

## ارزیابی فناوری‌های نوین در تولید بیودیزل به عنوان سوخت سبز

بهگام رحمانی وحید<sup>۱</sup>، محمد حقیقی<sup>۲\*</sup>

مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز

(\*نویسنده مخاطب: haghghi@sut.ac.ir)

### چکیده

روشها و فناوریهای نوین در تولید بیودیزل از جمله متانول فوق بحرانی، مایکروویو، آلتراسوند و غشا با آسان نمودن شرایط واکنش و سرعت بخشیدن به آن موجب افزایش میزان تولید این محصول می‌شوند. این روشها که امروزه بسیار زیاد مورد توجه واقع شده‌اند، توسط پژوهشگران مختلف این زمینه در تولید بیودیزل مورد آزمایش قرار گرفته و نتیجه کار خود را در مقالات گزارش کرده‌اند. این مقاله مروری بر کارهای انجام شده توسط دیگران است که هر کدام با استفاده از یکی از روشهای ذکر شده یا روشهای ترکیبی، که در آن از یک کاتالیست (همگن یا ناهمگن) به عنوان عامل اصلی تولید بیودیزل و از فناوری جدید مورد استفاده به عنوان عامل کمکی و تسریع کننده واکنش استفاده شده است، اقدام به تولید این سوخت با ارزش نموده‌اند. در هر قسمت عوامل موثر در این فناوری‌ها مورد بررسی قرار گرفته است.

واژه‌های کلیدی: بیودیزل، روغن گیاهی، متانول فوق بحرانی، آلتراسونیک، مایکروویو، غشا.

### ۱- مقدمه

امروزه توسعه سوخت‌های جایگزین در اولویت تحقیقات پژوهشگران است، و این به خاطر پیش‌بینی کاهش منابع نفت خام و افزایش مشکلات زیست محیطی مربوط به گازهای گلخانه‌ای است. سوخت‌های مایع دارای چرخه زندگی بسته و تجدید پذیر، اساساً مهم‌اند چون آن‌ها می‌توانند در موتورهای احتراق داخلی به کار رفته در حمل نقل، جایگزین سوخت‌های مشتق شده از نفت باشند. سوخت‌های زیستی مایع در استراتژی ملی منبع انرژی بسیاری از کشورهای توسعه یافته و در حال توسعه گنجانده شده‌اند و کشورهایی مانند ایالات متحده، برزیل، عضوهای اتحادیه اروپا و تعدادی دیگر برای کاهش تولید گازهای گلخانه‌ای تلاش می‌کنند و برای کمبود ذخیره انرژی آماده می‌شوند [۱]. در چنین شرایطی، بیودیزل می‌تواند به عنوان یک سوخت مایع تجدید پذیر و امیدبخش، جایگزین سوخت‌های فسیلی شود.

بر خلاف زیست سوخت‌های مایع جایگزین که اخیراً پیشنهاد شده‌اند، پدیده‌های شیمیایی استری شدن و تبادل استری روغن‌های گیاهی به خوبی مطالعه شده‌اند و از روش‌های مختلفی قابلیت عملیاتی دارند. معمولاً کاتالیست‌های همگن بازی (مانند هیدروکسید سدیم و پتاسیم) برای تبدیل روغن‌های گیاهی خوراکی تصفیه شده به بیودیزل ترجیح داده می‌شوند. با اینکه این روش مزایای زیادی دارد، ولی متأسفانه نتایج نهایی تولید بسیار گران‌تر از سوخت‌های متداول نفتی است و این به خاطر قیمت بالای مواد اولیه و هزینه مراحل جدا سازی برای تصحیح خواص سوخت می‌باشد [۲]. اما این کاتالیست‌ها هم از نظر شرایط عملیاتی و زمان انجام واکنش مشکلات و سختی‌های زیادی به همراه دارند.

از آنجا که تقاضا برای سوخت بیودیزل به شدت رو به افزایش می‌باشد. بنابراین افزایش سرعت تولید سوخت بیودیزل به منظور برآوردن تقاضاها به نظر ضروری و حیاتی می‌آید. بنابراین فناوری‌های جدید شتاب‌دهنده در میان محققان این حوزه

۱- دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند

۲- دانشیار مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند

جالب توجه است. با استفاده از فناوری‌های نوین مانند متانول فوق بحرانی، مایکروویو، آلتراسوند و غشا به صورت مجزا یا ترکیبی از آنها با یکدیگر یا روشهای قدیمی میتوان سرعت تولید را افزایش و شرایط عملیات را آسانتر نمود. در این مقاله به بررسی کارهای انجام شده با استفاده از این روشها توسط محققان مختلف پرداخته شده است.

## ۲- تولید بیودیزل به وسیله متانول فوق بحرانی

به طور کلی سه وضعیت فیزیکی مشخص برای مواد وجود دارد که شامل جامد، مایع و گاز می‌باشد و می‌دانیم که در شرایط بالاتر از دمای بحرانی که مواد به صورت گاز می‌باشند با افزایش فشار مایع نمی‌شوند. این چنین خصوصیتی در حالت فوق بحرانی، مربوط به مشخصات متفاوت ماده در این شرایط نسبت به حالت مایع می‌باشد. سیالات فوق بحرانی مشخصات انتقال چشمگیری را همراه با خصوصیات حلالیت فوق‌العاده نشان می‌دهند. در مورد متانول دما و فشار بحرانی به ترتیب  $^{\circ}\text{C}$  ۲۳۹ و  $\text{MPa}$  ۸/۰۹ می‌باشد. برخی بررسی‌ها بر روی فوق بحرانی یا زیر بحرانی بودن انجام واکنش تولید بیودیزل صورت پذیرفته است که شرایط فوق بحرانی به شدت زمان واکنش را کاهش می‌دهد. همان طور که از جدول ۱ مشخص است با افزایش دمای واکنش و نزدیکی به شرایط فوق بحرانی متانول، زمان واکنش از چندین ساعت به چند دقیقه کاهش می‌یابد [۳].

جدول ۱- مقایسه نتایج حاصل از تولید بیودیزل در شرایط زیر و فوق بحرانی

فرآیند [مرجع]	دما ( $^{\circ}\text{C}$ )	فشار (Mpa)	نسبت متانول به روغن	بازده - زمان
زیر بحرانی [۴]	۱۸۰	-	۱۲	۱۸٪ - ۳۲ ساعت
زیر بحرانی [۵]	۲۲۰	۵/۵	۲۱	۸۵٪ - ۱۰ ساعت
	۲۳۵	۶/۲	۲۱	۶۷٪ - ۸ ساعت
فوق بحرانی [۶]	۳۵۰	۱۹	۴۲	۹۵٪ - ۴ دقیقه
	۳۵۰	-	۲۱	۸۰٪ - ۴ دقیقه
	۳۵۰	-	۶	۶۰٪ - ۴ دقیقه
فوق بحرانی [۷]	۳۰۰	۶/۵	۱۰	۱۰۰٪ - ۳۰ دقیقه
	۳۰۰	۰/۴	۵	۹۵٪ - ۳۰ دقیقه

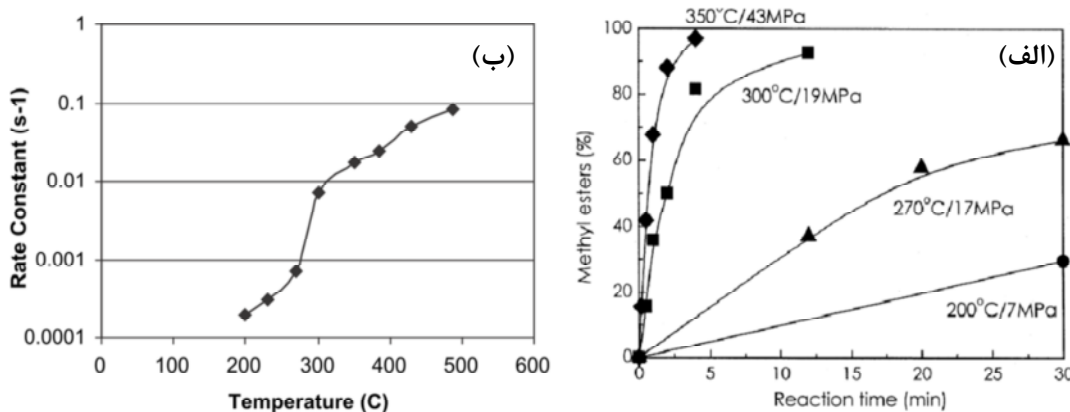
پیشنهاد شده است که علت کاهش در زمان واکنش و به عبارتی دیگر افزایش بالای سرعت واکنش، به دلیل کاهش در قطبیت مولکول‌های متانول در شرایط فوق بحرانی می‌باشد که سبب اختلاط آسان‌تر واکنش‌دهنده‌ها و حتی احتمال تشکیل یک فاز می‌باشد. این پیشنهاد به وسیله دیگر مشاهدات مبنی بر کاهش در قدرت پیوند و طول زنجیره هیدروژنی متانول با کاهش در دانسیته تحت شرایط فوق بحرانی بیشتر مورد تأیید قرار گرفت. کاهش در پیوند هیدروژنی، شکست توده‌های متانول را آسان می‌کند و به متانول این اجازه را می‌دهد که به عنوان مونومرهای ساده فعالیت کنند تا به جای اینکه در خوشه‌ها به دام بیافتند. این تغییرات در ساختار بنیادی (به علت قطبیت)، باعث حملات مستقیم هسته دوست بسیار قوی‌تری به وسیله متانول بر روی کربن کربونیل می‌شود که سبب افزایش سرعت واکنش در واکنش متانول فوق بحرانی می‌گردد. این مکانیزم با شرایط متداول انجام واکنش قلیایی قابل مقایسه است. در حالت متداول، مولکول کاتالیست قلیایی (یون متیلات) بعلا اینک بسیار هسته دوست تر از متانول است، مسئول سرعت واکنش بالاتر می‌باشد. در حالت فوق بحرانی نیز متانول قدرت هسته دوستی بسیار بالاتری پیدا می‌کند که استفاده از کاتالیست را غیرضروری می‌کند [۸].

## ۱-۲- پارامترهای تأثیرگذار بر بازده در شرایط فوق بحرانی

در شرایط فوق بحرانی به طور کلی سه عامل اصلی دما، فشار و نسبت متانول به روغن بر بازده متیل استر تولیدی تأثیرگذارند که یک به یک مورد بررسی قرار می‌دهیم.

### ۱-۱-۲- اثر دما

با افزایش دما میزان تبدیل و زمان واکنش بهبود می‌یابد که در شکل ۱-الف نتایج حاصل از تحقیق کوسیان<sup>۱</sup> و ساکا<sup>۲</sup> را در تولید بیودیزل با استفاده از متانول فوق بحرانی در نسبت مولی ثابت الکل به روغن ۴۲ و در دماهای متفاوت مشاهده می‌کنید. در شکل ۱-ب نیز تغییرات ثابت سرعت با افزایش دما نشان داده شده است. این اساساً به علت تغییر در مشخصات متانول و افزایش در ثابت سرعت واکنش مطابق با رابطه آرنیوس می‌باشد. برخلاف دو مزیت افزایش بازده و سرعت واکنش با افزایش دما، دو مشکل عمده نیز وجود دارد که عبارت از افت حرارتی و مصرف انرژی بالا می‌باشد. تأثیر این عامل در دماهای  $350^{\circ}\text{C}$  -  $270^{\circ}\text{C}$  مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که بیودیزل تولیدی شامل مقادیر بالایی از پلی متیل استرهای غیراشباع (دارای ۲ یا بیشتر پیوند دوگانه) بود که به شدت بر مشخصات بیودیزل تأثیرگذار بود که از جمله آن کاهش در بازده و مشخصات جریان سرد (نقطه ابری شدن و جاری شدن) بود. به همین دلیل انجام واکنش در شرایط متوسط ( $270^{\circ}\text{C}$ ) و حتی پایین تر پیشنهاد شد. این محدودیت حتی می‌تواند خیلی شدیدتر باشد مخصوصاً اگر خوراک به شدت اشباع باشد (مانند روغن نارگیل) که افزایش دما، آهسته و زمان اقامت کم می‌باشد. مصرف انرژی هم به وسیله تعدادی از محققان مورد بررسی قرار گرفت اما به طور کمی، عددی برای آن ارائه نشده است. به طور مشخص افزایش در دما باعث افزایش در مصرف انرژی و هزینه عملیاتی می‌شود. در مطالعات ابتدایی که نیز صورت گرفته است اشاره کردند که در روش متانول فوق بحرانی به علت حذف مراحل مربوط به جداسازی کاتالیست و خالص‌سازی بیودیزل، مصرف انرژی از حالت متداول (کاتالیست قلیایی همگن) کمتر خواهد بود [۹، ۱۰].



شکل ۱- تأثیر دما بر (الف) میزان بازده و زمان انجام واکنش (ب) سینتیک واکنش (سرعت واکنش).

### ۲-۱-۲- اثر غلظت متانول (نسبت مولی متانول به روغن)

نسبت مولی الکل به روغن نیز یک عامل بسیار مهم و تأثیرگذار در شرایط فوق بحرانی می‌باشد. به طور کلی و بر اساس نتایج حاصل از تحقیقات محققان می‌توان گفت که نسبت مولی حدود ۴۲ بهترین نسبت مولی برای بالاترین تبدیل می‌باشد [۱۱-۱۷]. نسبت مولی بالای متانول دو مزیت دارد. اول اینکه دمای بحرانی را کاهش می‌دهد و دوم اینکه واکنش را به سمت تولید محصول بیشتر (پیشرفت واکنش در جهت رفت) حرکت می‌دهد. تبادل استری فوق بحرانی می‌تواند در شرایط فوق بحرانی فقط الکل، فقط روغن و یا مخلوط هر دو ارجاع داده شود. جدول ۲ نقاط بحرانی مخلوط با نسبت مولی متفاوت الکل به

<sup>1</sup> Kusiana

<sup>2</sup> Saka

روغن را نشان می‌دهد. برای دستیابی به فاز فوق بحرانی همگن ضروری است که در نقطه‌ای بالاتر از نقطه بحرانی مخلوط عمل کنیم. اگرچه نسبت مولی بالای متانول تشکیل فاز همگن فوق بحرانی را آسان‌تر می‌کند و همچنین واکنش را به سمت کامل شدن حرکت می‌دهد ولی سبب مشکلاتی نیز خواهد شد که عبارت است از:

- افزایش هزینه‌های تجهیزات (ثابت): نیاز به استفاده از تجهیزات و دستگاه‌های با حجم بزرگ‌تر و به طبع فشار بیشتر
- افزایش مصرف انرژی: مقدار بیشتری مایع باید برای دستیابی به مقدار تولید مطلوب گرم شود که مصادف است با کار بسیار بیشتر برای تبخیر متانول
- افزایش در سختی جداسازی: نسبت مولی بالای متانول به روغن مشکلات جداسازی فاز بیودیزل/گلیسرول را افزایش می‌دهد.

برای کاهش این تأثیرات منفی محققان به این نتیجه رسیدند که باید مقدار متانول تقریباً به نصف کاهش یابد یعنی از ۴۲ به ۲۱ [۶]. نتایج مشابهی در حالت پیوسته تولید بیودیزل به دست آمد. در شرایط  $350^{\circ}\text{C}$  و  $19\text{ MPa}$ ، درصد تبدیل به ترتیب از ۵۰، ۵۲، ۹۳ به ۹۵٪ با افزایش در نسبت مولی الکل به روغن از ۶، ۱۲، ۲۴ به ۴۲ افزایش می‌یابد [۱۸].

جدول ۲- دما و فشار بحرانی برای مخلوط روغن نارگیل و متانول در نسبت‌های مولی الکل به روغن متفاوت

نسبت متانول به روغن	دمای بحرانی ( $^{\circ}\text{C}$ )	فشار بحرانی (MPa)
۱	۶۲۹	۰/۶
۶	۳۹۶	۳/۸
۱۲	۳۴۶	۵/۱
۲۴	۳۰۶	۶/۲
۴۲	۲۸۲	۶/۹

### ۲-۱-۳- اثر فشار

قبل از بررسی فشار باید به نوع انجام عملیات واکنش تبادل استری در شرایط فوق بحرانی توجه شود. در فرآیندهای ناپیوسته معمولاً فشار قابل کنترل نیست و فشار به دمای واکنش، نسبت مولی الکل به روغن و کیفیت واکنش دهنده‌ها بستگی دارد. در دماهای بالاتر از  $320^{\circ}\text{C}$  افزایش فشار قابل توجهی رخ می‌دهد، در این نقطه گرادیان فشار حداقل تا ۵ برابر افزایش می‌یابد [۶، ۱۵]. افزایش نسبت مولی متانول به روغن نیز افزایش فشار واکنش به علت تشابه زیاد مخلوط به متانول خالص را نشان می‌دهد. اگرچه فشارهای بالاتر دانسیته کلی واکنش دهنده‌ها را افزایش می‌دهد و در نتیجه تبدیل را آسان می‌کند، آن‌ها همچنین اندازه خوشه‌های پیوند هیدروژن در متانول فوق بحرانی را افزایش می‌دهند و در نتیجه شدت حملات هسته دوستی کاهش می‌یابد. از این نتیجه‌گیری شد که به طور کلی تأثیر فشار بر بازده از دیگر متغیرها کمتر می‌باشد [۱۹، ۲۰]. در شرایط انجام واکنش در حالت پیوسته فشار به وسیله یک شیر در انتهای راکتور کنترل می‌شود. آزمایش‌ها نشان داد که تأثیر فشار در فشارهای بالاتر از  $15\text{ MPa}$  ناچیز است. برای کاهش هزینه‌های ساخت و عملیاتی، مطلوب است که واکنش در پایین‌ترین فشار ممکن صورت پذیرد که به طور کلی فشار بین ۱۰ تا ۲۰ مگا پاسکال بهترین شرایط را دارا می‌باشد و بالاتر از  $20\text{ MPa}$  تقریباً تأثیری بر بازده ندارد [۱۰، ۱۸، ۲۱]. در جدول ۳ خلاصه‌ای از نتایج به دست آمده توسط محققان نشان داده شده است.

### ۳- روش سونوشیمی برای تولید بیودیزل

گزارش‌هایی از استفاده مفید از امواج مافوق صوت برای فرآیند کاتالیزوری همگن جهت تولید سوخت بیودیزل منتشر شده است. هان و همکاران دریافته‌اند که واکنش بین متانول و روغن در محلول‌های کاتالیزی آبی (نظیر سود و پتاس) را می‌توان با امواج فرکانس پایین مافوق صوت شتاب بخشید که منجر به تشدید کل فرآیند می‌شود. کولوچی<sup>۱</sup> و همکارانش بازده ۹۹/۴٪

<sup>1</sup> Colucci

را از روغن سویا در شرایط عملیاتی  $40^{\circ}\text{C}$ ، نسبت مولی متانول به روغن ۶ و مدت زمان ۱۵ دقیقه با کاتالیست پتاس با امواج التراسوند به قدرت ۲۰ kHz، به دست آوردند. آن‌ها که به بررسی تأثیر دمای واکنش پرداختند دریافتند که علی‌رغم واکنش‌های متداول که نیاز به دمای حدود  $65^{\circ}\text{C}$  برای تشکیل فاز بخار متانول می‌باشد، در فرآیند سونوشیمی چنین اولویتی وجود ندارد. آن‌ها همچنین الکل‌های مختلفی را نیز در فرآیند تولید مورد بررسی قرار دادند که به ترتیب بازده ۹۹/۱٪، ۹۲٪ و ۲۹/۲٪ را از اتانول، ۱- بوتانول و ۲- پروپانول گزارش کردند [۲۲].

به طور مشخص نشان داده شده‌است که نرخ واکنش به نوع الکل بستگی دارد. به عبارت دیگر وقتی تعداد کربن به کاررفته در الکل افزایش می‌یابد، نرخ تشکیل استر کاهش می‌یابد. به طوری که الکل با زنجیره کربنی بلندتر باعث می‌شود که استر به سختی از روغن واکنش نداده جدا شود. در این مقاله اثبات شده است که تابش التراسوند می‌تواند نرخ تشکیل بیودیزل را افزایش دهد که در این فرآیند از الکل زنجیره کوتاه استفاده شده است [۲۳].

جدول ۳- مقایسه شرایط عملیاتی در چند فرآیند تولید بیودیزل به روش ناپیوسته

مرجع	بازده (%)	زمان (min)	متانول به روغن	فشار (MPa)	دما ( $^{\circ}\text{C}$ )	نوع روغن
[۱۷]	۱۰۰	۴	۴۳	۸/۴	۳۲۰	جاتروفا
[۲۴]	۹۴	۳۰	۶	-	۳۰۰	اسید چرب خرما
	۹۴	۵۰	۴۵	-	۳۰۰	خالص خرما
[۱۴]	۹۶	۴۰	۴۰	۲۰	۰	آفتابگردان
[۲۵]	۹۸	۴۰	۴۰	۲۰	۳۵۰	دانه کرچک و کتان
[۱۱]	۸۲	۲۰	۴۰	۱۰	۳۰۰	پسماند
[۲۶]	۵	۶۰	۴۳	۳۵	۳۵	سویا
[۲۷]	۱۰۰	۴۰	۵۰	۲۰	۳۰۰	خرما

### ۳-۱- تولید بیودیزل به وسیله کاتالیست همگن تحت امواج التراسوند

هان و همکارانش با استفاده از تبادل استری تری اولین<sup>۱</sup> و کاتالیزور پتاسیم هیدروکسید تحت شرایط التراسوند به بررسی دمای مناسب برای انجام فرآیند شدند. آن‌ها نیز گزارش کردند که به دمایی کمتر از دمای جوش الکل برای رسیدن به تبدیل کامل نیاز است. آن‌ها که آزمایش‌ها را در بازه دمایی  $30^{\circ}\text{C}$  تا  $50^{\circ}\text{C}$  انجام دادند، افزایش شدید بازده محصول را با افزایش دما نتیجه گرفتند [۲۸].

محققان اثر انواع پارامترهای واکنش برای رسیدن به شرایط بهینه را مورد بررسی قرار دادند. بیشترین اثر التراسوند در دمای  $40^{\circ}\text{C}$  درجه سانتی‌گراد با ۹۰٪ محصول در ۲۵ ساعت مشاهده می‌شود. آن‌ها از اسید چرب آزاد حاصل از خرما به منظور انجام واکنش استری با متانول استفاده کردند. آن‌ها که از اسید سولفوریک غلیظ شده استفاده می‌کردند، به بررسی پارامترهای تأثیرگذار بر واکنش پرداختند و دریافتند که در فرآیند سونوشیمی تأثیر شدیدی بر شرایط عملیاتی دارد به طوری که دمای  $^{\circ}\text{C}$  ۴۰ و در مدت ۲/۵ ساعت می‌توان به بازده ۹۰٪ دست یافت [۲۹]. شرایط واکنش نشان‌دهنده سرعت بیشتر آن نسبت به واکنش‌های مشابه صورت گرفته بدون استفاده از التراسوند می‌باشد [۳۰].

قابل ذکر است که وقتی از کاتالیزور اسید سولفوریک برای فرآیند تبادل استری استفاده می‌کنیم، دمای واکنش و زمان، اثر کمتری روی فرآیند دارد. اما اگر این دو پارامتر را کنترل کنیم، بیودیزل بیشتری حاصل می‌گردد. برخی از دیگر تحقیقات صورت گرفته با استفاده از امواج التراسوند برای تولید بیودیزل با استفاده از کاتالیزورهای همگن در جدول ۴ خلاصه شده است.

<sup>1</sup> Triolein

### ۳-۲- تولید بیودیزل به وسیله کاتالیست ناهمگن با استفاده از انرژی التراسوند

بعد از یک بررسی کلی بر بسیاری از کارهای صورت گرفته در تولید بیودیزل با استفاده از کاتالیست‌های همگن تحت امواج التراسوند، حال به بررسی اجمالی کاتالیست‌های ناهمگن می‌پردازیم.

جدول ۴- برخی تحقیقات صورت گرفته در تولید بیودیزل با فرآیند سونوشیمی و کاتالیست همگن

مرجع	بازده (%)	زمان (min)	دما (°C)	فرکانس (kHz) - قدرت (W)	الکل - نسبت مولی	کاتالیست - درصد وزنی	نوع روغن
[۳۱]	۹۸	۷	۴۵	۲۴	اتانول - ۶	پتاس - ۰/۷۵	نارگیل
[۳۲]	۹۸	۲۰	۲۵	۴۰ - ۷۲۰ (۶۰٪)	متانول - ۶	سود - ۰/۵	گیاهی تجاری
[۳۳]	۹۰	۳۰	۳۶±۲	۴۰ - ۸۴۰ (۷۰٪)	متانول - ۶	پتاس - ۰/۵	کانولا، خرما و...
[۳۴]	۸۹	۴۰	۴۵	۲۰۰-۲۰	متانول - ۶	پتاس - ۰/۱	روغن پسماند
[۳۵]	۹۶	۳۰	۶۰	۲۰۰-۲۴	متانول - ۷	سود - ۱/۵	آفتابگردان
[۳۶]	۹۵	۳۰	۶۰	۲۰۰-۲۴	متانول - ۷	سود - ۱/۵	پنبه
[۳۷]	۹۹	۱۰	۴۵	۱۵۰-۱۹/۷	متانول - ۶	پتاس - ۱	سویا

کومار و همکارانش به بررسی قدرت کاتالیست اکسید سیلیسیم تقویت شده با سدیم (سدیم هیدروکسید) تحت امواج التراسوند پرداختند. آن‌ها توانستند تحت شرایط بهینه نسبت مولی متانول به روغن ۹، ۳٪ وزنی کاتالیست، فرکانس ۲۴ kHz، دامنه امواج ۵۰٪ از قدرت ۲۰۰ W، ۲۰۰/۵٪ از روغن جاتروفا را بعد از تنها ۱۵ دقیقه به بیودیزل تبدیل کنند. به علاوه آن‌ها کاهش در میزان کاتالیست مصرفی (۳٪ وزنی) را گزارش کردند که سبب می‌شود تا تأثیر منفی بر خلوص بیودیزل به علت لیچینگ کاتالیست کاهش یابد. در ضمن خلوص گلیسرول نیز به عنوان اصلی‌ترین محصول جانبی افزایش یافت. آن‌ها قابلیت تکرار مجدد از کاتالیست را نیز مورد بررسی قرار دادند و دریافته‌اند که پس از ۵ مرتبه تکرار کاتالیست کاهش اندکی (۵٪) در بازده مشاهده شد که نشان از قابلیت و پایداری بالای کاتالیست در برابر امواج فرا صوت دارد. بنابراین نتایج آن‌ها تصدیق کننده اثر کاتالیست‌های فرا صوت تشکیل شده بر افزایش مساحت سطح در دسترس برای واکنش دهنده‌ها می‌باشد. به علاوه آن‌ها به بررسی زمان خاموش و روشن شدن نیز پرداختند و دریافته‌اند که در سیکل‌های ۰/۷ ثانیه (۰/۷ ثانیه ارسال امواج (روشن) و ۰/۷ ثانیه بدون امواج فرا صوت (خاموش)) بیش‌ترین بازدهی به دست می‌آید و در سیکل‌های بیشتر تغییراتی مشاهده نشد. البته باید به این نکته توجه داشت که معمولاً برای جلوگیری از آسیب دیدگی پراب التراسوند از بیشینه سیکل زمانی (۱) یعنی دستگاه همواره روشن) استفاده نمی‌شود [۳۸]. در جدول ۵ برخی دیگر از کارهای صورت گرفته و شرایط بهینه گزارش شده، به طور خلاصه نشان داده شده است.

جدول ۵- شرایط بهینه تحقیقات صورت گرفته در تولید بیودیزل با فرآیند سونوشیمی و کاتالیست ناهمگن

مرجع	بازده (%)	زمان (min)	دما (°C)	فرکانس (kHz) - قدرت (W)	الکل - نسبت مولی	کاتالیست - درصد وزنی	نوع روغن
[۳۹]	۹۰	۱۲۰	۶۵	۴۰ - ۱۶۰	متانول - ۶	۳ - CaO	خرما
	۸۰	۱۲۰	۶۵	۴۰ - ۱۶۰	متانول - ۶	۳ - K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	خرما
[۴۰]	۹۶	۴۵	۶۵	۲۰ - ۲۰۰ (۷۰٪)	متانول - ۹	۲ - SrO	خرما
[۴۱]	۹۰/۵	۳۴	۶۵	۲۴ - ۲۰۰ (۶۷٪)	متانول - ۲۵	۲/۹۴ - Cs <sub>1.5</sub> H <sub>1.5</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	جاتروفا
[۴۲]	۸۴	۵۰	۶۵	۲۴ - ۲۰۰ (۶۰٪)	متانول - ۱۹	۲۰٪ Al/TPA <sup>۱</sup>	جاتروفا
[۴۳]	۸۷/۳۳	۴۰	۶۵	۲۴ - ۴۰۰ (۷۵٪)	متانول - ۲۰	۲۰٪ TPA-AC <sup>۲</sup>	جاتروفا

<sup>۱</sup> Tungstophosphoric acid (TPA)

<sup>۲</sup> Activated carbon (AC)

#### ۴- روش ماکروویو برای تولید بیودیزل

همان طور که قبلاً نیز گفته شد، حلال معمول در واکنش تولید بیودیزل متانول می‌باشد که حلالی آلی با قطبیت بالا می‌باشد. در نتیجه ظرفیت بالایی را برای جذب امواج ماکروویو داراست. بنابراین در تولید بیودیزل با یک سیستم سه جزئی روغن- متانول- کاتالیست روبرو هستیم که به علت حضور همزمان ترکیبات قطبی و یونی، افزایش حرارت بیشتری مشاهده می‌شود و چون انرژی با نمونه روی یک سطح مولکولی فعل و انفعال می‌دهد، حرارت بسیار موثری می‌تواند به دست آید. ماکروویو نه تنها زمان انجام واکنش را کوتاه می‌کند و بازده را افزایش می‌دهد، بلکه حتی زمان جداسازی محصولات را نیز به طور چشمگیری کاهش می‌دهد.

#### ۴-۱- تولید بیودیزل به وسیله کاتالیست همگن تحت امواج ماکروویو

رفات<sup>۱</sup> و همکارانش گزارش کردند که روش ماکروویو زمان انجام واکنش را حدود ۹۷٪ و زمان جداسازی را حدود ۹۴٪ (از ۴۸۰ دقیقه به ۳۰ دقیقه) کاهش می‌دهد [۴۴].

آزکان و دانیسمان قدرت کاتالیستی دو کاتالیست قلیایی متداول یعنی سود و پتاس را در تبدیل روغن کانولا با استفاده از امواج ماکروویو مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها گزارش کردند با توجه به استاندارد EN 14214 که باید خلوص بیودیزل حداقل ۹۶/۵٪ باشد، خلوص ۹۷/۸٪ در نسبت مولی متانول به روغن ۶، برای ۱ wt% کاتالیست پتاس در شرایط بهینه دمای ۵۰ °C و ۵ دقیقه و برای ۱ wt% سود در دمای ۴۰ و زمان ۳ دقیقه به دست آمد که نشان از قدرت و انتخاب پذیری بیشتر سود نسبت به پتاس می‌باشد [۴۵]؛ اما رفات و الشلتاوی که بر روی تبدیل روغن گیاهی خام، روغن پسماند خانگی و روغن پسماند رستوران‌ها تحقیق کردند، گزارش کردند که بالاترین بازده با پتاس در تمام انواع خوراک‌ها به دست آمد و ۱ درصد وزنی نیز بهترین درصد بازده را سبب می‌شود. بازده ۹۶/۱۵٪ از تبادل استری روغن گیاهی خام با روش معمول در حالت بهینه ۶۵ °C، نسبت مولی متانول به روغن ۶ و زمان ۱ ساعت به دست می‌آید (دیگر روغن‌ها بازده کمتری را نشان دادند). بعلاوه، شرایط واکنش متداول، برای حالت ماکروویو بکار برده شد تا مقایسه‌ای صورت پذیرد. بعد از ۲ دقیقه بازده ۱۰۰٪ به دست آمد و همچنین تفاوت چشمگیری با تفاوت در نوع روغن مشاهده نشد. البته آن‌ها گزارش کردند که بعد از ۲ دقیقه کاهش در بازده مشاهده می‌شود که این می‌تواند به علت کراکینگ به وسیله آکسایش متیل استرهای اسیدی چرب شکل گرفته‌شده به آلدئیدها، کتون‌ها و زنجیره‌های آلی جزئی باشد [۴۶].

زو و همکارانش بر روی تبادل استری yellow horn با کمک ماکروویو مطالعه کردند. آن‌ها گزارش کردند که بازده روش ماکروویو از روش استاندارد (معمول) بالاتر است، به طوری که بعد از ۵ دقیقه روش ماکروویو بازده بالاتری را از روش معمول بعد از ۴۵ دقیقه حاصل می‌کند. این یعنی اینکه این روش حداقل ۹ برابر سریع‌تر از روش متداول می‌باشد. بازده ۹۶٪ در شرایط بهینه ۶۰ °C، ۶ دقیقه، ۱ درصد وزنی کاتالیست پتاس و نسبت مولی متانول به روغن ۶ تحت قدرت ماکروویو ۵۰۰ وات به دست آمد. به علاوه قدرت تابش پرتو ماکروویو اثر چشمگیری بر سرعت واکنش تبادل استری دارد به طوری که آن‌ها گزارش کردند، وقتی قدرت زیر ۵۰۰ وات می‌باشد افزایش تابش به شدت میزان بازده را افزایش می‌دهد. اما وقتی قدرت به ۷۰۰ وات افزایش داده می‌شود، بازده کاهش می‌یابد. زیرا تابش انرژی زیاد به حلال و مواد خام، اثر متقابل مولکول‌ها را بسیار زیاد و بی‌نظم و آشفته می‌کند [۴۷]. لرتساتاپورنساک<sup>۲</sup> و همکارانش بر روی تولید پیوسته اتیل استر اسید چرب (FAEE) از روغن‌های نارگیل، سبوس برنج، خرما استفاده‌شده با کمک امواج ماکروویو تحقیق کردند. آن‌ها سرعت واکنش (۳۰ تا ۶۰ برابر) و میزان تبدیل بالای FAEE را در حضور کاتالیست قلیایی سود در زمان بسیار کوتاه (۳۰-۶۰ ثانیه) مشاهده کردند.

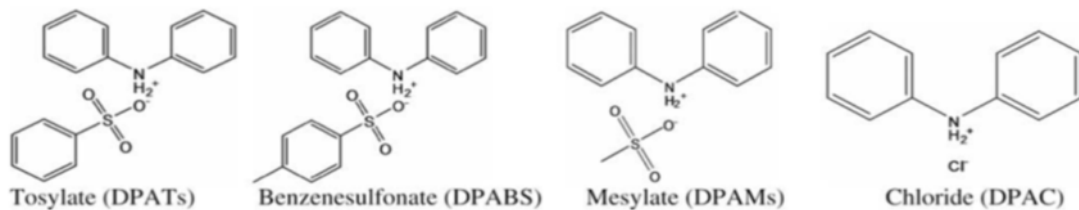
<sup>1</sup> Refaat

<sup>2</sup> Lertsathapornsuk

در تحقیقی دیگر روغن پسماند خرما را با سدیم هیدروکسید استری کردند و مشاهده کردند که در نسبت مولی اتانول به روغن ۱۲/۱، ۳٪ وزنی کاتالیست و زمان اقامت ۳۰ ثانیه، بازده ۹۷٪ به دست می‌آید [۴۸]. قدرت کلی پرتو ماکروویو در واکنش استری بدون کاتالیست اسید اولئیک (C<sub>18</sub>) درصد تبدیل ۶۰٪ را در ۶۰ دقیقه نشان داد. بعلاوه افزایش میزان الکل تأثیر منفی را بر بازده نشان داد ولی افزایش میزان تابش (یا افزایش زمان واکنش) که سبب افزایش دمای واکنش می‌شود، به صورت نمایی بر بازده تأثیرگذار بوده است [۴۹].

#### ۴-۲- تولید بیودیزل به وسیله کاتالیست ناهمگن تحت امواج ماکروویو

در تولید بیودیزل با امواج ماکروویو از کاتالیست ناهمگن نیز استفاده شده است. پرین<sup>۱</sup> و همکارانش بر روی تبدیل روغن دانه کرچک با متانول یا اتانول در نسبت مولی ۶ و ۱۰٪ وزنی کاتالیست اسیدی سیلیکا ژل یا بازی آلومینا مطالعه کردند. آن‌ها گزارش کردند که استفاده از کاتالیست قلیایی شرایط بهتری را در تولید بیودیزل از خود نشان داده است [۵۰]. ماجسکی<sup>۲</sup> و همکارانش بر روی استفاده از نمک‌های دی فنیل آمونیوم<sup>۳</sup> برای تبادول استری تری گلیسیریدها در روغن سویا و ذرت به بیودیزل با کمک ماکروویو در نسبت وزنی متانول به روغن ثابت ۲/۵ تحقیق کردند. آن‌ها از سه نمونه از این نمک‌ها استفاده کردند که در شکل ۲ نشان داده شده است. نتایج به جز برای کاتالیست DAPC نشان داد که مدت زمان ۲۰ دقیقه، درصد مولی کاتالیست در حدود ۸-۷ و دمای ۱۵۰ °C می‌تواند زمان کافی برای واکنش ماکروویو باشد. در مقایسه با حالت معمول با جریان برگشتی کامل در دمای ۶۵ °C، درصد تبدیل مناسب بعد از یک شبانه‌روز به دست می‌آید. بعد از ۱۵۰ دقیقه با واکنش معمولی با جریان برگشتی متانول بازده تنها ۱۵٪ می‌باشد ولی بعد از ۲۰ دقیقه با تابش ماکروویو به درصد تبدیل ۱۰۰٪ می‌رسیم. برای کاتالیست DAPC با جریان بازگشتی به مدت ۱ شبانه‌روز (۴۳٪) مقدار بازده بالاتر از حالت ماکروویو (۷٪) بود. این کاتالیست‌های یونی به علت خاصیت بازی ضعیف دی فنیل آمین‌ها بسیار مناسب هستند. این کاتالیست‌ها به علت یون‌های DPA، خاصیت اسیدی بسیار بالایی دارند، در نتیجه گروه کربونیل دی گلیسیریدها را مجاب به دادن پروتون می‌کنند که سبب شروع واکنش تبادول استری با کاتالیست اسیدی می‌شود.



شکل ۲- انواع کاتالیست‌های دی فنیل آمونیوم (DPA)

به طور کلی کاتالیست‌های نمک دی فنیل آمونیوم قابلیت بالایی را در استفاده برای واکنش تبادول استری نشان دادند مخصوصاً DPABS، DPAM و DPAT که کاتالیست‌های اسیدی برونستد خوبی می‌باشند. البته به وسیله تابش ماکروویو مورد استفاده، تناسب بیشتر و مضرات کمتر (مانند پساب حاصل از جریان برگشتی) از متیل استرها تولید شد [۵۱].

#### ۵- استفاده از غشاء در فرآیند تولید بیودیزل

گسترش فناوری غشایی در چند سال اخیر نشان از پتانسیل بالای این روش در سیستم‌های تولید دارد. عملکرد غشا معمولاً به انتخاب پذیری<sup>۴</sup> یا فاکتور جداسازی و تراوایی<sup>۱</sup> غشا بستگی دارد. در غیاب این معایب، انتخاب پذیری، تابع خواص

<sup>1</sup> Perin

<sup>2</sup> Majewski

<sup>3</sup> Diphenylammonium

<sup>4</sup> Selectivity



مواد در شرایط عملیاتی داده شده است. توانایی تولید تابع خواص مواد همچون ضخامت فیلم غشاست و ضخامت کمتر نشان دهنده توانایی تولید بیشتر است [۵۲].

با روی کار آمدن راکتورهای غشایی و غشاهای جداکننده، امید تازه‌ای برای جداسازی و تصفیه بیودیزل به وجود آمد. غشاهای به علت افزایش انتقال جرم و مساحت سطح بالایی که دارند می‌توانند سبب تسریع فرآیند جداسازی و در نتیجه کاهش هزینه‌ها شوند. این را می‌دانیم که متانول تقریباً در روغن امتزاج ناپذیر است و دما تنها تأثیر کمی روی انحلال‌پذیری دارد. به طور کلی می‌توان گفت دو فاز امتزاج ناپذیرند. از طرفی دیگر FAME و متانول در بازه گسترده‌ای از دما انحلال‌پذیرند. انحلال ناپذیری روغن و متانول موضوع اصلی انتقال جرم برای تولید بیودیزل است. تشکیل یک سیستم دو فازی بسیار ضروری است. بنابراین تبادل استری TG به FAME برای انجام عملیات در راکتور غشایی مناسب است. گلیسرول آزاد به مقدار گلیسرول موجود در بیودیزل نهایی گفته می‌شود. گلیسرول در بیودیزل غیرقابل حل است لذا به راحتی جدا می‌شود ولی مقداری از گلیسرول به صورت ذرات بسیار ریزی درون بیودیزل می‌ماند که به عنوان گلیسرول آزاد شناخته می‌شود. به علت کشش سطحی و انحلال ناپذیری روغن و متانول، روغن به شکل یک امولسیون خارج می‌شود. بنابراین می‌توان انتظار داشت تبادل استری در سطح قطرات روغن اتفاق بیافتد. در حضور تراوه غشا، قطرات روغن برای عبور از حفرات غشا بسیار بزرگ هستند. ولی FAME به علت انحلال‌پذیری در متانول و اندازه ذرات کوچک تر به همراه متانول و گلیسرول از غشا عبور می‌کنند [۵۳]. ولی در بعضی از غشاهای با اندازه حفرات کوچک‌تر، مولکول‌های گلیسرول به علت افزایش سایز ذرات باید با مولکول‌های دیگر قرار بگیرند، عبارتی فاز استر در طرف تراوه و گلیسرول و سایر ناخالصی‌ها در طرف خوراک باقی می‌مانند. بعضی از مقالات گزارش داده‌اند که استفاده از راکتور غشایی تعادل واکنش را به سمت تولید محصولات جابجا می‌کند [۵۴].

چنگ<sup>۲</sup> جداسازی غشایی را به همراه غشای سرامیکی ترکیب شده با یک استخراج مایع-مایع پیوسته با جریان متقاطع برای جدا کردن تری گلیسیرید از مخلوط متیل استر و اسید چرب آزاد بکار برد. فاز غنی از روغن توسط غشا پس زده می‌شود ولی فاز غنی از متانول تراوه شده و برای عاری بودن از تری گلیسیرید سنجش می‌شود. عملکرد غشا تحت تأثیر دماست زیرا روی استخراج مایع-مایع اثر دارد. خطر تراویدن روغن از غشا با افزایش دمای خوراک به بیش از ۶۰ °C افزایش پیدا می‌کند [۵۵]. باروتیان<sup>۳</sup> و همکارانش نشان دادند که استفاده از راکتور غشایی  $Al_2O_3/TiO_2$  منجر به تولید بیودیزل مطابق استاندارد می‌شود. آن‌ها سه متغیر دما، غلظت کاتالیست (پتاس) و سرعت جریان متقاطع (دبی خوراک) را به عنوان متغیرهای تأثیرگذار بر بازده تولید بیودیزل انتخاب کردند و ۷۰ °C، ۱/۱۲ درصد وزنی کاتالیست و ۰/۲۱۱ cm/s را به عنوان شرایط بهینه اعلام کردند که بازده ۹۷٪ حاصل می‌شود [۵۶].

کاو و همکارانش مشاهده کرده‌اند که مقدار گلیسرول باقی‌مانده برای تولید بیودیزل به وسیله روش غشایی نسبت به واکنش تبادل استری متداول ناپیوسته کمتر است [۵۷]. تجهیزات غشایی معمولاً به دو صورت مورد استفاده قرار می‌گیرند که عبارت از راکتور غشایی و غشای جداکننده میکروپروس سرامیکی می‌باشد.

همان‌طور که توضیح داده شد، راکتورهای غشایی فرآیندی بسیار جذاب برای تولید، جداسازی و خالص‌سازی بیودیزل می‌باشد که به شدت تجهیزات پیچیده و هزینه بر متداول را کاهش می‌دهد؛ اما این روش نیز خود نیاز به شستشو انتهایی بیودیزل دارد. از همین رو، تلاش‌های بیشتری به منظور خالص‌سازی بیودیزل بدون استفاده از فرآیند شستشو انجام شده است [۵۸، ۵۹]. از این رو محققان تولید بیودیزل به روش‌های معمول و سپس استفاده از غشاء را به منظور خالص‌سازی مورد ارزیابی قرار دادند. غشاهای سرامیکی دارای مزایایی هستند که استفاده از آن‌ها بیشتر توصیه می‌شود که عبارت از استقامت مکانیکی و ساختار مقاوم، مقاومت در برابر خوردگی، مقاومت حرارتی بالا، قابلیت کاربرد در شرایط عملیاتی سخت (فشار بالا)، مقاومت در برابر حملات میکروبی و از همه مهم‌تر امکان بازیابی چند باره آن‌ها می‌باشد [۶۰].

<sup>1</sup> Permeability

<sup>2</sup> Cheng

<sup>3</sup> Baroutian

## ۶- نتیجه گیری

با بررسی مطالب و جزئیات کارهای انجام شده در تولید بیودیزل با استفاده از فناوری‌های نوین میتوان به این نتیجه رسید که تولید سوخت سبز با روی کار آمدن این روشها با سرعت و کیفیت بیشتری انجام خواهد گرفت ولی علاوه بر مزایای ذکر شده هر کدام از آنها معایب ویژه خود مانند کار در فشار بسیار بالا در متانول فوق بحرانی یا خطرات استفاده از امواج مایکروویو یا هزینه بالای ساخت غشا را نیز دارند. پس برای اینکه بتوان در تولید صنعتی به این روشها امید داشت باید مطالعات بیشتری در این زمینه توسط محققان صورت پذیرد، از جمله کارهایی که برای سهولت و بازدهی بیشتر در فرآیند تولید بیودیزل میتوان انجام داد استفاده ترکیبی از این روشها مانند استفاده همزمان از آلتراسوند و امواج مایکروویو یا انجام واکنش توسط یکی از آنها و جداسازی محصول با غشا است.

## ۷- تشکر و قدردانی

نویسندگان از حمایت دانشگاه صنعتی سهند در تهیه این مقاله قدردانی می نمایند.

## مراجع

- 1- Cava, S., Tebcherani, S.M., Souza, I.A., Pianaro, S.A., Paskocimas, C.A., Longo, E., and Varela, J.A., "Structural characterization of phase transition of  $Al_2O_3$  nanopowders obtained by polymeric precursor method", Materials Chemistry and Physics, 103, pp. 394-399, 2007.
- 2- López, D.E., Goodwin Jr, J.G., Bruce, D.A., and Furuta, S., "Esterification and transesterification using modified-zirconia catalysts", Applied Catalysis A: General, 339, pp. 76-83, 2008.
- 3- de Boer, K. and Bahri, P.A., "Supercritical methanol for fatty acid methyl ester production: A review", Biomass and Bioenergy, 35, pp. 983-991, 2011.
- 4- Dasari, M., Goff, M., and Suppes, G., "Noncatalytic alcoholysis kinetics of soybean oil", Journal of the American Oil Chemists' Society, 80, pp. 189-192, 2003.
- 5- Diasakou, M., Louloudi, A., and Papayannakos, N., "Kinetics of the non-catalytic transesterification of soybean oil", Fuel, 77, pp. 1297-1302, 1998.
- 6- Kusdiana, D. and Saka, S., "Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol", Fuel, 80, pp. 693-698, 2001.
- 7-
- 8- Kusdiana, D. and Saka, S., "Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment", Bioresource Technology, 91, pp. 289-295, 2004.
- 9- Imahara, H., Minami, E., Hari, S., and Saka, S., "Thermal stability of biodiesel in supercritical methanol", Fuel, 87, pp. 1-6, 2008.
- 10- He, H., Wang, T., and Zhu, S., "Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process", Fuel, 86, pp. 442-447, 2007.
- 11- Patil, P., Deng, S., Isaac Rhodes, J., and Lammers, P.J., "Conversion of waste cooking oil to biodiesel using ferric sulfate and supercritical methanol processes", Fuel, 89, pp. 360-364, 2010.
- 12- Song, E.-S., Lim, J.-w., Lee, H.-S., and Lee, Y.-W., "Transesterification of RBD palm oil using supercritical methanol", The Journal of Supercritical Fluids, 44, pp. 356-363, 2008.
- 13- Yin, J.-Z., Xiao, M., and Song, J.-B., "Biodiesel from soybean oil in supercritical methanol with co-solvent", Energy Conversion and Management, 49, pp. 908-912, 2008.
- 14- Madras, G., Kolluru, C., and Kumar, R., "Synthesis of biodiesel in supercritical fluids", Fuel, 83, pp. 2029-2033, 2004.
- 15- Warabi, Y., Kusdiana, D., and Saka, S., "Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols", Bioresource Technology, 91, pp. 283-287, 2004.



- 16- Kusdiana, D. and Saka, S., "Methyl esterification of free fatty acids of rapeseed oil as treated in supercritical methanol", Journal of chemical engineering of Japan, 34, pp. 383-387, 2001.
- 17- Hawash, S., Kamal, N., Zaher, F., Kenawi, O., and Diwani, G.E., "Biodiesel fuel from *Jatropha* oil via non-catalytic supercritical methanol transesterification", Fuel, 88, pp. 579-582, 2009.
- 18- Bunyakiat, K., Makmee, S., Sawangkeaw, R., and Ngamprasertsith, S., "Continuous production of biodiesel via transesterification from vegetable oils in supercritical methanol", Energy & Fuels, 20, pp. 812-817, 2006.
- 19- Cao, W., Han, H., and Zhang, J., "Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent", Fuel, 84, pp. 347-351, 2005.
- 20- Anitescu, G., Deshpande, A., and Tavlarides, L.L., "Integrated technology for supercritical biodiesel production and power cogeneration", Energy & Fuels, 22, pp. 1391-1399, 2008.
- 21- Tsai, Y.-T., Lin, H.-m., and Lee, M.-J., "Biodiesel production with continuous supercritical process: Non-catalytic transesterification and esterification with or without carbon dioxide", Bioresource Technology, In press, 2013.
- 22- Colucci, J., Borrero, E., and Alape, F., "Biodiesel from an alkaline transesterification reaction of soybean oil using ultrasonic mixing", Journal of the American Oil Chemists' Society, 82, pp. 525-530, 2005.
- 23- Hanh, H.D., Dong, N.T., Okitsu, K., Nishimura, R., and Maeda, Y., "Biodiesel production through transesterification of triolein with various alcohols in an ultrasonic field", Renewable Energy, 34, pp. 766-768, 2009.
- 24- Petchmala, A., Yujaroen, D., Shotipruk, A., Goto, M., and Sasaki, M., "Production methyl esters from palm fatty acids in supercritical methanol", Chiang Mai journal of science, 35, pp. 23-28, 2008.
- 25- Varma, M.N. and Madras, G., "Synthesis of biodiesel from castor oil and Linseed oil in supercritical fluids", Industrial & Engineering Chemistry Research, 46, pp. 1-6, 2006.
- 26- Olivares-Carrillo, P. and Quesada-Medina, J., "Synthesis of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol in a one-step catalyst-free process in batch reactor", The Journal of Supercritical Fluids, 58, pp. 378-384, 2011.
- 27- Rathore, V. and Madras, G., "Synthesis of biodiesel from edible and non-edible oils in supercritical alcohols and enzymatic synthesis in supercritical carbon dioxide", Fuel, 86, pp. 2650-2659, 2007.
- 28- Hanh, H.D., Dong, N.T., Okitsu, K., Maeda, Y., and Nishimura, R., "Test Temperature Dependence of Transesterification of Triolein under Low-Frequency Ultrasonic Irradiation Condition", Japanese Journal of Applied Physics, 467, pp. 4771-4774, 2007.
- 29- Deshmane, V.G., Gogate, P.R., and Pandit, A.B., "Ultrasound-Assisted Synthesis of Biodiesel from Palm Fatty Acid Distillate", Industrial & Engineering Chemistry Research, 48, pp. 7923-7927, 2008.
- 30- Wang, Y., Ou, S., Liu, P., Xue, F., and Tang, S., "Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 252, pp. 107-112, 2006.
- 31- Kumar, D., Kumar, G., Poonam, and Singh, C.P., "Fast, easy ethanolsis of coconut oil for biodiesel production assisted by ultrasonication", Ultrasonics Sonochemistry, 17, pp. 555-559, 2010.
- 32- Stavarache, C., Vinatoru, M., Nishimura, R., and Maeda, Y., "Conversion of Vegetable Oil to Biodiesel Using Ultrasonic Irradiation", Chemistry Letters, 32, pp. 716-717, 2003.
- 33- Stavarache, C., Vinatoru, M., and Maeda, Y., "Ultrasonic versus silent methylation of vegetable oils", Ultrasonics Sonochemistry, 13, pp. 401-407, 2006.
- 34- Hingu, S.M., Gogate, P.R., and Rathod, V.K., "Synthesis of biodiesel from waste cooking oil using sonochemical reactors", Ultrasonics Sonochemistry, 17, pp. 827-832, 2010.
- 35- Georgogianni, K.G., Kontominas, M.G., Pomonis, P.J., Avlonitis, D., and Gergis, V., "Alkaline Conventional and in Situ Transesterification of Cottonseed Oil for the Production of Biodiesel", Energy & Fuels, 22, pp. 2110-2115, 2008.
- 36- Georgogianni, K.G., Kontominas, M.G., Pomonis, P.J., Avlonitis, D., and Gergis, V., "Conventional and in situ transesterification of sunflower seed oil for the production of biodiesel", Fuel Processing Technology, 89, pp. 503-509, 2008.
- 37- Ji, J., Wang, J., Li, Y., Yu, Y., and Xu, Z., "Preparation of biodiesel with the help of ultrasonic and hydrodynamic cavitation", Ultrasonics, 44, Supplement, pp. e411-e414, 2006.



- 38- Kumar, D., Kumar, G., Poonam, and Singh, C.P., "Ultrasonic-assisted transesterification of *Jatropha curcus* oil using solid catalyst, Na/SiO<sub>2</sub>", Ultrasonics Sonochemistry, 17, pp. 839-844, 2010.
- 39- Choedkiatsakul, I., Ngaosuwan, K., and Assabumrungrat, S., "Application of heterogeneous catalysts for transesterification of refined palm oil in ultrasound-assisted reactor", Fuel Processing Technology, 111, pp. 22-28, 2013.
- 40- Salamatinia, B., Abdullah, A.Z., and Bhatia, S., "Quality evaluation of biodiesel produced through ultrasound-assisted heterogeneous catalytic system", Fuel Processing Technology, 97, pp. 1-8, 2012.
- 41- Badday, A.S., Abdullah, A.Z., and Lee, K.-T., "Ultrasound-assisted transesterification of crude *Jatropha* oil using cesium doped heteropolyacid catalyst: Interactions between process variables", Energy, In press, 2013.
- 42- Badday, A.S., Abdullah, A.Z., and Lee, K.-T., "Ultrasound-assisted transesterification of crude *Jatropha* oil using alumina-supported heteropolyacid catalyst", Applied Energy, 105, pp. 380-388, 2013.
- 43- Badday, A.S., Abdullah, A.Z., and Lee, K.-T., "Transesterification of crude *Jatropha* oil by activated carbon-supported heteropolyacid catalyst in an ultrasound-assisted reactor system", Renewable Energy, 62, pp. 10-17, 2014.
- 44- Refaat, A.A., Attia, N.K., Sibak, H.A., El Sheltawy, S.T., and El Diwani, G.I., "Production optimization and quality assessment of biodiesel from waste vegetable oil", International journal of environmental science and technology, 5, pp. 75-82, 2008.
- 45- Azcan, N. and Danisman, A., "Microwave assisted transesterification of rapeseed oil", Fuel, 87, pp. 1781-1788, 2008.
- 46- Refaat, A.A. and El Sheltawy, S.T., "Time factor in microwave-enhanced biodiesel production", WSEAS transactions on environmental and development, 4, pp. 279-288, 2008.
- 47- Zu, Y., Zhang, S., Fu, Y., Liu, W., Liu, Z., Luo, M., and Efferth, T., "Rapid microwave-assisted transesterification for the preparation of fatty acid methyl esters from the oil of yellow horn (*Xanthoceras sorbifolia* Bunge.)", European Food Research and Technology, 229, pp. 43-49, 2009.
- 48- Lertsathapornasuk, V., Pairintra, R., Aryasuk, K., and Krisnangkura, K., "Microwave assisted in continuous biodiesel production from waste frying palm oil and its performance in a 100 kW diesel generator", Fuel Processing Technology, 89, pp. 1330-1336, 2008.
- 49- Melo-Júnior, C.A.R., Albuquerque, C.E.R., Fortuny, M., Dariva, C., Egues, S., Santos, A.F., and Ramos, A.L.D., "Use of microwave irradiation in the non-catalytic esterification of C<sub>18</sub> fatty acids", Energy & Fuels, 23, pp. 580-585, 2009.
- 50- Perin, G., Álvaro, G., Westphal, E., Viana, L.H., Jacob, R.G., Lenardão, E.J., and D'Oca, M.G.M., "Transesterification of castor oil assisted by microwave irradiation", Fuel, 87, pp. 2838-2841, 2008.
- 51- Majewski, M.W., Pollack, S.A., and Curtis-Palmer, V.A., "Diphenylammonium salt catalysts for microwave assisted triglyceride transesterification of corn and soybean oil for biodiesel production", Tetrahedron Letters, 50, pp. 5175-5177, 2009.
- 52- Drioli, E., "Membrane reactors", Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 43, pp. 1101-1102, 2004.
- 53- Dubé, M.A., Tremblay, A.Y., and Liu, J., "Biodiesel production using a membrane reactor", Bioresource Technology, 98, pp. 639-647, 2007.
- 54- Atadashi, I.M., Aroua, M.K., and Aziz, A.A., "Biodiesel separation and purification: A review", Renewable Energy, 36, pp. 437-443, 2011.
- 55- Cheng, L.-H., Cheng, Y.-F., Yen, S.-Y., and Chen, J., "Ultrafiltration of triglyceride from biodiesel using the phase diagram of oil-FAME-MeOH", Journal of Membrane Science, 330, pp. 156-165, 2009.
- 56- Baroutian, S., Aroua, M.K., Abdul Aziz, A.R., and Sulaiman, N.M.N., "TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> membrane reactor equipped with a methanol recovery unit to produce palm oil biodiesel", International Journal of Energy Research, 36, pp. 120-129, 2012.
- 57- Cao, P., Dubé, M.A., and Tremblay, A.Y., "High-purity fatty acid methyl ester production from canola, soybean, palm, and yellow grease lipids by means of a membrane reactor", Biomass and Bioenergy, 32, pp. 1028-1036, 2008.



انجمن احتراق ایران

## پنجمین کنفرانس سوخت و احتراق ایران

تهران - دانشگاه علم و صنعت ایران - بهمن ماه ۱۳۹۲



دانشگاه علم و صنعت ایران

- 58- Cao, P., Tremblay, A.Y., Dubé, M.A., and Morse, K., "*Effect of Membrane Pore Size on the Performance of a Membrane Reactor for Biodiesel Production*", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, pp. 52-58, 2006.
- 59- Gomes, M.C.S., Pereira, N.C., and Barros, S.T.D.d., "*Separation of biodiesel and glycerol using ceramic membranes*", *Journal of Membrane Science*, 352, pp. 271-276, 2010.
- 60- Saleh, J., Dubé, M.A., and Tremblay, A.Y., "*Separation of glycerol from FAME using ceramic membranes*", *Fuel Processing Technology*, 92, pp. 1305-1310, 2011.