

بررسی روش‌های تخلیص و پالایش سوخت بیودیزل با تأکید بر فرایندهای جداسازی غشایی

احسان سرلکی^{۱*}، سید رضا حسن‌بیگی^۲، علی شریف پاقلعه^۳، حسین میرسعید قاضی^۴

^۱ کارشناس ارشد مهندسی مکانیک بیوسستم، گروه مهندسی فنی کشاورزی، پردیس ابوریحان، دانشگاه تهران، تهران

^۲ دانشیار گروه مهندسی فنی کشاورزی، پردیس ابوریحان، دانشگاه تهران، تهران

^۳ مربی گروه مهندسی فن‌آوری صنایع غذایی، پردیس ابوریحان، دانشگاه تهران، تهران

^۴ دانشیار گروه مهندسی فن‌آوری صنایع غذایی، پردیس ابوریحان، دانشگاه تهران، تهران

*مسئول مکاتبات: e.sarlaki685@ut.ac.ir

چکیده

واژگان کلیدی

پالایش بیودیزل
غشا
جداسازی
شار تراوه
ریزپالایش
فراپالایش

تاریخچه مقاله

تاریخ دریافت ۱۳۹۶/۰۶/۰۶

تاریخ پذیرش ۱۳۹۶/۱۱/۰۷

به دلیل تقاضای روزافزون برای سوخت‌های پاک و مشکلات زیست‌محیطی ناشی از سوخت‌های فسیلی، به‌تازگی استفاده از سوخت‌های زیستی نوین همچون بیودیزل، بیوگاز و بیواتانول اهمیت زیادی پیدا کرده است. بیودیزل‌ها از جمله سوخت‌های زیستی تجدیدپذیر و پاک‌اند که به دلیل خواص فیزیکی شیمیایی مشابه با دیزل‌های نفتی، به‌عنوان جایگزین آنها در سراسر جهان مطرح شده‌اند. به هر حال، در فرایند تولید بعد از واکنش ترانس استری فیکاسیون، محصول بیودیزل خام باید پالایش و تخلیص شود. اخیراً فرایندهای غشایی مانند ریزپالایش و فراپالایش به عنوان روشی نوین و چشم‌انداز برای پالایش و تخلیص بیودیزل در زمینه‌های کاربردی متعددی نظیر صمغ‌زدایی و آب‌زدایی روغن، جداسازی محصولات جانبی گلیسرول و آب، ناخالصی‌های صابون، روغن‌های واکنش نداده و اضافه‌های کاتالیست، پالایش پساب‌های مراحل شستشوی بیودیزل و راکتورهای غشایی برای واکنش‌های ترانس استری فیکاسیون ناهمگن مورد آزمون و ارزیابی قرار گرفته‌اند. لذا در این تحقیق، روش‌های مرسوم پالایش بیودیزل مانند شستشوی مرطوب و خشک همچنین فواید و معایب‌شان مرور خواهند شد و بر کاربرد فناوری‌های نوین و محیط‌زیست‌پسند جداسازی غشایی، تأکید و فرایندهای مربوط به آن برای تولید، پالایش و تخلیص بیودیزل، مورد بحث و بررسی قرار خواهند گرفت.

۱ مقدمه

توجه و پیشرفت بیشتری داشته‌اند [۴]. بیودیزل، که به‌عنوان استرهای مونو آلکیل شناخته می‌شوند، الکل‌هایی با وزن مولکولی پایین مانند اتانول و متانول هستند که از روغن‌های گیاهی و چربی حیوانات در حضور کاتالیست‌ها (معرف‌های قلیایی یا اسیدی و یا کاتالیست‌های همگن یا ناهمگن) استخراج می‌شوند. منابع تولید بیودیزل‌ها شامل روغن‌های گیاهی خوراکی، روغن‌های غیرخوراکی، چربی‌های حیوانی، جلبک‌ها و پسماندهای صنایع غذایی و کشاورزی با محتوای لیپیدی هستند. در جدول ۱، چند مورد از بیودیزل‌های تولیدشده از انواع مواد اولیه خوراکی و غیرخوراکی معرفی شده است.

بیودیزل، امروزه به‌عنوان جایگزینی مناسب برای سوخت موتورهای دیزلی در سراسر جهان، به دلیل کیفیت مناسب خروجی‌های آن، پایداری و تجزیه‌های زیستی‌شان، مطرح هستند [۵]. بیودیزل‌های تولیدشده را می‌توان بدون ایجاد تغییر در بویلرها، ماشین‌های گرمایی و موتورهای درون‌سوز (به‌صورت ترکیب با گازوئیل) استفاده کرد. واکنش‌های ترانس استری فیکاسیون، روش رایج استفاده‌شده برای تولید بیودیزل‌های تجاری هستند [۶، ۷]. استفاده از کاتالیست‌های قلیایی همگن مانند KOH NaOH، نرخ تبدیل بیشتری را در فرایند ترانس استری فیکاسیون تری‌گلیسیریدها به بیودیزل فراهم می‌کنند.

همچنین، در این فرایند، مشکل برگشت‌پذیری ایجادشده در واکنش‌های مرحله به مرحله برای تولید بیودیزل در نسبت‌های مولاریته بالاتر الکل برطرف

استفاده از انرژی طی سالیان اخیر به دلیل افزایش سریع مصرف انرژی و وابستگی‌های جهانی در کشورهای توسعه‌یافته و در حال توسعه، به نگرانی و معضلی جدی تبدیل شده است. از طرفی، مشکلات زیست‌محیطی مانند تغییرات آب‌وهوا و گرمای جهانی به دلیل بهره‌برداری از منابع رایج انرژی مانند پتروشیمی، گازهای طبیعی، زغال‌سنگ و جز این‌ها، ضرورت توسعه و تحقیقات را برای انرژی‌های جایگزین جدی‌تر کرده است. منابع رایج انرژی، اخیراً ۸۰ درصد از مصرف انرژی جهانی را تشکیل می‌دهند [۱]. در پی آن، منابع انرژی‌های تجدیدپذیر و پاک همچون انرژی‌های باد، خورشیدی، زیست-توده، انرژی‌های آبی و زمین‌گرمایی به‌عنوان جایگزین‌های عاری از دی اکسید کربن^۱ مورد توجه قرار گرفته‌اند و نقش مهمی را در آینده جهان ایفا می‌کنند [۲، ۳]. منابع انرژی‌های تجدیدپذیر مانند انرژی خورشیدی، انرژی بادی، زمین‌گرمایی و انرژی‌های زیستی که با تبدیل‌های شیمیایی از زیست‌توده به دست می‌آیند، می‌توانند برای تولید انرژی به شکل‌های الکتریکی یا حرارتی استفاده شوند.

یکی از منابع روبه رشد از انرژی‌های تجدیدپذیر، انرژی‌های زیستی شامل بیوگاز، بیودیزل و بیواتانول هستند. در میان سوخت‌های زیستی، بیودیزل‌ها

¹ CO2-free

جدول ۱: محصولات بیودیزل و گلیسرین تولیدشده از انواع مواد اولیه خوراکی و غیرخوراکی

گلیسرین	بیودیزل	دانه	گیاه	خوراک اولیه ^۱
				کانولا (Canola)
				پنبه (Cotton)
				جاتروفا (Jatropha)
				خردل (Mustard)
				بادام زمینی (Peanut)
				کنجد (Sesame)
				سویا (Soybean)
				آفتاب گردان (Sunflower)

شده است [۴].

تولیدکننده بیودیزل جهان در سال ۲۰۱۶م را نشان می‌دهد. امریکا با ۵/۵ میلیارد لیتر، بزرگترین کشور تولیدکننده بیودیزل در جهان است. در مطالعات ارزش حرارتی بالاتر^۳ از بیودیزل نشان داده شده است که نسبتاً بالاست و در محدوده ۳۹ تا ۴۱ مگاژول بر کیلوگرم است. این مقادیر وقتی با سوخت‌های پتروشیمیایی گازوئیل (۴۶ مگاژول بر کیلوگرم)، دیزل پتروشیمی (۴۳ مگاژول بر کیلوگرم) یا نفتی (۴۲ مگاژول بر کیلوگرم) مقایسه می‌شود، کمی کمتر اما از زغال‌سنگ (۳۲ تا ۳۷ مگاژول بر کیلوگرم) بزرگتر است [۱۲]. بیودیزل به‌عنوان سوخت پاک، حاوی مواد سرطان‌زا نیست و دارای مقادیر گوگرد کمتری در مقایسه با دیزل‌های پایه‌نفتی هستند.

به هر حال، باید در نظر داشت که نسبت‌های مولار بالاتر و مقادیر بالای کاتالیست‌های قلیایی، منجر به تولید صابون‌های بیشتر شده که در نتیجه معضلات بیشتری را در فرایندهای پایین‌دستی آن ایجاد می‌کنند [۸]. اساساً تولید بیودیزل برای مسائل ایمنی و امنیتی سوخت به‌کار برده می‌شوند، اخیراً توجه به‌سوی استفاده از بیودیزل در بخش‌های حمل‌ونقل برای کمینه‌کردن دی اکسید کربن حاصل از احتراق سوخت‌های پایه‌نفتی متمرکز شده است [۹، ۱۰]. علاوه بر این، بیودیزل، گازهای گلخانه‌ای^۲ را در اتمسفر افزایش نمی‌دهد؛ زیرا یک سیکل بسته هستند. شکل ۱، بزرگترین کشورهای

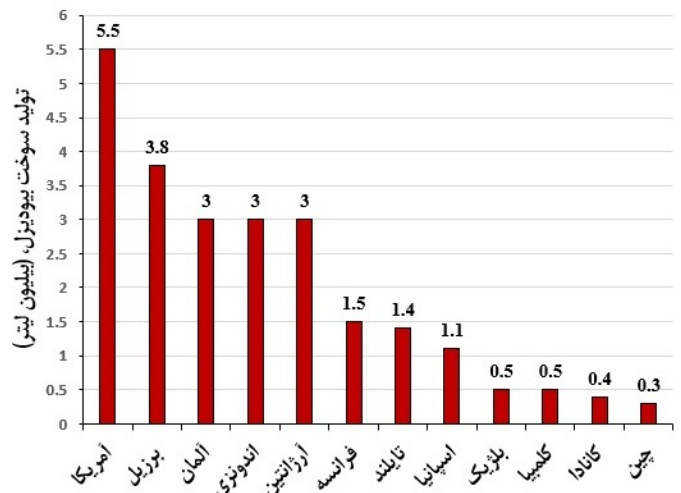
¹Feedstock ²Green-House Gases ³Higher Heating Values

صدمه‌های جدی را به موتور وارد بسازد (جدول ۳). برای جداسازی و پالایش بیودیزل خام می‌توان از فرایندهایی چون شستشو با آب، شستشوی خشک و فناوری‌های جداسازی غشایی استفاده کرد. در این تحقیق، روش‌های مرسوم جداسازی بیودیزل، همچنین فواید و مضرات آنها مرور خواهند شد و با تأکید بر روش‌های کاربردی مناسب و محیط-زیست پسند مانند فرایندهای غشایی برای تولید و پالایش بیودیزل در ادامه بحث خواهیم کرد.

۲ بررسی روش‌های مرسوم پالایش بیودیزل

بعد از اتمام واکنش ترانس استری فیکاسیون، بیودیزل باید از طریق جداسازی و سپس مراحل پالایش، فرایند گردد. مرحله جداسازی ممکن است با استفاده از ته‌نشینی جاذبه^۴ یا روش سانتریفیوژ انجام گردد. بیودیزل خام سپس پالایش گردیده و برای بررسی خصوصیات استاندارد بین‌المللی که در جدول ۴ آورده شده است، آماده می‌شوند. در غیر این صورت ناخالصی‌ها، کیفیت بیودیزل را پایین می‌آورند و بر عملکرد موتور اثر می‌گذارند. زمانی که بیودیزل تولید می‌گردد، به دلیل تشکیل صابون در حضور NaOH و KOH، پالایش بیودیزل پیچیده می‌شود. به هر حال، راندمان تبدیل بالاتر می‌تواند حاصل گردد. صابون و متانول‌های حل شده می‌توانند به عنوان کمک‌حلال بین بیودیزل و گلیسرول عمل کنند و در نتیجه مقدار زیادتری از گلیسرول در بیودیزل حل می‌گردد که منجر به کاهش عملکرد بیودیزل و کیفیت آن می‌شود. اولین مرحله‌ای که معمولاً برای تخلیص بیودیزل بعد از واکنش ترانس استری فیکاسیون به کار برده می‌شود، جداسازی بیودیزل خام از محصولات فرعی و جانبی مانند گلیسرول است. به دلیل اختلاف چگالی، جداسازی بیودیزل از گلیسرول سریع رخ می‌دهد. این اختلاف چگالی (۰/۸۸ و ۱/۰۵ گرم بر سانتی‌متر مکعب به ترتیب برای بیودیزل و گلیسرول) با به‌کارگیری روش جداسازی جاذبه برای جداسازی فاز غیرقطبی بیودیزل از فاز قطبی گلیسرول کافی است. اچون پیش‌تیمار ته‌نشینی جاذبه‌ای می‌تواند به‌عنوان اولین و ساده‌ترین مرحله بعد از اتمام واکنش ترانس استری فیکاسیون انجام شود، بنابراین دستیابی به ته‌نشینی سریع‌تر می‌تواند به‌طور معناداری برای کاهش هزینه‌های تولید بیودیزل به‌کار گرفته شود. شیرازی و همکاران (۲۰۱۳)، یک روش ساده اما کارآمد را برای افزایش ته‌نشینی جاذبه‌ای مخلوط بیودیزل-گلیسرول مطالعه نمودند [۸]. ایده آنها براساس شتاب ته‌نشینی گلیسرول از طریق اضافه‌کردن نمکی مانند NaCl به مخلوط بیودیزل / گلیسرول بود. در این مطالعه، بعد از کامل شدن واکنش، مقادیر مختلفی از نمک NaCl (۰، ۰/۵، ۱، ۳، ۵ و ۱۰ گرم) به مخلوط اضافه شد و آزمایشات تا تعادل در سلول ته‌نشینی در یک استوانه مدرج ادامه پیدا کرد. نتایج آنها نشان داد که مقادیر بالاتر از نمک NaCl اضافه‌شده به مخلوط، زمان ته‌نشینی گلیسرول از بیودیزل را تسریع می‌بخشند.

مرحله بعد در تولید بیودیزل بعد از ته‌نشینی جاذبه‌ای، مرحله پالایش است. دو روش مرسوم برای این مرحله وجود دارد که شامل روش‌های شستشوی مرطوب^۵ و شستشوی خشک^۶ هستند. نکته اصلی در مرحله پالایش، چه در روش شستشوی مرطوب و چه در شستشوی خشک، حذف گلیسرول، صابون، الکل اضافی، کاتالیست‌های باقیمانده و دیگر



شکل ۱: بزرگترین کشورهای تولیدکننده بیودیزل در جهان، سال ۲۰۱۶

تجزیه-زیستی بالاتر و خواص روان‌کنندگی مناسب، آنها را قادر می‌سازد که یک سوخت زیستی عالی باشند. به هر حال، تشابه و تجدیدپذیری در خصوصیات فیزیکی شیمیایی نسبت به دیزل‌های معدنی نشان می‌دهد که پتانسیل‌ها و توانمندی‌های کاربردی به‌عنوان سوخت جایگزین دیزل‌های پایه نفتی را در آینده نزدیک دارند. البته به این نکته باید توجه داشت که خواص فیزیکی شیمیایی بعضی از بیودیزل‌ها سبب نگرانی‌اند که نیاز است که از آنها به‌عنوان یک بیوسوخت پاک ۱۰۰ درصد استفاده کرد. این ویژگی‌ها شامل توان موتوری، ارزش حرارتی افزایش‌یافته و بهبود ویژگی‌های دمای پایین هستند. بیودیزل‌ها، فرسودگی موتوری بلندمدت را در موتورهای احتراق تراکمی کاهش می‌دهند و ویژگی روان‌کنندگی بیودیزل حدود ۶۰ درصد بهتر از دیزل‌های معدنی است [۱۱]. همچنین پایداری اکسیداسیون بیودیزل وقتی طی زمان نگهداری می‌شوند، برای جلوگیری آنها از تجزیه مهم است. به تازگی بیودیزل مشخص شده است که در فرم‌های ترکیبی با دیزل‌های معدنی در نسبت‌های ۲۰ (بیودیزل) به ۸۰ (دیزل معدنی) سازگارند [۱۲]. بیودیزل نسبت به دیزل-های نفتی، آلودگی و ذرات کمتری را مانند HC، MO، PM و دوده را انتشار می‌دهند. براساس گزارش آژانس حفاظت محیط‌زیست امریکا^۱ از احتراق دیزل B20 (۲۰ درصد بیودیزل حجمی) HC، MO، PM به ترتیب ۱۳، ۲۰ و ۲۰ درصد کاهش یافتند، در حالی که انتشار ناکس ۴ درصد افزایش یافت.

افزایش انتشار آلاینده ناکس از عوامل محدودکننده کاربرد بیودیزل‌ها است. همچنین براساس بیانیه موسسه سازندگان موتور^۲ و تجهیزات پاشش سوخت دیزل^۳ بیودیزل‌ها می‌توانند تا ۷ درصد با سوخت دیزل ترکیب شوند که بدون هیچ مشکلی می‌تواند در موتورهای دیزلی مصرف شود. به هر حال، بعضی از اعضای موسسه سازندگان موتور با استفاده بیودیزل تا ۲۰ درصد موافقت کرده‌اند. جدول ۲، یک دید کلی از خواص فیزیکی شیمیایی بیودیزل به‌دست‌آمده از انواع روغن را نشان می‌دهد.

به‌طور کلی داشتن یک واکنش ترانس استری فیکاسیون کامل کافی نیست و بیودیزل تولیدشده باید برای ناخالصی‌هایی مانند گلیسرول (محصول جانبی واکنش ترانس استری فیکاسیون)، آب، صابون، اضافه‌های کاتالیست و روغن‌های واکنش‌ن داده پالایش گردد [۱۴]. در غیر این صورت می‌تواند

¹Environmental Protection Agency of USA

²Engine Manufacturers Association

³Fuel Injection Equipment

⁴Gravitational Settling

⁵Wet-washing

⁶Dry-washing

جدول ۲: خواص فیزیکی شیمیایی بیودیزل تولیدشده از انواع مختلف خوراک [۱۴]

منبع روغن	ویسکوزیته سینماتیک (mm ² s ⁻¹)	عدد ستان	ارزش گرمایی (MJ/kg)	LHV (MJ L ⁻¹)	نقطه برای (C°)	نقطه فلش (C°)	چگالی (Kg L ⁻¹)
بادام زمینی	۴/۹	۵۴	-	۳۳/۶	۵	۱۷۶	۰/۸۸۳
سویا	۴/۵	۴۵	۳۷/۵۳	۳۳/۵	۴	۱۷۸	۰/۸۸۵
Babassu	۳/۶	۶۳	-	۳۱/۸	۱	۱۲۷	۰/۸۷۹
پالم	۵/۷	۶۲	-	۳۳/۵	۱۳	۱۶۴	۰/۸۸۰
آفتابگردان	۴/۶	۴۹	۳۶/۱۶	۳۳/۵	۱	۱۸۳	۰/۸۶۰
کلزا	۴/۲	۵۱ - ۵۹/۷	۳۸/۱	۳۲/۸	-۳/۳	۱۷۰	۰/۸۸۲
جاتروفا	۴/۸	۵۱/۶	۳۹/۲۳	-	۲/۷	۱۳۵	۰/۸۷۹
کانولا	۴/۴۲	-	-	-	-۳/۳	۱۶۰	-
پسماند روغن آشپزی ^۱	۵/۱	۵۲	۳۸/۵	-	-	۱۲۶	۰/۸۶۲
پسماند روغن سوخته ^۲	۴/۶	۴۹/۳	۳۷/۴	-	-	-	۰/۸۸۲

جدول ۳: مهم‌ترین اختلالات ناشی از ناخالصی‌های بیودیزل در موتور [۱۵]

ناخالصی	اختلالات
گلیسرول	انباشت در ته مخزن سوخت، گرفتگی انژکتور، مشکلات ته‌نشینی، مشکلات پایایی موتور، افزایش نشر آلهیدها و اکرولین‌ها
آب	کاهش حرارت احتراق، خوردگی سیستم، خرابی پمپ سوخت، تشکیل کریستال‌های یخی، رشد باکتری‌ها، ایجاد حفره در پیستون
متانول	زوال آب‌بندهای پلاستیکی، نقطه فلش پایین‌تر، ویسکوزیته و دانسیته پایین‌تر و خوردگی قطعات آلومینیومی و روی
صابون/کانالیست	مشکلات خوردگی، صدمات به انژکتور، گرفتگی فیلترها و ضعیف شدن موتور
اسیدهای چرب آزاد	پایداری اکسیداسیونی کمتر، خوردگی اجزای اصلی موتور
گلیسیریدها	کریستالی شدن، کدورت سوخت، ویسکوزیته بالاتر، تشکیل رسوبات در پیستون، شیرها و نازل‌ها

جدول ۴: استانداردهای بین‌المللی (EN و ASTM) خواص دیزل و بیودیزل [۱۵]

خواص	واحد	دیزل		بیودیزل	
		ASTM D975	EN14214	ASTM D6751	EN14214
		روش آزمون	حداقل	روش آزمون	حداقل
محتوای استر	mm ⁻¹	-	۹۶/۵	-	EN 14103
عدد ستان	-	EN 590	≥ ۵۱	ASTM D613	> ۴۷
نقطه فلش	°C	۸۰ تا ۶۰	> ۱۰۱	ASTM D93	> ۱۳۰
نقطه ابری	°C	-۱۵ تا ۵	-	ASTM 2500	-۳ تا -۱۲
نقطه ریزش	°C	-۱۵ تا -۳۵	-	ASTM 97	-۱۵ تا -۱۶
چگالی در C° ۱۵	Kg m ^{-۳}	۸۶۰ - ۸۲۰	۸۶۰ - ۹۰۰	ASTM D4052-91	۸۸۰ - ۸۹۰
آب و رسوبات ویسکوزیته سینماتیک (در C° ۴۰)	Vol%	۰/۰۵	۵۰۰ mg/kg	ASTM D2709	< ۰/۰۵
	mm ² s ⁻¹	۴/۵ تا ۲	۳/۵ - ۵	ASTM D445	۱/۹ - ۶
خاکستر سولفاته	mm ⁻¹	-	۰/۰۲	ASTM D874	۰/۰۰۲
محتوای خاکستر	%mass	۱۰۰	-	-	-
باقی‌مانده کربن	mm ⁻¹	۰/۲	۰/۳	ASTM D4530	۰/۰۵
عدد اسیدی	mg KOH g ⁻¹	-	۰/۵۰	ASTM D664	۰/۵۰
عدد بدی	g I ₂ /۱۰۰ g	-	۱۲۰	-	-
پایداری اکسیداسیونی	h, ۱۱۰°C	۲۵ mg/L maximum	۶	EN ISO 14112	۳
تری‌گلیسیرید	mm ⁻¹	-	۰/۲	-	-
گلیسیرین آزاد	mm ⁻¹	-	۰/۰۲	ASTM D6584	۰/۰۲
گلیسیرین کل	mm ⁻¹	-	۰/۲۵	ASTM D6548	۰/۲۴
محتوای فسفات	mass%	-	۰/۰۰۱	ASTM D4951	۰/۰۰۱
محتوای متانول	mm ⁻¹	-	۰/۲	-	-
سدیم/پتاسیم	mg L ⁻¹	-	۵	-	-
کربن	wt%	ASTM D975	۸۷	ASTM PS 121	۷۷
هیدروژن	wt%	ASTM D975	۱۳	ASTM PS 121	۱۲
اکسیژن	wt%	ASTM D975	۰	ASTM PS 121	۱۱

آب یون‌زدایی‌شده و حتی آب شیر می‌توانند برای حذف ناخالصی‌ها از بیودیزل استفاده شوند [۱۴]. در فرایند شستشو با آب، آب ۶۰ تا ۸۰ درجه سانتی‌گراد

ناخالصی‌هاست. شستشو با آب، نوعی از شستشوی مرطوب است که برای حذف ناخالصی‌های ذکر شده استفاده می‌شوند. در این روش، آب مقطر،

¹Waste cooking oil ²Waste frying oil

برای این جاذب‌ها و ظرفیت جذب محدود، بعضی از نقاط ضعف روش پالایش شستشوی خشک هستند. در شکل ۲، به ترتیب شماتیک و دیاگرام جریان روش‌های مرسوم تولید و پالایش بیودیزل آورده شده‌اند.

۳ فرایندهای پایه‌غشایی بیودیزل

کاربردهای غشاها و فرایندهای غشایی برای فرایند بیودیزل معمولاً در ۲ گروه طراحی می‌شوند:

۱. راکتورهای غشایی برای تبدیل چربی‌ها و لیپیدها به بیودیزل،
 ۲. غشاهای جداکننده برای پالایش بیودیزل خام از ناخالصی‌ها.
- راکتورهای غشایی^۱ به‌عنوان یک جداکننده واکنش پایه‌غشایی^۲ شناخته می‌شوند. به عبارت دیگر، یک MR به‌عنوان دستگاهی که واکنش و جداسازی را در یک واحد یک‌پارچه ترکیب می‌کند، تعریف می‌شوند [۳۷]. توسعه راکتورهای غشایی و کاربردهای موفقیت‌آمیزشان در تولید بیودیزل، توجهات بسیار زیادی را در توسعه سوخت جایگزین نسبت به سوخت‌های پترودیزل به خود معطوف کرده‌اند. راکتورهای غشایی می‌توانند اهداف مختلفی چون افزایش سطح تماس بین واکنش‌دهنده‌ها و کاتالیست‌ها، حذف انتخابی محصولات از مخلوط واکنش و کنترل اضافه‌شونده‌ها داشته باشند [۳۹]. باید به این نکته اذعان داشت که راکتورهای غشایی می‌توانند برای محدودیت‌های تبدیل تعادلی راکتورهای مرسوم به‌کارگرفته شوند. به هر حال، راکتورهای غشایی می‌توانند به‌طور مؤثر تبدیل را از واکنش‌های برگشت‌پذیر بهبود ببخشند [۴۰]. به‌علاوه، راکتورهای غشایی پتانسیل انتخاب‌پذیری و بازده بالاتری در فرایندهای مختلف و همچنین ایمن و محیط‌زیست‌پسند دارند [۴۱، ۴۲]. جنبه‌های مختلف تولید بیودیزل با استفاده از راکتورهای غشایی با سنجش مفاهیم کلی و اساسی از فناوری راکتورهای غشایی و شرایط عملیاتی مربوطه در یک مقاله مروری بیان شده‌اند [۳۷]. شکل ۳، شماتیک فناوری راکتورهای غشایی در تولید بیودیزل را نشان می‌دهد. به هر حال، در این تحقیق کاربرد فناوری‌های غشایی و فرایندهای مربوطه به آن برای پالایش بیودیزل مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرند.

۴ بررسی فناوری‌های پالایش غشایی بیودیزل

وانگ و همکاران (۲۰۰۹)، کاربرد غشاهای سرامیکی (Pall Membrane Co., USA) با اندازه منافذ مختلف ۰/۶، ۰/۲ و ۰/۱ میکرون را به منظور حذف صابون و گلیسرول آزاد از بیودیزل خام را مطالعه نمودند [۴۳]. در این مطالعه، از پالم روغن متانول (MeOH) پالایش شده^۳ (۱ : ۶ مول/مول) و پتاسیم هیدروکسید

(KOH, ۱/۲ wt%) برای تولید بیودیزل از طریق واکنش ترانس استری فیکاسیون استفاده شد. یک غشای تیوب سرامیکی (قطر خارجی: ۲۶ میلی‌متر، قطر داخلی: ۲۵ میلی‌متر) با ۱۹ کانال و قطر ۳ میلی‌متر دارای مساحت فیلتراسیون ۰/۴۵ مترمربع برای آزمایشات استفاده شد.

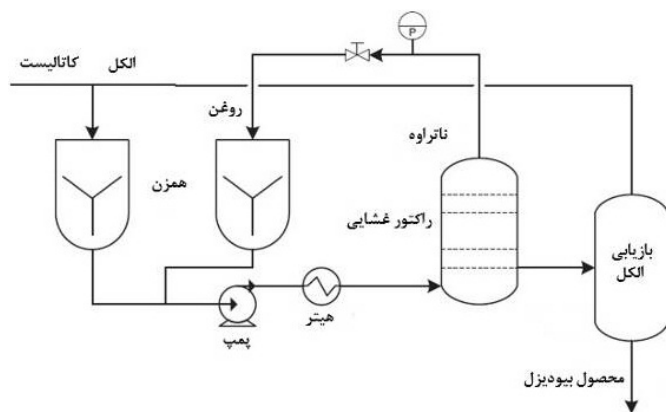
شکل ۴، سازوکار حذف ناخالصی‌ها با استفاده از فناوری جداسازی غشایی از بیودیزل خام را نشان می‌دهد. برای انتخاب یک غشای مناسب،

به‌خوبی با بیودیزل مخلوط‌شده و بعد از مدتی همزنی اجازه می‌دهیم تا ته‌نشین شود و سپس برای تبخیر آب باقیمانده آنرا حرارت می‌دهیم. این مرسوم‌ترین روش برای پالایش بیودیزل است. در کنار فوایدش، دو مشکل اصلی برای پالایش شستشوی آبی بیودیزل وجود دارد. اولین مشکل، مقدار آب زیاد مصرف‌شده در حدود ۳ تا ۱۰ لیتر آب برای تولید ۱ لیتر بیودیزل [۱۴-۱۷] است که یک معضل برای محدودکردن منابع آب تازه هستند [۱۸]. به‌علاوه، مصرف آب بیشتر می‌تواند مقدار زیادی از پساب‌های صابونی با سطوح بالای COD، BOD، TDS و TSS تولید کنند [۱۵]. برای مثال، مقادیر $30500 \text{ mg O}_2\text{L}^{-1}$ COD برای $30500 \text{ mg O}_2\text{L}^{-1}$ برای BOD، 840 mg L^{-1} برای TDS و 440 mg L^{-1} برای TSS در یک پساب پالایش شستشوی آبی بیودیزل گزارش شده است [۱۵]. بنابراین مهمترین مشکلات امروزی و همچنین جنبه‌های غفلت‌شده از پالایش مرسوم بیودیزل با شستشوی آبی، حجم بالای این پساب صابونی آلوده‌شده است. علاوه بر آب، بیودیزل می‌تواند با اسید شستشو شوند. اسید به بیودیزل اضافه‌شده و محصول فرعی مانند گلیسرول با معرف‌های قلیایی مانند کاتالیست خنثی می‌شوند و صابون تشکیل شده را تجزیه می‌کنند. این فرایند به‌دنبال شستشوی آبی برای پالایش بیودیزل از ناخالصی‌ها انجام می‌شود. اسیدهای مختلفی در این روش می‌توانند استفاده شوند. برای مثال، شارما و سینک [۱۹] شستشوی بیودیزل را با فسفریک اسید (H_3PO_4) ۱۰ درصد از طریق تکنیک شستشوی حبابی بعد از مرحله ته‌نشینی انجام دادند. این مرحله با استفاده از آب مقطر داغ انجام می‌شود. محققان نشان داده‌اند که استفاده از روش‌های ذکر شده، بیودیزل را با رعایت استانداردهای بین‌المللی تولید می‌کند [۱۹]. کایلی و کوسف‌اوغلو [۲۰]، شستشوی مرطوب بیودیزل با استفاده از آب و محلول اسیدی (آب داغ ۷۰ درجه سلسیوس و فسفریک اسید ۵ درصد در ۵۰ درجه سلسیوس) را مطالعه کردند. نتایج آنها نشان داد که محتوای آب به مقدار محدود ۰/۰۵ درصد (v/v)، برای رعایت ASTM D6751 می‌رسد. از حلال‌های آلی مانند اتر پایه‌نفی نیز برای پالایش بیودیزل استفاده شده است. این فرایند معمولاً با استفاده از مقدار زیادی آب داغ برای حذف صابون و کاتالیست‌های باقی‌مانده، همراه است [۲۰]. بنابراین نقطه ضعف تولید پساب‌های آلوده هنوز هم وجود دارد. روش شستشوی خشک به‌طور رایج برای پالایش بیودیزل خام از سیلیکات‌ها (Magnesol یا Trisyl)، رزین‌های تبادل کاتیونی (Amberlite و Purolite)، سلولزی، کربن و فیبرهای فعال‌شده حاصل می‌شود. این جاذب‌ها از مکان‌های اسیدی و قلیایی تشکیل شده‌اند و نزدیکی بالایی با ترکیبات قطبی متانول، گلیسیریدها، صابون و گلیسرول دارند. روش شستشوی خشک، با استفاده از یک مرحله فیلتراسیون برای حذف جاذب‌ها همراه است. شستشوی خشک معمولاً در دمای ۶۰ درجه سلسیوس انجام و اکثراً در طی ۳۰ دقیقه کامل می‌شود [۱۴، ۱۵]. این فرایند برای داشتن کمترین میزان گلیسیریدها و گلیسرول کل برای یک سطح معقول تواناست.

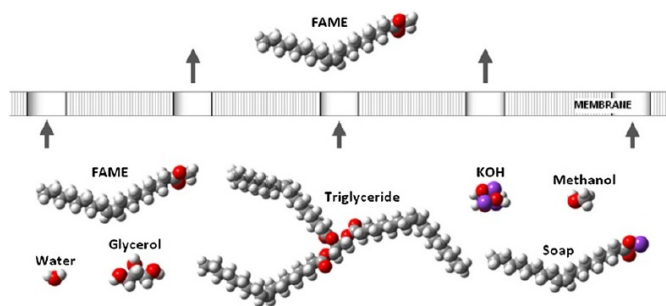
در مقایسه با روش شستشوی مرطوب، این روش فوایدی مانند فرایندی بدون آب، نزدیکی بالا با ترکیبات قطبی و هیچ جریان پساب مایع به‌همراه ندارند. به‌رحال، استفاده مقادیر زیادی از جاذب‌ها، مرحله بازیابی اضافی

¹Membrane Reactor ²Membrane-based reactive separator ³Refined palm oil-methanol

هستند و ذرات گلیسرول و انتهای آب دوست^۳ صابون‌ها می‌توانند مایسل‌های بزرگتر با میانگین اندازه^۲ ۲/۲۱ میکرون براساس آنالیز زتا - پتانسیل تشکیل دهند. بنابراین این مولکول‌های بزرگ به آسانی توسط غشاهای ریزپالایه دفع می‌شوند. در این مطالعه محققان از کاربرد غشا برای پالایش بیودیزل خام نتیجه گرفتند که مزیت تولید نشدن پساب در مقایسه با روش شستشوی آبی، ناشی از حلالیت خوب هم در فازهای قطبی و هم در غیرقطبی یک شاخص مناسب برای فرایندهای غشایی است [۴۳]. در مطالعه دیگری [۴۴] عملکرد غشاهای سرامیکی برای حذف گلیسرول از بیودیزل خام را مورد بررسی قرار گرفت. در این مطالعه، ۳ نوع مختلف از غشاهای نوع تیوبولار ساخته شده از $\alpha-Al_2O_3/TiO_2$ با طول ۲۵۰ میلی‌متر، قطر ۷ میلی‌متر و مساحت پالایش ۰/۰۵ مترمربع با اندازه منافذ ۰/۲، ۰/۴ و ۰/۸ میکرون برای آزمایشات در فشارهای عملیاتی ۰/۱ تا ۰/۳ مگاپاسکال مورد استفاده قرار گرفت. یک سامانه فیلتراسیون آزمایشگاهی MF-UF تجاری (شکل ۶) در این مطالعه استفاده شد. محققان از نمونه سنتزی مخلوط بیودیزل، گلیسرول و متانول استفاده کردند. زمان فرایند ریزپالایش در حدود ۲ ساعت و تحت دمای ثابت ۶۰ درجه سلسیوس برای پایایی شار در تمام آزمایشات در نظر گرفته شد.

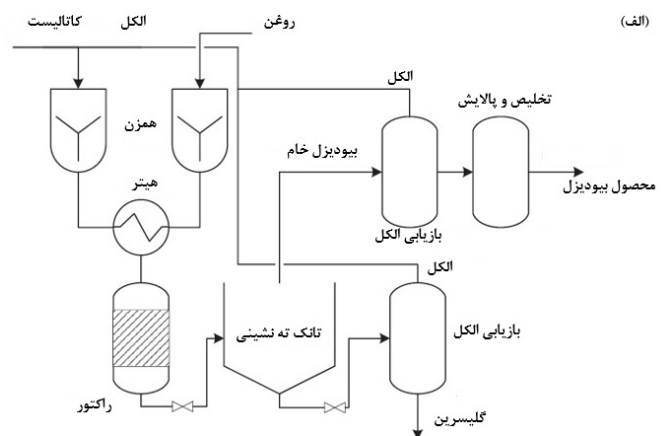


شکل ۳: شماتیک فناوری راکتورهای غشایی در تولید بیودیزل [۳۷]

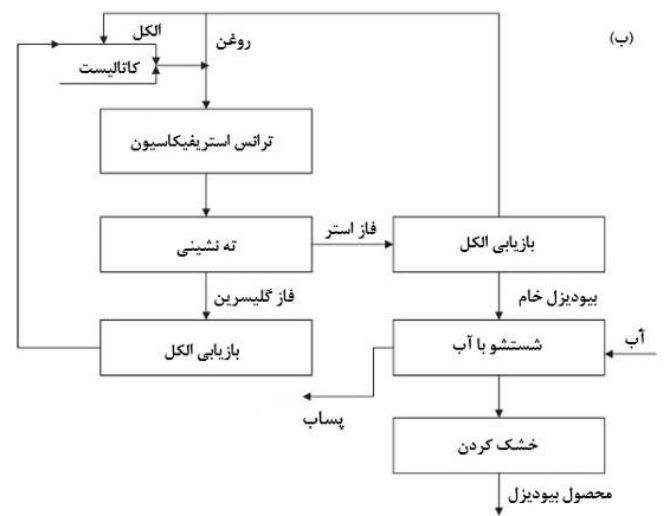


شکل ۴: سازوکار جداسازی بیودیزل از ناخالصی‌های بیودیزل خام با استفاده از فرایند ریزپالایش غشایی [۴۳]

شکل ۵الف، شار تراوه را براساس زمان فیلتراسیون برای غشای ۰/۲ میکرونی و سه فشار متناظرش نشان می‌دهد. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود در فشار ۰/۱ مگاپاسکال، کمترین شار تراوه پایا در حدود $12 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ است که ۶ برابر کمتر از بالاترین مقدار بدست‌آمده در آزمایشات بود. به‌رحال این شرایط، بیش‌ترین دفع گلیسرول (۹۹/۶ درصد) را در پی داشت. غشای



(الف)



(ب)

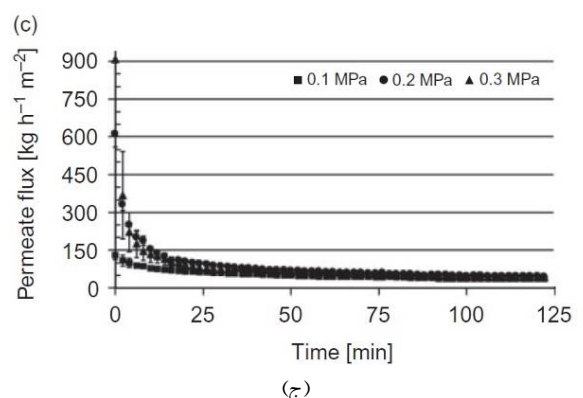
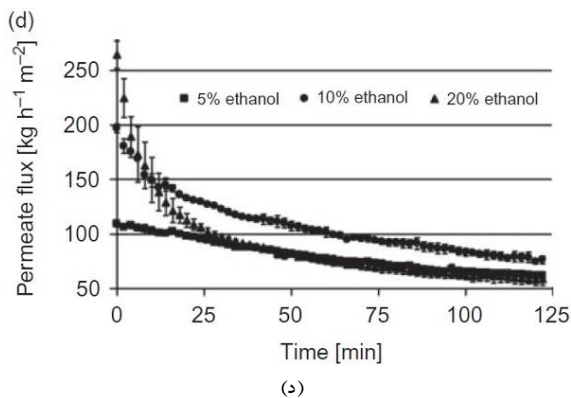
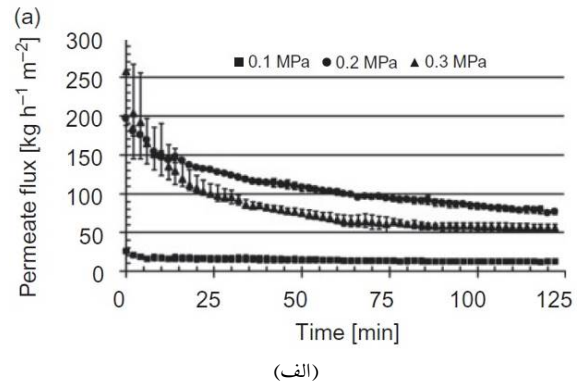
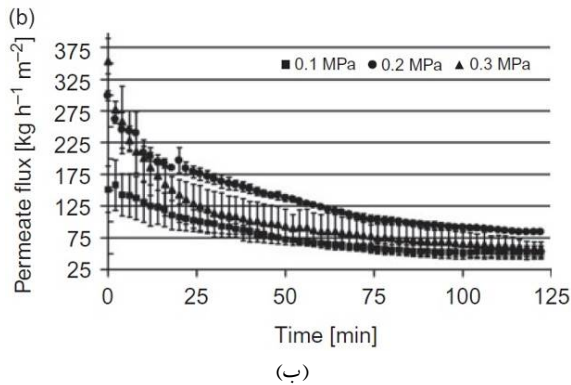
شکل ۲: نمایی شماتیک از الف) فرایندهای مرسوم تولید و پالایش بیودیزل، ب) فلوجارت [۳۷]

ابتدا، توزیع اندازه ذرات بیودیزل خام توسط دستگاه آنالیز زتا - پتانسیل (در ۲۵ درجه سلسیوس) آنالیز شد و میانگین قطر ذرات به‌عنوان یک مرجع برای انتخاب یک غشای مناسب ثبت شد. مقدار مشخصی از نمونه بیودیزل خام با تمام غشاها در فشار ۰/۱۵ مگاپاسکال و دمای ۶۰ درجه سلسیوس، مورد آزمون غشایی قرار گرفت. شار اولیه تراوه، به‌عنوان شار تراوه (در ۳ دقیقه اول) ثبت شد و نمونه‌های تراوه برای تعیین محتوای پتاسیم، سدیم، کلسیم، منیزیم و گلیسرول آزاد آنالیز شدند. نمونه شاهد، نمونه بیودیزل با آب شستشو با آب پساب، جدول مقادیر ناخالصی نمونه‌های تراوه برای هر غشای استفاده‌شده را نشان می‌دهد. سپس بهترین غشای مناسب برای مثال غشای ریزپالایه با اندازه حفرات ۰/۱ میکرون (در فشارهای ۰/۰۵ تا ۰/۲۰ مگاپاسکال و دمای ۳۰ تا ۷۰ درجه سلسیوس) برای آزمایشات بعدی مورد استفاده قرار گرفت. در این مطالعه، محققان نشان دادند که به‌دلیل قابل اختلاط نبودن^۱ گلیسرول آزاد با بیودیزل و همچنین فعالیت سطحی صابون، صابون‌ها به‌فروم مایسل‌های معکوس شده^۲ که خیلی شبیه فسفولیپیدها هستند، شکل می‌گیرند. به هر حال، اکثر ناخالصی‌ها مانند کاتالیست‌های باقیمانده در گلیسرول محلول

¹Immiscibility ²Reversed Micelle ³hydrophilic ends

جدول ۵: مقدار ناخالصی‌های مختلف در نمونه‌های فرایندشده با جداسازی غشایی در تراوه و نمونه شاهد [۴۳]

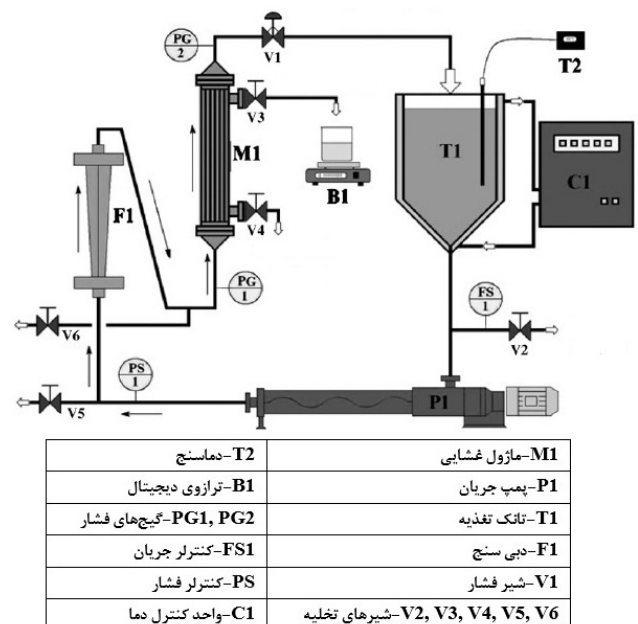
نمونه	فلزات (mg kg^{-1})			گلیسرول آزاد		شار تراوه ($\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$)
	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	(wt.%)	(wt.%)	
خوراک	۱۶۰	۱/۴۵	۰/۳۳	۰/۲۶۱	-	-
غشای ۶/۶ میکرون	۴/۲۵	۰/۶۸	۰/۲۵	۰/۷۰	۰/۲۵۷	۶۷۵
غشای ۲/۲ میکرون	۲/۲۰	۰/۸۸	۰/۲۶	۰/۵۵	۰/۲۵۷	۴۸۰
غشای ۱/۱ میکرون	۱/۷	۱/۳۶	۰/۱۵	۰/۹۵	۰/۱۵۲	۳۶۰
شاهد	۲/۴۶	۱/۴۱	۰/۱۸	۰/۶۴	۰/۱۷	-



شکل ۵: اثر فشار عملیاتی بر پروفیل‌های شار-زمان بیودیزل برای غشاهای سرامیکی (الف تا ج) و اثر غلظت اتانول بر پروفیل شار-زمان بیودیزل (د) [۴۴]

۰/۴ میکرونی بالاترین شار تراوه را برای تمام فشارهای عملیاتی (شکل ۵ب) زمانی که با دیگر غشاهای مقایسه شد را حاصل نمود. این بالاترین شار تراوه پایا از این غشا $۸۳ \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ در فشار ۰/۲ مگاپاسکال بود. در این شرایط، ۹۹/۳ درصد دفع گلیسرول حاصل شد. با وجود اینکه شار تراوه اولیه از غشای ۰/۸ میکرونی (شکل ۵ج) بالا بود، اما بیشترین کاهش شار را از خود نشان داد.

محققان نتیجه گرفتند که این قضیه به دلیل اثر گرفتگی بیشتر، زمانی که اندازه حفرات غشا بزرگتر است، مربوط می‌شود [۴۴]. همان‌طور که اشاره شد طی واکنش‌های ترانس-استری فیکاسیون یک الکل باید استفاده شود. زمانی که الکل به کار برده می‌شود، می‌تواند به‌عنوان یک کمک‌حلال بین فاز قطبی گلیسرول و فاز غیرقطبی بیودیزل عمل کند که غلظت الکل اضافی در مخلوط اولیه می‌تواند بر جداسازی گلیسرول اثر بگذارد. در این مطالعه، محققان همچنین اثر غلظت اتانول ۵، ۱۰ و ۲۰ درصد را بر شار تراوه و دفع گلیسرول بررسی کردند. نتایج همان‌طور که در شکل ۵د نشان داده شده است، بالاترین غلظت اتانول در مخلوط اولیه باعث افزایش شار تراوه



شکل ۶: شماتیک سامانه آزمایشگاهی پالایش غشایی بیودیزل [۴۴]

فیزیکی شیمیایی نمونه‌های تراوه نشان دادند که فرایند فیلتراسیون، چه در غشاهای ریزپالایه و چه در فراپالایه، تغییراتی در چگالی و ویسکوزیته بیودیزل اعمال نمی‌کنند. نتایج این مطالعه نشان دادند که غشاهای استفاده شده قادر نیستند که کاتالیست‌های اضافی و مقادیر اسید آزاد را از بیودیزل خام حذف کنند. فقط غشای فراپالایه ۳۰ کیلودالتونی در فشار ۰/۴ مگاپاسگال قادر نبود که مقادیر شناسایی شده صابون و گلیسرول آزاد را در بیودیزل خام کاهش دهد. از اینرو، یک آزمون اضافه با غشاهای یکسان (۳۰ کیلودالتون) در فشار ۰/۳ مگاپاسگال انجام شد. محققان نشان دادند که کاهش فشار عملیاتی، عملکرد غشا را برای پالایش بیودیزل افزایش می‌دهد. به هر حال غشای ۳۰ کیلودالتونی مقادیر قابل توجهی را برای جداسازی بیودیزل نشان نداد.

این می‌تواند احتمالاً به دلیل اندازه منافذ باز بیشتر غشای ۳۰ کیلودالتونی در مقایسه با غشای ۱۰ کیلودالتونی باشد. فشار عملیاتی در آزمون‌های ریزپالایش تغییراتی را در کیفیت بیودیزل به همراه نداشتند. با توجه به محتوای گلیسرول آزاد، فقط غشای ۱۰ کیلودالتونی قادر بود که مقدار گلیسرول را در حداقل استانداردهای بین‌المللی برای بیودیزل کاهش دهد که کمتر از ۰/۲ درصد بود (جدول ۷). محققان این نتایج را با آنالیزهای گاز کروماتوگرافی (GC) انجام دادند. نتایج نشان داد که فرایندهای فراپالایش با غشای ۱۰ کیلودالتونی توانا هستند که مقدار گلیسرول را تا سطح خواسته شده کاهش دهند [۴۵].

در این مطالعه، محققان آزمایشات بعدی را با غشای ۱۰ کیلودالتونی و افزودن آب به نمونه بیودیزل خام قبل از آزمایشات انجام دادند. مطابق نتایج به دست آمده، افزودن آب، شار پایا را کاهش می‌دهد. دفع بیش‌تر گلیسرول آزاد موفقیت‌آمیز بود. به عبارت دیگر، با اضافه کردن آب کاهش شار با دفع بالاتر در رابطه بود. این دفع گلیسرول بالاتر می‌تواند با این حقیقت توضیح داده شود که گلیسرول و آب که به طور کامل محلول هستند، یک فاز مخلوط نشدنی با فاز بیودیزل تشکیل می‌دهند. مولکول‌های آب به گلیسرول متصل شده و این تشکیل مولکول‌های بزرگتر قادر نیستند که از سطح غشا عبور کنند. محققان گزارش دادند که با افزایش زمان فیلتراسیون، مقدار گلیسرول فاز تراوه افزایش پیدا می‌کند. این به دلیل ساختار سامانه غشایی ته‌بسته می‌تواند باشد. بنابراین این می‌تواند نتیجه گرفته شود که ماژول‌های غشایی ته‌بسته، برای پالایش بیودیزل مناسب نیستند [۴۵]. در مطالعه صالح و همکاران [۴۶] یک غشای فراپالایه پلیمری (۱۰۰ کیلودالتون) ساخته شده از پلی-اکریلونیتریل برای حذف گلیسرول از نمونه‌های بیودیزل که با فرایند ترنس استری فیکاسیون از روغن کانولا و متانول ساخته شده بودند استفاده شد. در این مطالعه، اثر مواد مختلف موجود در واکنش مانند صابون، آب و متانول بر محتوای گلیسرول نهایی مطالعه شد. شرایط عملیاتی در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و فشار ۰/۵۵۲ مگاپاسگال برای تمام آزمون‌ها در نظر گرفته شد. محققان نمونه‌های خوراک، تراوه و ناتراوه را برای محتوای گلیسرول با روش گاز کروماتوگرافی براساس استاندارد ASTM D6584 تعیین نمودند (جدول ۸). نتایج مطالعه آنها نشان داد که غلظت‌های پایین آب، اثر قابل توجهی را بر دفع گلیسرول از بیودیزل خام، حتی در حدود ۰/۰۸ درصد وزنی دارند. باید توجه داشت که این مقدار، چهار برابر کمتر از مقدار آب مورد نیاز

شد در حالی که نرخ کاهش شار در آن بالاترین بود. محققان نشان دادند که غلظت اتانول بر توزیع اندازه ذرات گلیسرول تاثیر دارد و در بعضی فشارهای عملیاتی، محتوای گلیسرول در تراوه برای غلظت‌های اتانول بیش‌تر، ۴ برابر غلظت‌های اتانول کمتر بود. بهترین عملکرد در این مطالعه، غشا با اندازه حفرات ۰/۲ میکرون در فشار ۰/۲ مگاپاسگال با ۹۹/۴ درصد دفع گلیسرول بود. بهر حال غلظت‌های الکل اضافی می‌تواند به طور معناداری بر عملکرد ریزپالایش اثر بگذارد [۴۴].

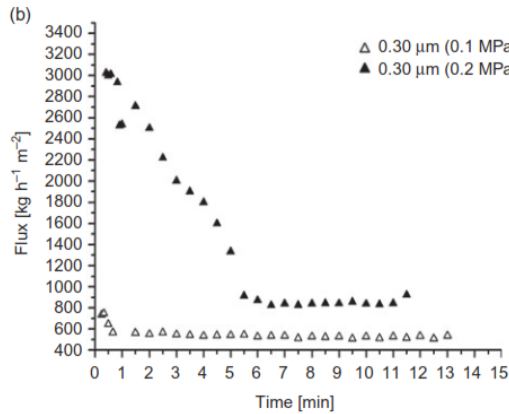
اخیراً، آلوژ و همکاران [۴۵]، به طور کامل عملکرد فرایندهای شستشوی آبی و مقایسه آن با فرایندهای ریزپالایش / فراپالایش^۱ بیودیزل را بررسی کرده‌اند. در این مطالعه، محققان از غشاهای پلیمری ساخته شده از استرهای سلولز میکس شده^۲ (MCE) با اندازه منافذ ۰/۲۲ و ۰/۳۰ میکرون و پلی‌اتر سولفون (PES) با اندازه حفرات ۱۰ و ۳۰ کیلودالتون برای آزمایشات با استفاده از یک دستگاه غشایی ته‌بسته (dead-end) استفاده کردند. به عنوان یک روش نوین، محققان به نمونه بیودیزل خام، آب را در غلظت‌های ۰/۱ تا ۰/۲ درصد وزنی اضافه کردند. آب یون‌زدایی شده با بیودیزل خام با همزن مغناطیسی برای ۱ ساعت در دمای اتاق، قبل از آزمایشات فیلتراسیون غشایی هم‌زده شد. در اولین مرحله بعد از واکنش ترانس استریفیکاسیون و فرایند ته‌نشینی، برای جداسازی مخلوط بیودیزل / گلیسرول، نمونه بیودیزل خام و نمونه با آب شسته شده برای تعیین مشخصات آنالیز شدند (جدول ۶). همان‌طور که از جدول ۶ مشاهده می‌شود، نمونه با آب شستشوشده (پالایش شده) مقادیر چگالی و ویسکوزیته بیودیزل خام را تغییر ندهد بود. مطابق استانداردهای بین‌المللی، حداقل محتوای آب در بیودیزل 500 mg L^{-1} است. به هر حال، فرایند شستشو با آب به طور مشهودی محتوای آب را افزایش داده و آب نسبتاً بیشتری نسبت به نمونه استاندارد پیدا کرده است. این رفتار می‌تواند با واکنش بین مولکول‌های مونو و دی‌گلیسیریدها با آب مربوط باشد؛ زیرا آب محلول در فاز استر خیلی کمتر است. محققان نتیجه گرفتند که به جز محتوای آب، همه پارامترهای آنالیز شده دیگر از بیودیزل با آب شستشوشده در تأیید استانداردهای بین‌المللی هستند. همان‌طور که قبلاً ذکر شد، تولید پساب‌های آلوده شده زیاد بایستی مد نظر گرفته شوند [۴۵].

شکل ۷، شار تراوه بیودیزل به دست آمده از غشاهای ریزپالایه در فشارهای ۰/۱ و ۰/۲ مگاپاسگال را نشان می‌دهد. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، یک کاهش شار در ۲ دقیقه ابتدایی فرایند برای غشای ۰/۲۲ میکرون وجود دارد (شکل ۷ الف). برای غشای ۰/۳۰ میکرونی، کاهش شار پایا برای ۱ و ۵ دقیقه ابتدایی فرایند به ترتیب برای فشارهای عملیاتی ۰/۱ و ۰/۲ مگاپاسگال مشاهده شد (شکل ۷ ب). شار پایا در فشار ۰/۲ مگاپاسگال از فشار ۰/۱ مگاپاسگال بزرگتر است که نشان می‌دهد فشارهای عملیاتی بالاتر، قادرند که شار بیشتری را در محدوده فشار آنالیز شده اعمال کنند. آزمون‌های فراپالایش در فشار عملیاتی ثابت ۰/۴ مگاپاسگال با استفاده از غشاهای ۱۰ و ۳۰ کیلودالتونی انجام شد. گذشته از فشار عملیاتی بالاتر، شار غشاهای فراپالایه از غشاهای ریزپالایه کمتر هستند و کاهش شار کمتری (گرفتگی کمتری) که در این مطالعه مشاهده شد، ایجاد می‌کند [۴۵]. خصوصیات

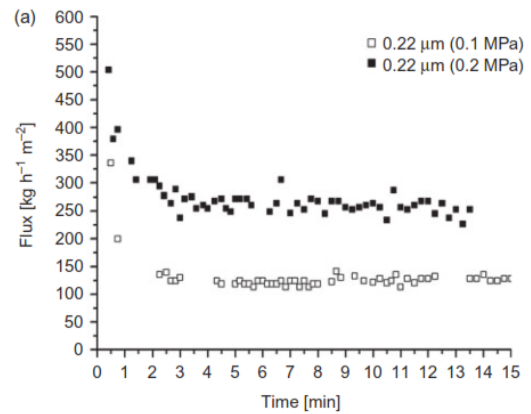
¹Micro/Ultra-filtration Processes ²Mixed Cellulose Esters

جدول ۶: مقایسه خواص بیودیزل خام و بیودیزل با آب شستشوشده [۴۵]

پارامتر	واحد	نمونه بیودیزل خام	شستشوشده
چگالی	Kg m^{-3}	۸۸۰	۸۸۰
ویسکوزیته سینماتیک	$\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$	۵	۵
محتوای آب	mg L^{-1}	۱۰۲۶/۲	۵۲۵/۴
مقدار اسید	mgKOH g^{-1}	۰/۱۴	۰/۰۸
عدد صابونی شدن	mgKOH g^{-1}	۱۷۹/۲	۱۹۱/۵
مقدار صابون	$\text{gsoap g}^{-1} \text{sample}$	-	$۲/۶ \times ۱۰^{-۳}$
گلیسرول آزاد	$\%(\text{wtwt}^{-1})$	۰/۰۰۷	۰/۰۲۹



(ب)



(الف)

شکل ۷: شار تراوه بیودیزل در فشارهای عملیاتی ۰/۱ و ۰/۲ مگاپاسکال برای غشاهای ریزپالایه با اندازه منافذ الف) ۰/۲۲ میکرون، ب) ۰/۳۰ میکرون [۴۵]

جدول ۷: خصوصیات نمونه‌های تراوه بعد از پالایش غشایی بیودیزل [۴۵]

خصوصیات اندازه‌گیری شده		آزمون با اندازه حفرات مختلف غشا در فشارهای مختلف
مقدار صابون ($\text{gsoap g}^{-1} \text{sample}$)	گلیسرول آزاد ($\% \text{wt wt}^{-1}$)	
۱/۳	۰/۰۲۲	۰/۲۲ میکرون در ۱۰۰ کیلوپاسکال
۱/۳	۰/۰۲۵	۰/۲۲ میکرون در ۲۰۰ کیلوپاسکال
۱/۶	۰/۰۲۶	۰/۳۰ میکرون در ۱۰۰ کیلوپاسکال
۱/۶	۰/۰۲۶	۰/۳۰ میکرون در ۲۰۰ کیلوپاسکال
۱/۰	۰/۰۲۰	۱۰ کیلودالتون در ۴۰۰ کیلوپاسکال
۲/۷	۰/۰۳۱	۳۰ کیلودالتون در ۴۰۰ کیلوپاسکال
۲/۴	۰/۰۲۹	۳۰ کیلودالتون در ۳۰۰ کیلوپاسکال

جدول ۸: گلیسرول آزاد در نمونه‌های تراوه و ناتراوه بعد از فرایند فراپالایش غشایی [۴۶]

گلیسرول آزاد (درصد وزنی) در ۲۵ درجه سلسیوس و فشار عملیاتی ۰/۵۵۲ مگاپاسکال									
FAME+	FAME+ ۱٪	FAME+ ۱٪	FAME+	FAME+	FAME+	FAME+	فقط FAME+	زمان (دقیقه)	
۱٪ soap+ ۰/۰۶٪ water	soap+ ۱٪ methanol+ ۰/۰۶٪ water	methanol	۱٪ soap	۰/۲٪ water	۰/۱٪ water	۰/۰۶٪ water			
۰/۰۳۰	۰/۰۴۷	۰/۰۳۹	۰/۰۲۹	۰/۰۴۰	۰/۰۳۲	۰/۰۳۶	۰/۰۳۷	-	خوراک
۰/۰۲۱	۰/۰۴۱	۰/۰۳۱	۰/۰۲۵	۰/۰۱۳	۰/۰۲۰	۰/۰۳۰	۰/۰۲۷	۱۵	تراوه
۰/۰۲۰	۰/۰۳۸	۰/۰۳۵	۰/۰۲۹	۰/۰۱۲	۰/۰۱۸	۰/۰۲۹	۰/۰۲۷	۳۰	
۰/۰۲۰	۰/۰۳۸	۰/۰۳۳	۰/۰۲۸	۰/۰۱۳	۰/۰۱۷	۰/۰۲۸	۰/۰۳۲	۶۰	
۰/۰۲۰	۰/۰۴۱	۰/۰۳۱	۰/۰۲۹	۰/۰۱۴	۰/۰۱۷	۰/۰۲۸	۰/۰۳۲	۱۲۰	
۰/۰۱۸	۰/۰۴۰	۰/۰۳۱	۰/۰۳۰	۰/۰۱۳	۰/۰۱۷	۰/۰۲۷	۰/۰۳۳	۱۸۰	ناتراوه
۰/۰۲۵	۰/۰۴۳	۰/۰۳۷	۰/۰۲۹	۰/۰۴۵	۰/۰۳۳	۰/۰۳۹	۰/۰۳۷	۱۵	
۰/۰۲۵	۰/۰۴۲	۰/۰۳۷	۰/۰۳۲	۰/۰۳۷	۰/۰۳۴	۰/۰۴۰	۰/۰۳۷	۳۰	
۰/۰۲۶	۰/۰۴۰	۰/۰۳۶	۰/۰۳۲	۰/۰۳۶	۰/۰۳۴	۰/۰۴۰	۰/۰۳۶	۶۰	
۰/۰۲۸	۰/۰۴۳	۰/۰۳۴	۰/۰۲۹	۰/۰۳۴	۰/۰۳۲	۰/۰۴۱	۰/۰۳۴	۱۲۰	
۰/۰۳۱	۰/۰۴۱	۰/۰۳۴	۰/۰۳۲	۰/۰۳۵	۰/۰۳۵	۰/۰۳۹	۰/۰۳۴	۱۸۰	

۰/۲ مگاپاسکال، اگرچه شار برای نیم ساعت از زمان فرایند ثابت شده بود، اما افت شار خیلی سریع اتفاق افتاد. نتایج این مطالعه نشان داد که گذشته از وابستگی‌های به فشار، تراکم به غلظت فاز آبی در جریان خوراک بستگی دارند زیرا زمانی که شار اولیه بالاست، کاهش شار در زمان‌های ابتدایی فرایند رخ می‌دهد [۴۷]. با غشای ۰/۵ میکرونی و فشار ۰/۱ مگاپاسکال (شکل ۸ب)، شار به‌طور نسبی در مقادیر بالا در اکثر زمان فیلتراسیون ثابت باقی می‌ماند. محققان نتیجه گرفتند که وقتی که اختلاف بین توده‌های باقیمانده و اندازه منفذ غشا بیش‌تر است، گرفتگی منافذ غشا کمتر می‌شود. همچنین رفتار فیلتراسیون غشاهای ۰/۱ میکرون و ۱۰ کیلودالتون در حضور ۱۰ درصد آب اسیدی‌شده جریان خوراک و تحت فشارهای عملیاتی ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۳ مگاپاسکال و در دمای ۵۰ درجه سلسیوس در شکل ۹ نمایش داده شده‌اند. سرانجام، محققان نتیجه گرفتند که غشاهای فرایند ۰/۵ و ۰/۳ کیلودالتون تحت فشار ۰/۱ مگاپاسکال، شار تراوه را تا $60 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ افزایش می‌دهند و محتوای گلیسرول در تراوه را کمتر از ۰/۲ درصد می‌کنند که آنها نهایتاً غشاهای انتخاب‌شده برای پالایش بیودیزل انتخاب شدند [۴۷]. در پایان، خلاصه‌ای از پژوهش‌های اجرا شده در راستای تولید، تخلیص و پالایش بیودیزل از منابع روغنی مختلف با استفاده از فرایندهای غشایی به همراه ذکر مشخصات سامانه غشایی، شرایط عملیاتی و بازده جداسازی غشایی (درصد بیودیزل در تراوه) در جدول ۹ آورده شده است.

۵ امکان‌سنجی تولید بیودیزل در ایران

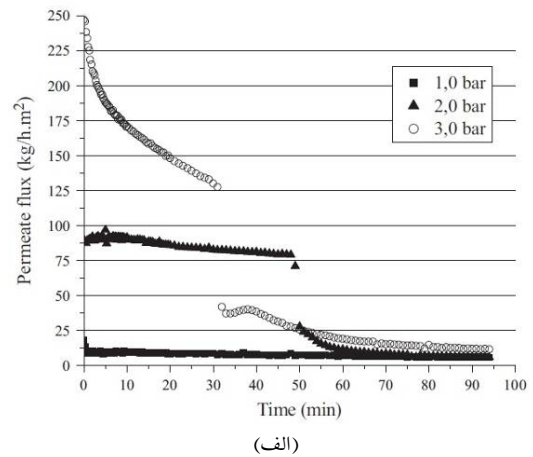
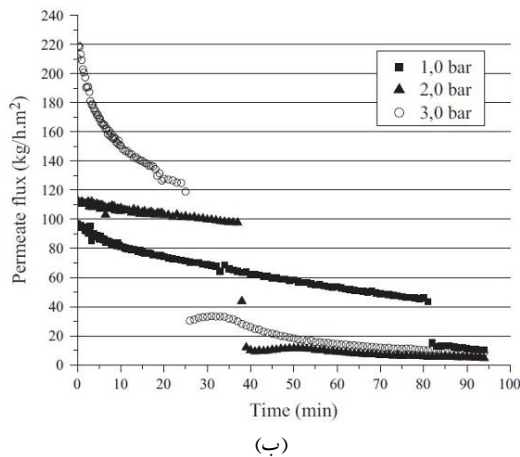
در ایران، تنوع آب، هوا و خاک یک فرصت عالی را برای کشت گیاهان با واریته‌های مختلف برای تولید سوخت‌های زیستی ممکن می‌سازد. واریته‌های مختلفی از گیاهان نظیر برنج، گندم، پسته، جو، نیشکر، پنبه و چغندر قند منابع اولیه برای خوراک بیودیزل و بیواتانول هستند که در ایران کشت می‌شوند. ملاس‌های چغندر قند و نیشکر که در ایران تقریباً سالیانه ۵۰۰ میلیون لیتر از آنها تولید می‌شود، می‌تواند به‌عنوان خوراک اولیه بیواتانول در ایران در نظر گرفته شوند. براساس آمار وزارت و جهاد کشاورزی، حدود ۱۷ تا ۲۰ درصد از مجموع کل محصولات گیاهی به پسماندهای کشاورزی تبدیل می‌شوند. حدود ۱۷/۸۶ میلیون تن از بقایا و پسماندهای گیاهان پتانسیل تولید ۴/۹۱ بیلیون لیتر بیواتانول در سال را دارند [۵۷]. حدود ۵۰ میلیون تن گندم در سال در ایران تولید می‌شود که ۵۰ درصد از آن به‌عنوان پسماند هدر می‌رود. این مواد پسماند پتانسیل تولید ۳ بیلیون لیتر بیواتانول را دارند. با توجه به مصرف سالیانه ۲۴ بیلیون لیتر بنزین در ایران، بهره‌برداری بیواتانول برای تولید ترکیب بیودیزل E۵ برای مصرف در موتورهای اشتعال جرقه‌ای، ظرفیت بزرگی را ایجاد می‌کند. همچنین جلبک‌ها با داشتن محتوای حدود ۵۰ درصد وزنی روغن به‌طور گسترده‌ای می‌توانند برای تولید بیودیزل در ایران کشت شوند. براساس پژوهش‌های انجام شده، حدود ۲۰ درصد از ۱/۵ میلیون تن روغن‌های خوراکی آشپزی به‌عنوان پسماند ایجاد می‌شوند که می‌توانند برای تولید بیودیزل بکار گرفته شوند. صنعت ماهی‌گیری در ایران که به‌طور گسترده در دریای خزر، خلیج فارس و رودخانه‌های بزرگ داخلی کشور بهره‌برداری می‌شوند، از روغن‌های تولیدی ماهی و پسماندهای فرآوری آن می‌توان در تولید

در فرایند مرسوم پالایش شستشوی آبی بیودیزل هستند. محققان پیشنهاد دادند که سازوکار جداسازی برای گلیسرول آزاد به‌دلیل حذف ریزذرات توزیع شده فاز گلیسرول موجود در بیودیزل خام است. این فرضیه به‌وسیله حضور ذرات ریز در بیودیزل خام تأیید شد. اندازه ذرات و جداسازی گلیسرول آزاد با افزایش محتوای آب (درصد وزنی) موجود در فاز بیودیزل خام، افزایش پیدا کرد. نتایج نشان دادند الگوهای جداسازی و اندازه ذرات در برابر محتوای آب موجود در فاز بیودیزل بسیار مشابه‌اند و افزایش ناگهانی با آب ۰/۸ درصد وزنی در بیودیزل خام نشان می‌دهد. این فرضیه این نتیجه را سبب شد که آب، اندازه قطرات توزیع شده گلیسرول در بیودیزل خام را افزایش داده که منجر به جداسازی آن در غشای فرایند می‌شود. محققان نهایتاً نتیجه گرفتند که فناوری‌هایی چون فرایند غشایی، ۲ گرم آب به‌ازای ۱ لیتر بیودیزل تیمار شده نسبت به ۱۰ لیتر آب به‌ازای ۱ لیتر بیودیزل تیمار شده در روش شستشوی با آب، مصرف می‌کنند [۴۶].

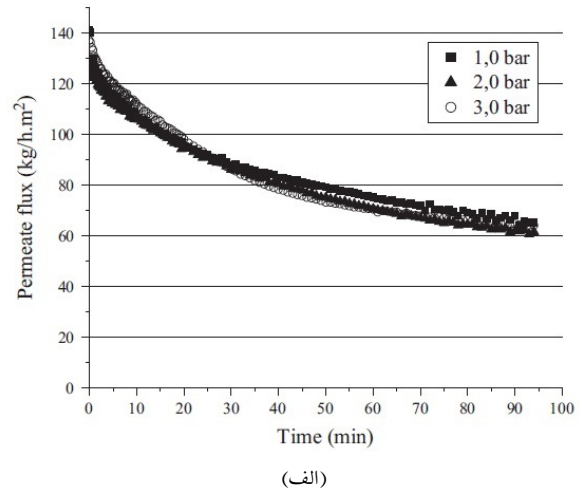
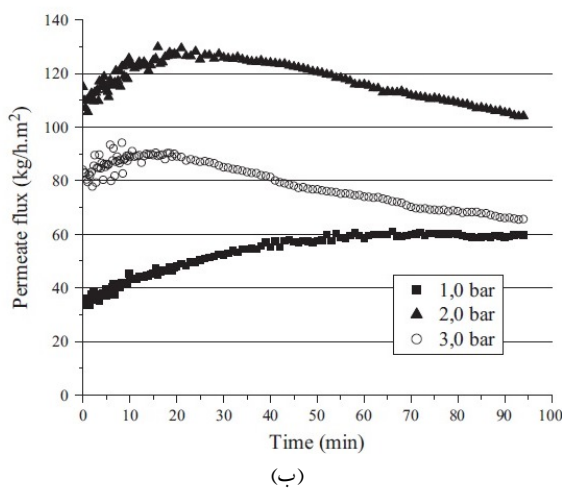
همان‌طور که قبلاً اشاره شد، در طی فرایند ترانس استری فیکاسیون از کاتالیست‌های قلیایی معمولاً KOH برای واکنش استفاده می‌شوند و بنابراین، مخلوط‌های نهایی مانند فازهای قطبی و غیرقطبی، قلیایی هستند. بنابراین استفاده از آب اسیدی‌شده می‌تواند در پالایش غشایی بیودیزل موثر باشند. گومز و همکاران (۲۰۱۳) م، اثر آب اسیدی اضافه‌شده به بیودیزل خام (تولید شده با ترانس استریفیکاسیون از روغن سویای صمغ‌زدایی شده^۱) را بروی راندمان حذف گلیسرول بررسی نمودند [۴۷]. آزمایشات با استفاده از غشاهای ریزپالایه (۰/۲، ۰/۱، ۰/۵ میکرون) و فرایند ۲۰ کیلودالتون ساخته شده از $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ انجام شد. شرایط آزمایش در این مطالعه در اختلاف فشارهای غشایی ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۳ مگاپاسکال، دمای خوراک ۵۰ درجه سلسیوس و مقادیر آب اسیدی‌شده ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد بودند. شکل ۸، رفتار شار تراوه در مقابل زمان فیلتراسیون برای غشاهای ۰/۱ و ۰/۵ میکرون در اختلاف فشارهای غشایی مختلف برای محتوای آب اسیدی‌شده ۲۰ درصد در جریان خوراک را نشان می‌دهند.

ویژگی اصلی مشاهده شده در نمودارها و برای این غشاها، افت سریع در شار تراوه با غشاهای ریزپالایه در فشارهای ۰/۲ و ۰/۳ مگاپاسکال است. محققان نشان دادند که برای غشای فرایند ۲۰ کیلودالتون، این رفتار نیز در سه فشار ذکر شده مشاهده شده است. بیشترین شار اولیه برای غشای ۰/۲ میکرونی در فشار ۰/۲ مگاپاسکال حاصل شد. زمانی که از غشا با اندازه منافذ بزرگتر استفاده شد، در فشارهای بالاتر، افزایش گرفتگی منافذ با توده‌های گلیسرول ایجاد شد، بنابراین در فشار ۰/۳ مگاپاسکال، شار تراوه اولیه کمتر از فشار ۰/۲ مگاپاسکال بود. در فشار ۰/۱ مگاپاسکال، هیچ افت سریع شار ایجاد نشد و شار اگرچه پایین اما تقریباً در تمام فرایند ثابت بود. محققان نتیجه گرفتند که پالایش غشایی بیودیزل در فرایند ریزپالایش با استفاده از غشاهای ریزپالایه، بیش‌تر به فاز آبی ایجاد شده بروی توده‌های سطح غشا که یک مقاومت اضافی برای افت سریع شار می‌شوند، بستگی دارد [۴۷]. با غشاهای ۰/۱ و ۰/۵ میکرونی (شکل ۸) یک شار مشابه در فشارهای ۰/۲ و ۰/۳ مگاپاسکال مشاهده شد. در بالاترین مقدار فشار، شار اولیه کاملاً بالا بود ولی یک کاهش شار زیاد را قبل از افت سریع نشان داد. در فشار

¹Degummed Soybean Oil



شکل ۸: پروفیل شار تراوه - زمان در فشارهای عملیاتی مختلف و دمای ۵۰ درجه سلسیوس برای محتوای آب اسیدی شده ۲۰ درصد برای الف) غشاهای ۱/۱ میکرون، ب) غشاهای ۰/۰۵ میکرون [۴۷]



شکل ۹: پروفیل شار تراوه - زمان در فشارهای عملیاتی مختلف و دمای ۵۰ درجه سلسیوس برای محتوای آب اسیدی شده ۱۰ درصد برای الف) غشاهای ۱/۱ میکرون، ب) غشاهای ۲۰ کیلودالتون [۴۷]

جدول ۹: خلاصه‌ای از پژوهش‌های انجام شده در راستای تولید و تخلیص سوخت بیودیزل با استفاده از فرایندهای غشایی

مرجع	شرایط عملیاتی				مشخصات سامانه غشایی			غشا	کاتالیست	خوراک
	محتوای FAME در تراوه (Wt.%)	اختلاف فشار غشایی ^۱ (KPa)	دما (°C)	نرخ جریان حجمی (ml/min)	مساحت پالایش (m ^۲)	اندازه منفذ (μm)	غشا			
[۴۳]	بیش از ۹۰	۱۵۰	۶۰	NR	۰/۰۴۵	۰/۱	تیوب سرامیکی	KOH	پالم	
[۵۵]	۹۵	NR	۷۰	NR	۰/۰۲۰۱	۰/۰۵	تیوب سرامیکی	KOH (ناهمگن)	پالم	
[۵۴]	۹۶	NR	۶۵	۱۵/۲	۰/۰۲۲	۰/۰۵	تیوب کربنی	H _۲ SO _۴	کانولا	
[۵۳]	۹۳	۱۷۳/۴	۶۵	۵۰	NR	۰/۰۲	تیوب سرامیکی	H _۲ SO _۴	کانولا	
[۵۲]	۷۹	NR	۵۵	۵۱۷	۰/۰۹	۰/۱	تیوب سرامیکی	NaOH	کانولا	
[۵۱]	۶۰	۶۶/۷	۴۰	۴۰۰	۰/۰۰۱۳	۰/۱۴	تیوب سرامیکی	NaOH	کانولا	
[۵۰]	۸۴/۱	۸۰	۸۰	NR	NR	۰/۲	تیوب غشای سرامیکی	PTSA/MCM-41 KF/Ca - Mg - Al	سویا	
[۴۹]	۹۱۴	۵۰	۷۰	NR	NR	۰/۲	تیوب غشایی	hydrotalcite solid base	سویا	
[۴۸]	۹۸/۳۲	۲۰۰	۴۰	۱۵۰	۰/۰۳۱	۰/۰۲	غشای سرامیکی	KOH	پالم	

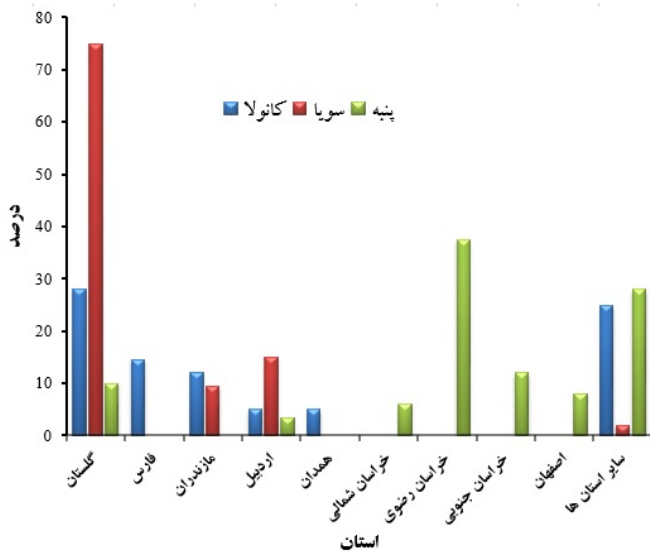
اردبیلی و همکاران (۲۰۱۱)، امکان‌سنجی تولید بیودیزل از دانه‌های روغنی خوراکی از مناطق مختلف ایران را مطالعه نمودند. آنها نشان دادند

بیودیزل استفاده نمود. در شکل ۱۰، چشم‌انداز تولید ترکیب‌های مختلف بیودیزل آورده شده است.

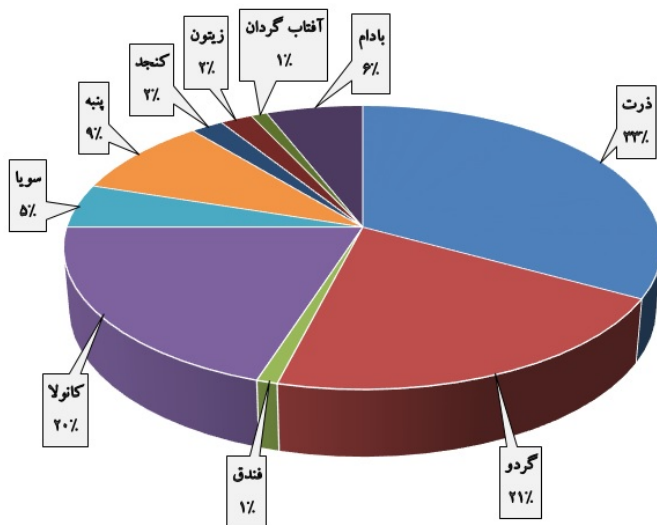
^۱Trans-Membrane Pressure

روش‌های شستشوی خشک با استفاده از رزین‌های تبادل یونی و مگنسونل منجر به تولید بیودیزل با کیفیت مطلوب می‌شود، لیکن این فرایند بیودیزلی که مقدار مجاز متانول را مطابق استاندارد EN14214 احراز کند، ارائه نمی‌دهد. گذشته از این، مقدار زیادی جاذب پسماند در این فرایند تولید می‌شود. فن‌آوری‌های غشایی نشان داده‌اند که بیودیزل تولیدی دارای محتوای ۰/۰۰۷ درصد گلیسرول هستند که این مقدار خیلی کمتر از استانداردهای بین‌المللی است. همچنین فرایندهای غشایی نسبت به روش شستشوی مرطوب، فرایندی بدون پساب تولیدی، هزینه‌های جداسازی و مصرف انرژی کمتر، کاربری آسان، انتخاب‌پذیری در جداسازی و بیودیزل با کیفیت بالاتر را ارائه می‌دهند. مهم‌ترین محدودیت در تثبیت فرایندهای غشایی مسئله گرفتگی غشا در حین فرایند است که عاملی برای صنعتی شدن آنها می‌شود. در نتیجه، توسعه فرایندهای غشایی برای حصول بیودیزل با کیفیت استاندارد ضروری است. تحقیق و توسعه دانش‌های مربوط به فرایندهای غشایی و بهینه‌سازی

که بیودیزل تولیدشده پتانسیل جایگزینی دیزل مصرفی را در حدود ۲ درصد دارند. به عبارت دیگر، ترکیب B۲ (۲ درصد بیودیزل و ۹۸ درصد دیزل) به‌عنوان سوخت جایگزین بهینه برای موتورهای CI می‌تواند مورد استفاده قرار بگیرد [۵۶]. در ایران حدود ۹۰ درصد از روغن‌های خوراکی مصرفی از خارج وارد شده و فقط ۱۰ درصد آن در داخل کشور تولید می‌شود. براساس گزارش وزارت جهاد کشاورزی ایران، استان‌های فارس، گلستان و خراسان رضوی مناطق اصلی کشت دانه‌های روغنی به‌حساب می‌آیند. سویا، کانولا (واریته‌ای از کلزا) و پنبه پتانسیل بالایی برای تولید بیودیزل در ایران دارند. همچنین، دیگر دانه‌های روغنی مانند ذرت، زیتون، آفتاب گردان و کنجد می‌توانند سهمی در تولید بیودیزل در ایران داشته باشند.

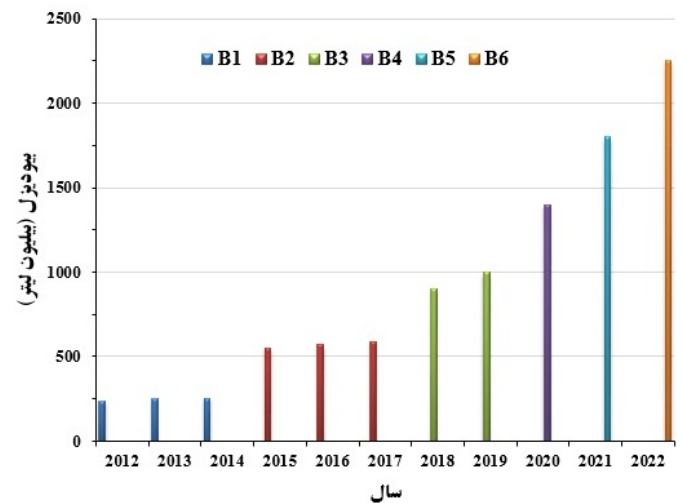


(الف)



(ب)

شکل ۱۱: الف) سهم استان‌ها در تولید پنبه، سویا و کانولا، ب) پتانسیل دانه‌های روغنی مختلف در تولید بیودیزل در ایران



شکل ۱۰: چشم‌انداز تولید ترکیب‌های مختلف بیودیزل در ایران

شکل ۱۱ الف) بزرگترین استان‌های ایران در تولید پنبه، سویا و کانولا و شکل ۱۱ ب)، پتانسیل دیگر دانه‌های روغنی برای تولید بیودیزل در ایران را نشان می‌دهند. در جدول ۱۰، نیز پتانسیل تولید بیودیزل از ۱۱ دانه‌ی روغنی خوراکی در ایران آورده شده است. با توجه به محتوای مختلف روغن هر یک از دانه‌های روغنی همان‌طور که از جدول ملاحظه می‌شود، در مجموع در ایران بیش از ۴۰۰ هزار تن در سال عملکرد بیودیزل از دانه‌های روغنی را می‌توان استحصال نمود. شکی وجود ندارد که در آینده منابع و ذخایر نفت و گاز طبیعی به پایان خواهند رسید و از اینرو دولت ایران بایستی وابستگی‌های به ذخایر داخلی را کاهش دهد. دولت ایران برای رفع این مشکل می‌تواند با حمایت‌های همه‌جانبه از انواع پروژه‌های تولید سوخت‌های زیستی از جمله بیودیزل با کمک‌های مالی و بدون مالیات سرمایه‌گذاری نماید و کشاورزان را به کشت دانه‌های روغنی در مناطق مختلف ایران تشویق نماید [۵۷].

۶ نتیجه‌گیری

یکی از مسائل مربوط به تولید بیودیزل مسئله خلوص آن است و برای دستیابی به استانداردهای بین‌المللی آمریکایی و اتحادیه اروپا، تخلیص محصول نهایی از اهمیت بالایی برخوردار است. روش‌های مورد استفاده برای تخلیص سوخت بیودیزل می‌تواند با روش‌هایی همچون تقطیر، رزین‌های تبادل یونی، جذب، شستشو و فرایندهای غشایی انجام شود. اگرچه

جدول ۱۰: پتانسیل تولید بیودیزل از انواع دانه‌های روغنی خوراکی در ایران در سال ۲۰۱۴

شماره	دانه روغنی	مساحت کل (هکتار)	تولید (تن)	محتوای روغن (%)	عملکرد (تن بیودیزل در سال)
۱	پنبه	۸۴۸۰۰	۱۸۴۰۰۰	۲۰۴	۳۵۷۹۹/۸۲۵
۲	سویا	۷۸۷۰۰	۱۴۲۵۰۰	۲۰	۲۷۷۰۳/۳۸۹
۳	کلزا	۸۱۷۸۰	۱۴۶۰۰۰	۴۰۴	۵۶۹۶۳/۴۴۶
۴	کنجد	۴۲۹۴۸	۴۰۴۴۳	۵۰	۲۰۲۲۱/۵
۵	ذرت	۲۳۴۰۰۰	۱۶۶۰۰۰۰	۱۰	۱۶۶۰۰۳/۵۴
۶	زیتون	۱۸۰۵۴۵/۵	۱۳۰۶۵۷/۷۶	۲۰	۲۶۱۳۲/۱۲۷
۷	آفتاب گردان	۸۲۴۶	۸۷۷۶	۵۰	۴۳۸۷/۷۹
۸	زعفران	۲۲۵۷	۳۲۱۴	۳۲	۱۰۲۸/۳۱
۹	بادام	۸۰۵۴۳/۶	۹۵۷۳۲	۵۵	۵۲۶۵۲
۱۰	گردو	۱۷۴۵۳/۷	۲۸۰۰۰۰	۶۰	۱۶۷/۹۹۹
۱۱	فندق	۱۵۴۳۴/۸	۳۲۰۶۵/۷	۵۵	۱۷۶۳۱/۶۶
	مجموع	۸۲۶۷۰۸/۶	۴۶/۲۷۲۳۳۸۸	-	۰۸۸/۴۰۸۶۹۲

فناوری‌های آنها مانند فرایندهای ریزپالایش، فراپالایش و راکتورهای غشایی می‌تواند نقش مهمی را در تولید بیودیزل با کیفیت بالا و با احراز استانداردهای بین‌المللی ایفا کند.

مراجع

- [9] B. L. Salvi, K. A. Subramanian, N. L. Panwar, Alternative fuels for transportation vehicles: a technical review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 25, pp. 404-419, 2013.
- [10] E. Rajasekar, S. Selvi, Review of combustion characteristics of CI engines fueled with biodiesel, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 35, pp. 390-399, 2014.
- [11] M. Hajjaria, M. Tabatabaiea, M. Aghbashlo, H. Ghana-vatia, A review on the prospects of sustainable biodiesel production: A global scenario with an emphasis on waste-oil biodiesel utilization, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 72, pp. 445-464, 2017.
- [12] A. Demirbas, Progress and recent trends in biodiesel fuels, *Energy Conversion and Management*, Vol. 50, pp. 14-34, 2009.
- [13] B. S. Chauhan, N. Kumar, H. M. Cho, H. C. Lim, A study on the performance and emission of a diesel engine fueled with karanja biodiesel and its blends, *Energy*, Vol. 56, pp. 1-7, 2013.
- [14] I. M. Atadashi, M. K. Aroua, A. Abdul Aziz, Biodiesel separation and purification: a review, *Renewable Energy*, Vol. 36, pp. 437-443, 2011.
- [15] I. M. Atadashi, M. K. Aroua, A. R. Abdul Aziz, N. M. Sulaiman, Refining technologies for the purification of crude biodiesel, *Applied Energy*, Vol. 88, pp. 4239-4251, 2011b.
- [16] I. M. Atadashi, M. K. Aroua, A. R. Abdul Aziz, N. M. Sulaiman, The effects of catalysts in biodiesel production: a review, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 19, pp. 14-26, 2013.
- [17] A. Talebian-Kiakalaieh, N. A. Amin, H. Mazaheri, A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil, *Applied Energy*, Vol. 104, pp. 683-710, 2013.
- [18] M. M. A. Shirazi, A. Kargari, M. J. Shirazi, Direct contact membrane distillation for seawater desalination, *Desalination and Water Treatment*, Vol. 49, pp. 368-375, 2012.
- [19] Y. C. Sharma, B. Singh, Development of biodiesel: current scenario, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 13, pp. 1646-1651, 2009.
- [1] M. Hasheminejad, M. Tabatabaie, Y. Mansourpanah, A. Javani, Upstream and downstream strategies to economize biodiesel production, *Bioresource Technology*, Vol. 102, 461-468, 2011.
- [2] A. Kargari, N. Takht Ravanchi, Carbon dioxide: capturing and utilization, In: Liu, G. (ed.) *Greenhouse gases-capturing, utilization and reduction*. InTech, Rijeka, Croatia. 2012.
- [3] S. Sanaeepur, H. Sanaeepur, A. Kargari, M. H. Habibi, Renewable energies: climate-change mitigation and international climate policy, *International Journal of Sustainable Energy*, Vol. 33, pp. 203-2012, 2014.
- [4] A. Nouredin, M. M. A. Shirazi, J. Tofeily, P. Kazemi, E. Motae, A. Kargari, M. Mostafaei, M. Akia, A. Karout, R. Jaber, T. Hamieh, M. Tabatabaie, Accelerated decantation of biodiesel-glycerol mixtures: optimization of a critical stage in biodiesel biorefinery, *Separation and Purification Technology*, 132, pp. 272-280, 2014.
- [5] Y. C. Sharma, B. Singh, S. N. Upadhyay, Advancements in development and characterization of biodiesel: a review, *Fuel*, Vol. 87, pp. 2355-2373, 2008.
- [6] Z. Helwani, M. R. Othman, N. Aziz, W. Fernando, J. Kim, Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: a review, *Fuel Processing Technology*, Vol. 90, pp. 1502-1514, 2009.
- [7] D. Y. C. Leung, X. Wu, M. Leung, A review on biodiesel production using catalyzed transesterification, *Applied Energy*, Vol. 87, pp. 1083-1095, 2010.
- [8] M. M. A. Shirazi, A. Kargari, M. Tabatabaie, M. Akia, M. Barkhi, M. J. A. Shirazi, Acceleration of biodiesel-glycerol decantation through NaCl-assisted gravitational settling: a strategy to economize biodiesel production, *Bioresource Technology*, Vol. 134, pp. 401-406, 2013a.

- [34] M. M. Shirazi, A. Kargari, M. Bazgir, Tabatabaei, M. J. Shirazi, M. S. Abdullah, T. Matsuura, A. F. Ismail, Characterization of electrospun polystyrene membrane for treatment of biodiesel's water-washing effluent using atomic force microscopy, *Desalination*, Vol. 329, pp. 1-8, 2013b.
- [35] K. P. Lee, T. C. Arnot, D. Mattia, A review of reverse osmosis membrane materials for desalination development to date and future potential, *Journal of Membrane Science*, Vol. 370, pp. 1-22, 2011.
- [36] M. Shirazi, A. Kargari, D. Bastani, L. Fatehi, Production of drinking water from seawater using membrane distillation (MD) alternative: direct contact MD and sweeping gas MD approaches, *Desalination and Water Treatment*, Vol. 52, pp. 2372-2381, 2014.
- [37] S. H. Shuit, Y. T. Ong, K. T. Lee, B. Subhash, S. H. Tan, Membrane technology as a promising alternative in biodiesel production: a review, *Biotechnology Advances*, Vol. 30, pp. 1364-1380, 2012.
- [38] M. Rezakazemi, A. Ebadi Amooghin, Montazer-M. M. Rahmati, A. F. Ismail, T. Matsuura, State of the art membrane based CO separation using mixed matrix membranes (MMMs): an overview on current status and future directions, *Progress in Polymer Science*, Vol. 39, pp. 817-861, 2014.
- [39] P. Andric, A. S. Meye, P. A. Jensen, K. Dam-Johnsen, Reactor design for minimizing product inhibition during enzymatic lignocellulose hydrolysis. II. Quantification of inhibition and suitability of membrane reactors, *Biotechnology Advances*, Vol. 28, pp. 407-425, 2010.
- [40] H. Sanaeepour, O. Hosseinkhani, A. Kargari, A. Ebadi Amooghin, A. Raisi, Mathematical modeling of a time-dependent extractive membrane bioreactor for denitrification of drinking water, *Desalination*, Vol. 289, pp. 58-65, 2012.
- [41] G. M. Rios, M. P. Belleville, D. Paolucci, J. Sanchez, Progress in enzymatic membrane reactors-a review, *Journal of Membrane Science*, Vol. 242, pp. 189-196, 2004.
- [42] S. Uemiya, Brief review of steam reforming using a metal membrane reactor. Topics in Catalysis, Vol. 29, pp. 79-84, 2004.
- [43] Y. Wang, X. Wang, Y. Liu, S. Ou, Y. Tan, S. Tang, Refining of biodiesel by ceramic membrane separation, *Fuel Processing Technology*, Vol. 90, pp. 422-427, 2009.
- [44] M. C. S. Gomes, N. C. Pereira, S. T. Davantel de Barros, Separation of biodiesel and glycerol using ceramic membranes, *Journal of Membrane Science*, Vol. 352, pp. 271-276, 2010.
- [45] M. J. Alves, S. M. Nascimento, I. G. Pereira, M. I. Martins, Biodiesel purification using micro and ultrafiltration membranes, *Renewable Energy*, Vol. 58, pp. 15-20, 2013.
- [46] J. Saleh, A. Y. Tremblay, M. A. Dube, Glycerol removal from biodiesel using membrane separation technology, *Fuel*, Vol. 89, pp. 2260-2266, 2010.
- [47] Gomes, M.C.S., Arroyo, P.A. & Pereira, N.C. Influence of acidified water addition on the biodiesel and glycerol separation through membrane technology. *Journal of Membrane Science*, 431, 28-36, 2013.
- [20] G. Cayli, S. Kusefoglu, Increased yields in biodiesel production from used cooking oils by a two steps process: comparison with one step process by using TGA, *Fuel Processing Technology*, Vol. 89, pp. 118-122, 2008.
- [21] M. Takht Ravanchi, T. Kaghazchi, A. Kargari, Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review, *Desalination*, Vol. 235, pp. 199-244, 2009.
- [22] O. Hosseinkhani, A. Kargari, H. Sanaeepour, Facilitated transport of CO S-EPDM ionomer membrane, *Journal of Membrane Science*, Vol. 469, pp. 151-161, 2014.
- [23] E. Mirtalebi, M. M. A. Shirazi, A. Kargari, M. Tabatabaei, S. Ramakrishna, Assessment of atomic force and scanning electron microscopes for characterization of commercial and electrospun nylon membranes for coke removal from wastewater, *Desalination and Water Treatment*, Vol. 52, pp. 6611-6619, 2014.
- [24] M. M. A. Shirazi, A. Kargari, M. Tabatabaei, Sweeping gas membrane distillation (SGMD) as an alternative for integration of bioethanol processing: study on a commercial membrane and operating parameters, *Chemical Engineering Communications*, Vol. 202, pp. 457-466, 2015.
- [25] P. Kazemi, M. Peydayesh, A. Bandegi, T. Mohammadi, O. Bakhtiari, Pertraction of methylene blue using a mixture of D2EHPA/M2EHPA and sesame oil as a liquid membrane, *Chemical Papers*, Vol. 67, pp. 722-729, 2013.
- [26] S. S. Madaeni, M. E. Aalami-Aleagha, P. Daraei, Preparation and characterization of metallic membrane using wire arc spraying, *Journal of Membrane Science*, Vol. 320, pp. 541-548, 2008.
- [27] S. Mohammadi, A. Kargari, H. Sanaeepour, K. Abbassian, A. Najafi, E. Mofarrah, Phenol removal from industrial wastewaters: a short review, *Desalination and Water Treatment*, Vol. 53, No. 8, pp. 2215-2234, 2015.
- [28] W. J. Lau, A. F. Ismail, Polymeric nanofiltration membranes for textile dye wastewater treatment: preparation, performance evaluation, transport modelling, and fouling control-a review, *Desalination*, 245, 321-348, 2009.
- [29] Khulbe, K.C., Feng, C. & Matsuura, T. The art of surface modification of synthetic polymeric membranes, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 115, pp. 855-895, 2010.
- [30] J. Kim, B. Van der Bruggen, The use of nanoparticles in polymeric and ceramic membrane structures: review of manufacturing procedures and performance improvement for water treatment, *Environmental Pollution*, Vol. 158, pp. 2335-2349, 2010.
- [31] C. Feng, K. C. Khulbe, T. Matsuura, R. Farnood, A. F. Ismail, Recent progress in zeolite/zeotype membranes, *Journal of Membrane Science and Research*, Vol. 1, pp. 49-72, 2015.
- [32] W. N. W. Salleh, A. F. Ismail, Carbon membranes for gas separation processes: recent progress and future perspective, *Journal of Membrane Science and Research*, Vol. 1, pp. 2-15, 2015.
- [33] M. Shirazi, S. Bazgir, M. M. Shirazi, S. Ramakrishna, Coalescing filtration of oily wastewaters: characterization and application of thermal treated electrospun polystyrene filters, *Desalination and Water Treatment*, Vol. 51, pp. 5974-5986, 2011.

- [48] Atadashi IM, Aroua MK, Abdul Aziz AR, Sulaiman NMN. High quality biodiesel obtained through membrane technology. *J Membr Sci*, 421-422:154-64, 2012.
- [49] W. Xu L. J. Gao, S. C. Wang, G. M. Xiao, Biodiesel production from soybean oil in a membrane reactor over hydro-talcite based catalyst. an optimization study, *Energy Fuel*, Vol. 27, pp. 6738-42, 2013.
- [50] W. Xu, L. J. Gao, S. C. Wang, G. M. Xiao, Biodiesel production in a membrane reactor using MCM-41 supported solid acid catalyst, *Bioresour Technol*, Vol. 159, pp. 286-91, 2014.
- [51] L. H. Cheng, Y. F. Cheng, S. Y. Yen, J. Chen, Ultrafiltration of triglyceride from biodiesel using the phase diagram of oil-FAME-MeOH, *J Membr Sci*, Vol. 330, pp. 156-65, 2009.
- [52] I. Reyes, G. Ciudad, M. Misra, A. Mohanty, D. Jeison, D. Navia, Novel sequential batch membrane reactor to increase fatty acid methyl esters quality at low methanol to oil molar ratio, *Chem Eng J*, Vol. 197, pp. 459-67, 2012.
- [53] P. Cao, M. A. Dubé, A. Y. Tremblay, Methanol recycling in the production of biodiesel in a membrane reactor, *Fuel*, Vol. 87, pp. 825-33, 2008.
- [54] M. A. Dubé, A. Y. Tremblay, J. Liu, Biodiesel production using a membrane reactor, *Bioresour Technol*, Vol. 98, pp. 639-47, 2007.
- [55] S. Baroutian, M. K. Aroua, A. A. Raman, N. M. Sulaiman, A packed bed membrane reactor for production of biodiesel using activated carbon supported catalyst, *Bioresour Technol*, Vol. 102, pp. 1095-102, 2011.
- [56] M. Safieddin Ardebili, B. Ghobadian, G. Najafi, A. Chegeni, Biodiesel production potential from edible oilseeds in Iran, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 15, pp. 3041-4, 2011.
- [57] M. Hajjari, M. Tabatabaei, M. Aghbashlo, H. Ghanavati, A review on the prospects of sustainable biodiesel production: A global scenario with an emphasis on waste-oil biodiesel utilization, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 72, pp. 445-464, 2017.