

کاربرد معیارهای شیمی سبز و فناوری‌های شدت‌بخشی فرآیند در تولید پایدار بیودیزل

احسان سرلکی^{۱*}، علی ماشاء الله کرمانی^۲، محمد حسین کیانمهر^۲، ایمان مرزبان^۱
^{۱*} دانشجوی دکتری مهندسی مکانیک بیوسیستم، گروه مهندسی فنی کشاورزی، پردیس ابوریحان، دانشگاه تهران،
e.sarlaki^{۶۸۵}@ut.ac.ir
^۲ به‌ترتیب استادیار و استاد، گروه مهندسی فنی کشاورزی، پردیس ابوریحان، دانشگاه تهران، تهران، ایران.

چکیده

در تولید و استفاده از بیودیزل می‌تواند مسیر پایداری را برای کاهش آلودگی‌های زیست محیطی ناشی از مصرف سوخت‌های فسیلی فراهم کند. به منظور کاهش اثرات زیست محیطی تولید بیودیزل، فرآیند شیمیایی بایستی به منظور کاهش تولید پسماند و مصرف انرژی بهینه‌سازی شود. بنابراین، طراحی واکنش‌های شیمیایی و فرآیند تولید بیودیزل با استفاده از اصول شیمی سبز به منظور توسعه فرآیندهای شیمیایی پایدار از اهمیت بالایی برخوردار است. مبانی شیمی سبز می‌تواند برای طراحی محصولات شیمیایی و فرآیندهایی که باعث کاهش یا حذف مواد مصرفی و تولیدی خطرناک می‌شود، استفاده شوند. مرسوم‌ترین روش تولید بیودیزل، واکنش تبادل استری روغن‌های خوراکی و پسماند است. با این حال، فرآیند تبادل استری برای تکمیل واکنش به واکنش دهنده‌های بیشتری نیاز دارد. بازده واکنش بیودیزل را می‌توان با ترکیب مبانی شیمی سبز و اثرات شدت‌بخشی فرآیند بهبود داد. فناوری‌های شدت‌بخشی فرآیند در تولید بیودیزل مانند ریزموج و فراصوت به دلیل بازیابی بیشتر محصول، تشکیل کمتر محصولات فرعی و کاهش مصرف انرژی می‌تواند موجب بهبود بازده واکنش شوند. علاوه بر این، استفاده از معیارهای شیمی سبز مانند E-factor، اقتصاد اتمی (بهره‌برداری)، شدت جرمی و یا بهره‌وری جرمی و بازده جرمی واکنش می‌تواند به طراحی ایمن‌تر و تولید بیودیزل با بهره‌وری بیشتر کمک کند. ارزیابی این شاخص‌های سبز نشان می‌دهد که متانول جایگزین بهتری برای تولید بیودیزل است و همچنین می‌تواند از منابع تجدیدپذیر تامین شود. شاخص‌های پایداری استفاده شده برای تولید بیودیزل همچنین می‌تواند برای انواع سوخت‌های زیستی و دیگر طرح‌های واکنش‌های شیمیایی، سنتز و توسعه فرآیند بکار گرفته شوند.

واژگان کلیدی: شیمی سبز، بیودیزل، ریزموج، فراصوت، اقتصاد اتمی، E-factor، شدت‌بخشی فرآیند.

Application of Green Chemistry Metrics and Process Intensification Technologies in Sustainable Biodiesel Production

Ehsan Sarlaki^{1*}, Alimashalah Kermani², Mohammad Hossein Kianmehr², Iman Marzban¹

¹Ph.D. Student of Mechanical Engineering of Biosystems, Department of Agrotechnology, College of Abouraihan, University of Tehran, Tehran, Iran.

²Assistant Professor and Professor respectively, Department of Agrotechnology, College of Abouraihan, University of Tehran, Tehran, Iran.

Abstract

Biodiesel production and utilization may provide a sustainable route to reduce environmental pollution caused by fossil fuel consumption. In order to minimize environmental impacts of biodiesel production, the chemical process should be optimized to decrease waste generation and energy consumption. Therefore, biodiesel chemical reactions and processes design using green chemistry principles in order to develop sustainable chemical processes is paramount significant. Green chemistry principles can be used to design chemical products and processes that reduce or eliminate the use and generation of hazardous substances. The most commonly used method in biodiesel production is transesterification of plant based and waste oil-based feedstock. However, the transesterification chemical reaction for completion required to excess reactants. The biodiesel reaction efficiency can be improved by incorporating the green chemistry principles and process intensification effects. Process intensification technologies for biodiesel production such as microwave and ultrasound can improve the reaction efficiency due to higher product recovery, low by-product formation, and reduced energy consumption. In addition, utilization of green chemistry metrics such as E-factor, atom economy (utilization), mass intensity or mass productivity, and reaction mass efficiency can help design safer and highly efficient biodiesel production. Evaluation of these green metrics indicates that methanol is a better alternative for biodiesel production as well as could be provided from renewable sources. Sustainability indicator used for biodiesel production also can be applied to various biofuels and other chemical reaction designs, synthesis and process development.

Keywords: Green chemistry, Biodiesel, Microwaves, Ultrasound, Atom economy, E-factor, Process intensification.

۱- مقدمه

به طور مستقیم به بهینه‌سازی پارامترهای کلیدی واکنش مرتبط است. واضح است که برخی از این پارامترها بایستی حداکثر شوند و بعضی دیگر به حداقل برسند. شیمی سبز و رویکردهای مهندسی به دنبال حداکثرسازی بازده و به حداقل رساندن خطرات ایمنی و زیست محیطی در طول چرخه حیات هستند. هدف اصلی شیمی سبز و اصول مهندسی سبز بر توسعه و بهبود تولید سریع‌تر و پاک‌تر متمرکز بوده و مبتنی بر طراحی آگاهانه سازگار با محیط‌زیست و استفاده از منابع تجدیدپذیر است. این پروتکل در هنگام توسعه فرآیندهای شیمیایی اجرا می‌شود و نقش مهمی در تولید مواد شیمیایی موثر، کاهش تقاضای انرژی، ایجاد پروسه‌های ایمن و جلوگیری از مصرف و تولید مواد شیمیایی خطرناک دارد (Cherubini, ۲۰۱۰).

در سال‌های اخیر تلاش‌های زیادی برای تولید سوخت‌های زیستی به شیوه‌ای محیط زیست پسند و پایدار صورت گرفته است. برای تحقق این امر، اصول شیمی سبز بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند. شیمی که بر اساس اصول پایداری بنا شود، شیمی سبز نامیده می‌شود. این اصول به طور عمده با طراحی و بهینه‌سازی فرآیند بر اساس مواد واکنشی، مصرف انرژی، کاهش پسماند و ملاحظات اقتصادی بنا شده و بر کاهش استفاده مواد شیمیایی سمی و خطرناک و حداکثر شیوه‌های ایمنی تاکید دارد و معمولا برای ارزیابی عملکرد واکنش‌های شیمیایی، فرآیندهای شیمیایی و طراحی سنتزهای شیمیایی در کاربردهای مختلف مانند شیمی، مهندسی شیمی و مهندسی فرآیند مورد استفاده قرار می‌گیرند. مفهوم کلی شیمی سبز و مهندسی سبز این است که بهبود واکنش



شکل ۱- مبانی دوازده گانه شیمی سبز

و مواد اولیه تجدیدپذیر، (۸) کاهش مشتقات، (۹) استفاده از کاتالیزورها، (۱۰) طراحی برای تجزیه‌پذیر بودن، (۱۱) آنالیز بلادرنگ برای جلوگیری از آلودگی و (۱۲) شیمی ایمن برای پیشگیری از حوادث. خلاصه‌ای از توصیفات این اصول در جدول ۱ آورده شده‌اند.

(Anastas and Warner ۱۹۹۸) مبانی دوازده گانه شیمی سبز (شکل ۱) را در سال ۱۹۹۸ برای شیمی ایمن و زیست محیط پسند تعریف کردند. مبانی شیمی سبز عبارتند از: (۱) پیشگیری از تولید پسماند، (۲) به حداکثر رساندن اقتصاد اتمی، (۳) سنتز شیمیایی با خطرات کمتر، (۴) طراحی مواد شیمیایی ایمن‌تر، (۵) حلال‌ها و شرایط واکنش ایمن‌تر، (۶) افزایش بازده انرژی، (۷) استفاده از منابع

جدول ۱- تعریف اصول دوازده گانه شیمی سبز

توصیف	اصل	
بهرتر است که از تولید پسماند پیشگیری شود تا اینکه پسماند بوجود آمده تیمار یا پاک‌سازی شود.	پیشگیری از تولید پسماند	۱
روش‌های تولید بایستی برای به حداکثر رساندن تولید مواد مورد استفاده در فرآیند به محصول نهایی طراحی شوند.	اقتصاد اتمی	۲
تا آنجا که امکان پذیر است، روش‌های تولید بایستی برای استفاده و ایجاد موادی که دارای فرآیند کمتر و بدون خطر برای سلامت انسان و محیط‌زیست هستند، طراحی شوند.	سنتز مواد شیمیایی با خطر کمتر	۳
محصولات شیمیایی بایستی به طور موثر بر عملکرد تولید و برای به حداقل رساندن سمیت آن‌ها طراحی شوند.	طراحی مواد شیمیایی ایمن‌تر	۴
استفاده از مواد کمکی (به عنوان مثال، حلال‌ها، شناساگرهای جداسازی و غیره) تا آنجا که ممکن است بایستی غیر ضروری و بی‌ضرر باشند.	حلال‌ها و شرایط واکنش ایمن‌تر	۵
الزامات انرژی فرآیندهای شیمیایی بایستی با توجه به اثرات زیست‌محیطی و اقتصادی آن‌ها شناسایی شده و باید به حداقل برسند. در صورت امکان، روش‌های تولید بایستی در دما و فشار محیط انجام شوند.	طراحی برای بازده انرژی	۶
ماده خام و یا ماده اولیه بایستی به جای پایان پذیر بودن، تجدید پذیر باشد و از نظر فنی و اقتصادی قابل اجرا باشد.	استفاده از مواد اولیه تجدیدپذیر	۷
مشتقات غیر ضروری (استفاده از گروه‌های مسدود کننده، محافظ/غیرمحافظ و تغییر موقتی فرآیندهای فیزیکی یا شیمیایی) باید به حداقل برسند یا در صورت امکان از آنها جلوگیری شود، چون چنین مراحل نیازمند شناساگرهای اضافه هستند و می‌توانند پسماند تولید کنند.	کاهش مشتقات	۸
معرف‌های کاتالیستی (در صورت امکان انتخابی) نسبت به معرف‌های استوکیومتری ترجیح داده می‌شوند.	کاتالیستی بودن	۹
محصولات شیمیایی بایستی به نحوی طراحی شوند که در انتهای عملکردشان، به محصولات قابل تجزیه بی‌ضرر تفکیک شوند و در محیط باقی نمانند.	طراحی برای تجزیه	۱۰
روش‌های تحلیلی بایستی توسعه یابند تا پیش و کنترل بلادرنگ و درون فرآیندی را قبل از تشکیل مواد خطرناک فراهم سازند.	آنالیز بلادرنگ برای جلوگیری از آلودگی	۱۱
مواد یا شکلی از ماده که در یک فرآیند شیمیایی به کار می‌روند بایستی به گونه‌ای انتخاب شوند که احتمال خطرات شیمیایی، از جمله انتشار گازها، انفجار و آتش‌سوزی را به حداقل برسانند.	شیمی ذاتا ایمن‌تر برای پیشگیری از حادثه	۱۲

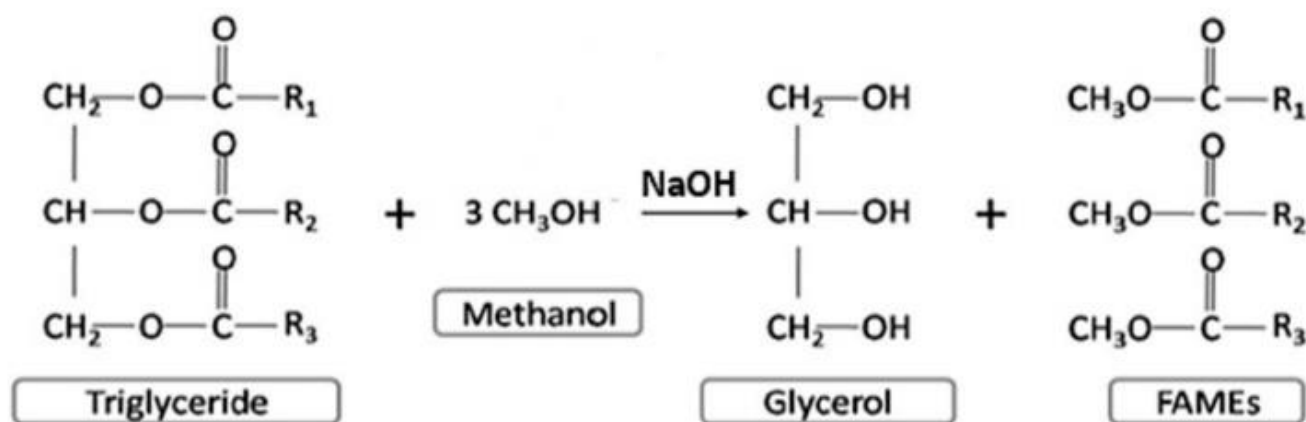
می‌کند (Moseley and Kappe, ۲۰۱۱; Loupy et al, ۲۰۰۱; Martinez-Guerra et al, ۲۰۱۴a, b; Martinez-Guerra and Gude, ۲۰۱۴a, b, c). امکان استفاده از پسماند به عنوان یک منبع جدید و توسعه فرآیندهای یکپارچه برای تولید چند محصول از زیست توده برای بهبود اقتصاد سوخت‌های تجدیدپذیر بسیار مطلوب است (Gude et al, ۲۰۱۳a). مبانی شیمی سبز برای فرآیندهای دیگر از جمله تولید اتانول با جزئیات بیشتر مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است (Sheldon, ۲۰۱۰) اما در زمینه تولید بیودیزل به ندرت مورد بحث بوده‌اند. شدت‌بخشی فرآیند تولید بیودیزل با استفاده از ریزموج و فراصوت هرگز از منظر شیمی سبز و توسعه فرآیند پایدار مورد بحث نبوده است. بنابراین، در این مقاله مروری نقش شیمی سبز و فناوری‌های شدت‌بخشی فرآیند در تولید بیودیزل مورد بحث قرار می‌گیرند.

این مبانی می‌توانند در هر فرآیندی که شامل تبدیل شیمیایی یک ترکیب به ترکیب دیگری است، استفاده شوند. شیمی سبز در صنایع مختلفی مانند داروسازی، پتروشیمی، غذا و سایر فرآیندهای صنعتی شیمی-مبنا بسیار کاربرد دارند (Beach et al, ۲۰۰۹; Lancaster, ۲۰۱۶). با این حال، با توجه به بحران‌های انرژی و محیط زیست، تولید سوخت‌های تجدیدپذیر مانند بیودیزل و بیواتانول، تبدیل به یک اولویت مهم زیست محیطی شده است. تولید کارآمد سوخت‌های تجدیدپذیر، یک حوزه چالش برانگیز و مهم در تحقیقات است. استفاده از مبانی شیمی سبز می‌تواند منجر به یک مسیر پایدار برای تولید سوخت‌های تجدیدپذیر شود. شیمی سبز، فرصت‌های خاصی را از طریق جایگزینی محصول، تولید مواد اولیه جدید، کاتالیست در محیط آبی، استفاده از فناوری‌های ریزموج و فراصوت، کاهش پسماند و حلال‌های جایگزین برای نوآوری فراهم

۲- مبانی تولید بیودیزل

مرحله متوالی است که واکنش‌های برگشت‌پذیر هستند. در مرحله اول، از تری گلیسرید، دی گلیسرید به دست می‌آید، از دی گلیسرید، مونو گلیسرید تولید شده و در مرحله آخر از مونوگلیسرید، گلیسرول حاصل می‌شود. در تمام این واکنش‌ها استرها تولید می‌شوند. رابطه استوکیومتری بین الکل و روغن ۳ به ۱ است. با این حال، الکل اضافی معمولاً برای پیشرفت و اتمام واکنش به منظور تولید محصول مورد نظر لازم است. این فرآیند عمدتاً برای کاهش ویسکوزیته مواد اولیه انجام می‌شود که گاهی اوقات ویسکوزیته بالا دارند و برای استفاده مستقیم در موتور دیزل مناسب نیستند. فرآیند تبادل استری می‌تواند تحت تاثیر پارامترهای مختلفی، از جمله اسیدهای چرب آزاد و محتوای آب، نسبت مولی الکل به روغن، نوع کاتالیست و مقدار آن، دمای واکنش و میزان سرعت همزنی باشد (Sharma and Singh, ۲۰۰۹).

روش‌های متعددی برای تولید بیودیزل وجود دارد که شامل استفاده مستقیم، ترکیب با سوخت‌های دیزل، ریز-امولسیون، تجزیه حرارتی (آتش‌کافت) و تبادل استری هستند (Gude et al, ۲۰۱۳b). مرسوم-ترین روش برای تولید بیودیزل واکنش تبادل استری روغن با الکل است. تبادل استری به عنوان فرآیندی تعریف می‌شود که استرهای اشباع و کربوکسیلیک اسیدهای اشباع نشده (تری گلیسریدها) در حضور یک کاتالیست با الکل به منظور تولید ترکیبی از استرهای اسید چرب به عنوان محصول اصلی (بیودیزل) و گلیسرول به عنوان محصول جانبی واکنش می‌دهند (Leung et al, ۲۰۱۰). همانطور که در شکل ۲ نشان داده شده است این واکنش به عنوان جایگزین یک گروه اسید با یک گروه آلکیل در نظر گرفته می‌شود (Marchetti et al, ۲۰۰۷). فرآیند کلی معمولاً یک دنباله از سه



شکل ۲- واکنش تبادل استری تبدیل تری گلیسریدها (روغن) به استرهای آلکیل اسید چرب (بیودیزل) در حضور متانول به عنوان الکل.

۳-۱- استفاده از پرتودهی ریزموج

استفاده از پرتودهی ریزموج در سنتز آلی به طور فزاینده‌ای در میان تمام صنایع شیمیایی کاربرد پیدا کرده است. محرکه تغییرات شیمیایی حرارت-مبنا با دو روش انجام می‌شوند: حرارت‌دهی مرسوم و حرارت‌دهی با ریزموج (Hayes, ۲۰۰۴). در روش اول، واکنش دهنده‌ها به آرامی با یک منبع حرارتی خارجی فعال می‌شوند. گرما به ماده منتقل شده که ابتدا از طریق دیواره‌های مخزن عبور می‌کند تا به حلال و واکنش دهنده‌ها برسد. این تکنیک یک روش آهسته و ناکارآمد برای انتقال انرژی به سیستم واکنش است. در روش دوم، ریزموج به طور مستقیم با تمام مولکول‌های مخلوط واکنش ارتباط دارد و منجر به افزایش سریع دما می‌شود. از آنجاییکه

۳-۲- شدت بخشی فرآیند

تولید بیودیزل از طریق واکنش تبادل استری می‌تواند تحت روش‌های حرارتی مرسوم انجام شود که معمولاً از صفحات داغ (هات پلیت) در مقیاس آزمایشگاهی، روغن و راکتورهای ژاکت‌دار گرمایش با آب در ترکیب با همزن‌های مکانیکی استفاده می‌شود. این فرآیند معمولاً زمان طولانی را برای اتمام واکنش نیاز دارد. فنون جدید مانند ریزموج و فراصوت به طور چشمگیری زمان واکنش را کاهش می‌دهند و همزمان عملکرد بیودیزل را از طریق اثر شدت بخشی فرآیند بهبود می‌دهند.

فعال‌سازی فراصوت کاملاً از سازو کار ریزموج متفاوت است. فراصوت با ایجاد حفره‌زایی باعث تولید ریز-حباب‌هایی شده که میزان انتقال جرم را افزایش داده و حرارت را در سطوح میکروسکوپی به علت سیکل‌های کشیدگی و فشردگی امواج اکوستیکی ایجاد می‌کنند (Suslick, ۱۹۹۰; Kasaai, ۲۰۱۳; Parkar et al, ۲۰۱۲a, b). پرتودهی فراصوت از دیگر منابع انرژی از لحاظ در معرض بودن، فشار و انرژی در هر مولکول و مدت زمان آن متفاوت است. در فراصوت، دما و فشارهای بسیار زیاد محلی و میزان نرخ گرمایش و سرمایش بالا از طریق فروپاشی حباب‌های حفره‌زا وجود دارد که یک سازو کار غیرمعمول برای تولید با انرژی بالا است. در فعال‌سازی فراصوت، مقادیر بسیار زیاد انرژی در زمان کوتاهی ایجاد شده که به درجه حرارت بالا منجر می‌شود، اما مدت زمان آن بسیار کوتاه است (تا 10^4) و در فراصوت در مقایسه با آتشکافت (پیرولیز)، دماها حتی بیشتر (پنج برابر تا ده برابر) هستند (Suslick and Crum, ۲۰۱۳; Gude and Grant, ۱۹۹۷).

۴- مقایسه فرآیندهای شدت بخشی

مقایسه روش‌های مختلف حرارت‌دهی در جدول ۲ ارائه شده است. برای تولید بیودیزل، تفاوت‌های اصلی شامل زمان واکنش، مقدار حلال، عملکرد، زمان جداسازی و مصرف انرژی ویژه هستند. زمان واکنش کوتاه‌تر، باعث صرفه‌جویی قابل توجه در انرژی شده که به اثرات ویژه ریزموج و فراصوت مربوط می‌شود. مقایسه مقادیر تولید بیودیزل در مقیاس آزمایشگاهی در شکل ۳ نشان داده شده است. تبادل استری پسماندهای روغن خوراکی با استفاده از روش‌های مرسوم (صفحه داغ آزمایشگاهی)، ریزموج و فراصوت انجام شده است. روش مرسوم حرارت‌دهی، طولانی‌ترین زمان واکنش (۱۰۵ دقیقه) را دارد و ریزموج زمان واکنش را تا ۶ دقیقه کاهش می‌دهد. دلایل افزایش نرخ واکنش برای حرارت‌دهی غیر مرسوم با حرارت-دهی مرسوم در جدول ۲ مقایسه شده است (Gude et al, ۲۰۱۲). هنگام استفاده از دستگاه‌های فراصوت مستقیم، دمای واکنش بدون هیچ گونه حرارت خارجی به مشابه شرایط ریزموج، افزایش می‌یابد. دمای مخلوط واکنش با بالای ۸۵ درجه سلسیوس تحت ۲ دقیقه زمان واکنش گزارش شده است. این امر بستگی به نسبت کاتالیست و حجم مخلوط واکنش دارد (Gude and Grant, ۲۰۱۳). میزان تولید بیودیزل (معادله ۱) و انرژی مورد نیاز (معادله ۲) بر اساس معادلات زیر محاسبه می‌شوند:

فرآیند توسط هدایت حرارتی مخزن محدود نمی‌شود، در نتیجه، فرآیند ریزموج یک فوق حرارت موضعی لحظه‌ای ناشی از چرخش دو قطبی یا هدایت یونی مولکول‌های قطبی موجود در مخلوط واکنش را ایجاد می‌کند. پرتودهی ریزموج، یک تابش الکترومغناطیسی با فرکانس بین $0/3$ تا 300 گیگاهرتز با طول موج‌های $0/1$ تا 1 متر است. آن‌های ریزموج تجاری که برای کاربردهای خانگی استفاده می‌شوند، با فرکانس $2/45$ گیگاهرتز کار می‌کنند و اغلب آزمایش‌های ریزموج شیمیایی در این فرکانس گزارش شده‌اند (طول موج $12/24$ سانتی متر) (Lidstrom et al, ۲۰۰۱). بیشترین جذب انرژی ریزموج با مواد واکنش (به عنوان مثال آب) در این فرکانس گزارش شده است. ریزموج، حرارت دی الکتریک را در موادی که دارای مومنتوم دو قطبی و قطبش یونی هستند، تولید می‌کند (Stuerga and Delmotte, ۲۰۰۲; Mingos, ۲۰۰۴; Gabriel et al, ۱۹۹۸; Baghurst and Mingos, ۱۹۹۱). مکانیسم‌های متعددی وجود دارد که مسئول این امر هستند، از جمله هدایت یونی، قطبش مولکولی (دو قطبی) و قطبش بین سطحی (بار فضایی) که ترکیبی از هدایت یونی و مومنتوم دو قطبی است (Taylor et al, ۲۰۰۵). انرژی مربوط به ریزموج به خودی خود بسیار کم است و توانایی شکستن پیوندهای شیمیایی را ندارد، اما برخی از اثرات حرارتی و غیر حرارتی ناشی از مکانیسم‌های ذکر شده را تولید می‌کند (Peterson, Metaxas and Meredith, ۱۹۹۲). ریزموج، به عنوان یک منبع انرژی، با برهمکنش با مواد در سطح مولکولی بدون تغییر ساختار مولکولی حرارت تولید می‌کنند (Refaat, ۲۰۱۰). حرارت‌دهی ریزموج مزایای متعددی نسبت به حرارت‌دهی مرسوم دارد مانند حرارت بدون تماس (کاهش گرمای زیاد از سطح مواد)، انتقال انرژی به جای انتقال گرما (تابش نفوذی)، کاهش گرادیان گرما، انتخابی-پذیری مواد و حرارت‌دهی حجمی، راه‌اندازی و توقف سریع و اثر حرارتی معکوس، یعنی حرارت از داخل مخلوط واکنش شروع می‌شود. مزایای مربوط به تولید بیودیزل با ریزموج می‌تواند شامل حرارت‌دهی مؤثرتر، حرارت سریع کاتالیست‌ها، کاهش اندازه تجهیزات، پاسخ سریع‌تر به کنترل حرارت فرآیند، راه‌اندازی سریع-تر، افزایش تولید و حذف مراحل بی اهمیت فرآیند باشند (Chemat-Djenni et al, ۲۰۰۷).

۳-۲- استفاده از پرتودهی فراصوت

دارد، در حالیکه فرآیندهای ریزموج و فراصوت به ترتیب به ۲۸۸ و ۶۰ کیلوژول انرژی نیاز دارند. این قضیه نشان می‌دهد که فنون حرارت‌دهی غیر مرسوم و فنون همزنی (شدت بخشی فرآیند) دارای پتانسیل بالقوه‌ای برای کاهش مصرف انرژی هستند. یکی دیگر از مزایای مهم در فرآیند ریزموج این است که محصول با کیفیت بالایی از بیودیزل را در مقایسه با دو روش دیگر فراهم می‌کند. تبادل استری مرسوم و فراصوت شامل تشدید همزنی مخلوط واکنش هستند، در نتیجه زمان جداسازی افزایش و کاهش عملکرد و کیفیت محصول را در پی دارند (Patil et al, ۲۰۱۰; Gude et al, ۲۰۱۱).

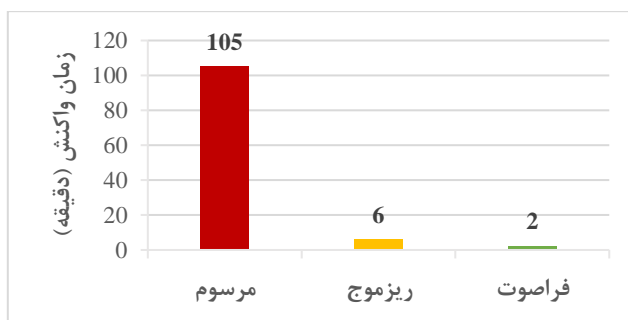
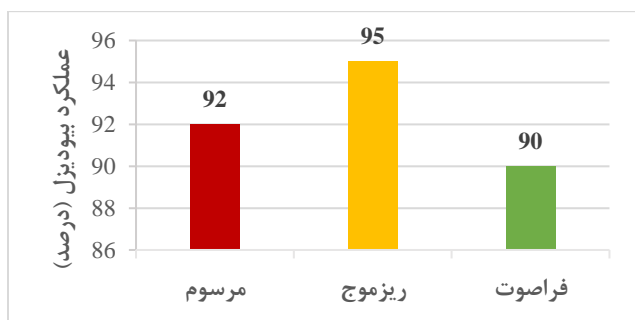
$$\text{Biodiesel Yield (\%)} = \frac{\text{Biodiesel Produced (g)}}{\text{Waste cooking oil (g)}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Energy Required (kJ)} = \text{Power supplied (W)} \times \text{reaction time (t)} \quad (2)$$

همانطور که در شکل ۳ نشان داده شده است، افزایش زمان واکنش منجر به افزایش هزینه‌های انرژی می‌شود. حرارت‌دهی معمولی با یک صفحه داغ آزمایشگاهی نیاز به حدود ۳۱۵۰ کیلوژول انرژی

جدول ۲- مقایسه روش‌های حرارت‌دهی مرسوم، ریزموج و فراصوت در تولید بیودیزل

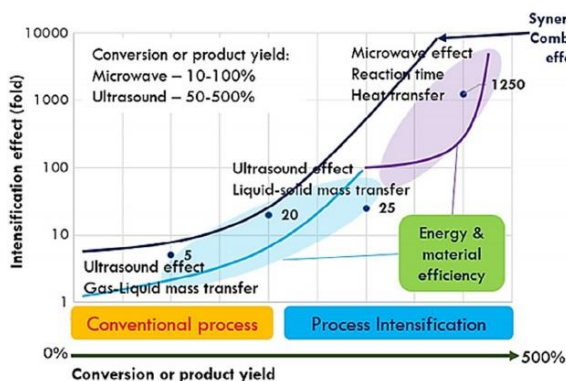
حرارت‌دهی مرسوم	حرارت‌دهی ریزموج	حرارت‌دهی فراصوت
شیب گرمایی (از خارج به داخل)	شیب حرارتی معکوس (از داخل به خارج)	شیب حرارتی محدود به علت همزنی
جریان‌های هدایتی و همرفتی	لکه‌های داغ ^۱ در سطح مولکولی	تشکیل و فروپاشی میکرو حباب (سیکل‌های فشردگی و کشیدگی ^۲)
زمان فرآیند طولانی‌تر	حرارت‌دهی خیلی کوتاه و لحظه‌ای	زمان جداسازی نسبتاً کوتاه دارند که به سریعی ریزموج نیستند.
بدون ذخیره حلال	امکان ذخیره حلال	امکان ذخیره حلال
کیفیت و کمیت محصول تحت تاثیر هستند	امکان تولید محصول با کیفیت یا کمیت بالا	کمیت و کیفیت محصول به مانند حرارت‌دهی متداول
زمان‌های جداسازی طولانی	زمان‌های جداسازی کوتاه	زمان‌های جداسازی کمتر از حرارت‌دهی متداول
مصرف انرژی بالا	مصرف انرژی پایین و متوسط	مصرف انرژی پایین و متوسط
فرآیند ساده	فرآیند خیلی ساده	پیچیدگی متوسط



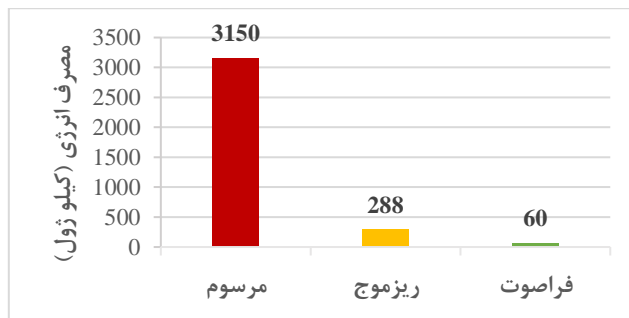
^۱. Hot spots

^۲. Compression and rarefaction cycles

می‌تواند باعث ایجاد نقاط داغ و فرار حرارتی^۱ شوند. این پدیده به وضوح نشان‌دهنده نیاز به وجود یک سازو کار همزنی است که بتواند حرارت یکنواخت مواد واکنش دهنده و انتقال جرم را تضمین کرده و باعث بهبود حرارت‌دهی توسط ریزموج شود. به طور مشابه، فراصوت توانایی بهبود انتقال گرما و جرم در محیط واکنش را به دلیل تشدید همزنی ناشی از حفره‌زایی آکوستیکی دارد. تشکیل، رهایش و فروپاشی این ریز-حباب‌ها، سیکل‌های سرمایشی و گرمایشی را در مقیاس‌های میکرو همراه با انتشار گرما و فشار بالا فراهم می‌کند. از آنجاییکه این انرژی در سطح میکرو آزاد می‌شود، این انرژی برای ایجاد افزایش دمای بالا در محیط واکنش کافی نیست و بستگی به زمان فراصوت، حجم یا طرح راکتور و نوع واکنش دارد. این امر به وضوح یک محدودیت را برای واکنش‌های فراصوتی ایجاد می‌کند (Martinez-Guerra and Gude, ۲۰۱۴a). واکنش فراصوتی نیاز به گرمای خارجی برای افزایش سینتیک فرآیند دارد. با توجه به محدودیت‌های ذکر شده برای فنون شدت بخشی فرآیند، طراحی یک سیستم هیبریدی و ترکیبی که شامل اثرات حرارتی و همزنی باشد، ضرورت پیدا می‌کند که می‌تواند نتایج خروجی فرآیند را بهبود دهد. از آنجاییکه استفاده موثر از مواد شیمیایی، مصرف انرژی و مواد واکنش دهنده موضوعات مهمی هستند، در این بین نقش اصول شیمی سبز می‌تواند مدنظر قرار گرفته شوند (Cravotto and Cintas, ۲۰۰۷). مزایای فوق‌العاده حاصل از اثرات شدت بخشی فرآیند می‌تواند در مقیاس بزرگ، اقتصادی باشد. لازم به ذکر است که در حال حاضر فناوری‌های ترکیبی به طور ایده آل برای تولید محصولات زیستی ارزشمند و سوخت‌های زیستی ثابت شده‌اند.



شکل ۴- اثرات شدت بخشی فرآیند توسط ریزموج (میدان الکترومغناطیسی) و فراصوت (میدان حفره‌زایی) (Gude, ۲۰۱۵).



شکل ۳- مقایسه تبدیل پسماند روغن خوراکی با روش‌های مرسوم و غیر مرسوم (نکته: حرارت‌دهی مرسوم با استفاده از یک صفحه داغ با توان ۵۰۰ وات، ریزموج در ۸۰۰ وات و پرتودهی فراصوت در ۵۰۰ وات استفاده شده است. دیگر شرایط: پسماند روغن خوراکی ۱۰ میلی لیتر، نسبت مولی متانول به روغن ۹ به ۱ و مقدار ۱ درصد کاتالیست NaOH). (Gude et al, ۲۰۱۳a).

۵- اثر ترکیبی فناوری‌های شدت بخشی فرآیند (ترکیب ریزموج و فراصوت)

فناوری ریزموج، اثرات تولید شده توسط برهمکنش الکترومغناطیسی با مواد واکنش را دریافت می‌کند که اغلب باعث افزایش انتقال حرارت شده و نتایج بسیار متمایزی در سنتزهای شیمیایی ایجاد می‌کند (England, ۲۰۰۳). اثر فراصوت شامل حفره‌زایی آکوستیکی است که توسط برهمکنش امواج فراصوتی با ترکیبات واکنش ایجاد شده و منجر به تشدید همزنی برای افزایش انتقال جرم در مخلوط واکنش می‌گردد و منجر به بهره‌وری بیشتر می‌شود (Luo, ۲۰۱۴; Gude and Grant, ۲۰۱۳). به عنوان مثال، شدت بخشی فرآیند توسط فراصوت می‌تواند انتقال جرم در بین اجزای فاز در حالت گاز-مایع را تا پنج برابر افزایش دهد، در حالی که انتقال جرم فاز در حالت مایع-جامد می‌تواند به ۲۰ تا ۲۵ برابر افزایش یابد و محصول را به میزان قابل توجهی افزایش دهد (شکل ۴). با توجه به افزایش سریع حرارت، زمان واکنش می‌تواند به طور قابل ملاحظه‌ای توسط حرارت‌دهی ریزموج تا ۱۲۵۰ دقیقه کاهش یابد (Stankiewicz, ۲۰۰۶). این دو پرتودهی همچنین می‌توانند به دلیل افزایش محصول و عملکرد بیشتر باعث افزایش بازده شوند. اگرچه فناوری ریزموج حرارت‌دهی سریعی را برای مواد واکنش فراهم می‌کند، اما انتقال جرم واکنش در این فناوری اغلب با مشکل مواجه می‌شود (Martinez-Guerra and Gude, ۲۰۱۴a). علاوه بر این، ریزموج با مواد واکنش در نرخ بالا ارتباط برقرار می‌کنند که

^۱ Hot spot formation and thermal runaway

فرآیند در بسیاری از موارد می‌تواند منجر به E-factor های فوق العاده زیاد شده و مقایسه‌های معنی‌دار فرآیند را با مشکل مواجه می‌سازد. E-factor بیشتر، به معنای پسماند بیشتر و در نتیجه، ردآثرهای زیست محیطی بیشتر است. E-factor ایده آل صفر است. به عبارت ساده، جرم کل مواد اولیه منهای جرم کل محصول است، که همه آنها به جرم کل محصول تقسیم می‌شوند. به عنوان مثال، فرآیند پالایش روغن دارای E-factor کمتر از ۰/۱ در مقایسه با صنایع شیمیایی (E-factor بین ۵ و ۵۰) و فرآیندهای داروسازی با E-factor بین ۲۵ تا ۱۰۰ است. این اعداد نشان می‌دهد که فرآیندهای شیمیایی داروسازی، بزرگترین محدودیت را برای اجرای مبانی شیمی سبز برای کاهش تولید پسماند دارند (Sheldon, ۲۰۰۰, Roger and Sheldon, ۱۹۹۷). برای تولید بیودیزل، E-factor می‌تواند بسیار کوچک باشد بدین معنی که فرآیند محیط زیست پسند است. برای یک واکنش معمولی تبادل استری در تولید بیودیزل از روغن‌های گیاهی، محاسبات ساده زیر می‌تواند انجام شوند. تولید بیودیزل اساساً نیاز به مواد اولیه‌ای مانند روغن گیاهی، یک الکل به عنوان واکنش‌دهنده و یک کاتالیست دارد. بازده تبدیل بیش از ۹۰ درصد گزارش شده است (Grant and Gude, ۲۰۱۳). E-factor برای واکنش بیودیزل می‌تواند به صورت زیر نوشته شود:

$$\text{معادله} \quad \text{Biodiesel } E - \text{factor} = \frac{\text{Glycerol (kg)} + \text{Unconverted oil} + \text{Excess methanol}}{\text{kg (Biodiesel)}} \quad (۴)$$

در بعضی موارد، گلیسرول به عنوان یک محصول مفید در نظر گرفته می‌شود؛ بنابراین E-factor را می‌توان به صورت زیر بیان کرد:

$$\text{معادله} \quad \text{Biodiesel } E - \text{factor} = \frac{\text{Unconverted oil} + \text{Excess methanol}}{\text{kg (Biodiesel)}} \quad (۵)$$

به عنوان مثال، بر حسب تئوری، در تبدیل ۱۰۰ درصد با توجه به روابط استوکیومتری، برای هر ۱۰۰ پوند روغن واکنش‌داده با ۱۰ پوند الکل، ۱۰۰ پوند بیودیزل (استرهای آلکیل اسید چرب، FAAEs) و ۱۰ پوند گلیسرول می‌تواند تولید شود. E-factor مطابق با دو معادله فوق می‌تواند به صورت زیر باشد:

۶- معیارهای شیمی سبز برای سنتز بیودیزل

توسعه سیستم‌های شیمیایی پایدار منوط به استفاده از معیارهای عملکردی شیمی سبز برای کاهش اثرات منفی زیست محیطی فرآیندهای شیمیایی و صنعتی است (Clark et al, ۲۰۱۷; Gude, ۲۰۰۹). فرآیندهای شیمیایی باید برای تولید پسماند و مصرف انرژی کمتر، بهینه‌سازی شوند. معیارهای سبز زیر زمانی مفید هستند که برای اندازه‌گیری یا ارزیابی سبز بودن یک فرآیند شیمیایی باشند (Constable et al, ۲۰۰۲).

✚ E-factor (عامل زیست محیطی)

✚ اقتصاد اتمی (بهره‌برداری) یا بازده اتمی

✚ شدت جرمی و بهره‌وری جرمی

✚ بازده جرمی واکنش

سایر عوامل مهمی که می‌توانند مورد توجه قرار بگیرند و با این معیارها مرتبط نباشند شامل نگرانی‌های انرژی (فرآیند داخلی و خارجی)، استفاده از مواد اولیه تجدیدپذیر (مواد اولیه راه‌انداز)، انواع واکنش، کاتالیست‌ها در مقابل واکنش‌دهنده‌های استوکیومتری، ایمنی، آنالیز چرخه حیات و تقسیمات زیست محیطی هستند. در ادامه، به اثر این معیارها بر تولید پایدار بیودیزل پرداخته خواهد شد.

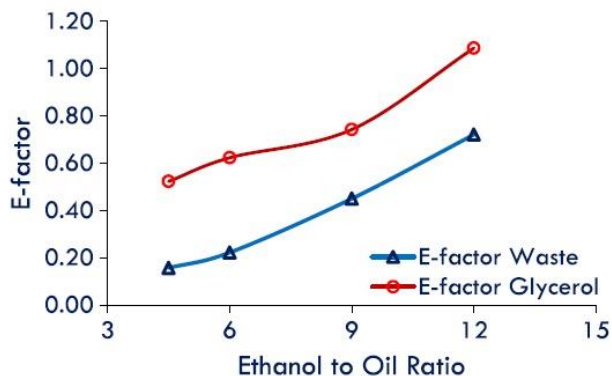
E-factor -۱-۶

فاکتور زیست محیطی (E-factor) توسط Roger Sheldon (۱۹۹۷, ۲۰۱۰) پیشنهاد شد و میزان کل پسماندهای تولید شده در یک فرآیند را در نظر می‌گیرد. این فاکتور به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\text{معادله} \quad E - \text{factor} = \frac{\text{Total waste (kg)}}{\text{kg product}} \quad (۳)$$

E-factor، نشان‌دهنده میزان پسماندهای واقعی تولیدشده در فرآیند است و هر چیزی را شامل می‌شود اما محصول مورد نظر بایستی برای آن تعریف شده باشد (Sheldon, ۲۰۱۰). این معیار، عملکرد شیمیایی را در نظر می‌گیرد و شامل معرف‌ها، اتلاف حلال، کمک‌های فرآیند و سوخت (انرژی ورودی) هستند. آب به طور کلی در E-factor نادیده گرفته می‌شود، زیرا دربرگیری همه آب‌های

پالایش بیودیزل تولیدشده از واکنش‌های کاتالیست همگن مورد نیاز است. اگر مصرف آب در کل فرآیند چرخه حیات در نظر گرفته شود، E-factor برای تولید بیودیزل می‌تواند بسیار زیاد باشد. با این حال، همانند سایر فرآیندها، E-factor با توجه به مواد اولیه مورد استفاده در واکنش متبادل استری به نظر می‌رسد به عنوان یک معیار برای مقایسه فرآیندهای صنعتی مختلف محک مناسبی باشد. فرآیند شستشوی بیودیزل نیاز به نسبت ۱:۰/۵ آب به بیودیزل برای حذف متانول واکنش نداده و کاتالیست دارد. از آنجاییکه آب به عنوان واکنش دهنده در واکنش متبادل استری اصلی استفاده نمی‌شود، از آن می‌توان صرف نظر کرد. E-factor، همچنین میزان انرژی ورودی مورد نیاز (رداثر انرژی) را در فرآیند در نظر می‌گیرد. تولید انرژی شامل استفاده بسیار زیاد از منابع آب است. این امر می‌تواند تاثیر قابل توجهی زیست محیطی بر روی پایداری کلی داشته باشد.



شکل ۵- اثر نسبت واکنش دهنده‌ها بر روی E-factor واکنش متبادل استری WCO (شرایط واکنش در جدول ۳ آورده شده است)

۲-۶- اقتصاد اتمی (AE)

به طور کلی دستیابی به حداکثر عملکرد و انتخاب‌پذیری محصول، عوامل حاکم بر سنتز شیمیایی هستند (Li et al, ۲۰۰۸). با این حال، شناخت رابطه استوکیومتری اجازه می‌دهد تا کمترین مقدار نظری را که انتظار می‌رود، پیش‌بینی نماییم. این مورد را می‌توان به لحاظ نظری قبل از مطالعات تجربی انجام داد. مفهوم اقتصاد یا کاربرد اتمی یک ارزیابی سریع از سازگار نبودن زیست محیطی فرآیندهای جایگزین برای تولید یک محصول خاص است (Sheldon, ۱۹۹۲; Trost, ۱۹۹۱, ۱۹۹۵). اقتصاد اتمی، نسبت اتم-های واکنش دهنده‌ای را اندازه‌گیری می‌کند که برای محصول مورد

$$\text{Biodiesel E - factor} = \frac{10 \text{ (kg)} + 0 + 0}{100 \text{ kg (Biodiesel)}} = 0.1$$

$$\text{Biodiesel E - factor} = \frac{0 + 0}{100 \text{ kg (Biodiesel)}} = 0$$

جدول ۳- داده‌های مواد واکنش دهنده و محصول برای محاسبات E-factor

محصولات			واکنش دهنده‌ها		
مواد واکنش نداده (گرم)	گلیسرول (گرم)	بیودیزل (گرم)	کاتالیست (گرم)	اتانول (گرم)	روغن (گرم)
۳/۴	۵/۲	۱۶/۵	۰/۱۸	۶/۳	۲۰
۴/۹	۵/۴	۱۶/۵	۰/۱۸	۸/۴	۲۰
۹/۳	۳/۵	۱۷/۳	۰/۱۸	۱۲/۵	۲۰
۱۴	۳/۴	۱۶	۰/۱۸	۱۶/۷	۲۰

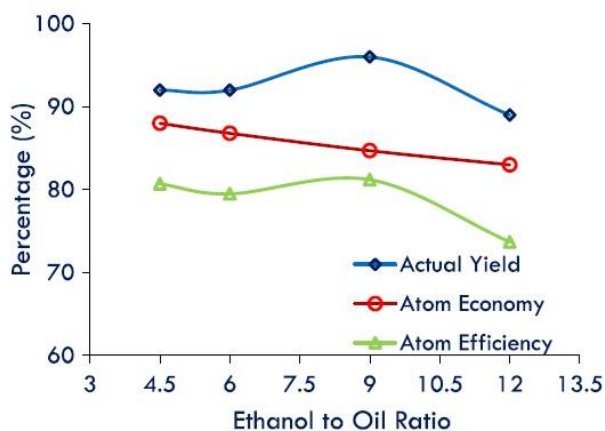
از آنجاییکه واکنش‌ها در شرایط تعادل شیمیایی یا ترمودینامیکی فرآیند نمی‌شوند، واکنش دهنده‌های اضافی مورد نیاز هستند تا واکنش‌ها را به اتمام برسانند. داده‌های زیر از یک مطالعه آزمایشگاهی برای واکنش متبادل استری روغن گیاهی در نسبت‌های مختلف اتانول به روغن تحت پرتودهی ریزموج بدست آمده است (جدول ۳). سه ستون اول نشان دهنده واکنش دهنده‌ها (مواد اولیه + الکل + کاتالیست) هستند و سه ستون بعدی محصولاتی را که برای یک واکنش به کمک ریزموج به مدت دو دقیقه به دست آمده است را نشان می‌دهد. مواد واکنش نداده آنهایی هستند که در جریان فرآیندهای شستشو و خشک کردن تلف می‌شوند. به عنوان مثال، اتانول اضافی مورد استفاده در این واکنش از طریق تبخیر و کاتالیست از طریق شستشو با آب از بین می‌روند.

هنگامیکه گلیسرول یک محصول مفید محسوب شود، E-factor برای آزمایش‌های بالا بین ۰/۱۶ تا ۰/۷۲ برای نسبت‌های مختلف الکل بدست می‌آید که در شکل ۵ نشان داده شده است. هنگامیکه گلیسرول به عنوان پسماند در نظر گرفته می‌شود، E-factor بین ۰/۵۲ تا ۱/۱ است. نسبت بهینه اتانول برای کاهش تلفات حلال و تولید پسماند بسیار مهم است. E-factor می‌تواند با اندازه فرآیند تولید متغیر باشد به طوریکه سیستم‌های کوچکتر می‌توانند مقادیر بالاتری داشته باشند و بالعکس. آب برای رشد گیاهان و فرآیندهای

ذاتا غیر-اقتصاد اتمی هستند، زیرا اتم‌های حذف شده همیشه به عنوان پسماند از بین می‌روند. بنابراین، برای یک واکنش اقتصاد اتمی، شیمی‌دانان صنعتی به راحتی واکنش‌های بازسازی و افزودن را نسبت به واکنش‌های جایگزینی و حذف که کمتر محیط زیست پسند هستند، ترجیح می‌دهند. از آنجاییکه اقتصاد اتمی، بهره‌وری اندیکاتوری و نظری واکنش دهنده‌ها را فراهم می‌کند، بازده اتمی واقعی می‌تواند با استفاده از عبارت زیر محاسبه شود:

$$\text{Atom Efficiency} = \frac{\text{atom economy}}{\text{yield}} \quad \text{معادله (۱۰)}$$

برای محاسبه بازده اتمی واکنش تبادل استری از داده‌های جدول ۲ استفاده شد. عملکرد واقعی واکنش بین ۸۹ تا ۹۶ درصد بدست آمد، در حالیکه اقتصاد اتمی با افزایش مصرف واکنش دهنده‌ها (از ۸۸ تا ۸۳ درصد)، برای مورد الکل کاهش یافت (شکل ۶). زمانیکه بازده اتمی با استفاده از عملکرد واقعی و اقتصاد اتمی محاسبه شد (نشان‌دهنده بازده واقعی واکنش تبادل استری است)، بازده اتمی بین ۷۳/۷ تا ۸۱/۲ درصد متغیر بود.



شکل ۶- اثر نسبت واکنش دهنده‌ها بروی اقتصاد اتمی، بازده اتمی و عملکرد واقعی واکنش تبادل استری پسماند روغن‌های خوراکی

۳-۶- شدت جرمی (MI)

نظر از یک واکنش شیمیایی وارد می‌شوند. بنابراین محاسبه اقتصاد اتمی نشان‌دهنده نسبت اتم‌های واکنش دهنده به مواد پسماند است. اقتصاد اتمی به عنوان نسبت جرم مولکولی محصولات مورد نظر تقسیم بر جرم‌های مولکولی واکنش دهنده‌ها تعریف می‌شود. به عنوان مثال، اقتصاد اتمی برای یک واکنش می‌تواند به صورت زیر بیان شود:



$$\text{Atom Economy} = \frac{\text{Molecular weight of } (C + D)}{\text{Molecular weight of } (A + B)} \quad \text{معادله (۷)}$$

برای واکنش تبادل استری تولید بیودیزل اقتصاد اتمی به صورت معادله ۸ نوشته می‌شود:

$$\text{Atom Economy} = \frac{\text{Molecular weight of Biodiesel (FAMES)}}{\text{Molecular weight of (oil + alcohol)}} \quad \text{معادله (۸)}$$

در مواردی که گلیسرول به عنوان محصول مفید در نظر گرفته می‌شود، معادله اقتصاد اتمی به صورت زیر است:

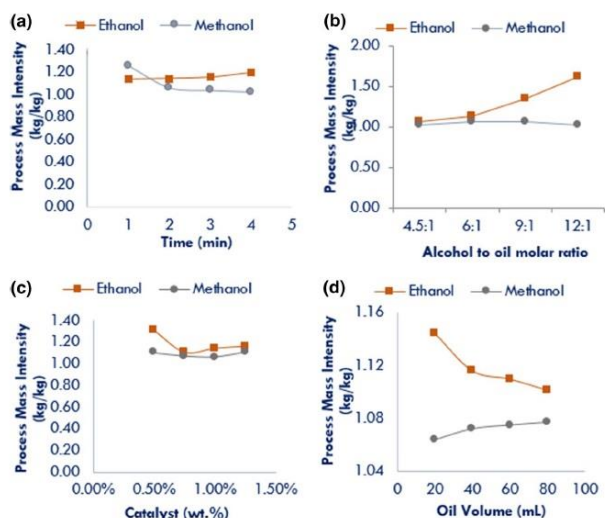
$$\text{Atom Economy} = \frac{\text{Molecular weight of Biodiesel and Glycerol}}{\text{Molecular weight of (oil + alcohol)}} \quad \text{معادله (۹)}$$

به طور کلی، اقتصاد اتمی یک واکنش به واکنش دهنده‌های استفاده شده و نوع واکنش شیمیایی بستگی دارد. اکثر واکنش‌های شیمیایی می‌توانند به عنوان بازسازی^۱ (مهاجرت یک گروه آلکیل)، افزودن^۲، جایگزینی^۳ (به عنوان مثال، کلرزی متان) یا حذف^۴ (به عنوان مثال، رطوبت‌گیری) طبقه‌بندی شوند. واکنش‌های بازسازی و افزودن به دلیل طبیعت‌شان اقتصاد اتمی هستند، زیرا آنها به سادگی اتم‌های واکنش دهنده را در بعضی مولکول‌ها جانشانی کرده یا در یک مولکول ثانویه آغشته‌سازی می‌کنند. واکنش‌های جایگزینی، شامل تعویض یک گروه با دیگر گروه‌ها بوده و در نتیجه به طور طبیعی، اقتصاد اتمی ضعیفی دارند. واکنش‌های حذف نیز

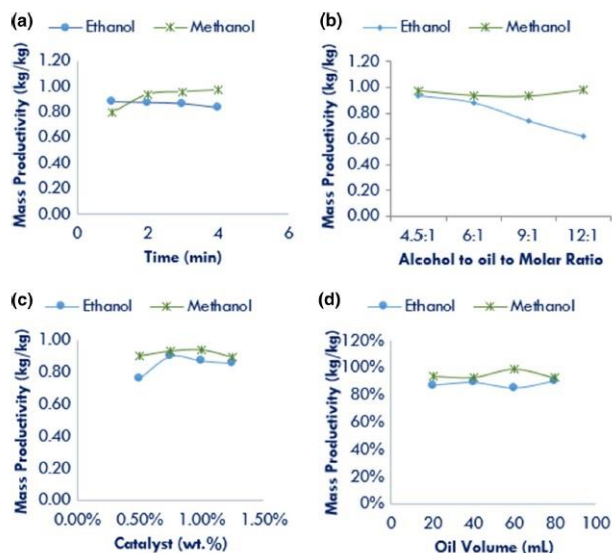
^۳. Substitution
^۴. Elimination

^۱. Rearrangement
^۲. Addition

کیلوگرم بر کیلوگرم) تقریباً با استفاده از متانول به دست می‌آید. MI هنگام استفاده از اتانول نیز نزدیک به واحد است. بنابراین، هر دوی این الکل‌ها، می‌توانند محلول‌ها یا حلال‌های سبز باشند که برای تولید بیودیزل متانول بهتر از اتانول است. لازم به ذکر است که در نسبت‌های الکل بیشتر، بهره‌وری جرمی برای اتانول کاهش می‌یابد که عمدتاً به نتایج تجربی آزمایشگاهی بستگی دارد.



شکل ۷- نتایج شدت جرمی (MI) برای اثر همزمان ریزموج-فراصوت در تبادل استری WCO برای زمان‌های واکنش، نسبت‌های مولی الکل به روغن، غلظت‌های کاتالیست و حجم‌های روغن مختلف



شکل ۸- نتایج بهره‌وری جرمی (MP) برای اثر همزمان ریزموج-فراصوت در تبادل استری WCO برای زمان‌های واکنش، نسبت‌های مولی الکل به روغن، غلظت‌های کاتالیست و حجم‌های روغن مختلف

یکی دیگر از معیارهای مهم در این واکنش‌ها، شدت جرمی (MI) است. شدت جرمی به صورت زیر بیان می‌شود: (Curzons et al, ۲۰۰۱)

$$\text{معادله} \quad \text{Mass Intensity} = \frac{\text{Total mass used in a process (kg)}}{\text{Mass of product (kg)}} \quad (11)$$

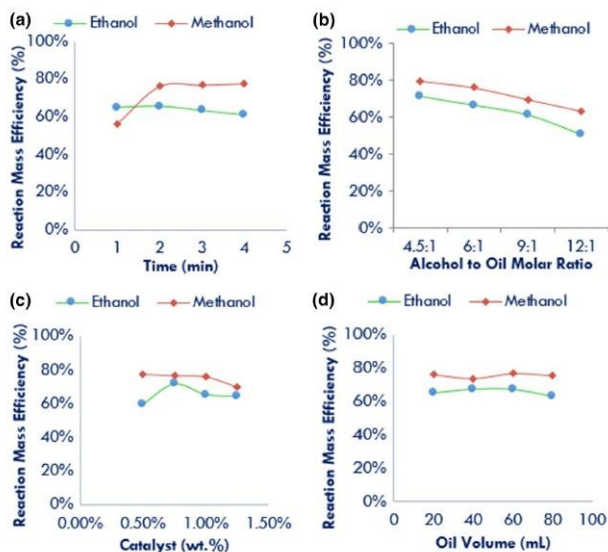
شدت جرمی مواردی از قبیل محاسبه عملکرد، استوکیومتری، حلال و واکنش دهنده مورد استفاده در واکنش را در نظر می‌گیرد و به صورت درصد وزنی-وزنی بیان می‌شود. در حالت ایده آل، MI به ۱ نزدیک می‌شود. مجموع جرم‌ها شامل همه چیزهایی است که در فرآیند یا مراحل فرآیند به استثنای آب، مانند واکنش دهنده‌ها، معرف‌ها، حلال‌ها، کاتالیست‌ها و غیره استفاده می‌شود. مجموع جرم همچنین شامل تمام جرمی است که در اسیدها، شستشوی حلالی با نمک یا محلول آلی و حلال‌های آلی که برای استخراج استفاده می‌شود، هستند. به مانند E-factor، آب از محاسبات جرم نادیده گرفته می‌شود، زیرا اطلاعات جرمی را در بسیاری از فرآیندها از بین می‌برد. همچنین رابطه MI با E-factor به صورت معادله (۱۲) بیان می‌شود:

$$\text{معادله} \quad E - \text{Factor} = MI - 1 \quad (12)$$

معکوس رابطه شدت جرمی و تبدیل آن به درصد، به عنوان بهره‌وری جرمی (MP) نامیده می‌شود.

$$\text{معادله} \quad \text{Mass Productivity} = \frac{1}{MI} \times 100 = \frac{\text{Mass of product}}{\text{Total mass in process}} \times 100 \quad (13)$$

نتایج برای MI و MP با استفاده از حلال‌های مختلف (متانول و اتانول) به ترتیب در شکل‌های ۷ و ۸ برای شرایط مختلف واکنش نشان داده شده است (Martinez-Guerra, ۲۰۱۶). شدت جرمی فرآیند در هنگام استفاده از اتانول بسیار بیشتر است، زیرا جرم کل مورد استفاده در این فرآیند بازیابی نشده و جرم محصول نهایی کم است. با وجود این واقعیت، نتایج نشان داد که MI ایده آل (۱)



شکل ۹- نتایج بازده جرمی واکنش (RME) برای اثر همزمان ریزموج- فراصوت در تبادل استری WCO برای زمان‌های واکنش، نسبت‌های مولی الکل به روغن، غلظت‌های کاتالیست و حجم‌های روغن مختلف

۷- نقش کاتالیست‌ها

۷-۱- واکنش‌های بدون کاتالیست

کاتالیست‌های متنوعی از طبیعت همگن و ناهمگن در واکنش تبادل استری استفاده می‌شوند. از میان آنها، کاتالیست‌های همگن نتایج خوبی را نشان داده‌اند. با این حال، علیرغم مزایای آنها مانند فعالیت-های بالا و انتخاب‌پذیر بودن، در مقایسه با همتایان ناهمگن، کاتالیست‌های همگن مشکلات زیادی دارند. بازیابی کاتالیست در یک فرم فعال مناسب برای بازیافت، اغلب زحمت فراوان دارد و محصول با بقایای کاتالیست می‌تواند آلوده شود (Tang et al, ۲۰۰۵)؛ (Sheldon, ۲۰۰۸). از سوی دیگر، کاتالیست‌های ناهمگن محصولات نهایی پاک‌تری را ارائه می‌کنند، اما چندین مشکل در فرآیند برای غلبه بر محدودیت‌های انتقال جرم وجود دارد. واکنش تبادل استری بدون استفاده از کاتالیست، به نظر می‌رسد ایده آل باشد و می‌تواند منجر به بازیابی و بازده بیشتری از محصول شود. با این حال، واکنش‌های بدون کاتالیست نیاز به مقادیر بیشتری از واکنش دهنده در کنار تشدید فرآیند، برای بهبود واکنش تبادل استری دارند. به عنوان مثال، (He et al. ۲۰۰۷)، تولید بیودیزل پیوسته از روغن گیاهی را در شرایط فوق بحرانی مورد مطالعه قرار دادند. شرایط مطلوب واکنش تحت فرآیند در دمای ثابت، نسبت مولی ۴۰:۱ الکل به روغن، ۲۵ دقیقه زمان ماند، فشار ۳۵ مگاپاسکال و ۳۱۰ درجه سلسیوس با حداکثر عملکرد محصول ۹۶ درصد گزارش شد. در

۶-۴- بازده جرمی واکنش (RME)

هنگام محاسبه بازده جرمی واکنش، اقتصاد اتمی (AE)، عملکرد و استوکیومتری واکنش دهنده‌ها نیاز هستند. RME درصد جرم‌های واکنش دهنده‌هایی است که در محصول باقی می‌مانند. برای یک واکنش عمومی، $A + B \rightarrow C + D$ ، RME به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\text{Reaction Mass Efficiency} = \frac{\text{mass of product (C + D)}}{\text{mass of (A + B)}} \times 100 \quad \text{معادله (۱۴)}$$

همانطور که در شکل ۹ نشان داده شده است، درصد بازده جرمی واکنش برای متانول بیشتر است. این مورد را نیز می‌توان بر اساس E-factor محاسبه کرد که فقط بر اساس مقدار تولید پسماند است. به طور کلی می‌توان چنین ارزیابی نمود که واکنش تبادل استری با استفاده از متانول به عنوان حلال به دلایل مختلفی مانند وزن مولکولی، نقطه جوش و واکنش‌پذیری با تری گلیسیریدها و کاتالیست و برهمکنش با اثرات شدت‌بخشی فرآیندهای پرتودهی ریزموج و فراصوت می‌تواند بهتر باشد.

از میان چهار معیار بحث شده معیار اقتصاد اتمی بازده واقعی واکنش و بهره‌برداری اتم‌ها را برای تولید محصولات مفید فراهم می‌کند. E-factor یک مقدار برای پسماند تعیین می‌کند که می‌تواند از پیش-بینی فرآیند ایجاد شود. بازده جرمی واکنش عناصر کلیدی شیمی و فرآیند را ترکیب می‌کند که مشابه E-factor است. شدت جرمی می‌تواند به طور موثر به عنوان بهره‌وری جرمی به منظور فهم بازده کلی فرآیند بیان شود. این معیارهای سبز به متخصصان شیمی، فرآیند و مهندسان شیمی و مدیران کسب و کار کمک می‌کند تا تصمیمات بهتری را در مورد طرح‌ها و فرآیندهای جدید واکنش‌های شیمیایی با ارائه ابزار ساده و هدفمند برای آنالیز فراهم کنند.

مصرفی برای واکنش تبادل استری مرسوم، کاتالیستی با ریزموج و غیرکاتالیستی با ریزموج مقایسه شده است. در این جدول مصرف انرژی در واحد محصول (کیلوگرم بر لیتر، مصرف انرژی ویژه) در فرآیندهای مرسوم و مبتنی بر ریزموج برای بیودیزل ارائه شده است. لازم به ذکر است که الگوی مصرف انرژی تا حد زیادی به مقیاس فرآیند تولید بستگی دارد. شرایط فوق بحرانی در هر دو فرآیند مرسوم و ریزموج به دلیل شدت شرایط فرآیند، نیاز به انرژی بیشتری دارند. ممکن است که مصرف انرژی ویژه برای فرآیندهای مرسوم و ریزموج برای تولید بیودیزل در مقیاس بزرگ باهم مطابقت داشته باشند، اما مزایای متمایز ریزموج باید مورد توجه قرار بگیرد. هنگامیکه مواد اولیه فرآیند از نوع زیست توده ریز-جلبک باشند از روش فوق بحرانی می‌توان به عنوان فرآیندی ساده و تک مرحله‌ای برای فرآیند همزمان استخراج و تبادل استری روغن استفاده کرد (Patil et al, ۲۰۱۱a). همچنین می‌توان از فناوری ریزموج برای استخراج لیپیدها استفاده کرده و همزمان آنها را به استر تبدیل نمود (Patil et al, ۲۰۱۱b).

دمای ثابت، عملکرد فرآیند به علت تلفات ناشی از واکنش‌های جانبی FAME‌های غیراشباع، فقط ۷۷ درصد گزارش شد (He et al, ۲۰۰۷). با توجه به مزایای بسیار این روش از جمله زمان واکنش کوتاه‌تر و حساسیت کمتر به محتوای آب و عدد اسیدی، این روش اخیراً توسط محققان بسیاری مورد مطالعه قرار گرفته است (Saka and Kusdiana, ۲۰۰۱; Fangrui and Hanna, ۱۹۹۹; Demirbas, ۲۰۰۲). در پژوهشی استریفیکاسیون اسیدهای چرب C۱۸ تحت پرتودهی ریزموج مورد مطالعه و اثرات الکل مورد استفاده (متانول یا اتانول)، دما (۱۵۰-۲۲۵ درجه سلسیوس)، نسبت مولی الکل به اسید چرب (۳/۵ تا ۵) و توان پرتودهی ریزموج بر روی تبدیل واکنش مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که در ۶۰ دقیقه تبدیل واکنش به ۶۰ درصد می‌رسد (Melo-Junior et al, ۲۰۰۹a, b).

E-factor برای روش‌های فوق بحرانی می‌تواند بیشتر باشد زیرا این روش به حلال اضافه برای بهبود واکنش نیاز دارند. چندین شرط فرآیند برای انجام این روش ضروری است. در جدول ۴ انرژی

جدول ۴- مقایسه مصرف انرژی در واحد تولید بیودیزل با روش‌های مختلف حرارت‌دهی

منبع	مصرف انرژی (کیلوژول بر لیتر)	شرایط واکنش	نوع حرارت‌دهی
Chand et al. (۲۰۱۰)	۹۴/۳	پیوسته (مقیاس صنعتی)	مرسوم
Barnard et al. (۲۰۰۷)	۲۶	پیوسته، ۷/۲ لیتر بر دقیقه	ریزموج
	۶۰/۳	پیوسته، ۲ لیتر بر دقیقه (یک مصرف توان ۱۷۰۰ وات و ورودی ریزموج ۱۰۴۵ وات)	
	۹۲/۳	پیوسته، ۴/۶ لیتر بر دقیقه (یک مصرف توان ۱۳۰۰ وات و ورودی ریزموج ۸۰۰ وات، یک زمان ۳/۵ دقیقه برای رسیدن به دمای ۵۰ درجه سلسیوس و زمان ماند ۱ دقیقه در ۵۰ درجه سلسیوس)	
	۹۰/۱	ناپیوسته، ۲ لیتر بر دقیقه (یک مصرف توان ۱۷۰۰ وات و ورودی ریزموج ۱۰۴۵ وات)	
Melo-Junior et al. (۲۰۰۹a, b)	۲۶۵	فوق بحرانی، نسبت مولی ۱۰ متانول به اولئیک اسید، دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس، زمان ۳/۶ دقیقه (مقیاس میلیمتری)	ریزموج
	۷۶۲	فوق بحرانی، نسبت مولی ۱۰ متانول به اولئیک اسید، دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس، زمان ۵/۷ دقیقه (مقیاس میلیمتری)	
	۲۵۱	فوق بحرانی، نسبت مولی ۱۰ متانول به اولئیک اسید، دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس، زمان ۳/۷ دقیقه (مقیاس میلیمتری)	
	۶۰۹	فوق بحرانی، نسبت مولی ۲۰ متانول به اولئیک اسید، دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس، زمان ۳/۷ دقیقه (مقیاس میلیمتری)	
	۷۵۳	فوق بحرانی، نسبت مولی ۱۰ متانول به اولئیک اسید، دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس، زمان ۵/۵ دقیقه	

	۸۰۴	فوق بحرانی، نسبت مولی ۵ متانول به اولئیک اسید، دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس، زمان ۵/۱ دقیقه	
Chand et al. (۲۰۱۰)	۱۳۷/۵		فراصوت

استری پایدار و با دوام استفاده شده است و محققان عملکرد بیش از ۹۹/۴ درصد را در واکنش تبادل استری گزارش داده‌اند (Xie and Fan, ۲۰۱۴).

تبادل استری کاتالیستی با آنزیم همچنین می‌تواند در دمای محیط یا دماهای متوسط با عملکردهای بالا انجام شوند. هزینه بالای آنزیم و مشکلات مربوط به تثبیت آنها ناشی از ناخالصی‌های خوراک سبب ایجاد مشکلاتی برای اجرای عملی آنها شده است (Di Serio et al, ۲۰۰۷). آنزیم را می‌توان بروی یک پشتیبان برای حصول یک کاتالیست ناهمگن تثبیت کرد^۲. انواع مختلفی از مواد پشتیبان برای تثبیت آنزیم‌ها وجود دارند که شامل ماکرومولکول‌های طبیعی، مواد غیرآلی و برخی از پلیمرهای مصنوعی هستند (Salis et al, ۲۰۰۸). یکی دیگر از رویکردهای تثبیت آنزیم‌ها، استفاده از پیوند چند-ظرفیتی با میکروسفرهای مغناطیسی است (Xie and Wang, ۲۰۱۴). استفاده مؤثر از آنزیم‌ها، افزایش فعالیت-پذیری آنها، تثبیت و بهینه‌سازی فرآیند و ثبات استفاده مجدد و بازیافت، عوامل مهمی هستند که نیاز به تحقیق و توسعه بیشتری دارند تا این روش را عملی و مقرون به صرفه سازند.

۸- اثر شدت بخشی فرآیند و کاتالیست بر روی سینتیک واکنش

سینتیک واکنش تبادل استری تحت پرتو دهی ریزموج یا فراصوت می‌تواند بسیار متفاوت از حرارت‌دهی مرسوم باشند. واکنش دهنده-های مورد نظر حرارت‌دهی ریزموج به قطبیت، مومنتوم دو قطبی و ظرفیت جذب ریزموج بستگی دارند. بنابراین، هر یک از واکنش دهنده‌ها در واکنش ریزموج ممکن است سرعت واکنش متفاوتی داشته باشند. سرعت واکنش با توجه به واکنش دهنده‌های خاص مانند روغن و متانول در بسیاری از مطالعات گزارش نشده است. این مورد اهمیت دارد زیرا سینتیک واکنش تبادل استری هم به واکنش دهنده‌ها و برهمکنش خاص آنها با ریزموج بستگی دارد. فعال‌سازی فراصوتی کاملاً اثر متفاوتی را بر روی سینتیک واکنش می‌گذارد. فراصوت، ریز-حباب‌ها و محیط‌های میکروبی را با فشار و دمای

فرآیند تبادل استری با ریزموج تک مرحله‌ای از زیست توده‌های جلبکی برای تولید بیودیزل تحت شرایط اتانول فوق بحرانی انجام شده است. رویکرد واکنش بدون کاتالیستی با ریزموج، استخراج جلبک را به طور قابل توجهی با بازده انرژی بسیار بالا، کاهش زمان فرآیند همزمان استخراج-تبادل استری و افزایش عملکرد FAEE بهبود می‌دهد. علاوه بر این، این فرآیند عصاره‌های بسیار خالصی تولید می‌کند که بدون باقیمانده‌های مضر است و می‌تواند انرژی مصرفی و هزینه فرآیند را به دلیل مراحل جداسازی و پالایش آسان-تر کاهش دهد. حداکثر اتیل استر اسید چرب (FAEE) در شرایط فوق بحرانی (دمای ۲۶۵ درجه سلسیوس، فشار ۸۰ بار) برای زیست توده جلبکی در نسبت وزنی به حجمی جلبک به متانول ۱:۱۲ و ۲۰ دقیقه زمان واکنش تحت اتلاف توان کنترل‌شده حاصل شده است. مدل جریان پیوسته با استفاده از این فرآیند برای تولید بیودیزل از جلبک می‌تواند مشکلات افزایش مقیاس فرآیند را حل کند (Patil et al, ۲۰۱۳; Tan et al, ۲۰۱۰). فراصوت نیز می‌تواند برای استخراج لیپید از زیست توده‌های ریز-جلبکی استفاده شود که در برخی مطالعات گزارش شده است (Araujo et al, ۲۰۱۳; Martinez-Guerra et al, ۲۰۱۴b; Lee et al, ۲۰۱۰).

کاتالیست‌های ناهمگن چندین مزیت را برای استفاده مجدد و بازیافت مواد و بازیابی محصولات بیشتر ارائه می‌دهند. بسیاری از کاتالیست‌های غیرآلی از جمله آنهایی که از مواد پسماند مشتق شده‌اند در تولید بیودیزل در ترکیب با ریزموج و فراصوت استفاده شده‌اند. اکسیدهای فلزی قلیایی زمین، هیتروپلی اسیدها^۱ و زئولیت‌ها برای تولید بیودیزل مورد بررسی قرار گرفته‌اند که از میان آنها اکسیدهای فلزی قلیایی زمین و به ویژه کلسیم اکسید، عملکرد خوبی نشان داده است (Khemthong et al, ۲۰۱۲). استفاده از منابع طبیعی کلسیم از مواد پسماند مانند پوسته‌های پسماند صدف دریایی، حلزون‌ها، تخم مرغ و صدف‌های خوراکی فعالیت کاتالیستی بیشتری را با هزینه‌های بسیار کمتر ارائه می‌دهد (Boro et al, ۲۰۱۲). از روش‌های آغشته‌سازی^۲ برای توسعه کاتالیست‌های ناهمگن نوین مانند کاتالیست‌های CaO-SnO_2 برای واکنش تبادل

^۱. Immobilized on a support

^۱. Heteropolyacids

^۲. Impregnation methods

می‌تواند به افزایش مساحت بین سطحی و فعالیت میکروسکوپی و ماکروسکوپی حباب‌های تشکیل شده هنگام استفاده از امواج فراصوت ۲۰ کیلو هرتز اعمال شده به یک سیستم واکنش دو فازی، مربوط باشد. اثر فیزیکی فراصوت در مخلوط واکنش، تولید ریز-امولسیون‌هایی است که مساحت بین سطحی بسیار زیادی را برای واکنش ایجاد کرده و اثر ثابت نرخ ویژه را مختل می‌کند که به نوبه خود تابعی از انرژی فعال‌سازی و دمای واکنش است.

۸-۳- انرژی فعال‌سازی

انرژی فعال‌سازی^۵ گزارش شده در مطالعات با شدت‌بخشی فرآیند توسط ریزموج یا فراصوت معمولاً در بازه پایینی از مقادیر بوده است. برای واکنش فراصوت بازه متغیری از انرژی فعال‌سازی گزارش شده است. (۲۰۱۳) Deshmane and Adewuyi، مقدار انرژی فعال‌سازی را $64000 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ و Colucci et al. (۲۰۰۵) در همین محدوده گزارش دادند. (۲۰۱۱) Vyas et al.، انرژی فعال‌سازی تبادل استری روغن‌های Curcas jatropha را $16691 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ گزارش کردند. (۲۰۰۷) Lee et al.، انرژی فعال‌سازی را برای پسماند روغن سوخته سویا $29000 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ گزارش دادند. Krishnan and Dass (۲۰۱۲)، مقدار انرژی فعال‌سازی 5400 تا $10600 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ را برای تبادل استری پسماند روغن‌های خوراکی با استفاده از روش حرارت‌دهی مرسوم (حرارت‌دهی با منتل) بین ۵۰ و ۶۵ درجه سلسیوس گزارش دادند. با این حال، باید اشاره کرد که انرژی فعال‌سازی به مخلوط واکنش (کیفیت روغن، کاتالیست و الکل) و شرایط واکنش بستگی دارد. به طور کلی، انرژی فعال‌سازی پایین مورد نظر هست زیرا این مقدار حداقل انرژی مورد نیاز برای شروع یک واکنش شیمیایی (یا انرژی که باید به منظور رخ دادن واکنش غلبه کند) است.

۹- نقش حلال‌ها

۹-۱- حلال‌های ایمن و واکنش‌های بدون حلال

حلال‌ها اغلب برای استخراج روغن از مواد اولیه استفاده می‌شوند. آنها همچنین به عنوان کمک واکنش برای بهبود بازده واکنش مورد استفاده قرار می‌گیرند (Tan et al, ۲۰۱۰). هگزان یک واکنش دهنده رایج است درحالی‌که هپتان به عنوان حلال ایمن در نظر

بسیار بالا با تشدید همزنی ایجاد می‌کند و موجب تجزیه و انتشار^۱ سریعتری می‌گردد.

۸-۱- سینتیک ریزموج

اثر شدت‌بخشی فرآیند به شرایط واکنش شامل واکنش دهنده‌ها و کاتالیست بستگی دارد. اخیراً با استفاده از چهار کاتالیست ناهمگن متفاوت (BaO, CaO, MgO, SrO)، سینتیک تبادل استری روغن Camelina Sativa با توان‌های مختلف ریزموج مورد مطالعه قرار گرفته است (Patil et al, ۲۰۱۱a, b, c). هشت مورد مختلف با توجه به مرتبه واکنش از واکنش دهنده‌های خاص مانند روغن و متانول مورد ارزیابی قرار گرفت. گزارش شد که SrO و BaO، مرتبه درجه دوم^۲ را برای تری گلیسریدها و مرتبه درجه اول^۳ را برای متانول برآزش می‌کنند. ثابت نرخ واکنش به ترتیب 0.0526 و 0.493 min^{-1} گزارش شدند. برای CaO، ثابت نرخ واکنش مشاهده شد که کمترین است و حدود دو برابر کمتر (۸۷ برابر) از مقدار BaO با واکنش کلی مرتبه درجه اول است. مرتبه واکنش برای BaO با توجه به تری گلیسریدها و متانول شبیه روش حرارت‌دهی مرسوم بود به جز ثابت نرخ واکنش که برای روش حرارت‌دهی ریزموج دو برابر بیشتر (۹۸/۷ برابر) گزارش شد. این نتایج از این حقیقت منعکس می‌شوند که زمان واکنش برای حرارت‌دهی ریزموج و حرارت‌دهی موثر به ترکیبات واکنش کوتاه‌تر است.

۸-۲- سینتیک فراصوت

(Colucci et al, ۲۰۰۵) یک مدل سینتیکی شبه درجه دوم^۴ را برای هیدرولیز فراصوتی DG و TG گزارش دادند و ثابت نرخ واکنش ۳ تا ۵ برابر بیشتر از همزنی مکانیکی بدست آمد. Parkar et al, (۲۰۱۲a, b)، تبادل استری فراصوتی روغن سویا با یک کاتالیست قلیایی را با همزنی مکانیکی مقایسه کردند و اثرات مشابهی را گزارش دادند. استفاده از کاتالیست‌های همگن می‌تواند اثر معنی‌داری بر میزان نرخ و مرتبه واکنش‌ها بگذارد. ثابت نرخ واکنش برای واکنش‌های کاتالیستی همگن نسبت به واکنش‌های کاتالیست ناهمگن بیشتر است. علاوه بر این، اثرگذاری به نوع کاتالیست چه اسیدی یا قلیایی بستگی دارد. افزایش نرخ واکنش

^۴. Pseudo-second-order

^۵. Activation energy

^۱. Diffusion and disruption

^۲. Second order

^۳. First order

ایمنی بیشتر است. واکنش‌های مشابه را می‌توان با واکنش‌های فوق بحرانی به کمک ریزموج انجام داد که نیاز به زمان واکنش بسیار کمتری دارند، اما محدودیت‌های مشابه مانند راکتورهای فوق بحرانی مرسوم ممکن است وجود داشته باشد (Patil et al, ۲۰۱۳). مزیت راکتورهای ریزموج این است که با توجه به سازو کارهای خاص حرارت‌دهی و غیر-حرارتی‌شان، می‌توانند نتایج عالی را در فشار محیط ایجاد کنند.

نتیجه‌گیری نهایی

به منظور ایجاد یک مسیر پایدار برای تولید بیودیزل، انتگراسیون معیارهای شیمی سبز با فناوری‌های شدت‌بخشی فرآیند مانند ریزموج و فراصوت ضرورت دارد. شیمی سبز به عنوان مجموعه‌ای از مبانی برای تولید و استفاده از محصولات است که هدف آن حذف استفاده یا تولید مواد شیمیایی خطرناک و مضر زیست محیطی است. شیمی سبز کیت ابزار ساده‌ای از فنون، مبانی اساسی و معیارهایی هستند که هر شیمیدان، مهندس و دانشمند می‌تواند هنگام طراحی واکنش‌های شیمیایی جدید برای تولید بیودیزل ارائه دهد. معیارهای سبز بحث شده در این تحقیق برای تعیین پایداری واکنش‌های شیمیایی مختلف و طرح‌های واکنش برای تولید بیودیزل پایدار ارائه شد. این معیارها را می‌توان برای ارزیابی پتانسیل سبز بودن یک فرآیند قبل از اجرای آن مورد استفاده قرار داد. علاوه بر این، بعضی از شاخص‌ها مانند E-factor و بازده جرمی واکنش، بینش عملکرد فرآیند و راه‌های جایگزین را برای بهبود پایداری تولید بیودیزل نشان می‌دهند. معیارهای سبز بحث شده در این پژوهش می‌تواند برای طراحی و تحقیق واکنش‌های شیمیایی و فرآیندهای مربوط به تولید سوخت‌های زیستی بکار گرفته شوند. در کل، برای تولید بیودیزل با ریزموج یا فراصوت، مبانی شیمی سبز می‌توانند به صورت زیر خلاصه شوند: (۱) ایمن (بله، ریزموج‌ها بی خطر هستند)؛ (۲) بازده اتمی (واکنش بیودیزل بازده اتمی است)؛ (۳) سازگار با محیط زیست (تشکیل محصولات فرعی کمتر)؛ (۴) عملکرد بالا (تقریباً ۱۰۰ درصد)؛ (۵) عملیات ساده؛ (۶) یک مرحله‌ای بودن (استخراج-تبادل استری یک مرحله‌ای)؛ (۷) بدون معرف‌های پسماند (واکنش‌های غیر کاتالیستی و بدون حلال)؛ و (۸) دسترسی مواد (دارای مواد تجدیدپذیر). با پیروی از این مبانی

گرفته می‌شود. در واکنش‌های غیر کاتالیستی متانول فوق بحرانی، هپتان به عنوان حلال عملکرد واکنش را به دلیل تحمل زیاد به محتوای آب و محتوای آزاد اسید چرب بهبود می‌دهد (Tan et al, ۲۰۱۰). تبادل استری روغن *Camelina Sativa* تحت شرایط متانول فوق بحرانی با هگزان به عنوان کمک حلال همراه با هیدروکسید پتاسیم به عنوان کاتالیست مورد بررسی قرار گرفت (Patil et al, ۲۰۰۹). مشخص شد که کمک حلال‌ها نقش مهمی در کاهش شدت پارامترهای عملیاتی بحرانی و حداکثر عملکرد بیودیزل دارند.

۹-۲- هگزان به عنوان حلال و اثر آن

الکل‌ها در مقادیر اضافی می‌توانند به عنوان یک واکنش دهنده و یک حلال استفاده شوند. در استخراج-تبادل استری تک مرحله‌ای لیپید از ریزجلبک، متانول می‌تواند هم به عنوان واکنش دهنده و هم به عنوان حلال عمل کند. ویژگی‌های حلال متانول به استخراج روغن توسط ریزموج کمک کرده و به طور همزمان لیپیدها را با استفاده از واکنش تبادل استری به بیودیزل تبدیل می‌کند. لیپیدهای ریزجلبکی به دلیل طبیعت قطبی‌شان و ویژگی‌های حلالی عالی کلروفرم دارای انتخاب‌پذیری بیشتری نسبت به سیستم کلروفرم-متانول-آب هستند (Araujo et al, ۲۰۱۳). حلال‌های مورد استفاده در روش متداول^۱ BD^۱ (بویژه کلروفرم) می‌تواند باعث تجزیه دیواره سلولی شده و بنابراین به استخراج روغن یا لیپید از سلول‌های ریزجلبک کمک کند. پرتودهی ریزموج می‌تواند با استفاده از استخراج مخرب-نفوذگر^۲ از لیپیدهای ریزجلبک در حلال کمک کند (Patil et al, ۲۰۱۱a, b; Martinez-Guerra et al, ۲۰۱۴a, b). فرآیند استخراج با ریزموج از نظر استخراج لیپید (عملکرد) و تبدیل اتیل استر اسید چرب به طور موثرتری بهتر از روش BD و روش استفاده از هگزان به عنوان کمک حلال است (Martinez Guerra et al, ۲۰۱۴a). افزودن هگزان، نیاز به غلظت‌های اضافه اتانول را کاهش داده و در استخراج لیپیدها کمک می‌کند و تبدیل بیشتری را نسبت به روش BD دارند. Lee et al. (۲۰۱۰). گزارش دادند که عملکرد استخراج لیپید برای روش ریزموج در مقایسه با اتوکلاو، bead-beating، فراصوت و روش استخراج با محلول ۱۰ درصد NaCl بیشتر است. واکنش‌های فوق بحرانی برای استخراج بدون حلال در شرایط فرآیند شدت بخشی با مصرف انرژی بیشتر امکان‌پذیر می‌شوند. این نشان دهنده هزینه سرمایه‌گذاری و الزامات

^۱. Diffusive and disruptive extraction

^۲. Bligh and Dyer

منابع

ساده سنتز به کمک ریزموج یا فراصوت می‌تواند به تولید بیودیزل سبز و پایدار کمک کند.

- [۱] Anastas PT, Warner JC (۱۹۹۸) Green chemistry: theory and practice. Oxford University Press, Oxford.
- [۲] Araujo GS, Matos LJBL, Fernandes JO, Cartaxo SJML, Gonçalves LRB, Fernandes FAN, Farias WRL (۲۰۱۳) Extraction of lipids from microalgae by ultrasound application: Prospection of the optimal extraction method. *Ultrason Sonochem* ۲۰:۹۵-۹۸.
- [۳] Baghurst DR, Mingos DMP (۱۹۹۱) Applications of microwave dielectric heating effects to the synthetic problems in chemistry. *Chem Soc Rev* ۲۰:۱-۴۷.
- [۴] Barnard TM, Leadbeater NE, Boucher MB, Stencil LM, Wilhite BA (۲۰۰۷) Continuous-flow preparation of biodiesel using microwave heating. *Energy Fuels* ۲۱:۱۷۷۷-۱۷۸۱.
- [۵] Beach ES, Cui Z, Anastas PT (۲۰۰۹) Green chemistry: a design framework for sustainability. *Energy Environ Sci* ۲(۱۰):۱۰۳۸-۱۰۴۹.
- [۶] Boro J, Deka D, Thakur AJ (۲۰۱۲) A review on solid oxide derived from waste shells as catalyst for biodiesel production. *Renew Sustain Energy Rev* ۱۶(۱):۹۰۴-۹۱۰.
- [۷] Chand P, Chintareddy VR, Verkade JG, Grewell D (۲۰۱۰) Enhancing biodiesel production from soybean oil using ultrasonics. *Energy Fuels* ۲۴(۳):۲۰۱۰-۲۰۱۵.
- [۸] Chemat-Djenni Z, Hamada B, Chemat F (۲۰۰۷) Atmospheric pressure microwave assisted heterogeneous catalytic reactions. *Molecules* ۱۲:۱۳۹۹-۱۴۰۹.
- [۹] Cherubini F (۲۰۱۰) The biorefinery concept: using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. *Energy Convers Manag* ۵۱:۱۴۱۲-۱۴۲۱.
- [۱۰] Clark JH, Deswarte FEI, Farmer TJ (۲۰۰۹) The integration of green chemistry into future biorefineries. *Biofuels Bioprod Bioref* ۳:۷۲-۹۰.
- [۱۱] Colucci JA, Ernesto BE, Fabio A (۲۰۰۵) Biodiesel from an alkaline transesterification reaction of soybean oil using ultrasonic mixing. *J Am Oil Chem Soc* ۸۲:۵۲۵-۵۳۰.
- [۱۲] Constable DJC, Curzons AD, Cunningham VL (۲۰۰۲) Metrics to 'green' chemistry—which are the best? *Green Chem* ۴:۵۲۱-۵۲۷.
- [۱۳] Cravotto G, Cintas P (۲۰۰۷) The combined use of MWs and US: improved tools in process chemistry and organic synthesis. *Chem Eur J* ۱۳:۱۹۰۲-۱۹۰۹.
- [۱۴] Curzons AD, Constable DJC, Mortimer DN, Cunningham VL (۲۰۰۱) *Green Chem* ۳:۱-۶.
- [۱۵] Demirbas A (۲۰۰۲) Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol. *Energy Convers Manag* ۴۳:۲۳۴۹-۲۳۵۶.
- [۱۶] Deshmane VG, Adewuyi YG (۲۰۱۳) Synthesis and kinetics of biodiesel formation via calcium methoxide base catalyzed transesterification reaction in the absence and presence of ultrasound. *Fuel* ۱۰۷:۴۷۴-۴۸۲.
- [۱۷] Di Serio M, Tesser R, Pengmei L, Santacesaria E (۲۰۰۷) Heterogeneous catalysts for biodiesel production. *Energy Fuels* ۲۲(۱):۲۰۷-۲۱۷.
- [۱۸] England, R. (۲۰۰۳). *Microwave Synthesis: a new wave of synthetic organic chemistry*. LabPlus international, April/May ۲۰۰۳.
- [۱۹] Fangrui M, Hanna MA (۱۹۹۹) Biodiesel production: a review. *Bioresour Technol* ۷۰(۱):۱-۱۵.
- [۲۰] Gabriel C, Gabriel S, Grant EH, Halstead BS, Mingos DM (۱۹۹۸) Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating. *Chem Soc Rev* ۲۷:۲۱۳-۲۲۳.
- [۲۱] Grant GE, Gude VG (۲۰۱۳) Kinetics of ultrasonic transesterification of waste cooking oil. *Environ Prog Sustain Energy*. <https://doi.org/10.1002/ep.11183>.
- [۲۲] Gude VG (۲۰۱۵) Synergism of microwaves and ultrasound for advanced biorefineries. *Resour Eff Technol* ۱(۲):۱۱۶-۱۲۵.
- [۲۳] Gude VG (۲۰۱۷) Sustainable chemistry and chemical processes for a sustainable future. *Resour Eff Technol* ۳(۳):۲۴۹-۲۵۱.
- [۲۴] Gude VG, Grant GE (۲۰۱۳) Biodiesel from waste cooking oils via direct sonication. *Appl Energy* ۱۰۹:۱۳۵-۱۴۴.
- [۲۵] Gude VG, Patil PD, Deng S, Nirmalakhandan N (۲۰۱۱) Microwave enhanced methods for biodiesel production and other environmental applications, green chemistry for environmental remediation. Wiley Interscience, New York, pp ۲۰۹-۲۴۹.
- [۲۶] Gude VG, Patil PD, Grant GE, Deng S (۲۰۱۲) Sustainable Biodiesel Production. In: *Proceedings of the ۲nd world sustain. forum*, ۱-۳۰ Sciforum electronic conference series ۲.
- [۲۷] Gude VG, Grant GE, Patil PD, Deng S (۲۰۱۳a) Biodiesel production from low cost and renewable feedstock. *Cent Eur J Eng* ۳(۴):۵۹۵-۶۰۵.
- [۲۸] Gude VG, Patil P, Martinez-Guerra E, Deng S, Nirmalakhandan N (۲۰۱۳b) Microwave energy potential for biodiesel production. *Sustain Chem Process* ۱(۱):۵.

- [۲۹] Hayes BL (۲۰۰۴) Recent advances in microwave-assisted synthesis. *Aldrichim Acta* ۳۷:۶۶-۷۶.
- [۳۰] He H, Wang T, Zhu S (۲۰۰۷) Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process. *Fuel* ۸۶:۴۴۲-۴۴۷.
- [۳۱] Kasaai MR (۲۰۱۳) Input power-mechanism relationship for ultrasonic irradiation: Food and polymer applications. *Nat Sci* ۵(۸):۱۴-۲۲.
- [۳۲] Khemthong P, Luadthong C, Nualpaeng W, Changsuwan P, Tongprem P, Viriya-Empikul N, Faungnawakij K (۲۰۱۲) Industrial eggshell wastes as the heterogeneous catalysts for microwave-assisted biodiesel production. *Catal Today* ۱۹۰(۱):۱۱۲-۱۱۶.
- [۳۳] Krishnan D, Dass DM (۲۰۱۲) A kinetic study of biodiesel in waste cooking oil. *Afr J Biotechnol* ۱۱:۹۷۹۷-۹۸۰۴.
- [۳۴] Lancaster M (۲۰۱۶) Green chemistry: an introductory text, ۳rd edn. Royal society of chemistry, Cambridge.
- [۳۵] Lee K-W, Yu JX, Mei JH, Yan L, Kim Y-W, Chung K-W (۲۰۰۷) A kinetic study on the transesterification of glycerol monooleate and soybean used frying oil to biodiesel. *J Ind Eng Chem* ۱۳:۷۹۹-۸۰۷.
- [۳۶] Lee J, Yoo C, Jun S, Ahn C, Oh H (۲۰۱۰) Comparison of several methods for effective lipid extraction from microalgae. *Biores Technol* ۱۰۱:S۷۵-S۷۷.
- [۳۷] Leung DYC, Wu X, Leung MKH (۲۰۱۰) A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Appl Energy* ۸۷:۱۰۸۳-۱۰۹۵.
- [۳۸] Li J, Trost BM et al (۲۰۰۸) Green chemistry for chemical synthesis. *PNAS* ۱۰۵(۳۶):۱۳۱۹۷-۱۳۲۰۲.
- [۳۹] Lidstrom P, Tierney JP, Wathey B, Westman J (۲۰۰۱) Microwave assisted organic synthesis—a review. *Tetrahedron* ۵۷:۹۲۲۵-۹۲۸۳.
- [۴۰] Loupy A, Perreux L, Liagre M, Burle K, Moneuse M (۲۰۰۱) Reactivity and selectivity under microwaves in organic chemistry. Relation with medium effects and reaction mechanisms. *Pure Appl Chem* ۷۳(۱):۱۶۱-۱۶۶.
- [۴۱] Luo J, Fanag Z, Smith RL (۲۰۱۴) US-enhanced conversion of biomass to biofuels. *Prog Energy Combust Sci* ۴۱:۵۶-۹۳.
- [۴۲] Marchetti JM, Miguel VU, Errazu AF (۲۰۰۷) Possible methods for biodiesel production. *Renew Sustain Energy Rev* ۱۱:۱۳۰۰-۱۳۱۱.
- [۴۳] Martinez-Guerra E (۲۰۱۶) Towards sustainable process development for biodiesel production, doctoral dissertation, Mississippi State university, Mississippi State, MS, USA
- [۴۴] Martinez-Guerra E, Gude VG (۲۰۱۴a) Synergistic effect of simultaneous microwave and ultrasound irradiations on transesterification of waste vegetable oil. *Fuel* ۱۳۷:۱۰۰-۱۰۸.
- [۴۵] Martinez-Guerra E, Gude VG (۲۰۱۴b) Transesterification of waste vegetable oil under pulse sonication using ethanol, methanol and ethanol-methanol mixtures. *Waste Manag* ۳۴(۱۲):۲۶۱۱-۲۶۲۰.
- [۴۶] Martinez-Guerra E, Gude VG (۲۰۱۴c) Transesterification of used vegetable oil catalyzed by barium oxide under simultaneous microwave and ultrasound irradiations. *Energy Convers Manag* ۸۸:۶۳۳-۶۴۰.
- [۴۷] Martinez-Guerra E, Gude VG (۲۰۱۷) Assessment of sustainability indicators for biodiesel production. *Appl Sci* ۷(۹):۸۶۹.
- [۴۸] Martinez-Guerra E, Gude VG, Mondala A, Holmes W, Hernandez R (۲۰۱۴a) Extractive-transesterification of algal lipids under microwave irradiation with hexane as solvent. *Biores Technol* ۱۵۶:۲۴۰-۲۴۷.
- [۴۹] Martinez-Guerra E, Gude VG, Mondala Holmes W, Hernandez R (۲۰۱۴b) Microwave and ultrasound enhanced extractive-transesterification of algal lipids. *Appl Energy* ۱۲۹:۳۵۴-۳۶۳.
- [۵۰] Melo-Junior CAR, Albuquerque CER, Fortuny M, Dariva C, Egues S, Santos AF, Ramos ALD (۲۰۰۹a) Use of microwave irradiation in the non-catalytic esterification of C¹⁸ fatty acids. *Energy Fuels* ۲۳:۵۸۰-۵۸۵.
- [۵۱] Melo-Junior CAR, Albuquerque CER, Fortuny M, Dariva C, Egues S, Santos AF, Ramos ALD (۲۰۰۹b) Use of microwave irradiation in the non-catalytic esterification of C¹⁸ fatty acids. *Energy Fuels* ۲۳:۵۸۰-۵۸۵.
- [۵۲] Metaxas AC, Meredith RJ (۱۹۹۳) Industrial microwave heating. Peter Peregrinus Ltd, London.
- [۵۳] Mingos DMP (۲۰۰۴) Theoretical aspects of microwave dielectric heating. In: Tierney JP, Lidstrom p (eds) Microwave assisted organic synthesis. Blackwell, Oxford, pp ۱-۲۲.
- [۵۴] Moseley JD, Kappe CO (۲۰۱۱) A critical assessment of the greenness and energy efficiency of microwave-assisted organic synthesis. *Green Chem* ۱۳(۴):۷۹۴-۸۰۶.
- [۵۵] Parkar PA, Choudhary HA, Moholkar VS (۲۰۱۲a) Mechanistic and kinetic investigations in ultrasound assisted acid catalyzed biodiesel synthesis. *Chem Eng J* ۱۸۷:۲۴۸-۲۶۰.
- [۵۶] Parkar PA, Choudhary HA, Moholkar VS (۲۰۱۲b) Mechanistic and kinetic investigations in ultrasound assisted acid catalyzed biodiesel synthesis. *Chem Eng J* ۱۸۷:۲۴۸-۲۶۰.
- [۵۷] Patil PD, Gude VG, Deng S (۲۰۰۹) Transesterification of Camelina sativa oil using supercritical and subcritical methanol with cosolvents. *Energy Fuels* ۲۴(۲):۷۴۶-۷۵۱.

- [۵۸] Patil PD, Gude VG, Deng S (۲۰۱۰) Microwave-assisted catalytic transesterification of camelina sativa oil. *Energy Fuels* ۲۴:۱۲۹۸-۱۳۰۴.
- [۵۹] Patil P, Gude VG, Pinappu S, Deng S (۲۰۱۱a) Transesterification kinetics of Camelina sativa oil on metal oxide catalysts under conventional and microwave heating conditions. *Chem Eng J* ۱۶۸(۳):۱۲۹۶-۱۳۰۰.
- [۶۰] Patil PD, Gude VG, Deng S (۲۰۱۱b) Optimization of direct conversion of wet algae to biodiesel under supercritical methanol conditions. *Biores Technol* ۱۰۲(۱):۱۱۸-۱۲۲.
- [۶۱] Patil PD, Gude VG, Deng S (۲۰۱۱c) Optimization of microwave assisted transesterification of dry algal biomass using response surface methodology. *Biores Technol* ۱۰۲(۲):۱۳۹۹-۱۴۰۵.
- [۶۲] Patil PD, Reddy H, Muppaneni T, Ponnusamy S, Cooke P, Schuab T, Deng S (۲۰۱۳) Microwave-mediated non-catalytic transesterification of algal biomass under supercritical ethanol conditions. *J Supercrit Fluids* ۷۹:۶۷-۷۲.
- [۶۳] Peterson ER (۱۹۹۴) Microwave chemical processing. *Res Chem Intermed* ۱:۹۳-۹۶.
- [۶۴] Refaat AA (۲۰۱۰) Different techniques for the production of biodiesel from waste vegetable oil. *Int J Environ Sci Technol* ۷(۱):۱۸۳-۲۱۳.
- [۶۵] Saka S, Kusdiana D (۲۰۰۱) Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. *Fuel* ۸۰:۲۲۵-۲۳۱.
- [۶۶] Salis A, Pinna M, Monduzzi M, Solinas V (۲۰۰۸) Comparison among immobilised lipases on macroporous polypropylene toward biodiesel synthesis. *J Mol Catal B Enzym* ۵۴(۱):۱۹-۲۶.
- [۶۷] Sharma YC, Singh B (۲۰۰۹) Development of biodiesel: current scenario. *Renew Sustain Energy Rev* ۱۳:۱۶۴۶-۱۶۵۱.
- [۶۸] Sheldon RA (۱۹۹۲) In: Sawyer DT, Martell AE (eds) industrial environmental chemistry. Plenum, New York, pp ۹۹-۱۱۹.
- [۶۹] Sheldon RA (۱۹۹۷) Catalysis and pollution prevention. *Chem Ind (London)*, pp ۱۲-۱۵.
- [۷۰] Sheldon Roger A (۲۰۰۰) Atom efficiency and catalysis in organic synthesis. *Pure Appl Chem* ۷۲(۷):۱۲۳۳-۱۲۴۶.
- [۷۱] Sheldon RA (۲۰۰۸) E factors, green chemistry and catalysis: records of the travelling chemist. *Afsheidsred* ۱-۳۹.
- [۷۲] Sheldon R (۲۰۱۰) Introduction to Green chemistry, organic synthesis and pharmaceuticals green chemistry in the pharmaceutical industry. In: Dunn Peter J, Wells Andrew S, Williams Michael T (eds) WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- [۷۳] Stankiewicz A (۲۰۰۶) Energy matters: alternative sources and forms of energy for intensification of chemical and biochemical processes. *Chem Eng Res Des* ۸۴:۵۱۱-۵۲۱.
- [۷۴] Stuerger D, Delmotte M (۲۰۰۲) Wave-materials interaction, microwave technology and equipment. In: Loupy A (ed) *Microwaves in organic synthesis*. Wiley-VCH, Weinheim, pp ۱-۳۴.
- [۷۵] Suppes GJ, Dasari MA, Doskocil EJ, Mankidy PJ, Goff MJ (۲۰۰۴) Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. *Appl Catal A* ۲۵۷(۲):۲۱۳-۲۲۳.
- [۷۶] Suslick KS (۱۹۹۰) The chemical effects of ultrasound. *Science* ۲۴:۱۴۳۹.
- [۷۷] Suslick KS, Crum LA (۱۹۹۷) Sonochemistry and sonoluminescence. In: Crocker MJ (ed) *Encyclopedia of acoustics*, vol ۱. Wiley, New York, pp ۲۷۱-۲۸۲.
- [۷۸] Tan KT, Lee KT, Mohamed AR (۲۰۱۰) Effects of free fatty acids, water content and co-solvent on biodiesel production by supercritical methanol reaction. *J Supercrit Fluids* ۵۳(۱):۸۸-۹۱.
- [۷۹] Tang SLY, Smith RL, Poliakov M (۲۰۰۵) Principles of green chemistry: productively. *Green Chem* ۷:۷۶۱-۷۶۲.
- [۸۰] Taylor M, Atri BS, Minhas S (۲۰۰۵) Developments on microwave chemistry, Intellectual property report. Evaluserve analysis. http://www.rsc.org/images/evaluserve_tcm۱۸-۱۶۷۵۸.pdf.
- [۸۱] Trost BM (۱۹۹۱) The atom economy—a search for synthetic efficiency. *Science* ۲۵۴:۱۴۷۱-۱۴۷۷.
- [۸۲] Trost BM (۱۹۹۵) Atom economy—a challenge for organic synthesis: homogeneous catalysis leads the way. *Angew Chem Int* ۳۴(۳):۲۵۹-۲۸۱.
- [۸۳] Vyas AP, Verma JL, Subrahmanyam N (۲۰۱۱) Effects of molar ratio, alkali catalyst concentration and temperature on transesterification of jatropha oil with methanol under ultrasonic irradiation. *Adv Chem Eng Sci* ۱:۴۵-۵۰.
- [۸۴] Xie W, Fan M (۲۰۱۴) Biodiesel production by transesterification using tetraalkylammonium hydroxides immobilized onto SBA-۱۵ as a solid catalyst. *Chem Eng J* ۲۳۹:۶۰-۶۷.
- [۸۵] Xie W, Wang J (۲۰۱۴) Enzymatic production of biodiesel from soybean oil by using immobilized lipase on Fe₃O₄/poly(styrenemethacrylic acid) magnetic microsphere as a biocatalyst. *Energy Fuels* ۲۸(۴):۲۶۲۴-۲۶۳۱.
- [۸۶] Xie W, Zhao L (۲۰۱۳) Production of biodiesel by transesterification of soybean oil using calcium supported tin oxides as heterogeneous catalysts. *Energy Convers Manag* ۷۶:۵۵-۶۲.