

Review Article



DOI: 10.22034/IJCHE.2021.296307.1129



DOR: 20.1001.1.17355400.1401.21.122.5.9



This journal is an open access journal licensed under an Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International license (CC BY-NC-ND 4.0).

A Review on Effective Processes in Biodiesel Production Using Microalgae

N. Akhlaghi¹, Gh. Najafpour Darzi^{2*}

1- Postdoc Researcher of Chemical Engineering, Babol Noshirvani University

2- Professor of Chemical Engineering, Babol Noshirvani University

E-mail: najafpour8@gmail.com

Abstract

The increase demands for energy and consequent depletion of fossil fuels resulted in various environmental issues such as air pollution. So, finding clean and renewable energy sources is critical. Diesel as a fossil fuel is excessively used in diesel engines which led to the emission of greenhouse gas and depletion of these resources, as well. Therefore, looking for an appropriate energy source for diesel engines is necessary. In this context, use of the third generation of biofuels, or microalgae, not only makes it possible to produce fuel from a sustainable, renewable, and biocompatible energy source, but also can be combined with wastewater treatment and carbon dioxide fixation. Considering the importance of biodiesel production, in this work, the main effective parameters on biodiesel production from algae sources, including algae growth, methods for algae harvesting, methods for extraction of oil from algae, and various processes involved in biodiesel production using the oil extracted from algae were reviewed. In addition, in the end, the characteristic futures of the biodiesel from algal sources for application as fuel are comprehensively discussed.

Received: 22 July 2021

Accepted: 12 October 2021

Page Number: 63-76

Keywords:

Microalgae,
Biodiesel,
Oil Extraction,
Greenhouse Gases,
Renewable Energy

Please Cite this Article Using:

Akhlaghi, N., Najafpour Darzi, Gh., "A Review on Effective Processes in Biodiesel Production Using Microalgae", Iranian Chemical Engineering Journal, Vol. 21, No. 122, pp. 63-76, In Persian, (2022).



مروری بر فرایندهای مؤثر در تولید بیودیزل با استفاده از ریزجلبک‌ها

ندا اخلاقی^۱، قاسم نجف‌پور درزی^{۲*}

۱- محقق پسادکتری مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل

۲- استاد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل

پیام نگار: najafpour8@gmail.com

چکیده

افزایش تقاضا برای انرژی، روند رو به اتمام منابع فسیلی و نیز مشکلات محیط زیستی ناشی از آلودگی هوا، ضرورت استفاده از منابع انرژی سازگار با محیط زیست را دوچندان کرده است. مصرف بیش از حد سوخت‌های فسیلی هم‌چون گازوئیل به وسیله موتوهای دیزل، باعث تولید گازهای گلخانه‌ای و اتمام این منابع می‌شود؛ لذا یافتن منابع جایگزین به عنوان سوخت ضروری است. استفاده از نسل سوم سوخت‌های زیستی یا همان ریزجلبک‌ها نه تنها منجر به تولید سوخت از یک منبع انرژی پایدار، تجدیدپذیر و زیست سازگار می‌شود، بلکه می‌تواند همراه با تصفیه پساب‌ها و تثبیت گاز دی‌اکسید کربن باشد. در این تحقیق، عوامل مؤثر در کشت جلبک، روش‌های برداشت جلبک، روش‌های استخراج روغن از جلبک و فرایندهای مؤثر در تولید بیودیزل با استفاده از روغن استخراج شده از جلبک بررسی شدند. هم‌چنین، در آخر خصوصیات بیودیزل تولیدشده برای استفاده به عنوان سوخت آورده شده است.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۴/۳۱

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۷/۲۰

شماره صفحات: ۶۳ تا ۷۶

کلیدواژه‌ها:

ریزجلبک،

بیودیزل،

استخراج روغن،

گازهای گلخانه‌ای،

انرژی تجدیدپذیر

* بابل، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، دانشکده مهندسی شیمی، گروه بیوتکنولوژی

استناد به مقاله:

اخلاقی، ن.، نجف‌پور درزی، ق.، "مروری بر فرایندهای مؤثر در تولید بیودیزل با استفاده از ریزجلبک‌ها"، نشریه مهندسی شیمی ایران، سال بیست‌ویکم، شماره ۱۲۲، صص. ۶۳-۷۶، (۱۴۰۱).

تقاضا برای انرژی در جهان روبه‌روز در حال افزایش است و انتظار می‌رود تا سال ۲۰۳۵ این تقاضا تا حدود ۶۰٪ افزایش یابد [۱]. بالا رفتن مصرف انرژی نه تنها باعث کاهش منابع سوخت فسیلی، که باعث بالا رفتن قیمت سوخت و هم‌چنین به‌وجود آمدن مشکلات زیست‌محیطی بسیاری شده است [۲].

درست‌ترین راه حل برای رفع این مشکل، استفاده از سوخت‌های جایگزین است. اتانول و بیودیزل جایگزین‌های مناسبی برای بنزین و نفت است و نسبت به نفت دارای برتری‌هایی هم‌چون کاهش هزینه‌های تولید، کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای و پایداری بیشتر است. بیودیزل که همان استرهای منو آکلیل روغن‌های طبیعی است، یکی از گزینه‌های اصلی تأمین انرژی به‌عنوان یک سوخت جایگزین در موتورهای دیزل است. آمار تولید بیودیزل بیانگر رشد ۳۷ درصدی آن در طی سال‌های ۲۰۱۱-۲۰۰۵ است؛ بالا بودن قیمت نفت خام یکی از علت‌های اصلی این رشد گسترده بوده است [۳]. از اواسط سال ۲۰۱۴، قیمت نفت به‌طور چشم‌گیری روند نزولی داشته؛ اما با این وجود، تولید جهانی بیودیزل رو به افزایش بوده است [۴].

منابع اولیه تأمین‌کننده خوراک بیودیزل عبارت‌ند از روغن سویا (۲۵٪)، روغن کلزا (۵۹٪)، روغن نخل (۱۰٪) و روغن آفتاب‌گردان (۵٪) [۳]. روغن‌های گیاهی از پر مصرف‌ترین موادی هستند که از دیرباز برای تولید بیودیزل استفاده شده‌اند. نقطه مشترک همه روغن‌های گیاهی وجود پالمیتیک اسید^۱، استریک اسید^۲، الیک اسید^۳ و لینولئیک اسید به‌عنوان اسیدهای چرب در ساختار آنها است. مقدار این اسیدها برای روغن‌های مختلف متفاوت است. چون متیل استرهای روغن‌های ذکرشده دارای خواص متفاوتی هستند، بیودیزل تولیدشده از آنها نیز خواص متفاوتی خواهد داشت. حدود ۷۵-۸۰٪ هزینه‌های تولید بیودیزل مربوط به هزینه مواد اولیه است؛ در نتیجه استفاده از مواد اولیه ارزان نقش به‌سزایی در کاهش هزینه‌های مربوط به تولید سوخت دارد. استفاده از روغن‌های گیاهی خوراکی برای تولید سوخت، بر افزایش قیمت مواد غذایی تأثیر خواهد گذاشت. مشکل دیگر استفاده از این روغن‌ها، نیاز به تغییر کاربری زمین‌های کشاورزی برای تولید

1. Palmitic
2. Stearic
3. Oleic

سوخت به جای غذاست. علاوه بر این، نیاز به استفاده از آفت‌کش‌ها و کودهای شیمیایی برای رشد این مواد اولیه، باعث آلودگی آب‌های زیرزمینی خواهد شد [۵].

چربی‌های حیوانی و روغن‌های پسماند خوراکی به‌عنوان مواد زائد، به‌آسانی از صنایع مختلف قابل حصول‌اند. اگرچه برای جداسازی روغن از آب و دیگر ناخالصی‌ها به دسته‌ای از فرایندها نیاز است با این حال، این مواد اولیه خوراک ارزانی برای تولید بیودیزل هستند. با وجود مقرون به‌صرفه بودن این مواد؛ اما به همان نسبت کیفیت پایینی دارند. در مقایسه با روغن‌های گیاهی، چربی‌های حیوانی اسیدهای چرب اشباع بیشتری دارند که باعث ایجاد مشکلاتی در حمل و نقل و توزیع می‌شود [۵]. افزون بر این، لازم است که مقدار چشم‌گیری از این منابع در دسترس باشد تا بتوان در مقیاس بالا برای تولید بیودیزل استفاده کرد [۳].

تولید سوخت‌های زیستی با استفاده از جلبک، یا همان نسل سوم سوخت‌های زیستی، به‌عنوان منبع اصلی تولید سوخت زیستی در جهان شناخته شده است؛ ریزجلبک‌ها موجودات آبی هستند که طی فرایند فتوسنتز انرژی مورد نیاز خود را از نور به دست می‌آورند [۶]. ریزجلبک‌ها حاوی ۳۰-۴۰ درصد چربی به‌ازای واحد وزن خشک سلولی هستند که این مقدار بسته به نوع ریزاندام تا ۸۵ درصد افزایش می‌یابد [۷]. خواص گوناگونی هم‌چون سرعت رشد بالا، فرایند کشت آسان و محتوای روغن بالا امکان جایگزین کردن آنها را با منابع اولیه تأمین‌کننده خوراک بیودیزل فراهم ساخته است [۱]. در مقایسه با محصولات کشاورزی معمول که به‌عنوان خوراک تولید بیودیزل استفاده می‌شوند، ریزجلبک‌ها از سرعت رشد بالاتری برخوردار هستند (۳۰ تا ۱۰۰ برابر) [۱].

ریزجلبک با محتوای چربی بالا می‌تواند بیش از ۱۲ کیلوگرم بیودیزل به‌ازای واحد متر مربع در سال تولید کند؛ در حالی که روغن کلزا و روغن نخل، به‌عنوان بهترین منابع گیاهی، به ترتیب مقادیری معادل ۰/۱ و ۰/۵ کیلوگرم بیودیزل به‌ازای واحد متر مربع در سال تولید می‌کنند. علاوه بر این، تولید بیودیزل با استفاده از ریزجلبک‌ها می‌تواند همراه با تصفیهٔ پساب، تولید محصولات جانبی با ارزش و حذف گاز دی‌اکسید کربن باشد [۳]. تولید بیودیزل با استفاده از ریزجلبک‌ها تحت تأثیر عوامل مختلفی هم‌چون نوع جلبک، محیط کشت به کار رفته، نوع و شرایط فرایند ترانس استریفیکاسیون است [۸].

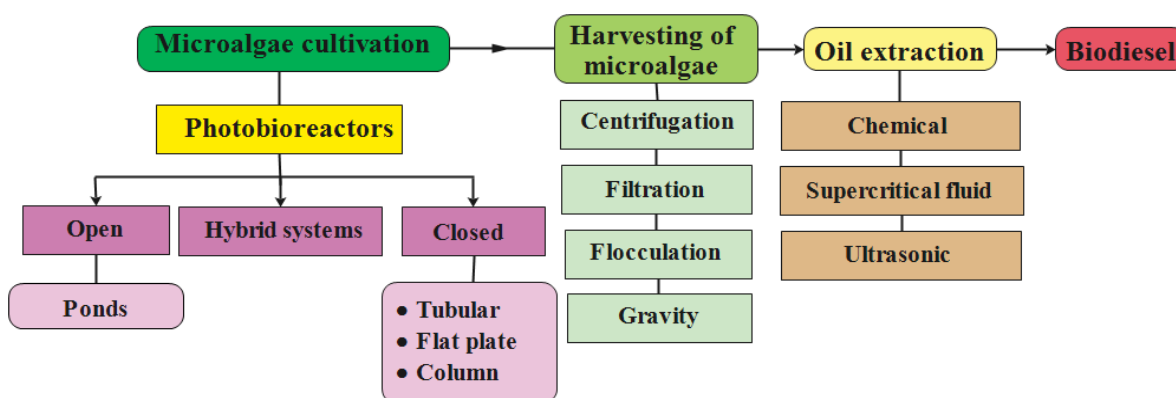
تولید انرژی از منابعی تجدیدپذیر و پایدار با حداقل عوارض زیست محیطی و همچنین عمل کرد موفق ریز جلبک‌ها به عنوان منبع تأمین کننده خوراک سوخت بیودیزل اهمیت بسیار زیادی دارد و هدف این تحقیق، بررسی و مطالعه عوامل تأثیرگذار بر تولید بیودیزل با استفاده از ریز جلبک‌هاست؛ لذا در ابتدا انواع ریز جلبک‌های استفاده شده برای تولید بیودیزل بررسی می‌شوند، سپس انواع بیوراکتورهای نوری که برای کشت ریز جلبک‌ها به کار می‌روند، شرح داده خواهند شد. در مرحله بعد، فرایندهای مؤثر در تولید بیودیزل با استفاده از چربی تولید شده از ریز جلبک‌ها بررسی خواهند شد.

۲. ریز جلبک‌ها

ریز جلبک‌ها ارگانسیم‌های تک سلولی فتوسنتزکننده هستند که از نور خورشید برای شکستن مولکول‌های آب و از دی‌اکسید کربن موجود در هوا به عنوان منبع کربنی برای رشد استفاده می‌کنند [۷]. تا کنون حدود ۱۵۰۰۰۰ گونه ریز جلبک شناسایی شده است. بیشترین تولید سوخت‌های زیستی متعلق به جلبک‌های سبز است. چندین گونه جلبک که دارای محتوای چربی بالایی هستند و مناسب برای تولید سوخت زیستی هستند، عبارت‌اند از کلروپیسس اوکولاتا^۱، بوتریوکوکوس برونئی^۲، و کلرلا ولگاریس^۳ [۹]. فرایند کلی

تولید بیودیزل از ریز جلبک‌ها در شکل (۱) نشان داده شده است. ریز جلبک‌ها بسته به شرایط محیطی و مواد مغذی در دسترس، چربی و مواد مختلفی در خود ذخیره می‌کنند. گونه‌های مختلف جلبک قادر هستند که ۲۰ تا ۵۰٪ وزن خشک خود، روغن تولید کنند [۱۰]. در جدول (۱) مقدار چربی تولید شده با استفاده از گونه‌های مختلف جلبک مقایسه شده است. گونه‌های جلبکی که مقدار چربی کمتری در خود ذخیره می‌کنند دارای سرعت رشد بیشتری نسبت به جلبک‌ها با محتوای چربی بیشتر هستند [۱۰]. چربی تولید شده در ریز جلبک‌ها به فرم تری‌اسیل گلیسرول‌ها^۴ بوده که می‌توان از آن به عنوان منشأ تولید بیودیزل استفاده کرد [۱۱].

از ویژگی‌ها و برتری‌های ریز جلبک‌ها می‌توان به رشد سریع و تولید مقدار زیاد زیست توده، بهره‌وری فتوسنتزی بالا اشاره کرد. علاوه بر این، قادر به رشد در محیط‌های مختلفی از جمله آب دریا، رودخانه‌ها و تالاب‌ها هستند و می‌توانند از مواد آلوده و پساب‌ها تغذیه کنند [۱۲]. جلبک‌ها می‌توانند در پساب‌ها کشت داده شوند و از نیترات‌ها و فسفات‌های موجود در پساب برای تولید چربی استفاده کنند. علاوه بر این، پساب‌ها حاوی مقادیر زیادی استات هستند که می‌تواند به عنوان منبع کربن برای کشت جلبک استفاده شود. همچنین، جلبک‌ها در تمام طول سال در دسترس هستند و امکان برداشت آن‌ها وجود دارد [۹].



شکل ۱. فرایندهای درگیر در تولید بیودیزل از ریز جلبک.^۱

Figure 1. Effective processes in biodiesel production from microalgae.

1. *Nannochloropsis Oculata*
3. *Chlorella Vulgaris*

2. *Botryococcus Braunii*
4. Triacylglycerides

جدول ۱. مقایسه مقدار زیست‌توده، محتوای چربی، و چربی استخراج‌شده از گونه‌های مختلف جلبک [۱۵].

Table 1. Comparison of the amount of biomass, oil content, and extracted oil from different algae [15].

| Algae | Cultivation | Biomass (g/L) | Oil content (%W/W) | Extracted oil (mg/L.day) |
|-------------------------|-------------|---------------|--------------------|--------------------------|
| Scenedesmus obliquus | Batch | 5.64 | 22.4 | 140 |
| Chlorella Vulgaris | Batch | 3.20 | 53 | 144 |
| Nannochloropsis Oculata | Two stages | 3.44 | 44.5 | 170 |
| Nannochloropsis Oculata | Semi-batch | 1 | 30.7 | 151 |
| Desmodesmus | Semi-batch | 3.99 | 45.6 | 302 |
| Desmodesmus | Batch | 3.32 | 64.1 | 263 |

است. دمای مطلوب برای رشد بیشتر جلبک‌ها، دمای ۲۵ درجه سلسیوس است.

جلبک کلرولا ولگاریس و کلروپسیس اوکولاتا بیشترین مقدار چربی را در دمای کشت ۲۵-۲۰ درجه سلسیوس تولید می‌کنند. تأثیر فاکتور دما در تولید چربی به حدی مهم است که با افزایش دما از ۲۵ به ۳۰ درجه سلسیوس منجر به کاهش در محتوای چربی جلبک کلرولا ولگاریس از ۱۴/۷۱ به ۵/۹ درصد شده است [۹]. هم‌چنین گزارش شده است که با افزایش دما از ۲۰ به ۲۵ درجه سلسیوس، مقدار چربی ذخیره‌شده در جلبک دو برابر شده و با کاهش دما، مقدار چربی نیز کاهش یافته است [۱۷].

اسیدی یا قلیایی بودن محیط کشت بر رشد گونه‌های جلبک تأثیر گذار است. تغییر pH محیط کشت ممکن است بر شدت فرایند فتوسنتز، فعالیت‌های آنزیمی درون سلولی ریزاندام و در نتیجه بر تجمع چربی در جلبک تأثیر بگذارد. رنج قابل تحمل pH برای جلبک کلرولا ولگاریس ۸-۶/۹ و برای جلبک بوتریوکوکوس برونی ۵/۸-۶ است. علاوه بر pH، غلظت نمک در محیط کشت می‌تواند هم بر رشد و هم بر تجمع چربی در جلبک تأثیرگذار باشد. بر اساس گزارش‌های موجود، افزایش غلظت نمک در محیط کشت جلبک کللامیدوموناس^۱ تأثیر مثبت بر تجمع چربی در این جلبک داشته است [۹].

چون نور منبع اصلی تأمین انرژی برای فرایند فتوسنتز است، شدت نور مهیا شده برای کشت ریزجلبک‌ها بر رشد آن‌ها بسیار تأثیرگذار

بیودیزل تولیدشده با جلبک‌ها دارای برتری‌های مهمی نسبت به دیزل‌های نفتی است؛ که عبارت‌اند از تجدیدپذیر بودن (به‌علت تولید به‌وسیله توده زیستی)، زیست‌تخریب‌پذیری، تولید پایدار، غیرسمی بودن، تولید مقادیر ناچیزی کربن منوکساید، تولید نکردن دوده‌های سیاه آلاینده و هیدروکربن‌ها. یکی دیگر از برتری‌های مهم بیودیزل تولیدی با جلبک‌ها نسبت به دیزل نفتی، کاهش انتشار گاز دی‌اکسید کربن تا مقدار ۷۸ درصد است [۱۳].

در سیستم‌های فتوسنتتیک، دی‌اکسید کربن به‌عنوان خوراک کربنی به‌وسیله ریزاندام‌ها مصرف می‌شود. از آنجایی که جلبک‌ها توانایی ادامه حیات را در غلظت‌های بالای دی‌اکسید کربن دارند، می‌توان از گازهای گلخانه‌ای و دی‌اکسید نیتروژن و دیگر آلاینده‌های موجود در هوا که به‌عنوان منبع تغذیه آن‌ها استفاده کرد [۱۴].

۳. عوامل تأثیرگذار بر رشد جلبک‌ها

شرایط زیست‌محیطی مانند نور، منبع کربنی، مواد مغذی کم مقدار، دما و pH تأثیر به‌سزای در تولید توده زیستی جلبک دارند. علاوه بر آن‌که بهینه‌بودن شرایط زیست‌محیطی نقش مهمی در رشد جلبک دارد بر مقدار روغن ذخیره‌شده در آن نیز تأثیرگذار است. به‌عنوان مثال با ایجاد محدودیت در مقدار نیتروژن در دسترس جلبک، می‌توان مقدار روغن ذخیره‌شده در ریزاندام را افزایش داد [۱۶].

دما نقش مهمی در رشد ریزاندام‌ها دارد. فعالیت‌های بیوشیمیایی سلول‌ها تحت تأثیر دماست. تغییرات دما بر مصرف مواد مغذی، جذب دی‌اکسید کربن و توانایی جذب فوتون در جلبک‌ها تأثیرگذار

1. *Chlamydomonas sp*

رو باز که هزینه عملیاتی پایینی دارند، رشد کنند. در این مورد، حفظ ثبات و کنترل کیفیت توده سلولی جلبک مشکل است [۷]. در ادامه دو سیستم اصلی کشت جلبک که عبارت‌اند از سیستم باز و سیستم بسته بحث و بررسی خواهند شد.

۴-۱- حوضچه‌های روباز

سیستم‌های روباز شامل تالاب‌های طبیعی و حوضچه‌های مدور است که برای کشت جلبک در حجم‌های زیاد استفاده می‌شود. این سیستم‌ها مشابه جایگاه‌های طبیعی رشد جلبک‌ها هستند. به‌عنوان نمونه، در یک سیستم روباز با استفاده از میکرو جلبک بوتیروکوکوس^۱ در حالت کشت نیمه‌مدوم، مقدار توده زیستی خشک تولیدی ۱۰۱ تن به‌ازای واحد ساعت در سال گزارش شده است [۱۴].

طراحی حوضچه‌های روباز ساده است و به تجهیزات گران‌قیمت نیاز ندارد. علاوه بر این، سیستم باز به نیروی انسانی کمتری احتیاج دارد و مقرون به صرفه است. کشت جلبک در سیستم باز می‌تواند همراه با تصفیهٔ پساب و بدون توقف فرایند باشد. با این حال، سیستم‌های روباز بسیار به تغییرات آب و هوا حساس هستند. از دیگر مشکلات استفاده از این سیستم‌ها می‌توان به نداشتن اختلاط کافی، شدت انتقال جرم پایین، نیاز به مساحت زیادی از زمین، مصرف ضعیف نور به‌وسیلهٔ جلبک، نفوذ و انتشار گاز دی‌اکسید کربن به داخل جو و اتلاف‌های ناشی از تبخیر اشاره کرد [۱۴، ۱۷].

ریز جلبک‌های سبز قادر به رشد هم در محیط تاریک و هم در محیط روشن هستند؛ با این حال، ترکیبات سلولی آن‌ها هنگامی که تحت نوردهی رشد کرده‌اند، متفاوت است. در هر صورت، شدت نور بالا باعث تخریب سلول‌های کلروفیل می‌شود؛ چرا که کلروفیل قادر به جذب انرژی در طول موج ۶۸۰-۷۰۰ نانومتر است [۷].

علاوه بر این، برخی از گونه‌های ریز جلبک توانایی رشد تحت شرایط تاریک و روشن دوره‌ای را دارند. با این حال، به‌علت کاهش فرایند فتوسنتز در حالت تاریک، رشد سلولی در حالت بدون نوردهی کاهش خواهد داشت. سویه‌های مختلف ریز جلبک برای رشد بهینهٔ خود به محیط کشت‌های متفاوتی احتیاج دارند. استفاده از یک محیط کشت مناسب به‌همراه شرایط بهینهٔ دما، pH و شدت نور به افزایش جذب مواد مغذی به‌وسیلهٔ ریز جلبک و در نتیجه افزایش رشد و تجمع چربی در آن کمک می‌کند [۹]. در جدول (۲) نتایج حاصل از تولید زیست‌توده تحت شرایط مختلف دما و نوردهی با استفاده از انواع ریز جلبک‌های آورده شده است.

۴. انواع بیوراکتورهای نوری برای تولید جلبک

روش کشت جلبک، به نوع جلبک انتخابی وابسته است. کشت جلبک می‌تواند در یک سیستم بسته مثل یک بیوراکتور نوری انجام گیرد. در این حالت، جلبک‌ها در یک محفظهٔ شفاف که امکان عبور نور در آن وجود دارد، تحت شرایط مناسب مواد مغذی و دی‌اکسید کربن رشد می‌کنند. علاوه بر این، جلبک‌ها می‌توانند در استخرهای

جدول ۲. مقایسهٔ تولید زیست‌توده تحت شرایط مختلف دما، نور دهی و دی‌اکسید کربن با استفاده از جلبک‌های مختلف.

Table 2. Comparison of biomass production under different conditions of temperature, illumination, and carbon dioxide using various algae.

| Algae | Illumination ($\mu\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{S}$) | CO ₂ (%) | T (°C) | Produced biomass ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$) | Ref. |
|-------------------------|--|---------------------|--------|---|------|
| Botryococcus Braunii | 100 | 1 | 25 | 6.5 | [18] |
| Chlorella Vulgaris | 110-120 | 0.04 | 20 | 2.6 | [19] |
| Chlorella Vulgaris | 261 | 0.04 | - | 2 | [20] |
| Scenedesmus obliquus | 300 | 2 | 30 | 15 | [21] |
| Chlorella sorokiniana | 422 | - | 38 | 17.5-20 | [22] |
| Halochlorella rubescens | 22-42 | 0.04 | 18-32 | 1 | [23] |

1. Botryococcus

۴-۲-۲ بیوراکتورهای بسته

در سیستم بسته در انرژی صرفه‌جویی می‌شود و امکان مداخله عوامل بیرونی به حد اقل می‌رسد. با استفاده از این نوع بیوراکتورها امکان کشت طولانی مدت ریزاندام بدون خطر آلودگی وجود دارد. از برتری‌های این سیستم‌ها می‌توان به امکان کنترل مشخصه‌های مختلف و از دست رفتن دی‌اکسید کربن اشاره کرد. هم‌چنین، در مقایسه با سیستم باز، توده زیستی بیشتری به دست می‌دهد [۷]. دو راکتور نوری لوله‌ای^۱ و مسطح^۲، پرکاربردترین نوع راکتورها برای کشت جلبک هستند. با این حال، به‌علت بالابودن هزینه‌های عملیاتی و سرمایه‌گذاری، استفاده از سیستم‌های بسته در مقیاس بالا اقتصادی نیست [۱۴].

۴-۲-۱ بیوراکتورهای نوری لوله‌ای

مواد لازم برای ساخت بیوراکتورهای نوری لوله‌ای می‌تواند هم شیشه و هم پلاستیک باشد. این نوع بیوراکتورها می‌توانند عمودی، افقی و یا به‌صورت شیب‌دار باشند. هوادهی و اختلاط معمولاً به‌وسیله پمپ انجام می‌گیرد. استفاده از پلاستیک‌های شفاف و یا شیشه، امکان نفوذ نور را به‌داخل بیوراکتور تسهیل می‌کند که موجب افزایش فرایند فتوسنتز جلبک می‌شود. در بیوراکتورهای نوری لوله‌ای، اختلاط معمولاً به‌وسیله پخش‌کننده‌های^۳ متصل به قسمت انتهایی بیوراکتور انجام می‌گیرد. این طراحی موجب بهبود انتقال جرم دی‌اکسید کربن در سیستم می‌شود. هم‌چنین، استفاده از این پخش‌کننده‌ها خروج اکسیژن تولیدشده با ریزاندام را از سیستم امکان‌پذیر می‌کند. بر اساس نوع جریان مایع، بیوراکتورهای نوری لوله‌ای عمودی می‌توانند به دو نوع حبایی^۴ و هوابالابرنده^۵ تقسیم شوند [۱۴].

۴-۲-۲ بیوراکتورهای نوری مسطح

در این نوع بیوراکتور، یک لایه نازک محیط کشت از عرض یک صفحه دولاویه مسطح شفاف ساخته شده از شیشه یا پلی‌کربنات عبور می‌کند. از آنجایی‌که بیوراکتورهای نوری مسطح، نسبت سطح به حجم بالایی دارند امکان تراکم سلولی در آن‌ها زیاد است که این

امر نظر محققان را به این نوع طراحی بیوراکتور نوری جلب کرده است. البته اختلاط در بیوراکتورهای نوری مسطح با استفاده از چرخش مکانیکی بیوراکتور یا با استفاده از حباب‌های هوا ممکن می‌شود که از لوله‌های منفذ دار عبور کرده‌اند [۱۴].

در مجموع با توجه به آنچه ذکر شد حوضچه‌های روباز، به‌عنوان سیستم باز، از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه است، به‌خصوص در جایی‌که زمین مناسب به فراوانی در دسترس باشد. با این حال، باید از گونه‌های جلبک مقاوم نسبت به آلودگی استفاده کرد، چرا که یکی از مشکلات اصلی حوضچه‌های روباز احتمال آلودگی ریزاندام مورد نظر است. در مقابل، استفاده از سیستم‌های بسته مانند بیوراکتورهای نوری لوله‌ای و مسطح، احتمال آلودگی را پایین می‌آورد؛ ولی افزایش مقیاس این سیستم‌ها هزینه بر است. اما با در نظر گرفتن این نکته که این نوع بیوراکتورها به علت ساختار خاص خود-سطح بسیار زیادی را برای دریافت نور در دسترس جلبک فراهم می‌آورند- می‌توانند گزینه‌های مناسبی برای کشت جلبک باشند.

۵. فرایندهای پایین‌دستی درگیر در استخراج روغن از جلبک

۵-۱ برداشت جلبک

حدود ۳۰-۲۰ درصد هزینه‌های تولید سوخت مربوط به مرحله برداشت جلبک از محیط کشت است. روش‌های مختلفی هم‌چون انعقاد^۶، شناورسازی^۷، لخته‌سازی^۸، رسوب‌گیری^۹، فیلتراسیون^{۱۰}، سانتریفیوژ و ته‌نشینی^{۱۱} برای برداشت جلبک از محیط کشت استفاده می‌شود [۳]. استفاده از سانتریفیوژ برای برداشت جلبک در مقیاس کوچک، کارآمد؛ اما در مقیاس بزرگ هزینه‌بر است. روش رسوب‌گیری نیز مناسب نیست، چرا که منجر به رسوب جلبک‌های با اندازه بزرگ‌تر خواهد شد و کوچک‌ترها شناور خواهند ماند. از بین روش‌های مختلف برداشت جلبک، روش لخته‌سازی بیشتر استفاده می‌شود. در این روش، سلول‌های جلبک که توده‌ای شده‌اند، به‌راحتی از محیط کشت جدا می‌شوند. در مقایسه با سایر روش‌ها،

6. Coagulation
7. Floatation
8. Flocculation
9. Sedimentation
10. Filtration
11. Sedimentation

1. Tubular
2. Flat Plate
3. Sparger
4. Bubble Column
5. Airlift

روش لخته‌سازی از لحاظ اقتصادی به‌صرفه است و به انرژی کمتری احتیاج دارد [۳]. اگرچه روش لخته‌سازی بهتر از سایر روش‌های سنتی جداسازی است؛ اما مواد شیمیایی استفاده شده، در مراحل بعدی جداسازی مشکل‌زا خواهد بود. پس از برداشت جلبک‌ها، برای افزایش بازده استخراج روغن، شکست دیواره سلولی به‌عنوان یک مرحله پیش‌تیمار طی فرایندهایی هم‌چون هم‌وزن‌ایز تحت فشار بالا، فراصوت و ماکروویو بر روی توده زیستی اعمال می‌شود. از این بین، چون استفاده از ماکروویو به حلال کمتر و زمان کوتاه‌تری نیاز دارد، از لحاظ اقتصادی روش به‌صرفه‌ای است [۱۷].

۵-۲ استخراج چربی

روش رایج استخراج چربی از جلبک، روش فولج^۱ است که در آن از حلال‌های کلروفرم و متانول استفاده می‌شود [۹]. علاوه بر این، از حلال هگزان نیز به‌طور گسترده‌ای برای استخراج روغن از جلبک استفاده می‌شود [۲۴، ۲۵]. این حلال علاوه بر اقتصادی بودن، نقطه جوش پایینی دارد و تمایل کمی نسبت به ناخالصی‌های غیر قطبی دارد [۲۶]. در حقیقت، انتخاب نوع حلال بستگی به قطبیت ترکیبات دارد. حلال‌های قطبی مناسب و کارآمد برای استخراج ترکیبات قطبی هستند و همین‌طور بالعکس. لذا چون هگزان تمایل کمی نسبت به ترکیبات غیرقطبی دارد، به‌طور معمول برای استخراج روغن از جلبک به کار می‌رود. هم‌چنین چون امکان بازیابی مجدد آن وجود دارد، هزینه‌های مویوط به استخراج روغن از جلبک را کم می‌کند [۲۷].

روش‌های دیگری نیز برای استخراج روغن از توده زیستی جلبک استفاده شده است، مانند استفاده از دی اکسیدکربن فوق بحرانی که در مقایسه با روش استفاده از حلال، دارای برتری‌ها و کاستی‌هایی است. از برتری‌های آن می‌توان به سمی نبودن، اشتعال‌پذیر نبودن، سازگاری با محیط زیست و حذف مراحل مورد نیاز برای جداسازی حلال اشاره کرد؛ با این حال، روش هزینه‌بری است [۱۷].

به‌طور معمول برای افزایش حصول روغن، استخراج با حلال با انواع روش‌های مکانیکی و فیزیکی همراه می‌شود. از روش‌های استخراج مکانیکی می‌توان به کاویتاسیون هیدرودینامیکی^۲ نام برد که در آن هم‌زمان دیواره سلولی جلبک، متلاشی و روغن استخراج می‌شود [۹].

روش‌های دیگر برای استخراج روغن از جلبک، استفاده از لیزر و میدان الکتریکی پالس است که موجب کاهش مدت‌زمان تماس جلبک با حلال می‌شود [۱۷]. در استخراج روغن با استفاده از لیزر، انرژی حرارتی اعمال شده با لیزر موجب متلاشی شدن دیواره سلولی جلبک می‌شود. روشن است که این روش به انرژی بالایی احتیاج دارد [۲۸]. در این بین، روش میدان الکتریکی پالس روشی غیرحرارتی است که عمل کرد آن متمرکز بر غشای سیتوپلاسمی ریزاندام است. در این روش، مواد درون سلولی به فضای بیرون سلول رها می‌شود، در حالی که هیچ‌گونه عوارض ناشی از ایجاد حرارت بر روی خواص و درجه خلوص محصول مطلوب ایجاد نمی‌شود [۲۹]. در جدول (۳) مقایسه کلی بین بازده استخراج روغن و هم‌چنین هزینه و انرژی مورد نیاز با استفاده از چند روش رایج استخراج روغن از جلبک آورده شده است.

جدول ۳. مقایسه هزینه و مصرف انرژی در استخراج چربی از جلبک با استفاده از روش‌های مختلف [۲۶].

Table 3. Comparison of cost and energy consumption in oil extraction from algae using different methods [26].

| Extraction method | Efficiency | Cost involved | Energy requirement |
|--|------------|--|--|
| Use of organic solvents such as: chloroform, methanol, hexane, | Moderate | High due to using solvents, reuse could help save some costs | Energy intensive |
| Supercritical CO ₂ | High | High cost | Energy intensive due to use of high pressure |
| Sonication method | High | High initial investment and maintenance cost | Energy intensive for both sonication and cooling |
| Electroporation | Very high | High initial investment and maintenance cost, low operating cost | Less energy |

1. Folch
2. Hydrodynamic Cavitation

۶. تولید بیودیزل

روغن استخراج‌شده از منابع گیاهی، چربی‌ها و ریزجلبک‌ها دارای گران‌روی بالاست و منجر به احتراق ضعیف و کاهش بهره‌وری می‌شود [۳]. پس نمی‌تواند به‌طور مستقیم به‌عنوان سوخت موتور استفاده شود؛ بنابراین لازم است که ساختار مولکولی روغن به اجزای ساده‌تر شکسته شود.

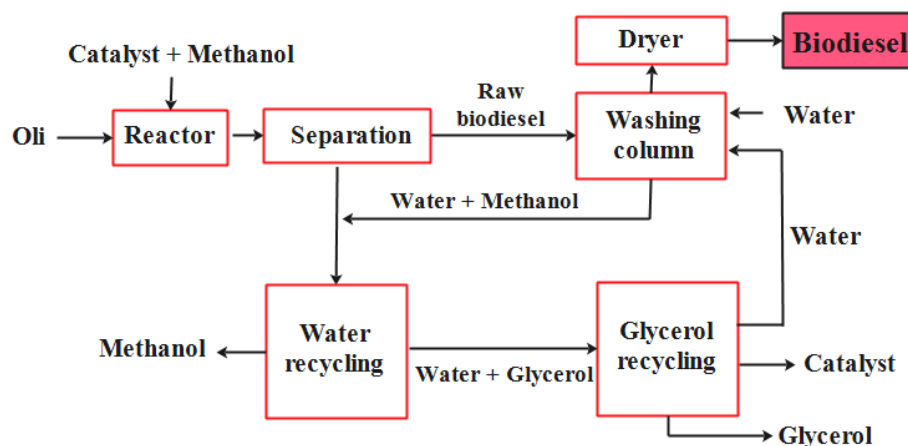
با استفاده از فرایندهای هم‌چون ترانس استریفیکاسیون و پیرولیز می‌توان گران‌روی روغن را کاهش داد. به‌علت سادگی، در مقیاس تجاری به‌طور معمول از واکنش ترانس استریفیکاسیون برای شکستن تری‌گلیسیریدهای روغن‌های به‌دست‌آمده استفاده می‌شود؛ ترانس استریفیکاسیون، تولید یک استر از استر دیگر است. در بحث تولید بیودیزل، به تولید منوالکیل‌استرها از روغن‌های گیاهی، چربی‌های حیوانی و روغن‌های استخراج‌شده از ریزجلبک‌ها که حاوی تری‌گلیسیریدهای بزرگ هستند، ترانس استریفیکاسیون گفته می‌شود [۳۰]. به‌طور خلاصه، چربی استخراج‌شده در تماس با یک الکل مثل اتانول یا متانول، در حضور کاتالیزور اسیدی یا قلیایی قرار داده می‌شود. طی این واکنش گروه هیدروکسیل الکل جایگزین زنجیره هیدروکربنی موجود در روغن می‌شود و در نتیجه استرهای آلکیل اسید چرب (بیودیزل) و گلیسرول تولید می‌شود [۳۱]. به‌عبارت دیگر، در فرایند ترانس استریفیکاسیون، سه مول تری‌گلیسیرید (به‌دست‌آمده از روغن جلبک) با الکل یا متانول واکنش می‌دهد و یک مول گلیسرول و سه مول اسید چرب

متیل استر یا اسید چرب اتیل استر تولید می‌کند. انتخاب نوع الکل تعیین‌کننده این است که آیا محصول متیل استر است یا اتیل استر [۱۷].

در شکل (۲) تولید بیودیزل طی فرایند ترانس استریفیکاسیون نشان داده شده است. بهترین شرایط واکنش برای فرایند ترانس استریفیکاسیون در نسبت مولی الکل به روغن، ۶ به ۱، تحت دمای ۶۰ سلسیوس، مدت‌زمان ۱ ساعت، در حضور ۰/۵٪ سدیم متوکساید یا ۱٪ سدیم هیدروکساید به‌عنوان کاتالیست و با استفاده از متانول گزارش شده است [۵].

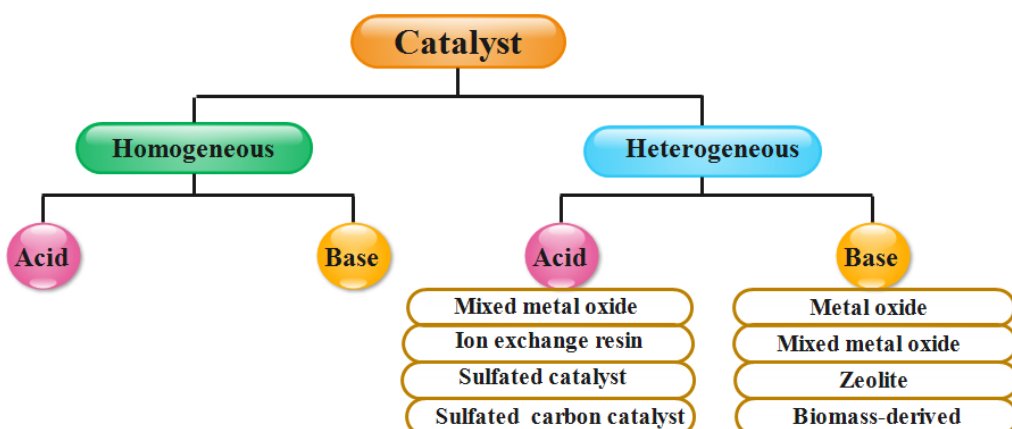
در ابتدای فرایند استریفیکاسیون، روغن‌های استخراج‌شده و متانول، تشکیل دو فاز غیرقابل امتزاج الکل و روغن می‌دهند. در نتیجه به‌جای واکنش شیمیایی، انتقال جرم محدودکننده شدت واکنش کلی خواهد بود. به‌همین ترتیب در انتهای واکنش نیز دو فاز وجود خواهد داشت، متیل استرها به‌عنوان محصول و گلیسرول به‌عنوان محصول جانبی. دو فاز تشکیل‌شده با استفاده از سانتریفیوژ یا ثقل (تشنینی فازها) از هم جدا می‌شوند. پس از این مرحله، برای حذف کاتالیست باقی‌مانده و نیز حضور احتمالی آلودگی‌ها مانند گلیسرول که در طول فرایند تشکیل می‌شود، یک مرحله شستشوی محصول استری با آب لازم است [۵].

به‌طور کلی کاتالیست‌های مورد استفاده را برای تولید بیودیزل می‌توان به دو گروه کلی کاتالیست‌های همگن و ناهمگن تقسیم‌بندی کرد (شکل (۳)).



شکل ۲. کل فرایند تولید بیودیزل از روغن استخراج‌شده از جلبک.

Figure 2. Overall process of biodiesel production oil extracted from algae.



شکل ۳. دسته‌بندی کاتالیست‌های مختلف برای تولید بیودیزل.

Figure 3. Classification of different catalysts for production of biodiesel.

و ناهمگن در جدول (۵) آمده است. نوع دیگر کاتالیزورها، کاتالیزورهای آنزیمی هستند که نسبت به دیگر کاتالیزورها، برتری‌های چشم‌گیری دارند؛ مانند زیست‌سازگاری، عملکرد کاتالیزوری اختصاصی و امکان انجام فعالیت تحت شرایط تعدیل‌شده واکنش. افزون بر این، امکان تولید محصول با کیفیت بالاتر را فراهم می‌سازند. همچنین، کاتالیزورهای آنزیمی، زیست‌سازگار و معمولاً در مقابل رطوبت خوراک ورودی مقاوم هستند. با این حال، آنزیم‌ها گران‌قیمت‌اند و استفاده از آن‌ها در مقیاس‌های صنعتی به‌صرفه نیست. نیز، کاتالیزورهای آنزیمی نسبت به حرارت حساس هستند و عمل کرد مطلوبشان در بازه pH محدودی است. با این حال، آنزیم لیپاز تثبیت‌شده دارای مقاومت گرمایی و تحمل تغییرات pH بالاتری نسبت به آنزیم لیپاز آزاد است [۳۱]. ذکر این نکته ضروری است که هزینه تولید بیودیزل با استفاده از آنزیم لیپاز حدود دو برابر بیشتر از هزینه تولید بیودیزل با استفاده از سیستم قلیایی متداول گزارش شده است [۵].

واکنش‌پذیری کاتالیزورهای همگن (اسیدی یا بازی) بسیار بالاتر از کاتالیزورهای ناهمگن (اسیدی یا بازی) است. گلیسرول تولیدشده با استفاده از کاتالیزورهای همگن با وجود واکنش‌پذیری بالا، کیفیت پایینی دارد. همچنین عدم امکان بازیابی کاتالیست و طولانی‌بودن فرایند، از دیگر مشکلات این دسته از کاتالیزورهاست که باعث اقتصادی نبودن فرایند می‌شود. برای فائق‌آمدن بر این مشکلات، از کاتالیزورهای ناهمگن (جامد) به‌وفور استفاده می‌شود. این دسته از کاتالیزورها عمل کرد عالی در تولید بیودیزل دارند. در جدول (۴) نتایج تولید بیودیزل با استفاده از چندین نمونه از کاتالیست‌های ناهمگن یا جامد از روغن جلبک آورده شده است. استفاده از کاتالیزورهای ناهمگن برای تولید بیودیزل توجه محققان را به خود جلب کرده است؛ چرا که این دسته از کاتالیزورها دارای قابلیت بازیابی هستند؛ اما پایداری پایین و حساسیت بالا نسبت به وجود اسیدهای چرب آزاد موجب محدودشدن کاربرد صنعتی آن‌ها شده است. مقایسه کامل برتری‌ها و کاستی‌های کاتالیزورهای همگن

جدول ۴. مقایسه بازده تولید بیودیزل از روغن به‌دست‌آمده از جلبک با استفاده از کاتالیزورهای جامد [۳۲].

Table 4. Comparison of biodiesel yield from algae's oil using solid catalysts.

| Catalyst | T(°C) | Pressure (kPa) | Conversion (%) |
|---|-------|----------------|----------------|
| Al ₂ O ₃ /MoO ₃ (18%)/NiO (4%) | 370 | 5000 | 99 |
| H-ZSM-5/ MoO ₃ (18%)/NiO (5%) | 410 | 50 | 98 |
| Microporous titania | 340 | 15513.78 | 84 |
| Niobium oxide | 200 | 20684.27 | 94.27 |

جدول ۵. مقایسه برتری‌ها و کاستی‌های کاتالیزورهای همگن و ناهمگن در تولید بیودیزل [۳۱].

Table 5. Comparison of advantages and drawbacks of homogenous and heterogeneous catalysts in biodiesel production.

| Catalyst type Homogeneous | Advantages | Disadvantages |
|---|---|---|
| Alkali (NaOH, KOH) | High reactivity; faster reaction rate; minimum cost; moderate working conditions | Inappropriate for high free fatty acids in feedstocks; deactivates in the presence of moisture and free fatty acids; requirement of high amount of waste water; saponification occurs as a side reaction; non-recyclable |
| Acid (H ₂ SO ₄ , HCl, HF) | Non-reactive to moisture and free fatty acids content in oil; catalyzed simultaneous esterification and transesterification reactions; avoids formation of soap | Slow reaction rate; long reaction time; high alcohol/oil requirement; weak catalytic activity; catalyst is difficult to recycle |
| Heterogeneous | Advantages | Disadvantages |
| Alkali (CaO, SrO, MgO) | Non-corrosive; recyclable; high selectivity; easy separation; longer catalyst life | Slow reaction rate compared to homogeneous one; low free fatty acids requirement in the feedstock; highly sensitive to water and free fatty acids; saponification as a side reaction; high volume of wastewater; high cost of catalyst synthesis; diffusion limitations |
| Acid (ZrO, TiO, ZnO) | Catalyzed simultaneous esterification and transesterification reactions; non-corrosive to reactor and reactor parts; recyclable; eco-friendly | Long reaction time; higher reaction temperature and pressure; weak catalytic activity; diffusion limitations; high cost for catalyst synthesizing |

۷. خصوصیات سوخت بیودیزل

بیودیزل به دلیل ویژگی‌ها و توانایی‌های خود در زمینه‌های مختلفی مانند گرمایش منازل، ماده اولیه تولید هیدروژن در پیل‌های سوختی، سوخت کشتی‌ها و موتورهای دیزلی برای تأمین انرژی، استفاده می‌شوند. عملکرد موتورهای احتراق تراکمی و نیز مشخصات گازهای خروجی از آگروز، تحت تأثیر خصوصیات بیودیزل، نسبت اختلاط بیودیزل با دیزل معمولی و نیز تکنولوژی موتور است.

حداکثر توان تولیدشده با موتور دیزل بستگی به کیفیت سوخت واردشده به محفظه احتراق دارد. از آنجایی که ارزش حرارتی دیزل بالاتر از بیودیزل است، توان تولیدشده در موتور و نیز دمای گازهای خروجی از آگروز، در مقایسه با بیودیزل بالاتر خواهد بود [۳۰]. وجود عناصر کم‌مقدار مانند کلسیم، فسفر، گوگرد، پتاسیم، سدیم، و منیزیم در بیودیزل تأثیر منفی بر کیفیت سوخت و نیز فرایند احتراق خواهد داشت. هم‌چنین بیودیزل باید عاری از اسیدهای

از سوخت‌های زیستی برای تأمین انرژی ضروری است. ریزجلبک‌ها به‌عنوان نسل سوم سوخت‌های زیستی می‌توانند برای تأمین خوراک بیودیزل به‌جای سایر منابع گیاهی و حیوانی که به‌طور عمده خوراک انسان‌اند، به‌کار روند. فرایند تولید بیودیزل با استفاده از ریزجلبک‌ها از دو مرحله کلی تشکیل شده است که عبارت‌اند از مرحله تولید روغن و مرحله تولید بیودیزل. در مرحله نخست با انتخاب گونه مناسب از جلبک و بهینه‌سازی و کنترل شرایط فیزیکی‌وشیمیایی کشت آن، می‌توان ذخیره چربی را در جلبک افزایش داد و سپس با استفاده از روش‌های مختلف جداسازی، چربی تشکیل شده را استخراج کرد. در مرحله دوم، برای دستیابی به سوخت با گرانروی مناسب برای استفاده به‌عنوان سوخت موتور، از فرایند استریفیکاسیون در حضور کاتالیست‌های مختلف استفاده می‌شود. به‌طور کلی، با کنترل عوامل تأثیرگذار در مراحل ذکر شده می‌توان راندمان تولید بیودیزل را از جلبک افزایش داد و در نتیجه انرژی مورد نیاز جهان را از یک منبع پاک، زیست‌سازگار، تجدیدپذیر و به‌صرفه تأمین کرد. با این حال، با استفاده از فناوری‌های موجود، هزینه تولید بیودیزل با استفاده از جلبک‌ها حداقل دو برابر بیودیزل تولید شده با استفاده از منابع نفتی است. ریزجلبک‌ها به‌عنوان منبع پروتئینی، دارای ارزش تجاری بالایی هستند؛ اما در طول فرایند بازیابی پروتئین، چربی‌ها از بین می‌روند. لذا تحقیق‌های کارآمد برای استخراج همزمان محصولات مختلف از ریز جلبک‌ها ضروری است.

چرب باشد؛ چرا که باعث خوردگی می‌شود [۵]. برای روانی بهتر موتور (به‌معنای سایش کمتر موتور) و بهبود عدد ستان، بیودیزل را می‌توان با دیزل معمولی مخلوط کرد. به‌طور معمول برای تأمین سوخت موتور، بیودیزل با نسبت حجمی ۱٪ تا ۲۰٪ با دیزل مخلوط می‌شود [۳۰]. به‌طور کلی، در صورتی بیودیزل می‌تواند جایگزین سوخت‌های دیزلی فسیلی باشد که خواص فیزیکی و شیمیایی آن مطابق استانداردهای بین‌المللی باشد. استانداردهای انجمن آزمون و مواد آمریکا (ASTM D 6571-6) تعیین‌کننده حداقل الزامات برای بیودیزل قبل از استفاده در موتور است [۱۴]. در جدول (۶) مقایسه خواص بیودیزل تولید شده از روغن جلبک و دیزل تولید شده از منابع فسیلی با این استاندارد آورده شده است. عدد اسیدی یکی از خصوصیات مهم سوخت‌های تولید شده با استفاده از روغن به‌دست‌آمده از جلبک است. این شاخص بیانگر وجود اسیدهای چرب فرار در نمونه سوخت است و بالا بودن مقدار آن باعث ایجاد خوردگی در موتور خواهد شد. در صورتی که خوراک حاوی بیش از حد استاندارد اسیدهای چرب آزاد باشد، باید از کاتالیزورهای ناهمگن از نوع اسیدی استفاده کرد تا از پیدایش واکنش‌های ناخواسته جانبی جلوگیری شود [۳۱].

۸. نتیجه‌گیری

با توجه به گسترش گازهای گلخانه‌ای و اتمام منابع فسیلی، استفاده

جدول ۶. مقایسه خواص بیودیزل تولید شده از روغن جلبک و دیزل تولید شده از منابع فسیلی با استاندارد (ASTM D 6571-6) [۳۲].

Table 6. Comparison of the properties of biodiesel produced from oil algae and the diesel produced from fossil source with standard (ASTMD 6571-6) [32].

| Property | Limit | Unit | Microalgal biodiesel | Petroleum diesel |
|---------------------|----------|--------------------|----------------------|------------------|
| Flash point | 130 min | °C | > 160 | 75 |
| Kinematic viscosity | 1.9-6 | mm ² /s | 4.519-4.624 | 1/9-4/1 |
| Density | 0.86-0.9 | Kg/L | 0.864 | 0.838 |
| Cetane number | 47 min | - | 48-65 | 40-55 |
| Cloud point | - | °C | -5.2 to 3/9 | -35 to 5 |
| Acid number | 0.8 | mgKOH/g | 0.022-0.003 | 0.5 |

- [1] Subramaniam, M., Solomon, J. M., Nadanakumar, V., Anaimuthu, S., Sathyamurthy, R., "Experimental investigation on performance, combustion and emission characteristics of DI diesel engine using algae as a biodiesel", *Energy. Rep.* Vol. 6, pp. 1382-1392, (2020).
- [2] Akhlaghi, N., Najafpour, D. G., "A comprehensive review on biological hydrogen production", *Int. J. Hydrogen. Energy.* Vol. 45, pp. 22492-22512, (2020).
- [3] Chamkalani, A., Zendejboudi, S., Rezaei, N., Hawboldt, K., "A critical review on life cycle analysis of algae biodiesel: current challenges and future prospects", *Renew. Sustain. Energy. Rev.* Vol. 134, pp. 110143, (2020).
- [4] Naylor, R. L., Higgins, M. M., "The political economy of biodiesel in an era of low oil prices", *Renew. Sustain. Energy. Rev.* Vol. 77, pp. 695-705, (2017).
- [5] Knothe, G., Razon, L. F., "Biodiesel Fuels", *Progress. Energy. Combustion. Science.* Vol. 58, pp. 36-59, (2017).
- [6] Ozcanli, M., Keskin, A., Aydin, K., "Biodiesel production from terebinth (*Pistacia terebinthus*) oil and its usage in diesel engine", *Int. J. Green. Energy.* Vol. 8, pp. 518-528, (2011).
- [7] Khan, S., Siddique, R., Sajjad, W., Nabi, G., Hayat, K. M., Duan, P., Yao, L., "Biodiesel Production From Algae to Overcome the Energy Crisis", *HAYATI. J. Bioscienc.* Vol. 24, pp. 163-167, (2017).
- [8] Safakish, E., Nayejbzadeh, H., Saghatoleslami, N., Kazemifard, S., "Comprehensive assessment of the preparation conditions of a separable magnetic nanocatalyst for biodiesel production from algae", *Algal. Research.* Vol. 49, pp. 101949, (2020).
- [9] Brennan, L., Owende, P., "Biofuels from microalgae—A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products", *Renew. Sustain. Energy.* Vol. 14, pp. 557-577, (2010).
- [10] Vasudevan, P. T., Briggs, M., "Biodiesel production – Current state of the art and challenges", *J. Industrial. Microbiol. Biotech.* Vol. 35, pp. 421-430, (2008).
- [11] Maity, J. P., Bundschuh, J., Chen, C. Y., Bhattacharya, P., "Microalgae for third generation biofuel production, mitigation of greenhouse gas emissions and wastewater treatment: present and future perspectives – a mini review", *Energy.* Vol. 78, pp. 104-113, (2014).
- [12] Gurpilhares, D. B., Moreira, T. R., Bueno, J. L., Cinelli, L. P., Mazzola, P. G., Pessoa, A., Sette, L. D., "Algae's sulfated polysaccharides modifications: Potential use of microbial enzymes", *Process. Biochem.* Vol. 51, pp. 989-998, (2016).
- [13] Alami, A. H., Alasad, S., Ali, M., Alshamsi, M., "Investigating algae for CO₂ capture and accumulation and simultaneous production of biomass for biodiesel production", *Sci. Total. Environ.* Vol. 759, pp. 143529, (2021).
- [14] Faried, M., Samer, M., Abdelsalam, E., Yousef, R. S., Attia, Y. A., Ali, A. S., "Biodiesel production from microalgae: Processes, technologies and recent advancements", *Renew. Sustain. Energy. Rev.* Vol. 79, pp. 893-913, (2017).
- [15] Ho, S. H., Chen, C. N. N., Lai, Y. Y., Lu, W. B., Chang, J. S., "Exploring the high lipid production potential of a thermotolerant microalga using statistical optimization and semicontinuous cultivation", *Bioresour. Technol.* Vol. 163, pp. 128-135, (2014).
- [16] Griffiths, M. J., Harrison, S. T. L., "Lipid productivity as a key characteristic for choosing algal species for biodiesel production", *J. Appl. Phycol.* Vol. 21, pp. 493-507, (2009).
- [17] Athar, M., Zaidi, S., "A review of the feedstocks, catalysts, and intensification techniques for sustainable biodiesel production", *J. Environ. Chem. Eng.* Vol. 8, pp. 104523, (2020).
- [18] Cheng, P, Ji, B., Gao, L., Zhang, W., Wang, J., Liu, T., "The growth, lipid and hydrocarbon production of *Botryococcus braunii* with attached cultivation", *Bioresour. Technol.* Vol. 138, pp. 95-100, (2013).
- [19] Johnson, M. B., Wen, Z., "Development of an attached microalgal growth system for biofuel production", *Appl. Microbiol. Biotechnol.* Vol. 85, pp. 525-634, (2010).
- [20] Gross, M., Henry, W., Michael, C., Wen, Z., "Development of arotating algal biofilm growth system for attached microalgae growth within situbiomass harvest", *Bioresour. Technol.* Vol. 150, pp. 195-201, (2013).
- [21] Liu, T, Wang, J., Hu, Q., Cheng, P, Ji, B., Liu, J., "Attached cultivation technology of microalgae for efficient biomass feedstock production", *Bioresour. Technol.* Vol. 127, pp. 216-222, (2013).
- [22] Blanken, W., Janssen, M., Cuaresma, M., Libor, Z., Bhajji, T., Wijffels, R. H., "Biofilm growth of *Chlorella sorokiniana* in arotating contactor based photobioreactor", *Biotechnol. Bioeng.* Vol. 111, pp. 2436-2445, (2014).
- [23] Shi, J., Podola, B., Melkonian, M., "Application of aprototype-scale twin-layer photobioreactor for effective Nand Premoval from different process stages of municipal waste water by immobilized microalgae", *Bioresour. Technol.* Vol. 154, pp. 260-266, (2014).

- [24] Mahmood, W. M. A. W., Theodoropoulos, C., Gonzalez-Miquel, M., "Enhanced microalgal lipid extraction using bio-based solvents for sustainable biofuel production", *Green. Chem.* Vol. 19, pp. 5723-5733, (2017).
- [25] Ramola, B., Kumar, V., Nanda, M., Mishra, Y., Tyagi, T., Gupta, A., Sharma, N., "Evaluation, comparison of different solvent extraction, cell disruption methods and hydrothermal liquefaction of *Oedogonium macroalgae* for biofuel production", *Biotechnol. reports.* Vol. 22, p. e00340, (2019).
- [26] Kumar, R. R., Rao, P. H., Arumugam, M., "Lipid extraction methods from microalgae: a comprehensive review", *Front. Energy. Res.* Vol. 2, pp. 1-9, (2015).
- [27] Safakish, E., Nayebezhadeh, H., Saghatoleslami, N., Kazemifard, S., "Comprehensive assessment of the preparation conditions of a separable magnetic nanocatalyst for biodiesel production from algae", *Algal. Research.* Vol. 49, p. 101949, (2020).
- [28] McMillan, J. R., Watson, I. A., Ali, M., Jaafar, W., "Evaluation and comparison of algal cell disruption methods: Microwave, waterbath, blender, ultrasonic and laser treatment", *Appl. Energy.* Vol. 103, pp. 128-134, (2013).
- [29] Martínez, J. M., Delso, C., Álvarez, I., Javier, R., "Pulsed electric field-assisted extraction of valuable compounds from microorganisms", *Compr. Rev. Food. Sci. Food. Saf.* Vol. 19, pp. 530-552, (2020).
- [30] Chueluecha, N., Kaewchada, A., Jaree, A., "Enhancement of biodiesel synthesis using co-solvent in a packed-microchannel", *J. Industrial. Engin. Chem.* Vol. 51, pp. 162-171, (2017).
- [31] Changmai, B., Vanlalveni, C., Ingle, A. P., Bhagat, R., Rokhum, L., "Widely used catalysts in biodiesel production: a review", *RSC. Adv.* Vol. 10, pp. 41625-41679, (2020).
- [32] Sani, Y. M., Daud, W. M. A. W., Raman, A. A. A., "Solid acid-catalyzed biodiesel production from microalgal oil—The dual advantage", *J. Environ. Chem. Engin.* Vol. 1, pp.113-121, (2013).