oil using ultrasonic and conventional methods," *Applied Thermal Engineering*, 75, 2015, pp. 575-579.
15. A. Yazdani and M. Adibi, "Challenge of production and application of biodiesel as alternative for fossil fuels," *Farayandno*, 51, 1394, pp. 5-24.
16. B. Najafi and S. Faizollahzadeh Ardabil, "Effect of Fatty Acid Ethyl Esters in Biodiesel on Thermo-physical Properties," *Fuel and Combustion*, 9, 2017, pp. 121-133.
17. B. Najafi, M. Torkian, M. A. Hejazi and A. A. Zamzaman, "Effect of microalgae biodiesel on performance parameters and exhaust emissions from IDI diesel engine," *Fuel and Combustion*, 4, 2012, pp. 29-42.
18. M. A. Ali, T. A. Al-Hattab and I. A. Al-Hydary, "Extraction of date palm seed oil (*Phoenix dactylifera*) by Soxhlet apparatus," *International Journal of Advances in Engineering & Technology*, 8, 2015, pp. 261-271.
19. E. I. Bello, B. Oguntuase, A. Osasona and T. I. Mohammed, "Characterization and Engine Testing of Palm Kernel Oil Biodiesel," *European Journal of Engineering and Technology*, 3, 2015, pp. 1-14.
20. S. J. Ojolo, A. O. Adelaja and G. M. Sobamowo, "Production of Bio-Diesel from Palm Kernel Oil and Groundnut Oil," *Advanced Materials Research*, 367, 2012, pp. 501-506.
21. O. J. Alamu, M. A. Waheed and S. O. Jekayinfa, "Biodiesel production from Nigerian palm kernel oil: effect of KOH concentration on yield," *Energy for Sustainable Development*, 11, 2007, pp. 77-82.
22. A. Aladetuyi, G. A. Olatunji, D. S. Ogunniyi, T. E. Odetoye and S. O. Oguntoye, "Production and characterization of biodiesel using palm kernel oil; fresh and recovered from spent bleaching earth," *Biofuel Research Journal*, 1, 2014, pp. 134-138.
23. D. K. Kuwornoo and J. C. Ahiekpor, "Optimization of factors affecting the production of biodiesel from crude palm kernel oil and ethanol," *International journal of energy and environment*, 1, 2010, pp. 675-682.
24. S. Zullaikah, C. C. Lai, S. R. Vali and Y. H. Ju, "A two-step acid-catalyzed process for the production of biodiesel from rice bran oil," *Bioresource Technology*, 96, 2005, pp. 1889-1896.
25. B. Najafi and M. Khani, "Study of the effect of ethyl ester of sunflower oil and its different mixture with diesel on the performance and emission parameters of a turbocharged direct injection diesel engine," *Fuel and Combustion*, 4, 2012, pp. 45-55.
26. H. Nayebezhadeh, N. Saghatoleslami and M. Tabasizadeh, "Application of Microwave Irradiation for Preparation of a KOH/Calcium Aluminate Nanocatalyst and Biodiesel," *Chemical Engineering & Technology*, 40, 2017, pp. 1826-1834.
27. N. S. Sarvestani, A. Rohani, A. Farzad and M. H. Aghkhani, "Modeling of specific fuel consumption and emission parameters of compression ignition engine using nanofluid combustion experimental data," *Fuel Processing Technology*, 154, 2016, pp. 37-43.



28. G. Vicente, M. Martínez and J. Aracil, "Optimisation of integrated biodiesel production. Part I. A study of the biodiesel purity and yield," *Bioresource Technology*, 98, 2007, pp. 1724-1733.
29. M. Hashemzahi, N. Saghatoleslami and H. Nayebyzadeh, "Microwave-assisted solution Combustion Synthesis of Spinel-type mixed Oxides for Esterification Reaction," *Chemical Engineering Communications*, 204, 2016, pp. 415-423.
30. M. Hojjat, H. Nayebyzadeh, M. Khadangi-Mahrood and B. Rahmani-Vahid, "Optimization of process conditions for biodiesel production over CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalyst using response surface methodology," *Chemical Papers*, 71, 2016, pp. 689-698.
31. J. Kakati, T. K. Gogoi and K. Pakshirajan, "Production of biodiesel from Amari (Amoora Wallichii King) tree seeds using optimum process parameters and its characterization," *Energy Conversion and Management*, 135, 2017, pp. 281-290.
32. Amish P. Vyas, Jaswant L. Verma and N. Subrahmanyam, "Effects of Molar Ratio, Alkali Catalyst Concentration and Temperature on Transesterification of Jatropha Oil with Methanol under Ultrasonic Irradiation," *Advances in Chemical Engineering and Science*, 25, 2011, pp. 45-50.
33. N. Porvosogi, A.-M. Nikbakht, S. Jafarmadar, M. Tabatabaei, S. A. H. Goli, Ali-AkbarHabibinia and M. Pakzad, "Effect of waste and bleaching earth oil derived biodiesel on diesel engine performance and emissions," *Fuel and Combustion*, 5, 2014, pp. 35-45.
34. S. MercyAkaagerger, S. O. Giwa, M. Ibrahim and A. Giwa, "Production of biodiesel from desert date seed oil," *International Journal of ChemTech Research*, 9, 2016, pp. 453-463.
35. O. J. Alamu, M. A. Waheed and S. O. Jekayinfa, "Effect of ethanol-palm kernel oil ratio on alkali-catalyzed biodiesel yield," *Fuel*, 87, 2008, pp. 1529-1533.
36. O. J. Alamu, T. A. Akintola, C. C. Enweremadu and A. E. Adeleke, "Characterization of palm-kernel oil biodiesel produced through NaOH-catalysed transesterification process," *Scientific Research and Essay*, 7, 2008, pp. 308-311.
37. Z. Yaakob, B. H. Ong, M. N. Satheesh Kumar and S. K. Kamarudin, "Microwave-assisted transesterification of jatropha and waste frying palm oil," *International Journal of Sustainable Energy*, 28, 2009, pp. 195-201.
38. V. Lertsathapornsuk, P. Ruangying, R. Pairintra and K. Krisnangkura, "Direct conversion of used vegetable oil to biodiesel and its use as an alternative fuel for compression ignition engine," *First International Conference on Energy Network of Thailand*, Chonburi, 2005.
39. V. Lertsathapornsuk, R. Pairintra, K. Aryasuk and K. Krisnangkura, "Microwave assisted in continuous biodiesel production from waste frying palm oil and its performance in a 100 kW diesel generator," *Fuel Processing Technology*, 89, 2008, pp. 1330-1336.
40. I. Worapun, K. Pianthong and P. Thaiyasuit, "Optimization of biodiesel production from crude palm oil using ultrasonic irradiation assistance and response surface methodology," *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 87, 2012, pp. 189-197.
41. I. Choedkiatsakul, K. Ngaosuwan, G. Cravotto and S. Assabumrungrat, "Biodiesel production from palm oil using combined mechanical stirred and ultrasonic reactor," *Ultrasonics Sonochemistry*, 21, 2014, pp. 1585-1591.
42. B. Salamatinia, H. Mootabadi, I. Hashemizadeh and A. Z. Abdullah, "Intensification of biodiesel production from vegetable oils using ultrasonic-assisted process: Optimization and kinetic," *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 73, 2013, pp. 135-143.

## English Abstract

# Modeling and assessment the effective parameters of biodiesel production from date seed oil via conventional, microwave and Ultrasonic methods

Allami Hassanian Abdolrahman Karim<sup>1</sup>, Mohammad Tabasizadeh<sup>2\*</sup>, Abdolali Farzad<sup>3</sup> and Abbas Rohani<sup>4</sup>

1- Department of Mechanical Biosystems, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran, hassanian16@yahoo.com

2- Department of Mechanical Biosystems, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran, mtabasizadeh@um.ac.ir

3- Department of Mechanical Biosystems, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran, a.farzad@um.ac.ir

4- Department of Mechanical Biosystems, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran, arohani@um.ac.ir

\*Correspondent author

(Received: 2018.04.30, Received in revised form: 2018.05.29, Accepted: 2018.06. 4)

In this study, the effective parameters on the amount of biodiesel production from date seed oil via three heating methods of conventional, microwave, and ultrasonic were assessed. In order to carry out the biodiesel production process, the esterification reaction using sulfuric acid as catalyst was firstly performed to reduce the free fatty acid content of date seed oil to the standard amount for transesterification reaction. The results showed that 1 wt.% of catalyst and 8-9 molar ratios of methanol to oil were the optimum amount for all of biodiesel production methods. In other words, utilized method has no effect on the amount of catalyst and methanol in the reaction. The temperature of 56 °C was selected as an optimum temperature in the conventional heating method and the power of around 300 W provided the highest yield in both microwave and ultrasonic methods. However, the major different was in the reduction of reaction time. It decreased from 90 min for conventional method to equilibrium point 7.5 and 3 min for ultrasonic and microwave methods, respectively. According to energy consumption, microwave method was known more suitable than ultrasonic method. The results of modeling presented that suggested models were in good agreement with the experimental values. Methanol/oil molar ratio and reaction temperature in the conventional method, amount of catalyst and methanol in the microwave method and power of ultrasonic waves in the ultrasonic method had the highest influence on the conversion of date seed oil to biodiesel.

**Keywords:** Date seed oil, Biodiesel, Transesterification, Conventional heating, Microwave, Ultrasonic