

بررسی نقش انواع کاتالیست‌ها در فرایندهای تولید سوخت بیودیزل

هادی رحیم‌زاده^۱، میثم طباطبایی^۲، مهدی ارجمند^{۳*}، لیلا وفاجو^۱، مهرداد میرزاجان‌زاده^۲

۱- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب، دانشکده تحصیلات تکمیلی، گروه مهندسی شیمی

۲- کرج، پژوهشکده کشاورزی ایران، پژوهشکده بیوتکنولوژی

۳- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، دانشکده تحصیلات تکمیلی، گروه مهندسی شیمی

پیام نگار: m_arjmand@azad.ac.ir

چکیده

کاهش منابع فسیلی و آلاینده‌ها در اتمسفر زمین باعث شده است محققین در پی جایگزین کردن سوخت‌های فسیلی با سوخت‌های پاک و تجدیدپذیر باشند. بیودیزل یکی از این سوخت‌هاست که از واکنش ترانس استری شدن، بین یک روغن و الکل و در حضور یک کاتالیست بازی یا اسیدی تولید می‌شود. در حال حاضر تولید بیودیزل ضمن اینکه هزینه بالایی دارد دارای ملاحظات و مشکلاتی نیز می‌باشد. از جمله اقداماتی که می‌توان برای کاهش هزینه تولید انجام داد استفاده از کاتالیست ناهمگن است. بنابراین در این مقاله برای درک بهتر جوانب و مشکلات استفاده از دیگر کاتالیست‌ها به بررسی انواع کاتالیست‌های بکار رفته در تولید بیودیزل پرداخته و در ضمن عوامل و متغیرهای مهم در ارتباط با سنتز و بکارگیری کاتالیست‌های ناهمگن به همراه جزئیات در این مقاله آورده شده است. این بررسی شامل معرفی و ارزیابی عملکرد کاتالیست‌های همگن بازی، کاتالیست‌های همگن اسیدی، کاتالیست‌های ناهمگن بازی، کاتالیست‌های ناهمگن اسیدی و آنزیم‌ها می‌باشد. در این میان کاتالیست‌های بازی همگن به لحاظ سرعت واکنش و تولید بیودیزل بهتر از کاتالیست‌های اسیدی می‌باشند و کاتالیست‌های ناهمگن پتانسیل جداسازی و استفاده مجدد و در نتیجه حذف مراحل خنثی‌سازی و آبشویی، کاهش میزان پساب تولیدی و مهمتر از همه کاهش هزینه‌ها را دارا هستند. اگرچه کاتالیست‌های اسیدی نسبت به اسیدهای چرب آزاد و آب مقاوم هستند و قادرند هر دو واکنش ترانس استری شدن و استری شدن را همزمان انجام دهند اما زمان واکنش آنها بسیار بیشتر از کاتالیست‌های بازی می‌باشد. آنزیم‌ها نیز به عنوان کاتالیست برای تولید بیودیزل دارای ویژگی‌های منحصر به فردی از جمله عدم حساسیت به اسیدهای چرب آزاد و امکان واکنش در دماهای پایین می‌باشند اما قیمت بالایی آنزیم‌ها یکی از دلایل کاربرد کم آن‌ها بوده است.

کلمات کلیدی: بیودیزل، ترانس استری شدن، کاتالیست‌های همگن، کاتالیست‌های ناهمگن، نانو کاتالیست

۱- مقدمه

سال‌های اخیر بسیار مورد توجه بوده است. همچنین توسعه انرژی‌های جایگزین به عنوان انتخابی برای داشتن رشد اقتصادی پایدار در میان جوامع بشری مطرح است. در این میان، بیشترین توجه به سوخت‌های بیولوژیکی و بویژه بیودیزل بوده است. از جمله مزیت‌های بیودیزل نسبت به سوخت‌های فسیلی می‌توان به

در حدود ۸۸٪ از انرژی‌های اولیه مصرفی، سوخت‌های فسیلی هستند (۳۵٪ نفتی، ۲۹٪ ذغال سنگ، ۲۴٪ گاز طبیعی) و با توجه به کاهش روزانه ذخایر فسیلی و محدود بودن این منابع، نیاز به منابع جایگزین به شدت احساس می‌شود بطوری که این موضوع در

شده است (این ترکیب‌ها عموماً به صورت B5 و B20 شناخته می‌شوند، که منظور از B20 یعنی ۲۰٪ بیودیزل و ۸۰٪ گازوئیل است [۱۱]). با این نسبت‌ها نیاز به هیچ گونه اصلاح یا تعویضی در قطعات موتور نیست، البته ترکیب بیودیزل با گازوئیل با همین نسبت‌های اندک نیز از انتشار بسیاری از گازهای گلخانه‌ای جلوگیری می‌کند [۴].



شکل ۱- چرخه اجمالی کربن خنثی بودن بیودیزل

برای تولید بیودیزل و بکارگیری آن روش‌های زیادی وجود دارد مانند: استفاده مستقیم، میکروامولسیون، کراکینگ حرارتی (پیرولیز) و ترانس استری شدن. استفاده مستقیم از روغن‌های گیاهی عملی نیست چراکه به دلیل داشتن گرانش بالا باعث صدمه دیدن قطعات موتور می‌شود [۱۴-۱۲].

بیودیزلی که از روش‌های میکروامولسیون و یا کراکینگ حرارتی حاصل می‌شود به دلیل داشتن عدد ستان پایین منجر به احتراق ناقص سوخت شده و مناسب نیستند. ترانس استری شدن به دلیل سادگی و مطالعات زیادی که در جهت تولید صنعتی به این روش با هدف تبدیل روغن‌ها به بیودیزل صورت گرفته است، یک روش بسیار متداول برای تولید بیودیزل به حساب می‌آید.

بطور کلی واکنش ترانس استری شدن می‌تواند روغن‌های گیاهی را به آلکیل استرها یا همان بیودیزل تبدیل کند و بدین ترتیب سطح گرانشی این روغن‌ها کاهش یابد تا به خواصی مشابه با سوخت‌های با پایه نفت خام برسد [۱۵ و ۴].

انجام واکنش ترانس استری شدن در حضور یک کاتالیست تسریع می‌گردد، اما نوع و میزان این کاتالیست به شدت به نوع خوراک

تجدید پذیری، غیر سمی بودن، روان کنندگی (که باعث طول عمر بیشتر قطعات می‌شود)، عدد ستان بیشتر و نقطه اشتعال بالاتر اشاره کرد [۳-۱]. بنا به گزارش آژانس بین المللی انرژی (IEA) تولید بیودیزل از سال ۲۰۰۰ تا ۲۰۰۸، ۱۰ برابر افزایش یافته است. همچنین این گزارش پیش بینی نموده بود که تا پایان سال ۲۰۱۲ این افزایش دو برابر شده و به عدد ۲۱/۸ بیلیون تن می‌رسد [۴۵ و ۴]. در حال حاضر کشورهای زیادی از جمله ایالات متحده آمریکا، برزیل، آلمان، استرالیا و اتریش به صورت گسترده از بیواتانول در موتورهای بنزینی و یا مخلوطی از دیزل و بیودیزل در موتورهای دیزلی استفاده می‌کنند [۶].

بیودیزل متیل یا اتیل استر اسیدهای چرب با زنجیره طولانی است که از منابعی همچون روغن‌های گیاهی و یا چربی‌های حیوانی که منابعی تجدیدپذیر به حساب می‌آیند، تهیه می‌شود و می‌تواند به جای گازوئیل در موتورهای احتراق تراکمی و بدون نیاز به تغییرات اساسی در موتور استفاده شود [۹-۷].

به دلیل بالا بودن عدد ستان در بیودیزل نسبت به گازوئیل، انتشار هیدروکربن‌های نسوخته در این سوخت بسیار کمتر از گازوئیل است. در واقع وجود اکسیژن یکی از تفاوت‌های بین گازوئیل و بیودیزل محسوب می‌شود. وجود اکسیژن در بیودیزل حدود ۱۰ تا ۱۲ درصد وزنی است در حالی که این مقدار برای گازوئیل صفر می‌باشد [۹].

بیودیزل می‌تواند بسیاری از گازهای مضر انتشار یافته از اگزوز خودروهای دیزلی را کاهش دهد به عنوان مثال نشان داده شده است که با استفاده مستقیم از بیودیزل، انتشار گاز مونواکسید کربن به میزان ۴۶/۷٪، ذرات معلق به میزان ۶۶/۷٪ و هیدروکربن‌های سوخته نشده به میزان ۴۵/۲٪ کاهش پیدا کرده اند.

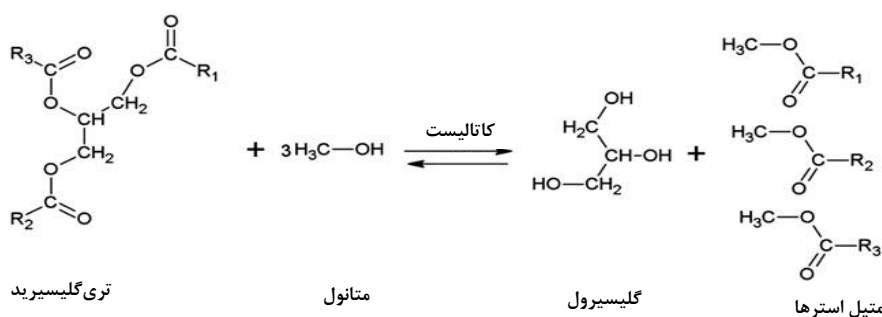
یکی از مزایای بیودیزل کربن خنثی بودن آن است بدین معنی که این سوخت تولید خالص کربن ندارد چراکه همان میزان دی اکسید کربنی که از سوختن بیودیزل تولید می‌شود، جذب گیاهانی که به عنوان منبع تولید این سوخت شناخته می‌شوند، می‌شود [۱۰]. در شکل (۱) به صورت شماتیک چرخه تولید و مصرف کربن نشان داده شده است.

استفاده مستقیم از بیودیزل در موتورهای دیزلی امکان پذیر است تنها کافیست قطعاتی جرئی از موتور مثل واشرها عوض شوند. اما ترکیب بیودیزل با گازوئیل با ترکیب درصدهای ۵٪ و ۲۰٪ توصیه

میکروامولسیون برتری دارد. موارد زیر از جمله برتری‌های این روش است [۱۹]:

- اتمهای اکسیژن در روش پیرولیز در مواردی از بیودیزل جدا می‌شوند.
- روش ترانس استری شدن به تجهیزات کمتری نیاز دارد.
- بازده عملکردی ترانس استری شدن بهتر از دو روش دیگر است.
- روش ترانس استری شدن مورد قبول بسیاری از تولیدکنندگان بیودیزل بوده و در سراسر دنیا این روش بیشتر از سایر روشها بکار گرفته شده است.

پس از انجام واکنش، بیودیزل (آلکیل استرها) و گلیسرول که محصولات واکنش هستند به دلیل اینکه در یکدیگر نامحلولند به راحتی و به واسطه اختلاف چگالی و به کمک جاذبه از هم جدا می‌شوند [۲۰]. لازم به ذکر است که استفاده از غشا و یا تکنولوژی غشایی در زمینه جداسازی محصولات واکنش ترانس استری شدن و یا حتی تولید بیودیزل با رآکتورهای غشایی بسیار مورد توجه است. زیرا که به کمک ساخت غشاهای مناسب می‌توان جداسازی گلیسرول از بیودیزل را بهبود بخشیده و بخشی از هزینه‌های تولید را کاهش داد و یا حتی با جدا کردن انتخابی محصولات از محیط واکنش تعادل را به سمت تولید محصول بیشتر انتقال داد [۲۱-۲۴]. در شکل (۲) این واکنش به صورت کلی نشان داده شده است. در شکل (۳) فرایند تولید بیودیزل از دو منبع روغن‌های گیاهی و گریس‌های بازیافتی را که حاوی اسیدهای چرب آزاد بالایی هستند نشان می‌دهد که در قلب این فرایند واکنش ترانس استری شدن قرار دارد [۲۵]. همانطور که مشخص است برای روغن‌های بازیافتی که اسید چرب آزاد بالایی دارند یک مرحله استری شدن قبل از ترانس استری شدن برای تبدیل اسیدهای چرب آزاد به متیل استر وجود دارد.



شکل ۲- واکنش ترانس استری شدن بین مولکول‌های تری‌گلیسیرید و متانول در حضور کاتالیست [۲۶]

بستگی دارد. از اینرو متناسب با روغن‌های مختلف، کاتالیست‌های متفاوتی نیز پیشنهاد شده‌اند. بنابراین در مقاله حاضر، انواع کاتالیست‌های همگن و ناهمگن اسیدی و بازی به کار رفته در واکنش‌های ترانس استری شدن و استری شدن، به همراه شرایط سنتز آنها، در سال‌های اخیر مورد بحث و مقایسه قرار گرفته و عملکرد هر یک از آنها به همراه شرایط واکنش ارائه گردیده است تا مقایسه‌ای برای درک بهتر کاتالیست‌های موجود صورت گرفته و بستری برای توسعه هر چه بهتر آنها ایجاد گردد.

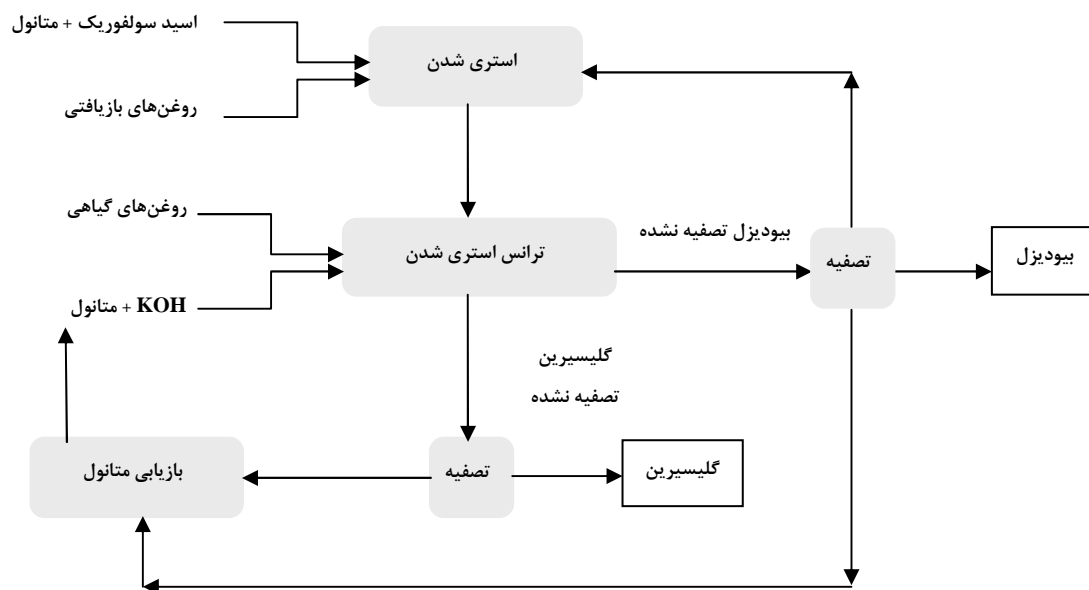
۲- واکنش ترانس استری شدن

استفاده از روغن‌های گیاهی در موتور دیزلی، اولین بار به تاریخ ۱۰ آگوست ۱۸۹۳ برمی‌گردد، زمانی که رادولف دیزل مخترع موتور دیزلی اولین بار از روغن بادام زمینی برای راه‌اندازی موتور خود استفاده کرد (به همین خاطر ۱۰ آگوست روز جهانی بیودیزل نام گرفت). وی حتی پیش‌بینی کرده بود که روزی استفاده از روغن‌های گیاهی برای سوخت موتور به اندازه سوخت‌های فسیلی دارای اهمیت شود [۱۶ و ۴].

همانطور که پیشتر اشاره شد یکی از روش‌هایی که بتوان گرانروی روغن‌های گیاهی را کاهش داد تا به عنوان یک سوخت مناسب از آنها بهره برد واکنش ترانس استری شدن است به لحاظ شیمیایی این واکنش را می‌توان به صورت زیر تعریف کرد:

"ترانس استری شدن فرایند واکنش بین مولکولهای تری‌گلیسیرید موجود در چربی‌های حیوانی و یا روغن‌های گیاهی با یک الکل (مانند متانول) و در حضور یک کاتالیست است که منجر به تولید و تشکیل متیل استرها و گلیسرول می‌شود." در واقع متیل استرهای تولید شده، ترکیبات شیمیایی‌ای هستند که به نام بیودیزل شناخته می‌شوند [۱۷ و ۱۸].

همانطور که گفته شد ترانس استری شدن نسبت به پیرولیز و



شکل ۳- نمودار جعبه‌ای فرایند تولید بیودیزل از روغن‌های گیاهی و روغن‌های بازیافتی حاوی مقادیر زیاد اسید چرب آزاد [۲۵]

۳- کاتالیست‌های واکنش ترانس استری شدن

روند انجام واکنش ترانس استری شدن، در حضور یک کاتالیست مناسب تسریع می‌شود. اگر این کاتالیست در فاز یکسان با فاز واکنش دهنده باشد کاتالیست همگن، و اگر در فاز غیر از فاز واکنش دهنده‌ها باشد، کاتالیست ناهمگن نامیده می‌شود [۲۷]. تمام کاتالیست‌هایی که برای ترانس استری شدن روغن‌های گیاهی مورد استفاده قرار می‌گیرند را می‌توان به سه دسته همگن، ناهمگن و آنزیمی تقسیم‌بندی نمود.

مایعات قلیایی مانند هیدروکسید سدیم از جمله کاتالیست‌های بازی همگن و مایعات اسیدی مانند اسید سولفوریک از جمله کاتالیست‌های اسیدی همگن محسوب می‌شوند. همچنین کاتالیست‌های جامد اسیدی یا بازی مانند سیلیکات‌های تیتانیوم، ترکیبات فلزات قلیایی خاکی و یا رزین‌های تبادل آنیونی از جمله کاتالیست‌های ناهمگن می‌باشند [۲۸].

مقایسه‌ای بین انواع کاتالیست‌ها اعم از بازی و اسیدی، همگن یا ناهمگن به صورت خلاصه در جدول (۱) ارائه شده است که مزایا و معایب هر دسته را می‌توان در این جدول بررسی نمود.

مهمترین متغیرهایی که در واکنش‌های شیمیایی تولید بیودیزل وجود دارند عبارتند از: نسبت مولی الکل به روغن، دمای واکنش،

میزان کاتالیست و زمان واکنش. این متغیرها تأثیر بسزایی در میزان تبدیل و هزینه‌ها دارند. چنانچه در بسیاری از تحقیقات صورت گرفته در زمینه کاتالیست‌های واکنش بررسی این متغیرها و بهینه‌سازی آنها به عنوان یک هدف مهم دنبال شده است [۲۹]. بنابراین در بخش‌های بعد سعی شده است ضمن معرفی انواع کاتالیست‌ها مقدار هر یک از این متغیرها نیز ارائه گردد.

۳-۱ کاتالیست‌های بازی همگن

در حال حاضر بیودیزل به کمک کاتالیست‌های بازی همگن همچون هیدروکسید سدیم و یا هیدروکسید پتاسیم تولید می‌شود. تری گلیسیریدها در حضور چنین کاتالیست‌های قلیایی در فشار اتمسفری و در دمای بین 60°C تا 70°C و در مدتی کوتاه و مقادیر اضافی الکل براحتی به متیل استر تبدیل می‌شوند [۳۸-۳۵].

آلکوکسیدهای فلزی مانند متوکسید سدیم CH_3ONa بسیار فعال تر از هیدروکسید سدیم هستند بگونه‌ای که در زمانی کوتاه (۳۰ دقیقه) می‌توانند بازدهی بالای ۹۸٪ داشته باشند. با این حال از هیدروکسید سدیم یا هیدروکسید پتاسیم به دلیل قیمت پایین‌تر بیشتر استفاده می‌شود؛ هر چند ممکن است برای رسیدن به بازده مطلوب چند ساعت زمان صرف شود [۳۰]. با این وجود، استفاده از

جدول ۱- انواع کاتالیست‌های بکار رفته در واکنش ترانس استری شدن [۳۵-۳۰ و ۲۰]

نوع کاتالیست	مثال	مزایا	معایب
بازی و همگن	هیدروکسید سدیم یا پتاسیم	فعالیت کاتالیستی بالا (۴۰۰۰ برابر سریعتر از اسیدی همگن)، قیمت نسبتاً پایین، شرایط عملیاتی ملایم	اسید چرب آزاد موجود در خوراک باید کم باشد، الکل و روغن مورد استفاده باید بدون آب باشند، احتمال صابونی شدن، تشکیل امولسیون، مصرف آب و تولید پساب زیاد در مرحله شستشو، عدم امکان بازیابی
اسیدی و همگن	اسید سولفوریک	انجام همزمان واکنش استری شدن و ترانس استری شدن، امکان انجام واکنش ترانس استری شدن در حضور آب و اسید چرب آزاد، عدم تشکیل صابون	خوردگی قطعات، عدم امکان بازیابی، دمای زیاد، زمان واکنش طولانی، فعالیت کاتالیستی کم
بازی و ناهمگن	اکسید کلسیم یا منیزیم، هیدروکسید پتاسیم بر روی آلومینا	غیر خوردگی، قابلیت بازیابی، مناسب از نظر محیط زیست، جداسازی آسان	نیاز به الکل زیاد جهت واکنش و نیاز به فشار و دمای نسبتاً زیاد، مشکل نفوذ مواد به کاتالیست، قیمت نسبتاً زیاد
اسیدی و ناهمگن	ZnO/I ₂ ZrO ₂ /SO ₄ ²⁻ اکسید روی	استری شدن و ترانس استری شدن به طور همزمان انجام می‌شود، قابلیت بازیابی مجدد، خوردگی بسیار کم	میزان سایت‌های اسیدی کم است، تخلخل کم، مشکلات و محدودیتهای نفوذ وجود دارد، قیمت بالا
آنزیم	لیپاز، نوازیم ۴۳۵	عدم تشکیل صابون، غیر آلاینده، پاکسازی بسیار آسان	قیمت بالا، تغییر ماهیت دادن

همچنین تولید صابون ضمن اینکه بازدهی تولید متیل استرها را کاهش می‌دهد جداسازی بیودیزل و گلیسرول را هم دشوارتر می‌سازد [۲۸].

(۱)- واکنش صابونی شدن

صابون + آب → هیدروکسید سدیم + اسیدهای چرب آزاد

وجود آب در روغن‌های پسماند نیز بازدهی تولید متیل استرها را تحت تاثیر قرار داده و باعث کم شدن آن می‌گردد بگونه‌ای که آب موجود، بوژه در دمای بالا، باعث هیدرولیز تری گلیسیریدها به دی‌گلیسیرید و اسید چرب آزاد شده (واکنش (۲)) و اسیدهای چرب آزاد هم متعاقباً منجر به تولید صابون می‌شوند [۳۰].

(۲)- هیرولیز تری گلیسیریدها

اسید چرب + دی‌گلیسرین → آب + تری‌گلیسیرید

این کاتالیست‌ها با محدودیت همراه است و تنها زمانی که خوراک واکنش، روغن‌های تصفیه شده‌ای هستند که میزان اسید چرب آزاد موجود در آنها کمتر از ۰/۵٪ باشد بکار می‌روند. بنابراین روغن‌های پسماند که بطور متوسط بیشتر از ۶ درصد وزنی اسید چرب آزاد دارند قطعاً برای این کاتالیست‌ها، خوراک مناسبی بحساب نمی‌آیند [۳۱]. در چنین مواردی می‌توان از یک مرحله پیش‌تیمار که در آن یک واکنش استری شدن در حضور کاتالیست اسیدی انجام می‌شود برای پایین آوردن میزان اسید چرب آزاد خوراک بهره برد و در ادامه با پایین آمدن میزان این اسید و رسیدن آن به حد استاندارد از کاتالیست بازی استفاده کرد [۳۹-۴۱].

زمانی که میزان اسیدهای چرب آزاد در روغن زیاد باشد این اسیدها در حضور کاتالیست بازی (به عنوان یک واکنش دهنده) به صابون تبدیل می‌شوند (واکنش (۱)). واکنش صابونی شدن از آنجاکه با مصرف کاتالیست قلیایی غلظت آن را در واکنش ترانس استری شدن کاهش می‌دهد نامطلوب می‌باشد [۳۱].

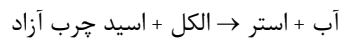
۲-۳ کاتالیست‌های اسیدی همگن

همانطور که اشاره شد بکارگیری کاتالیست‌های مایع بازی مشکلاتی را به همراه داشت علی‌الخصوص زمانیکه غلظت اسیدهای چرب آزاد در خوراک زیاد باشد. بنابراین برای غلبه بر چنین محدودیت‌هایی کاتالیست‌های مایع اسیدی پیشنهاد شدند. از جمله این کاتالیست‌ها اسید سولفوریک و اسید کلریدریک را می‌توان نام برد که بیشترین بررسی بر روی آنها انجام شده است.

مزیت بزرگ این کاتالیست‌ها مقاومت آنها نسبت به آب و اسید چرب آزاد موجود در خوراک است. ضمن اینکه دو واکنش استری شدن و ترانس استری شدن در حضور این کاتالیست‌ها می‌توانند به طور همزمان انجام شوند.

واکنش استری شدن یک واکنش بین الکل و اسید است که منجر به تولید استر می‌شود (واکنش (۳)). همانطور که در قسمت قبل اشاره شد می‌توان از این واکنش برای پایین آوردن میزان اسیدهای چرب آزاد خوراک پیش از مرحله ترانس استری شدن با کاتالیست بازی تحت یک مرحله پیش‌تیمار بهره برد [۳۱].

(۳) - واکنش استری شدن



در مطالعه‌ای که وانگ و همکارانش در سال ۲۰۰۶ انجام دادند مشخص شد که افزایش نسبت مولی الکل به روغن، مقدار کاتالیست و زمان واکنش باعث بالا رفتن بازدهی تولید می‌شود. در مطالعه دیگری که فریدمن و همکارانش انجام دادند توانستند با نسبت مولی الکل به روغن ۳۰ به ۱ و ۱ درصد مولی اسید سولفوریک و زمان ۶۹ ساعت به درصد تبدیل ۹۹٪ دست پیدا کنند. این اطلاعات نشان می‌دهد که واکنش ترانس استری شدن با کاتالیست اسیدی نسبت به کاتالیست بازی به شرایط سخت تری نیاز دارد [۳۱].

بطور کلی کاتالیست‌های اسیدی در غلظت‌های زیاد و نسبت مولی الکل به روغن بالا عملکرد بهتری از خود نشان می‌دهند. اما معمولاً این کاتالیست‌ها برای واکنش ترانس استری شدن به دلیل سرعت پایین واکنش مطلوب نمی‌باشند، با این حال به عنوان گزینه‌ای که می‌تواند نسبت به کیفیت خوراک یعنی میزان آب و اسید چرب آزاد موجود مقاوم باشد، بحساب می‌آیند. البته می‌توان با افزایش دما و

فشار انجام واکنش را تسریع نمود که این امر هزینه‌هایی را در پی خواهد داشت [۴۲ و ۲۸].

۳-۳ کاتالیست‌های ناهمگن

مطالعاتی که تاکنون برای سنتز و توسعه کاتالیست‌های جدید برای واکنش ترانس استری شدن صورت گرفته است عمدتاً برای فائق آمدن بر مشکلات کاتالیست‌های همگن و نیز پایین آوردن قیمت بیودیزل تولیدی بوده است.

هزینه تولید بیودیزل بیشتر از سوخت دیزل می‌باشد. دو عامل مهمی که در بالا بودن این قیمت دخالت دارند یکی قیمت خوراک اولیه و دیگری هزینه فرایند می‌باشد. از آنجاکه نوع خوراک در کیفیت و خواص بیودیزل تولید تاثیر گذار است و ۶۰ تا ۸۰ درصد از کل هزینه تولید بیودیزل مربوط به تامین خوراک اولیه می‌باشد، انتخاب یک خوراک مناسب برای تولید این سوخت بسیار حائز اهمیت است [۴۴ و ۴۳]. لازم به ذکر است که استفاده از روغن‌های غیرخوراکی و پسماندها می‌تواند ۲ تا ۳ برابر، قیمت خوراک را کاهش دهد [۳۰ و ۲۶]. سنتز بیودیزل با کاتالیست‌های جامد از پتانسیل اقتصادی بیشتری نسبت به کاتالیست‌ها همگن برخوردار است. برای مثال شانگ و بارکا در سال ۲۰۰۶ گزارش کردند که برای تولید ۸۰۰۰ تن بیودیزل به حدود ۸۸ تن هیدروکسید سدیم نیاز است در حالی که دوسین و همکارانش مقدار ۵/۷ تن مگنزیوم اکسید ساپورت شده را برای تولید ۱۰۰۰۰۰ تن بیودیزل گزارش کردند [۴۵].

مشکلات بسیاری که در فرایند واکنش با کاتالیست‌های همگن وجود دارد باعث شده تا تحقیقات زیادی در زمینه کاتالیست‌های ناهمگن انجام شود. نتایج بدست آمده از این تحقیقات نشان می‌دهد که عملکرد این کاتالیست‌ها در تولید بیودیزل با عملکرد کاتالیست‌های همگن قابل مقایسه است [۴۶ و ۳۶]. همچنین نتایج بدست آمده از فرایندهای صنایع مختلف نشان می‌دهد که کاتالیست‌های ناهمگن مقرون بصره‌تر از کاتالیست‌های همگن می‌باشند؛ ضمن اینکه تولید بیودیزل با این کاتالیست‌ها به تعداد مراحل عملیاتی کمتری نیاز دارد [۱۸]. به کمک کاتالیست‌های ناهمگن مراحل شستشو و خنثی‌سازی حذف شده و پساب کمتری تولید و جداسازی بیودیزل از گلیسرول آسانتر می‌شود ضمن اینکه این کاتالیست‌ها می‌توانند

آن در متانول نیز بسیار کم است. نانو اکسید منیزیم در واکنش ترانس استری شدن روغن سویا در دمای 523K و در فشار 24MPa و در مدت ۱۰ دقیقه توانسته به بازدهی ۹۹ درصدی تولید بیودیزل برسد. نتایج نشان می‌دهد کاتالیست اکسید منیزیم در دما و فشارهای بالا از فعالیت کاتالیستی بهتری برخوردار است [۴۸ و ۴۹].

فاژی ژانگ و همکارانش سنتز کاتالیست $\text{MgO.MgAl}_2\text{O}_4$ را برای ترانس استری شدن روغن سویا گزارش کرده اند. آنها برای بررسی فعالیت کاتالیست سنتز شده 0.15g از آن را در مخلوطی از 5g روغن سویا و $3/5\text{ml}$ متانول در دمای 65°C قرار داده و پس از مدت ۱۰ ساعت به بازده تولید 57% بیودیزل دست پیدا کرده‌اند [۵۰].

۳-۳-۱-۱-۲-۲ اکسید کلسیم

در میان اکسیدهای فلزات قلیایی خاکی، اکسید کلسیم بخاطر قدرت بازی نسبتاً بالا، انحلال پذیری بسیار کم در متانول و امکان سنتز آن از منابع ارزانی همچون سنگ آهک و هیدروکسید کلسیم، بیشتر از بقیه مورد توجه بوده است. اما اکسید کلسیم در معرض هوا به سرعت کربناته و هیدراته می‌گردد بدین معنی که سایت‌های فعال در سطح آن به سرعت با دی اکسید کربن موجود در هوا مسموم و یا با آب پوشیده می‌شوند. برای جلوگیری از چنین اتفاقی قبل از استفاده از اکسید کلسیم در واکنش و برای جدا شدن دی اکسید کربن، به صورت حرارتی و در دمای 700°C آن را فعال می‌کنند [۴۹].

فعال سازی حرارتی پیش از استفاده از این کاتالیست را می‌توان جزء مسائل مورد توجه برشمرد، چراکه برای جلوگیری از کربناسیون نیاز به کار در شرایط خلاء و یا تحت گاز نیتروژن است [۱۸].

دمیرباس اثرات عملکرد استفاده از این کاتالیست را در شرایط فوق بحرانی در دمای 252°C و فشار 24MPa مگاپاسکال و نسبت مولی الکل به روغن ۴۰ به ۱ و ۳ درصد وزنی کاتالیست بررسی و در مدت ۲۶ دقیقه به بازدهی $98/9\%$ دست پیدا کرده است [۴۹].

لام و همکارانش مکانیزم عملکرد کلسیم اکسید را در واکنش جابه‌جایی استری گزارش داده اند. سایت‌های بازی روی سطح کاتالیست با جذب اسیدهای چرب آزاد مسموم شده و متعاقباً قسمتی از کاتالیست را به صابون کلسیم تبدیل کرده و بازیایی

بازیایی شده و مجدداً مورد استفاده قرار گیرند [۴۷ و ۴۶ و ۳۷ و ۲۷ و ۱].

تشکیل سه فاز روغن، الکل و کاتالیست یکی از معایب استفاده از کاتالیست‌های جامد است، چراکه نفوذ مواد با محدودیت انجام شده و نرخ تولید کاهش می‌یابد. البته استفاده از تتراهیدروفوران (THF) و یا دی متیل سولفو کساید (DMSO) می‌توانند مشکل امتزاج ناپذیری روغن و الکل را تا حدودی برطرف کرده و نرخ واکنش را بالا ببرند. راه دیگری که با استفاده از آن می‌توان انتقال جرم را افزایش داد، استفاده از یک ساپورت کاتالیستی با سطح ویژه بالا و تعداد حفرات بیشتر است تا مولکول‌های بزرگ تری گلیسیرید براحتی جذب شده و واکنش دهند [۴۷].

کاتالیست‌های ناهمگن نیز می‌توانند به سه گروه اسیدی، بازی و آنزیمی تقسیم شوند. انتخاب کاتالیست از این گروه به نوع خوراک، شرایط عملیاتی، فعالیت کاتالیستی، قیمت و دسترسی بستگی دارد [۲۶].

بطور خلاصه می‌توان گفت که توسعه یا بهبود کاتالیست‌های ناهمگن و کارآمدی که بتوانند برای ترانس استری شدن روغن‌های ارزان قیمت بکار روند در کاهش هرچه بیشتر قیمت تمام شده بیودیزل بسیار موثر است.

۳-۳-۱-۳-۲ کاتالیست‌های ناهمگن بازی

کاتالیست‌های این گروه بسیار زیاد بوده و در این قسمت تنها به تعدادی از آنها که بیشترین مطالعات بر روی آنها صورت گرفته، به شرح زیر بسنده شده است.

۳-۳-۱-۱-۳-۲ اکسیدهای فلزی

ساختار اصلی اکسیدهای فلزی از یون‌های مثبت فلزی (کاتیون‌ها) و یون‌های منفی اکسیژن تشکیل یافته است. اکسیدهای فلزی قلیایی خاکی مانند اکسید منیزیم، اکسید کلسیم و اکسید استرونیسیم جز این گروه محسوب می‌شوند.

۳-۳-۱-۱-۳-۲ اکسید منیزیم

اکسید منیزیم از حرارت دادن مستقیم کربنات منیزیم یا هیدروکسید منیزیم حاصل می‌شود. این ماده ضعیف ترین قدرت بازی را در میان اکسیدهای گروه دوم عناصر داراست و انحلال پذیری

و روغن و متانول مخلوط شود، امکان جدا شدن یون‌های کلسیم و سدیم همزمان با سنتز بیودیزل وجود دارد [۵۲].

۳-۳-۱-۱-۳-۳ اکسید استرونیسیم

لیو و همکارانش مشاهده کردند که اکسید استرونیسیم قدرت بازی بالایی دارد و در متانول، روغن گیاهی و متیل استرها حل نمی‌شود و می‌تواند به عنوان یک کاتالیست ناهمگن مناسب در واکنش ترانس استری شدن بکار گرفته شود. آنها از این ماده در واکنش ترانس استری شدن روغن سویا و در دمای 65°C و نسبت مولی الکل به روغن ۱۲ به ۱ و ۳ درصد وزنی کاتالیست استفاده کرده و در مدت زمان ۳۰ دقیقه به بازدهی ۹۵٪ در تولید متیل استر دست پیدا کردند همچنین تعداد دفعاتی که کاتالیست می‌توانست مورد استفاده مجدد قرار گیرد ۱۰ مرتبه اعلام شد [۵۳].

در تحقیق دیگری که توسط ویولا و همکارانش بر روی فعالیت کاتالیستی CaO ، SrO و K_3PO_4 انجام شده، مشخص گردیده که بهترین نتایج حاصل از افزودن ۵٪ وزنی CaO ، ۵٪ وزنی SrO و ۱۰٪ وزنی K_3PO_4 به مخلوط واکنش حاوی روغن گیاهی سرخ کردنی بازیافتی و متانول (با نسبت مولی الکل به روغن ۶ به ۱) و در دمای 65°C و در مدت ۹۰ دقیقه برای CaO و ۴۰ دقیقه برای SrO و K_3PO_4 بوده است به طوری که برای اکسید کلسیم ۹۲٪ و برای دو کاتالیست دیگر ۸۵٪ میزان تبدیل اعلام شده است [۵۴].

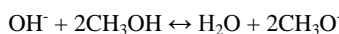
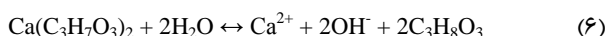
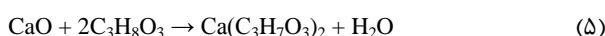
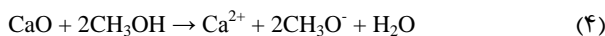
ترانس استری شدن روغن سویا با کاتالیست SrO/MgO مورد مطالعه سورز دیاز و همکارانش قرار گرفته است. در سنتز کاتالیست دمای تکلیس یک عامل مهم ذکر شده چراکه گونه‌های کربناته و هیدروکسید شده تنها در دمای بالای 575°C جدا می‌شوند. بازده تولید بیودیزل بیشتر از ۹۲٪ تنها در مدت نیم ساعت و در دمای 67°C و نسبت مولی الکل به روغن ۹ به ۱ و ۵٪ وزنی کاتالیست حاصل شده است [۵۵].

۳-۳-۱-۲-۳-۳ اکسید فلزات واسطه

بین فلزات واسطه جدول تناوبی، اکسید فلزات واسطه‌ای همچون ZnO ، TiO ، $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ ، $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ و ZrO —ه عنوان کاتالیست‌های ناهمگن بازی بیشتر از همه مورد توجه و استفاده محققین قرار گرفته‌اند.

کاتالیست را کاهش داده است. کوزو نیز گزارش کرده است که غلظت کلسیم در محصول حدود ۳۰۶۵ ppm بوده که بسیار بیشتر از حد استاندارد آن یعنی ۲۰۰ ppm است [۲۷].

اکسید کلسیم به عنوان ماده‌ای که در واکنش ترانس استری شدن از فعالیت کاتالیستی بالایی برخوردار است مطرح می‌باشد. اما مواد فعال در طول واکنش از کاتالیست جدا شده و در مخلوط واکنش حل می‌شوند. ماساتوکوزو و همکارانش به بررسی جدا شدن این مواد محلول پرداخته‌اند. نتایجی که از تحقیق آنها بدست آمده نشان می‌دهد که کلسیم اکسید با متانول واکنش داده و کاتیون کلسیم، مونوکساید و آب تولید شده (واکنش (۴)) و بعد از تولید مقداری گلیسرول، کلسیم اکسید با آن واکنش داده و گلیسرولکساید و آب ایجاد شده است (واکنش (۵)). اما گلیسرولکساید $(\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2)$ با آب واکنش داده و تولید Ca^{2+} ، OH^- و گلیسرول کرده است (واکنش (۶)). سپس یون OH^- به متانول حمله کرده و تولید متوکساید بیشتر می‌کند. بدین ترتیب واکنش ترانس استری شدن با تولید متوکساید بیشتر پیش می‌رود. اما در این حین، یون‌های کلسیم در محیط آزاد شده و کیفیت بیودیزل حاصل را پایین می‌آورد. البته لازم به ذکر است که این یون‌ها به کمک رزین‌های تبادل یونی قابل جدا شدن هستند [۵۱].



اخیراً گرانادوس و همکارانش برای جدا کردن یون‌های کلسیم از مخلوط بیودیزل شیوه‌ای جدید را پیشنهاد کرده‌اند. بدین صورت که بیودیزل را با مخلوطی از متانول و Na_2CO_3 جوش آمده آمیخته و سپس با آب شستشو داده اند؛ بدین ترتیب میزان یون‌های کلسیم به کمتر از ۵ ppm کاهش یافته است. همچنین گزارش شده است که استفاده از رزین‌های سولفونیک باعث می‌شود تا میزان اسیددیده بیودیزل خارج از محدوده استاندارد قرار گیرد اما روش پیشنهادی این مشکل را ندارد. در ضمن اگر Na_2CO_3 در ابتدا با کلسیم اکسید

فنگ ژیان کیو و همکارانش نانو کاتالیستی با پایه ZrO_2 عامل‌دار شده بی‌تارتات پتاسیم^۲ ($C_4H_4O_6HK$)، سنتز کرده‌اند که در تولید بیودیزل از روغن سویا بسیار کارآمد بوده و توانسته است بعد از ۵ مرتبه استفاده مجدد در واکنش بازدهی، تولید ۸۹ درصدی داشته باشد. شرایط واکنش و میزان تولید بیودیزل در جدول (۲) ارائه شده است [۶۹].

۳-۱-۳-۳ ترکیب اکسیدهای فلزی

سیستم اکسید ترکیبات فلزی می‌تواند محدوده‌ای از خواص را ارائه دهد که از این حیث بسیار مورد توجه بوده است. به عنوان مثال ترکیب دو فلز آلومینیم و منیزیم می‌تواند خواص اسیدی-بازی از خود نشان دهد. این خواص به شرایط سنتز و مراحل پس از سنتز آلومین بستگی بسیار زیادی دارد. از سوی دیگر نیز منیزیم خواص بازی منحصر بفردی از خود نشان داده است.

دولومیت نیز که اساساً از ترکیب $CaCO_3$ و $MgCO_3$ تشکیل شده است به عنوان یک کاتالیست ناهمگن با خواص بازی خوب به شمار رفته است. تکلیس دولومیت در دمای $800^\circ C$ منجر به ترکیب بهتر کلسیم و منیزیم و نیز فعالیت بیشتر این ماده در تولید متیل استرها در دمای $60^\circ C$ شده است.

ایلگان در تحقیق خود در مورد فعالیت کاتالیستی دولومیت (تکلیس شده در دمای $850^\circ C$) در واکنش ترانس استری شدن روغن کانولا در دمای رفلکس متانول، نسبت مولی الکل به روغن ۶ به ۱ و میزان ۱/۵ درصد وزنی کاتالیست بازدهی تولید متیل استرها را در مدت ۳ ساعت، بیشتر از ۹۰ درصد اعلام کرده است [۱۸].

ژو و همکارانش کاتالیست $KF/Zn(Al)O$ را سنتز و برای تولید بیودیزل در شرایط دمایی $65^\circ C$ و نسبت الکل به روغن ۶ به ۱ و ۳ درصد وزنی کاتالیست بکار گرفته‌اند و در مدت ۳ ساعت بازدهی تولید بیودیزل را بیشتر از ۹۵٪ گزارش داده‌اند [۲۷].

ون و همکارانش کلسیلیت ($KAlSiO_4$)، یک سیلیکات بازی معدنی با شبکه‌ای از آلومیناسیلیکات، را معرفی کرده‌اند. حضور یون‌های فلزی قلیایی در ساختار کلسیلیت از جدا شدن یون‌ها در محیط واکنش حتی در دمای بالا جلوگیری کرده است. کلسیلیت دارای حفرت با اندازه ماکرو و سایت‌های بازی فعال پتاسیم بوده که این خواص و نیز عدم حلالیت آن در روغن‌های گیاهی و الکل باعث شده

یو و همکارانش تولید بیودیزل از روغن کلزا را در شرایط فوق بحرانی و با سه کاتالیست ZnO ، TiO_2 و ZrO_2 بررسی کرده و بین آنها ZnO به دلیل فعالیت کاتالیستی بالاتر و داشتن کمترین هدررفت در شرایط فوق بحرانی بهترین کاتالیست اعلام شد [۲۷].

چیپوتی و همکارانش عملکرد کاتالیستی اکسید روی و اکسید زیرکونیم را در واکنش ترانس استری شدن روغن پالم مورد بررسی قرار دادند و بازدهی تولید متیل استر را، $86/1$ درصد برای اکسید روی و $64/5$ درصد برای اکسید زیرکونیم، تنها در مدت ۱ ساعت و نسبت مولی الکل به روغن ۶ به ۱ و ۳ درصد وزنی کاتالیست اعلام کردند. در حالی که در همین شرایط و تنها با استفاده از سولفات زیرکونیا بازدهی تولید به مقدار قابل توجهی افزایش یافته و به میزان $90/3$ ٪ رسیده است. قدرت اسیدی آنیون‌های سولفات بر روی سطح زیرکونیم دلیل این افزایش بازدهی ذکر گردیده است [۴۹].

استفاده از اکسید سریم و اکسید کلسیم توسط ژینه‌ای و همکارانش برای تولید بیودیزل گزارش شده است. آنها به کمک روش تلقیح و سپس تکلیس آن در دمای $973K$ موفق به تولید بیودیزل از روغن پیستاسیا^۱ شده‌اند (شرایط واکنش در جدول (۲) ارائه شده است). همچنین تاثیر دمای تکلیس و نسبت مولی سریم به کلسیم در عملکرد کاتالیستی بررسی شده است. بدین منظور دمای تکلیس بین $773K$ تا $1073K$ تغییر داده شده و دمای تکلیس $973K$ به عنوان دمایی که بیشترین درصد تبدیل را داشته انتخاب گشته است. برای بررسی تاثیر نسبت سدیم به کلسیم نیز بطور مشابه این نسبت بین $0/05$ تا $0/2$ تغییر داده شده و نسبت $0/15$ سریم به کلسیم به عنوان بهترین نسبت انتخاب شده است [۵۶].

کمپلکس دو فلزی سیانید با آهن و روی توسط پنگمی و همکارانش برای تولید بیودیزل به کار برده شده است. نتایج حاصل نشان داده که این کاتالیست با داشتن ساختاری هیبریدی از گونه‌های کریستالی و آمورف قادر است واکنش ترانس استری شدن تری‌گلیسیریدها و استری شدن اسیدهای چرب آزاد را همزمان پیش برد. بازده تولید ۹۵ درصدی بیودیزل از واکنش ترانس استری شدن و ۸۵ درصدی از واکنش استری شدن در دمای $443K$ و در زمان ۸ ساعت و 3 ٪ وزنی کاتالیست و نسبت مولی الکل به روغن ۱۶ به ۱ و فشار $3 MPa$ حاصل شده است [۲].

2. Potassium Bitartrate

1. Pistacia Chinesis

جدول ۲- تعدادی از انواع کاتالیست‌های مورد استفاده در تولیه بیودیزل به همراه شرایط واکنش و نوع روغن اولیه

#	نوع روغن	نوع کاتالیست	اندازه حفرات (nm)	شرایط واکنش			مرجع
				مقدار کاتالیست (درصد وزنی)	نسبت مولی الکل به روغن	زمان (h)	
۱	جاتروفا	Ca(OH) ₂ -Fe ₃ O ₄	-	۷۰	۱۵:۱	۸۰ دقیقه ۴	[۱]
۲	کانولا	Pt/SBA 15 Ni/SBA 16	~۳/۵	۶۰	۶:۱	۴	[۱۱]
۳	روغن تانگ	K ₂ CO ₃ /cinder	-	۶۵	۱۲:۱	۱	[۳۵]
۴	روغن استیلینگیا ^۱	KF/CaO-Fe ₃ O ₄	۵۰	۶۵	۱۲:۱	۳	[۳۶]
۵	روغن خوراکی بازیافتی	KOH/Al ₂ O ₃	-	۷۰	۹:۱	۲	[۴۶]
۶	روغن سویا	منیزیم اکسید	۶۰	۲۶۰	۳۶:۱	۱۰	[۴۸]
۷	روغن پیستاسیا ^۲	CaO-CeO ₂	۱۰	۱۰۰	۳۰:۱	۶	[۵۶]
۸	روغن دانه تالو ^۳	KF/CaO	۳۰-۱۰۰	۶۵	۱۲:۱	۲/۵	[۵۷]
۹	روغن سویا	CuVOP فسفات مس و ناندیم	-	۶۵	۶/۷۵:۱	۵	[۵۸]
۱۰	کارانجا جاتروفا	Li/CaO	-	۶۵	۱۲:۱	۱ ۲	[۵۹]
۱۱	روغن هسته نخل	اکسید کلسیم و روی	-	۶۰	۳۰:۱	۳	[۶۰]
۱۲	روغن کانولا	KF/γ-Al ₂ O ₃	۷-۴۰	۶۵	۱۵:۱	۸	[۶۱]
۱۳	روغن آفتاب گردان	Nb/MCM-41	۲/۵	۲۰۰	۱۲:۱	۴	[۶۲]
۱۴	روغن سویا	Li/ZrO ₂	۵	۶۵	۱۳:۱	۳	[۶۳]
۱۵	روغن کانولا	دولومیت	-	۶۴	۶:۱	۳	[۶۴]
۱۶	روغن کلزا	سدیم سیلیکات	-	۶۰	۹:۱	۱	[۶۵]
۱۷	جاتروفا	SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂	-	۱۵۰	۱۰:۱	۴	[۶۶]
۱۸	روغن سویا	Ca ₄ SiO ₆	-	۶۵	۱۳:۱	۲	[۶۷]
۱۹	جاتروفا	ترکیب اکسید کلسیم و منیزیم	-	۱۲۰	۲۵:۱	۳	[۶۸]
۲۰	روغن سویا	ZrO ₂ عامل دار شده با پتاسیم بیتراترات	۱۰-۴۰	۶۰	۱۶:۱	۲	[۶۹]
۲۱	روغن سویا	ضایعات سیمان	-	۶۵	۲۴:۱	۳	[۷۰]
۲۲	روغن سویا	سدیم سیلیکات	-	۶۰	۷/۵:۱	۱	[۷۱]
۲۳	روغن سویا	KOH/Nd ₂ O ₃	-	۶۰	۱۴:۱	۱/۵	[۷۲]
۲۴	مخلوط چند روغن بازیافتی	Al(HSO ₄) ₃	-	۲۲۰	۱۶:۱	۵۰ دقیقه	[۷۳]
۲۵	روغن خوراکی بازیافتی	ترکیب CaO و ZrO ₂	-	۶۵	۳۰:۱	۲	[۷۴]
۲۶	روغن خوراکی بازیافتی	هتروپولی اسید (H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ .6H ₂ O)	-	۶۵	۷۰:۱	۱۴	[۷۵]
۲۷	روغن آفتاب گردان	FA/Na-X	-	۶۵	۶:۱	۸	[۷۶]
۲۸	روغن پالم	Zr-SBA-15	۹-۱۰	۲۰۰	۳۰:۱	۳	[۷۷]
۲۹	روغن سویا	La/zeolite beta	-	۶۰	۱۴/۵:۱	۴	[۷۸]
۳۰	روغن کلزا	K ₂ O/γ-Al ₂ O ₃	۵۰	۷۰	۱۲:۱	۳	[۷۹]
۳۱	روغن سویا	Li ₂ SiO ₃	-	۶۵	۳۰:۱	۳	[۸۰]
۳۲	روغن سویا	ETS-10Zeolite	-	۱۲۵	-	۲۴	[۸۱]

1. Stillingia
2. Pistacia
3. Tallow

در ضمن دما و زمان تکلیس کاتالیست به ترتیب 800°C و ۴ ساعت ذکر گردیده است. لازم به ذکر است که نسبت مولی کلسیم به زیرکونیم یک عامل مهم و تأثیر گذار در خواص کاتالیستی مانند: میزان فعالیت (تعداد عامل‌های بازی)، اندازه حفرات، پایداری و عوامل مهم دیگر معرفی شده است. به عنوان مثال افزایش نسبت مولی کلسیم به زیرکونیم از ۰/۲۵ به ۰/۵ منجر به افزایش بازدهی تولید بیودیزل از حدود ۵۰٪ به حدود ۹۲٪ شده است. شرایط واکنش و میزان بازدهی تولید بیودیزل در جدول (۲) آمده است [۷۴].

۳-۳-۱-۴ مواد آهکی ارزان

منابع کلسیم زیادی مانند پوست تخم مرغ، حلزون، صدف و یا استخوان‌ها وجود دارند که می‌توانند به عنوان کاتالیست مورد استفاده قرار گیرند علاوه بر این از نظر زیست محیطی استفاده و حذف این مواد دارای اهمیت زیادی می‌باشد [۸۵-۸۲].

کلسیم اکسید بدست آمده از این مواد این پتانسیل را دارد که به عنوان کاتالیست برای تولید بیودیزل مورد استفاده واقع شود. بویی و همکارانش استفاده از این مواد را برای تبدیل روغن پالم به بیودیزل گزارش کرده اند.

این مواد حاوی مقادیر زیادی کلسیم کربنات هستند و زمانی که به صورت حرارتی و در دمای 700°C و به مدت ۲ ساعت فعال شوند، کربنات کلسیم به اکسید کلسیم تبدیل شده و می‌تواند به عنوان کاتالیست استفاده شود [۸۶]. اکسید کلسیم بدست آمده از این طریق برای واکنش ترانس استری شدن در دمای 65°C و ۱۰ درصد وزنی کاتالیست و نسبت مولی الکل به روغن ۹ به ۱، استفاده و بسیار فعال اعلام شده است تا جایی که بازدهی تولید متیل استر بین ۹۷ تا ۹۸ درصد و تعداد دفعات بازیابی و استفاده مجدد از آن ۱۷ مرتبه ذکر گردیده است [۸۷].

در جای دیگر جوتیکا بورو و همکارانش استفاده از تورونبیل^۲ را برای تولید بیودیزل از روغن خردل گزارش کرده اند. در تحقیق آنها ذکر گردیده که تورونبیل^۲ به راحتی در منطقه چیرانگ هند یافت شده و گوشت آن خوراک عده‌ای از مردم منطقه است ولی پوست آن که منبعی از کلسیم اکسید است دور ریخته می‌شود که جمع آوری آن نه تنها به حفظ محیط زیست کمک می‌کند بلکه به عنوان

تا کلسیلیت به عنوان یک کاندید مناسب برای کاتالیست واکنش ترانس استری شدن و تولید بیودیزل مطرح باشد. اضافه کردن لیتیم نیز برای اصلاح خواص کلسیلیت بمنظور بهبود عملکرد کاتالیستی در واکنش مورد مطالعه قرار گرفته است [۲۷].

گزارش‌های متضاد دیگری مبنی بر فعالیت کاتالیستی پایین کلسیلیت وجود دارد. اما فعالیت کاتالیستی این کاتالیست با اضافه کردن لیتیم نیترات به روش تلقیح به سختی افزایش یافته به طوری که بازده ۱۰۰ درصدی تولید بیودیزل با گرانیروی سینماتیکی $3/84\text{ cs}$ در دمای 120°C و با کاتالیست کلسیلیت اصلاح شده با لیتیم (۲/۳ درصد وزنی لیتیم) بدست آمده است [۲۷].

ترکیب اکسید منیزیم و اکسید کلسیم و استفاده از آن به عنوان کاتالیست در تبدیل روغن غیرخوراکی جاتروفا گزارش شده است. کاتالیست مذکور در واکنش ترانس استری شدن فعالیت خوبی از خود نشان داده بطوریکه تبدیل ۹۰٪ روغن طی مدت زمان ۳ ساعت و در دمای 120°C حاصل شده است [۶۸].

هیوهان و همکارانش استفاده از نانو کاتالیست مغناطیسی $\text{KF/CaO-Fe}_3\text{O}_4$ را برای تولید بیودیزل پیشنهاد کرده اند. از آنجا که جدا کردن کاتالیست و استفاده مجدد از آن یک مسئله قابل توجه است خاصیت مغناطیسی این کاتالیست، امکان جداسازی آسانتر آن را از محیط سبب شده است. آنها با سنتز کاتالیست فوق که ساختاری متخلخل با اندازه حفرات ۵۰ nm داشته، موفق به دستیابی بازده تولید ۹۵٪ بیودیزل از روغن استیلینگیا^۱ شده‌اند. همچنین کاتالیست آنها توانسته است بعد از ۱۴ مرتبه استفاده مجدد هنوز بازده بیشتر از ۹۰٪ داشته باشد (جدول (۲)) [۳۶].

بطور مشابه پنگمی و همکارانش نانوکاتالیست مغناطیسی و بازی $\text{Ca(OH)}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ را برای تولید بیودیزل سنتز کرده اند. بررسی خواص این کاتالیست نشان داده، کاتالیست متشکل از گلوله‌های Fe_3O_4 با قطر ۱۰ nm است که به کاتالیست خاصیت مغناطیسی داده است [۱].

اصغر مولایی دهکردی و محمد قاسمی از ترکیب کلسیم و زیرکونیم اکسید به عنوان یک کاتالیست بازی جامد در واکنش ترانس استری شدن برای تولید بیودیزل از روغن‌های بازیافتی خوراکی استفاده کرده‌اند. روش هم رسوبی و استفاده از پتاسیم کربنات به عنوان عامل رسوب‌دهنده، در سنتز این کاتالیست گزارش شده است.

2. Turbonilla Striatula

1. Stillingia Oil

۳-۳-۱ دی اکسید زیرکونیم

ZrO₂ به دلیل اسیدیته بالای سطح آن، بسیار مورد توجه بوده است. جاکوپسون مشاهده کرد که ترکیب آلومینا با اکسید زیرکونیم و سپس بهبود آن با اکسید تنگستن نه تنها استحکام مکانیکی کاتالیست را بالا می‌برد بلکه اسیدیته آن را هم افزایش می‌دهد [۳۱].

علی‌رغم اسیدیته بالای کاتالیست SO₄²⁻/ZrO₂، جدا شدن سایت‌های فعال اسیدی از سطح کاتالیست و غیر فعال شدن آن در طول واکنش مشاهده شده است. اخیراً یاداو و مورکوت روش دیگری را برای سنتز این کاتالیست پیشنهاد کرده اند که در آن از اسید کلروسولفونیک (HSO₃Cl) استفاده شده است. استفاده از این ماده مشکل جدایش مواد فعال سطح را برطرف و حتی فعالیت کاتالیستی را افزایش داده است؛ اما گزارش شده است که تماس با این ماده حتی در مدت زمان بسیار کوتاه خطر مرگ و یا صدمات بسیار شدید را در پی دارد [۸۹].

در تحقیقی دیگر، دی اکسید زیرکونیم به عنوان حامل برای ایزوپولی تانگستات^۲ انتخاب شده و توانسته در مدت ۵ ساعت بازدهی تولید بیودیزل را به ۹۷٪ برساند. البته دمای واکنش ۲۰۰°C و نسبت مولی الکل به روغن ۱۵ به ۱ و ۳٪ وزنی کاتالیست اعلام شده است. همچنین در این تحقیق گزارش شده است که در مراحل سنتز کاتالیست، قرار گرفتن کاتالیست در دمای ۷۵۰°C و به مدت ۴ ساعت، به عنوان شرایط بهینه سنتز می‌باشد؛ ضمن اینکه سرد کردن کاتالیست باید به صورت تدریجی صورت گیرد (دمای آن تا رسیدن به دمای محیط باید به میزان ۵°C در هر دقیقه کاهش یابد) [۹۰].

۳-۳-۲ دی اکسید تیتانیم

TiO₂ نیز بین فلزات واسطه به دلیل خواص اسیدی که از خود نشان داده، بسیار مورد توجه بوده است. چنان و همکارانش فعالیت کاتالیستی SO₄²⁻/ZrO₂ و SO₄²⁻/TiO₂ را در واکنش ترانس استری شدن روغن پنبه دانه با میزان اسید چرب آزاد بالا ارزیابی کرده‌اند. پس از مقایسه آنها مشخص شده که فعالیت کاتالیستی این دو کاتالیست با سطح ویژه آنها در ارتباط بوده است به طوری که کاتالیست با پایه دی اکسید تیتانیم با سطح ویژه ۹۹/۵ m²/g به

کاتالیست نیز می‌تواند برای تولید بیودیزل بکار رود. آنها با تکلیس پوستها در دمای ۹۰۰°C، موفق به تولید بیودیزل با بازدهی تولیدی ۹۳/۳٪ و تحت شرایط دمایی ۶۵°C و نسبت مولی الکل به روغن ۹ به ۱ و ۳٪ وزنی کاتالیست، شدند [۸۸].

میزان ضایعات حاصل از ساخت و تخریب^۱ سازه‌های سیمانی در تایوان در سال ۲۰۰۹ در حدود ۱/۲ میلیون تن گزارش شده است. چینگچانگ چن و همکارانش با توجه به این مسئله و با استفاده از سیمان به عنوان یک کاتالیست بازی جامد، موفق به تولید بیودیزل شده اند. استفاده از این مواد نه تنها مقرون به صرفه بوده و از لحاظ زیست محیطی مورد تأیید است بلکه می‌تواند قیمت تولید بیودیزل را نیز پایین بیاورد. (شرایط و واکنش در جدول (۲) آورده شده است.) [۷۰].

۳-۳-۲ کاتالیست‌های ناهمگن اسیدی

کاتالیست‌های جامد اسیدی نسبت به کاتالیست‌های مایع اسیدی از مزیت‌هایی برخوردار هستند که باعث شده پتانسیل استفاده از آنها روز به روز افزایش یابد. این مزایا عبارتند از [۸۹ و ۷۳ و ۱۱]:

- ۱- کاتالیست‌های جامد اسیدی مانند کاتالیست‌های مایع اسیدی به میزان اسیدهای چرب آزاد، حساس نیستند و امکان استفاده از خوراک‌های با کیفیت پایین (خوراک حاوی اسیدهای چرب آزاد بالا) برای این کاتالیست‌ها وجود دارد.
 - ۲- واکنش استری شدن و ترانس استری شدن در حضور کاتالیست‌های جامد اسیدی، همزمان انجام می‌شود.
 - ۳- کاتالیست‌های جامد اسیدی به راحتی از محصولات واکنش جدا می‌شوند و در نتیجه پساب کمتری تولید می‌شود.
 - ۴- امکان بازیابی، احیاء و استفاده مجدد از کاتالیست‌های جامد اسیدی وجود دارد.
 - ۵- کاتالیست‌های جامد اسیدی مشکل خوردگی تجهیزات را تا حد زیاد کاهش می‌دهند.
- اندازه حفرات بزرگ، سایت‌های اسیدی با غلظت متوسط و بالا و نیز داشتن سطحی آب گریز از جمله مشخصات مطلوبی هستند که برای یک کاتالیست جامد اسیدی عنوان شده است.
- کاتالیست‌هایی همچون اکسید فلزات واسطه با عامل‌های اسیدی، ژئولیت‌ها، گروه کربنی، رزین‌های تبادل یونی، جزو کاتالیست‌های جامد اسیدی طبقه بندی می‌شوند.

2. Ipoly Tungstate

1. Construction & Dimolition (C&D)

شده و در دمای 150°C خشک شده و سپس در دمای 500°C و به مدت ۵ ساعت تکلیس شده اند. شرایط واکنش شامل دمای 70°C ، نسبت مولی الکل به روغن ۲۰ به ۱، ۵ درصد وزنی کاتالیست و مدت ۶ ساعت گزارش شده است و بازدهی تولید بیودیزل نیز $96/5\%$ بوده است [۹۲].

در تحقیقی دیگر از هایتانگ وو و همکارانش بر روی عملکرد سه ژئولیت NaY، KL و NaZSM-5 به عنوان ساپورت برای کلسیم اکسید، ژئولیت NaY در این میان عملکرد بهتری نشان داده و با قرار گرفتن 30% وزنی کلسیم اکسید بر روی NaY موفق به تولید بیودیزل با بازدهی 95% در مدت ۳ ساعت، دمای 65°C ، نسبت مولی الکل به روغن ۹ به ۱ و 3% وزنی کاتالیست شده اند. همچنین گزارش شده است که کاتالیست فوق نسبت به حضور آب و اسیدهای چرب آزاد مقاوم بوده و توانسته است بازدهی تولید بیشتر از 80% را در شرایطی که اسیدیته روغن و میزان آب به ترتیب کمتر از 4mgKOH/g و $1/5\%$ بوده، داشته باشد [۹۳].

۳-۳-۲-۴ گروه کربنی

کاتالیست‌های گروه کربنی جزو دسته کاتالیست‌های شگری هستند که در آنها شکر و یا نشاسته به صورت ناقص و در دمای کمتر از 500°C کربنیزه شده و سپس گروه‌های سولفونیک بر روی آنها نشانده می‌شود [۹۵ و ۹۴ و ۳۷].

گروه کاتالیست‌های شگری اولین بار توسط هارا و همکارانش معرفی شد [۹۶]. آنها با ایجاد حلقه‌های آروماتیکی کربنی کوچک به واسطه کربنیزه کردن ناقص مخلوط دی گلوکوز و ساکاروز و سپس نشان دادن گروه‌های عاملی به کمک اسید سولفوریک، این نوع کاتالیست را سنتز کرده اند. پس از آن محققین زیادی با استفاده از این روش و به کارگیری منابع مختلف کربنی اقدام به سنتز کاتالیست‌های جامد اسیدی با پایه کربنی نموده‌اند [۱۰۰-۹۷].

این کاتالیست با داشتن صفحاتی با ۱۰ تا ۲۰ حلقه ۶ کربنه و گروه‌های عاملی SO_3H در واکنش استری شدن قدرت اسیدی خوبی از خود نشان داده است (شکل (۴)). همچنین جدایش این گروه‌های عاملی در مخلوط واکنش روغن حاوی اسید چرب آزاد زیاد توسط تاکاگاکي و همکارانش مشاهده نشده است [۳۱].

درصد تبدیل 90% و کاتالیست با پایه دی اکسید زیرکونیم با سطح ویژه $91/5\text{m}^2/\text{g}$ به درصد تبدیل 85% رسیده است. دمای انجام واکنش 230°C اعلام شده که به لحاظ اقتصادی یک فاکتور منفی محسوب می‌شود. در دمای پایین تر (120°C) و در مدت ۱ ساعت درصد تبدیل 40% اعلام شده است [۳۱].

۳-۳-۲-۳ ژئولیت‌ها

ژئولیت‌ها مواد معدنی با ساختار آلومینوسیلیکات‌ها و با اندازه حفرات میکرو هستند. داشتن سایت‌های اسیدی و حفرات گزینش پذیر از جمله خواص آنهاست. کاربرد ژئولیت‌ها معمولاً به عنوان جاذب و یا برای پاکسازی پساب‌ها گزارش شده است هرچند استفاده کاتالیستی از آنها در صنایع پتروشیمیایی نیز انجام شده است. اخیراً استفاده از ژئولیت به عنوان کاتالیست برای تولید بیودیزل نیز توسط بسیاری از محققین گزارش شده است [۴۰].

تغییر نسبت آلومینیم و سیلیس در ساختار ژئولیت‌ها باعث تفاوت در ساختار، اندازه حفرات، قدرت اسیدی و نیز عملکرد آنها به عنوان کاتالیست شده به گونه‌ای که با کم شدن نسبت Al به Si میزان اسیدیته و در نتیجه نرخ سرعت واکنش پایین آمده و با افزایش این نسبت اگرچه اسیدیته بالاتر رفته اما حفرات کوچکتر شده و منجر به گرفتگی و یا غیر فعال شدن ژئولیت‌ها شده است. بنابراین تنها مولکول‌هایی با ابعاد مشخص قادر هستند وارد حفرات ژئولیت‌ها شوند.

ژئولیت‌ها در واکنش ترانس استری شدن بکار گرفته شده اند اما به دلیل بزرگ بودن مولکول‌های تری گلیسیرید نسبت به حفرات ۱ تا ۲ نانومتری آنها نتایج خوبی از بکارگیری آنها در تبدیل روغن به بیودیزل بدست نیامده است. ژئولیت گونه Y با مقادیر مختلف آلومینیم اکسید در دمای بالای 450°C و نسبت مولی الکل به روغن پسماند ۶ به ۱، بازدهی پایین $26/6\%$ درصد تولید بیودیزل را داشته است [۳۱، ۴].

به تازگی کیان‌هی کای و سوهایمی یاسیر موفق به تولید بیودیزل از جاتروفا (با میزان اسیدیته بیشتر از 4mgKOH/g و میزان آب بیشتر از 1000ppm) و به کمک ژئولیت کلینوپتیلولیت^۱ اصلاح شده گردیده‌اند. برای اصلاح ژئولیت، روش تبادل یونی به کار گرفته شده است. نمونه‌های ژئولیت به اندازه $0/25\text{mm}$ تا $0/5\text{mm}$ الک

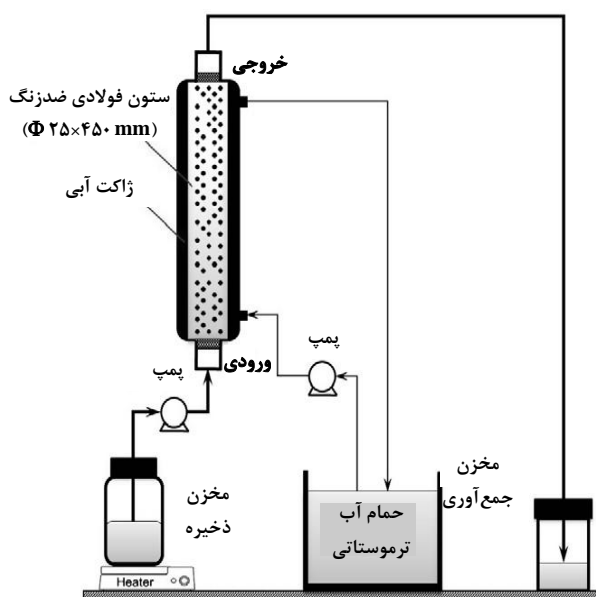
1. Clinoptilolite

فانگ نیز از مخلوط گلوکوز و نشاسته به عنوان منبع کربنی برای سنتز کاتالیست، درصد تبدیل ۹۶٪ و ۶۰٪ را به ترتیب برای استری کردن اولئیک اسید و ترانس استری کردن تریولئین^۳ اعلام کرده اند [۱۰۴].

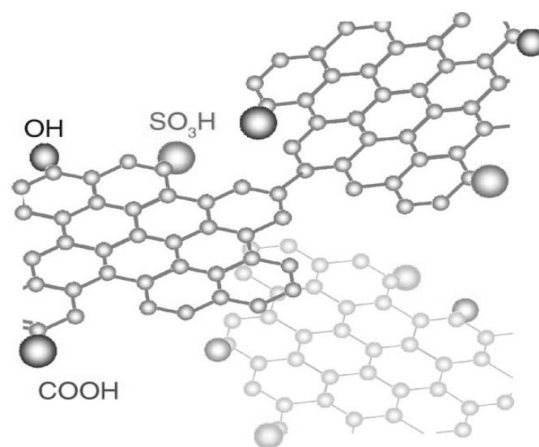
۳-۲-۳-۵ رزین‌های تبادل یونی

استفاده از این مواد بیشتر در مقیاس آزمایشگاهی گزارش شده و به کارگیری آنها در مقیاس صنعتی چندان بررسی نشده است. به کارگیری مایع یونی کلروآلومینا در سنتز بیودیزل در دمای ۷۰°C و در مدت ۹ ساعت بسیار موثر اعلام شده است.

جینکسین لی و همکارانش از رزین تبادل کاتیونی NKC-9 برای تولید بیودیزل استفاده کرده اند. روغن به کار رفته در تحقیق آنها از روغن‌های سرخ کردنی بازیافتی بوده که میزان اسیدهای چرب آزاد در آن ۳۶ mgKOH/g ذکر شده است. شکل ۵ رآکتور آزمایشگاهی آنها را نشان می‌دهد. آنها پس از ۵۰۰ ساعت واکنش مداوم به درصد تبدیل ۹۸٪ در شرایط واکنش: ۸۷/۵ گرم کاتالیست، دمای ۶۵°C، نسبت وزنی متانول به اولئیک اسید ۲/۸ به ۱ و نرخ جریان ورودی به رآکتور ۰/۶۲ mL/min، رسیده‌اند [۱۰۵].



شکل ۵- تجهیزات تولید بیودیزل جینکسین لی و همکارانش با رزین تبادل کاتیونی NKC-9 به صورت بستر ثابت [۱۰۴]



شکل ۴- نمایی از صفحات کربنی با گروه‌های عاملی [۱۰۰]

آماده کردن کاتالیست‌های با پایه کربنی ساده بوده و از لحاظ اقتصادی هزینه زیادی ندارد. لو و همکارانش سنتز کاتالیست‌های کربنی را از کربوهیدرات‌هایی مانند: نشاسته، ساکاروز، سلولوز و دی‌گلوکوز گزارش کرده‌اند و پس از بررسی خواص کاتالیستی و ساختاری آنها، کاتالیست مشتق شده از نشاسته، بهترین عملکرد کاتالیستی را نشان داده است [۲۷].

دالای و همکارانش از DOCM^۱ (پسماند فرایند روغن کشی کانولا) به عنوان منبع کربنی برای آماده‌سازی کاتالیست و سپس به کارگیری اسید سولفوریک برای عامل دار کردن، استفاده نموده‌اند. عملکرد کاتالیست آنها برای استری کردن اولئیک اسید خوب گزارش شده است بطوریکه در دمای ۶۵°C، درصد تبدیل ۹۳/۸٪ بدست آمده است (با میزان کاتالیست ۷/۵٪ وزنی و نسبت مولی الکل به روغن ۶۰ به ۱) [۱۰۲].

در تحقیقی مشابه، کینگ شو و همکارانش از سولفونه کردن آسفالت روغن‌های گیاهی کربنیزه شده^۲، موفق به تولید بیودیزل از روغن‌های پسماند گیاهی که حاوی اسیدهای چرب آزاد زیاد هستند، شده‌اند. درصد تبدیل ۹۴/۸٪ و ۸۰/۵٪ به ترتیب برای تبدیل تری گلیسیریدها و اسیدهای چرب آزاد در مدت زمان ۴/۵ ساعت، نسبت مولی الکل به روغن ۱۶/۸ به ۱، ۰/۲٪ وزنی کاتالیست و دمای ۲۲۰°C گزارش شده است. آبگریز بودن صفحات کربنی و سایت‌های اسیدی با غلظت بالا از جمله دلایل بالا بودن فعالیت کاتالیستی مذکور اعلام شده است [۱۰۳]. گو چن و بایشان

1. De-Oiled Canola Meal
2. Sulfonation of Carbonized Vegetable Oil Asphalt

3. Triolein

برای اینکه قیمت تولید بیودیزل پایین آورده شود اولین گزینه، استفاده از خوراک‌هایی با کیفیت پایین تر است؛ که به همین منظور ماساتوکوزو و همکارانش تحقیقی در زمینه انجام یک مرحله پیش‌تیمار استری‌شدنی برای تبدیل اسیدهای چرب آزاد به بیودیزل، به کمک رزین‌های تبادل کاتیونی انجام داده‌اند [۱۰۶].

به طور کلی در مورد کاتالیست‌های جامد اسیدی کمبود اطلاعات در مورد نحوه واکنش تری‌گلیسیریدها با کاتالیست‌های اسیدی و نیز نرخ پایین سرعت واکنش با این کاتالیست‌ها باعث شده است که در این زمینه مطالعات و تحقیقات به گسترده‌گی کاتالیست‌های بازی صورت نگرفته باشد.

۳-۴ آنزیم‌ها

واکنش استری‌شدن ترانس به کمک آنزیم (به خصوص استفاده از لیپاز) در ده سال اخیر بسیار مورد توجه محققین قرار گرفته است. تولید بسیار زیاد پساب و بازیابی دشوار گلیسرول (در حالت معمول واکنش ترانس استری‌شدن) از موانعی هستند که نه تنها باعث بالا بودن هزینه تولید بیودیزل شده، بلکه از نظر زیست محیطی نیز ایجاد مشکل کرده اند. در مقابل آن، تولید بیودیزل به کمک آنزیم، دیگر تولید محصولات جانبی مزاحم و مراحل جداسازی پرهزینه را در پی نداشته است. استفاده از آنزیم باعث می‌شود تا واکنش حساسیت چندانی به میزان اسید چرب خوراک نداشته و در شرایط متعادل دمایی انجام شود. این مزایا باعث شده تا واکنش به کمک آنزیم به عنوان یک فرایند مطرح و جایگزین شناخته شود، اما قیمت بالای آنزیم و کند بودن واکنش از جمله محدودیت‌های صنعتی شدن این فرایند می‌باشند [۱۰۹-۱۰۷ و ۲۷].

در زمینه ترانس استری‌شدن آنزیمی با استفاده از لیپاز به عنوان کاتالیست، تحقیقات بسیاری انجام شده است. مشکلی که در ارتباط با این مواد وجود دارد قیمت بالا و سرعت نسبتاً پایین آنهاست [۱۱۰]. البته برای کاهش این هزینه، تکنیک تثبیت آنزیم‌ها برای تولید بیودیزل معرفی شده است تا بدین طریق بازیابی و استفاده مجدد از آنزیم راحت تر انجام شود [۱۱۱]. به عنوان مثال ماموروایزو و همکارانش تحقیقی در رابطه با تثبیت لیپاز سودوموناس بر روی ذرات کائولینیت^۱ متخلخل به عنوان یک حامل^۲ به عنوان

کاتالیست برای تولید بیودیزل انجام داده اند [۱۱۲]. در تحقیقی دیگر توسط یوسل و همکارانش تثبیت لیپاز لیپوزیم TL-100L^۳ و نوازیم^۴ ۳۸۸ بر روی ماتریس بسپاری با تخلخل میکرو برای استری‌کردن ترانس روغن کانولا، انجام گرفته است. با نسبت مولی الکل به روغن ۴ به ۱، دمای ۴۰°C و مدت ۴ ساعت، بازدهی تولید متیل استر بدست آمده ۹۲٪ گزارش شده است [۱۱۳]. در واقع استفاده از تکنولوژی تثبیت آنزیم در ترانس استری‌شدن آنزیمی مرحله مهمی به شمار می‌رود. تکنولوژی تثبیت آنزیم همچنین با فراهم نمودن بستری با استحکام می‌تواند سرعت انجام واکنش را بالاتر ببرد. برتری آنزیم‌های تثبیت شده نسبت به آنزیم‌های آزاد را می‌توان بازیابی راحت‌تر، پایداری بیشتر، عدم حساسیت به حلال و قابلیت استفاده مجدد بیان نمود. برای مثال استفاده از سرامیک‌ها برای تثبیت نوعی لیپاز به‌خاطر داشتن حفرات ماکرو و میکرو توصیه شده است [۱۱۴].

چن و همکارانش بمنظور کاهش هزینه‌های کلی تولید آنزیم، نوآزیم ۹۹-۱۳۵ را بر روی پارچه‌های ارزان قیمت تثبیت کردند. لازم به ذکر است که حامل تثبیت کننده پارچه‌ای قبل از مخلوط شدن با محلول آنزیم در ابتدا توسط پلی اتیلن گلیکول، مواد فعال در سطح^۵، ژلاتین و لسیتین فعال شده بوده است. برای انجام یک واکنش سه مرحله‌ای نیز سه راکتور به صورت سری به یکدیگر متصل شده تا بتوان گلیسرول را در هر مرحله جدا نمود. روغن بازیافتی با عدد اسیدی ۱۴۳ mgKOH/g به عنوان خوراک مورد استفاده قرار گرفت. بازدهی تولید ۹۱٪ بیودیزل تحت شرایط دمایی ۴۵°C، نسبت وزنی لیپاز، هگزان، آب، روغن به ترتیب برابر با ۲۵، ۱۵، ۱۰، ۱۰۰ و شدت جریان ۱/۲ mL/min بدست آمد. البته پس از ۱۰۰ ساعت واکنش پیوسته بازدهی تولیدی به ۷۶٪ کاهش پیدا کرد. دلایل این کاهش بازدهی، یکی جذب گلیسرول بر روی سطح و در نتیجه محدود شدن دسترسی مواد به آنزیم بوده و دیگری مسموم شدن آنزیم توسط متانول ذکر گردیده است [۱۱۵].

دیزگ و همکارانش لیپاز (ترمومایس لانوجینوسوس)^۶ تثبیت شده بر روی ماتریس بسپاری میکروحفره را برای واکنش ترانس استری‌شدن روغن آفتاب گردان، روغن سویا و روغن‌های بازیافتی با

3. Lipase Lipozyme TL-100L
4. Novozym 388
5. Surfactants
6. Thermomyces Lanuginosus Lipase

1. Kaolinite
2. Carrier

حلال (هگزان) به مخلوط واکنش را مورد مطالعه قرار دادند. استفاده از الکل نوع اول و ۱۲/۵-۲۵٪ آنزیم لیپوزیم ۶۰ تحت شرایط دمایی ۴۵°C، مدت زمان ۵ ساعت، ۰/۳۴ مول تری‌گلیسیرید در هگزان و نسبت مولی الکل به روغن ۳ به ۱ منجر به بازدهی ۹۳-۹۹٪ تولید بیودیزل شده است. استفاده از الکل نوع دوم و یا عدم بکارگیری حلال نتایج قابل قبولی در بر نداشته است. در واقع حلال با افزایش انحلال‌پذیری متانول و گلیسرول، غیر فعال شدن آنزیم را که در اثر متانول و گلیسرول حاصل می‌شود به تاخیر می‌اندازد [۱۲۰].

علاوه بر موارد فوق محققین از آنزیم‌های مختلف مانند: نوازیوم ۴۳۵^۲، باسیلوس ساب‌تیلیس^۳، پنسیلیوم اکسپنسیوم^۴ و یا آنزیم‌های آنزیم‌های تولید شده توسط میکروبهایی مانند سودوموناس^۵ برای واکنش ترانس استری شدن استفاده کرده‌اند [۱۲۳-۱۲۱ و ۳۱].

۴- نتیجه‌گیری

تاکنون تحقیقات زیادی در زمینه کاتالیست‌های واکنش ترانس استری شدن انجام شده است که بسیاری از آن‌ها در این مقاله ارائه شده و عملکرد کاتالیستی آنها در شرایط متفاوت اعلام گردیده است. اساساً کاتالیست‌های بازی همگن به لحاظ سرعت انجام واکنش و تولید بیودیزل بهتر از کاتالیست‌های اسیدی می‌باشند. در حال حاضر نیز استفاده از کاتالیست‌های همگن بازی اصلی‌ترین روش تولید بیودیزل به شمار می‌رود، هر چند این روش با ملاحظات مهمی چون کیفیت خوراک (میزان آب و اسید چرب آزاد) و مشکلاتی از جمله عدم بازیابی کاتالیست، تولید پساب زیاد و مشکلات زیست محیطی روبرو می‌باشد. همچنین کاتالیست‌های قلیایی با اسیدهای چرب آزاد واکنش داده و تولید صابون می‌کنند و آب نیز می‌تواند تری‌گلیسیریدها را به دی‌گلیسیریدها هیدرولیز کرده و اسید چرب آزاد بیشتر تولید کنند، چنین واکنش‌هایی به صورت ناخواسته بوده و تولید بیودیزل را کاهش می‌دهند و در این موارد نیاز به یک پیش‌تیمار می‌باشد که در آن خوراک‌های اسیدی حاوی اسید چرب آزاد طی واکنش استری شدن و در حضور کاتالیست اسیدی به بیودیزل تبدیل شوند. مواردی که به آنها اشاره شد باعث بالا رفتن هزینه تولید بیودیزل می‌شوند. اما استفاده از کاتالیست‌های ناهمگن

متانول به کار گرفتند. لیپاز مورد نظر به صورت پیوند کووالانسی با گروه‌های آلدهید، در طی واکنش با بافر استات کلسیم (در شرایط مشخص) بر روی بسیار سنتز شده به صورت دانه و پودر، تثبیت شده است. آنها در تحقیق خود ابتدا به سنتز بسیار، سپس تثبیت آنزیم بر روی بسیار و در نهایت تولید بیودیزل پرداخته‌اند. واکنش ترانس استری شدن در دمایی ۶۵°C، نسبت مولی الکل به روغن ۶ به ۱، ۰/۰۱ درصد وزنی لیپاز تثبیت شده و در طی مدت ۵ ساعت مورد بررسی قرار گرفت. لازم به ذکر است که به هنگام واکنش متانول در سه مرحله به مخلوط واکنش اضافه شده تا از تأثیر منفی آن کاسته شود. در طول ۵ ساعت واکنش، بازدهی تولید بیودیزل از روغن آفتاب گردان برای حالت پودری ۸۶/۹٪ و برای حالت دانه‌ای ۸۱/۱٪ گزارش شده است. از آنجایی که در حالت پودری تماس بیوکاتالیست با واکنشگرها بیشتر است، بازدهی تولید بیودیزل هم بیشتر می‌شود. همچنین مشاهده شده است که آنزیم تثبیت شده توانسته است حتی پس از ۱۰ مرتبه تکرار واکنش، فعالیت کاتالیستی خود را حفظ نماید [۱۱۶]. به‌منظور تثبیت نمودن آنزیم‌ها تکنیک‌های مختلفی وجود دارد که از آن جمله می‌توان به تکنیک جذب، اتصال کووالانسی و یا کپسوله کردن اشاره نمود. هر کدام از این روش‌ها دارای مزایا و محدودیت‌هایی هستند که برای انتخاب درست باید تمام آنها با هم مدنظر قرار گیرند مثلاً روش جذب که بر روی مواد آب‌گریز عملکرد بهتری دارد، ساده و ارزان است و در شرایط معمول نیز خوبی فعالیت داشته و بنابراین آنزیم آسیب نمی‌بیند. اما همین روش پس‌دهی آسانی داشته و نیاز به پروتئین‌های بی‌اثر داشته تا بازده بارگذاری را کاهش دهد. همین موضوع بکارگیری صنعتی این روش را با محدودیت روبرو کرده است [۱۱۷ و ۱۱۸].

راتور و مدراس با استفاده از آنزیم نوازیوم ۴۳۵، در شرایط فوق بحرانی الکل و در ظرف مدت ۱۰ دقیقه موفق به تولید ۸۰٪ بیودیزل از پانگامیا پیناتا و جاتروفا شدند. علاوه بر این تبدیل تقریباً کامل بیودیزل در مدت ۴۰ دقیقه گزارش شده است. حال آنکه در شرایط معمول محیطی این مقدار تبدیل تنها ۶۰ تا ۷۰٪ ذکر گردیده است [۱۱۹].

نلسون و همکارانش دریافتند که ترانس استری شدن روغن تالو به کمک لیپوزیم ۶۰^۱ نتایج خوبی بدست می‌دهد. آنها الکل نوع اول (مانند متانول)، الکل نوع دوم (مانند ایزوپروپانول) و اضافه کردن

2. Novozym 435
3. Bacillus Subtilis
4. Penicillium Expansum
5. Pseudomonas Cepacia (PS 30)

1. Lipozym IM 60

و عملکرد هر کاتالیست می‌تواند رویکرد جدیدی در اختیار دیگر محققین بگذارد تا با نگاهی همه جانبه اقدام به عمل نمایند. همچنین توسعه کاتالیست‌های ناهمگن گامی بزرگ در جهت ایجاد یک فرایند پیوسته محسوب شده تا از این طریق با حذف مراحل جداسازی و خالص‌سازی، قیمت تولید بیودیزل کاهش یابد و از لحاظ اقتصادی مقرون بصرفه گردد.

مراجع

- [1] Liu, Ch., Pengmei, Lv, Zhenhong, Y., Fang, Y., Wen, L., "The nanometer magnetic solid base catalyst for production of biodiesel", *Renewable Energy*, Vol. 35, pp. 1531-1536, (2010).
- [2] Fang, Y., Zhenhong, Y., Pengmei, Lu., Wen, Lu., Lingmei, Y., Deng, Li., "Fe-Zn double-metal cyanide complexes catalyzed biodiesel production from high-acid-value oil", *Renewable Energy*, Vol. 36, pp. 2026-2031, (2011).
- [3] Hasheminejad, M., Tabatabaei, M., Mansourpanah, Y., Khatami, far M., Javani, A., "Upstream and downstream strategies to economize biodiesel production", *Bioresource Tech.*, Vol.102, pp.461-468, (2011).
- [4] Lin, L., Cunshan Zh., Vittayapadung, S., Xiangqian, Sh., Mingdong, D., "Opportunities and challenges for biodiesel fuel", *Applied Energy*, Vol.88, pp. 1020-1031, (2011).
- [5] Vicente, G., Martinez, Aracil, J., "Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems", *Bioresource Tech.*, Vol.92, pp. 297-305, (2004).
- [6] Helwani, Z., Othman, M. R., Aziz, N., Fernando, W. J. N., Kim, J., "Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review", *Fuel Pro. Tech.*, Vol.90, pp. 1502-1514, (2009).
- [7] نجفی ب.، خانی م.، "مطالعه تاثیر اتیل استر روغن آفتابگردان و مخلوط‌های مختلف آن با گازوئیل بر عملکرد و انتشار آلاینده‌های یک موتور اشتعال تراکمی مجهز به پرخوران"، نشریه علمی-پژوهشی سوخت و احتراق، سال چهارم، شماره اول، صفحات ۴۵-۵۵، (۱۳۹۰).
- [8] Xue, J., Grift, T. E., Alan. Hansen, C., "Effect of biodiesel on engine performances and emissions", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol.15, pp.1098-1116, (2011).
- [9] نجفی ب.، "بررسی تجربی تاثیر استفاده از بیودیزل و بیوگاز به جای گازوئیل و گاز طبیعی در موتور دیزل دوگانه سوز"، نشریه علمی-پژوهشی سوخت و احتراق، سال چهارم، شماره اول، صفحات ۷۳-۸۵، (۱۳۹۰).

یا جامد در تولید بیودیزل، پتانسیل بازیابی و استفاده مجدد، بکارگیری در فرایند پیوسته، کاهش میزان پساب و در نتیجه کاهش هزینه‌ها را داراست، حال آنکه قدرت و عملکرد کاتالیست، تعداد دفعات بازیابی، زمان واکنش، نحوه جداسازی، نفوذ عناصر از کاتالیست به محیط واکنش، قیمت تمام شده از جمله مواردی هستند که در رابطه با کاتالیست‌های جامد مطرح بوده و در هنگام ساخت و یا تحقیقات علمی باید مورد توجه قرار گیرند.

به منظور توسعه کاتالیست‌های بازی ناهمگن لازم است قبل از هر چیز اثرات منفی وجود آب و اسیدهای چرب آزاد در نظر گرفته شوند چراکه فعالیت آنها با حضور آب کم می‌شوند. بسیاری از کاتالیست‌های جامد اسیدی نیز مورد بررسی قرار گرفته‌اند، اما استفاده از آنها به دلیل کم بودن سرعت واکنش محدود می‌باشند. آنزیم‌ها نیز به عنوان کاتالیست مطرح هستند و می‌توان به کمک آنها بیودیزل را از روغن‌های بازیافتی تولید نمود، در این روش دیگر تولید محصولات جانبی مزاحم و مراحل جداسازی پرهزینه وجود ندارد ضمن اینکه آنزیم حساسیت چندانی به میزان اسیدهای چرب نداشته و در شرایط متعادل دمایی انجام می‌شود. علی‌رغم مزایای فوق قیمت بالای آنها و عدم بازیابی مناسب و پایین بودن سرعت واکنش از مشکلات آنهاست.

شکل کاتالیست نیز دارای اهمیت است تا جایی که مثلاً کاتالیست‌هایی با شکل کروی سایش کمتری با محیط اطراف داشته و در نتیجه پایداری بیشتری خواهند داشت و یا بکارگیری کاتالیست‌های جامد اسیدی/ بازی به شکل پودر با اندازه‌ای از نانو تا میکرومتر به لحاظ عملیاتی با مشکلاتی همچون جداسازی و بازیابی کاتالیست روبرو بوده و یا احتمال دارد عوامل فعال کاتالیستی بخوبی بر روی ساپورت پخش نشده و با تشکیل توده منجر به کاهش فعالیت کاتالیستی و بازدهی شوند.

با توجه به کاتالیست‌های معرفی شده و بررسی ویژگی‌ها و عملکرد هر یک از آنها می‌توان نتیجه گرفت که شاید تولید کاتالیستی که همزمان دارای قدرت اسیدی/ بازی زیاد، سطح ویژه زیاد، قیمت پایین، قابلیت بازیابی و عملکرد خوب باشد ممکن نیست اما یک کاتالیست جامد با فعالیت و عملکرد خوب همراه با طراحی رآکتور مناسب و با بهینه‌سازی چهار متغیر موثر در بازدهی تولید بیودیزل یعنی میزان الکل، دمای واکنش، زمان واکنش و میزان کاتالیست؛ می‌تواند تولید ارزانتر و صنعتی بیودیزل را تحقق ببخشد. بنابراین مقاله حاضر با معرفی کاتالیست‌های متعدد و بررسی متغیرهای موثر

- [10] Biodiesel and Iran abilities, www.sun.org.ir/en/executive/biomass/biodiesel/
- [11] Barron Cruz, A. E., Melo Banda, J. A., Mendoza, H., Ramos-Galvan, C. E., Meraz Melo, M. A., Dominguez, E., "Pt and Ni supported catalysts on SBA-15 and SBA-16 for the synthesis of biodiesel", *Catalysis Today*, Vol. 166, pp.111-115, (2011).
- [12] Takuya, I., Sakurai, Y., Kakuta, Y., Sugano, M., Hirano, K., "Biodiesel production from waste animal fats using pyrolysis method", *Fuel Pro. Tech.*, Vol.94, pp. 47-52, (2012).
- [13] Rashtizadeh, E., Farzaneh, F., Ghandi, M., "A comparative study of KOH loaded on double aluminosilicate layers, microporous and mesoporous materials as catalyst for biodiesel production via transesterification of soybean oil", *Fuel*, Vol.89, pp. 3393-3398, (2010).
- [۱۴] وهاب زاده ف.، شکراله زاده س.، حجار م.، "مروری بر فرایندهای تولید سوخت بیودیزل"، ماهنامه فرایند نو، شماره ۲۱، صفحات ۴۵-۵۶، (۱۳۸۸).
- [15] Abbaszadeh, A., Ghobadian, B., Omidkhan, M. R., Najafi, G., "Current biodiesel production technologies: A comparative review", *Energy Conv. and Managt.*, Vol.63, pp. 138-148, (2012).
- [16] Hak-Joo, K., Bo-Seung, K., Kima, M., Park, Y., Kim, D., Lee, J., Lee, K., "Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst", *Catalysis Today*, Vol.93, pp. 315-320, (2004).
- [17] Gerpen, J. V., "Biodiesel processing and production", *Fuel Processing Technology*, Vol.86, pp. 1097-1107, (2005).
- [18] Borges, M. E., Díaz, L., "Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol.16, pp. 2839-2849, (2012).
- [19] Moghaddam, N. A., Tahvildari, K., Taghvaie, S., "Trans-Esterification for Production of Biodiesel from Waste Frying Oil (WFO)", *International Journal of Chemical and Biological Engineering*, Vol. 3, pp. 3, (2010).
- [20] Shahid, M., Jamal, Y., "Production of biodiesel: A technical review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol.15, pp. 4732-4745, (2011).
- [21] Saleh, J., Tremblay, A. Y., Dubé, M. A., "Glycerol removal from biodiesel using membrane separation technology", *Fuel*, Vol.89, pp. 2260-2266, (2010).
- [22] Sdrula, N., "A study using classical or membrane separation in the biodiesel process", *Desalination*, Vol.250, pp. 1070-1072, (2010).
- [23] Siew Hoong Shuit, Yit Thai Ong, Keat Teong Lee, Bhatia Subhash, Soon Huat Tan, "Membrane technology as a promising alternative in biodiesel production: A review", *Biotechnology advances*, Vol.30, pp. 1364-1380, (2012).
- [24] Baroutian, S., Aroua, M. K., Aziz, A. A., Raman, Nik, M. N. Sulaiman, "A packed bed membrane reactor for production of biodiesel using activated carbon supported catalyst", *Bioresource Technology*, Vol.102, pp. 1095-1102, (2011).
- [25] Najafi, G., Ghobadian, B., Tavakoli, T., Yusaf, T., "Potential of bioethanol production from agricultural wastes in Iran", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol.13, pp. 1418-1427, (2009).
- [26] Endalew, A. K., Kiros, Y., Zanzi, R., "Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils", *biomass and bioenergy*, Vol. 35, pp. 3787-3809, (2011).
- [27] Singh Chouhan, A. P., Sarma, A. K., "Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol.15, pp. 4378-4399, (2011).
- [28] Helwani, Z., Othman, M. R., Aziz, B. N., Kim, J., Fernando, W. J. N., "Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 363, pp. 1-10, (2009).
- [۲۹] باقرپور ح.، قبادیان ب.، توکلی هاشجین ت.، محمدی ع.، فیض اله نژاد م.، زنوزی ع.، "بهینه‌سازی پارامترهای تاثیر گذار در تولید سوخت بیودیزل با استفاده از روش ترانس استری شدن"، *مجله مهندسی بیوسیستم ایران*، شماره ۴۱، صفحات ۳۷-۴۳، (۱۳۸۹).
- [30] Dennis Leung, Y. C., Xuan, W., Leung, M. K. H., "A review on biodiesel production using catalyzed transesterification", *Applied Energy*, Vol.87, pp. 1083-1095, (2010).
- [31] Kee Lam, M., Teong Lee, K., Mohamed, A. R., "Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review", *Biotechnology Advances* Vol. 28, pp. 500-518, (2010).
- [32] Vicente, G., Martınez, M., Aracil, J., "Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems", *Bioresource Technology*, Vol.92, pp. 297-305, (2004).
- [33] Alsalmeh, A., Kozhevnikova, E. F., Kozhevnikov, I. V., "Heteropoly acids as catalysts for liquid-phase esterification and Transesterification", *Applied Catalysis A:General*, Vol. 349, pp. 170-176, (2008).
- [34] Lim Boey, P., Pragas Maniam, G., Abd Hamid, Sh., Dafaalla Mohamed Hag, A., "Utilization of waste cockle shell (*Anadara granosa*) in biodiesel production from palm olein: Optimization using response surface methodology", *Fuel*, Vol. 90, pp. 2353-2358, (2011).
- [35] Liu, H., Lingyan, Su., Feifei, L., Cui, L., Ugwu Uchekwu S., "Cinder supported K₂CO₃ as catalyst for biodiesel production", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol.106, pp. 550- 558, (2011)
- [36] Shengyang, Hu., Guan, Y., Wang, Y., Han, H., "Nanomagnetic catalyst KF/CaO-Fe₃O₄ for biodiesel production", *Applied Energy*, Vol.88, pp. 2685-2690, (2011).
- [37] Hara, M., "Environmentally Benign Production of Biodiesel Using Heterogeneous Catalysts", *ChemSusChem*, Vol.2, pp. 129-135, (2009).
- [38] Karavalakis, G., Anastopoulos, G., Stournas, S., "Tetramethylguanidine as an efficient catalyst for transesterification of waste frying oils", *Applied Energy*, Vol.88, pp. 3645-3650, (2011).
- [39] Otadi, M., Shahraki, A., Goharrokhi, M., Bandarchian, F., "Reduction of Free Fatty Acids of Waste Oil by

- Acid-Catalyzed Esterification", *Procedia Engineering*, Vol.18, pp. 168 – 174, (2011).
- [40] Yogesh Sharma, C., Singh, B., Korstad, J., "Latest developments on application of heterogenous basic catalysts for an efficient and eco friendly synthesis of biodiesel: A review" , *Fuel*, Vol. 90, pp. 1309-1324, (2011).
- [41] Hayyan, A., Zahangir Alam, Md., Mirghani, M. E. S., Kabbashi, N. A., Nazashida Mohd Hakimi, N. I., Mohd Siran, Y., Tahiruddin, S., "Reduction of high content of free fatty acid in sludge palm oil via acid catalyst for biodiesel production", *Fuel Processing Technology*, Vol.92, pp. 920–924, (2011).
- [42] Pboey, L., Pragas Maniama, G., Abd Hamid, S., "Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production: A review", *Chemical Engineering Journal*, Vol.168, pp. 15-22, (2011).
- [43] Baroutian, S., Aroua, M. K., Raman, A. A., Sulaiman, N. M., "A packed bed membrane reactor for production of biodiesel using activated carbon supported catalyst", *Bioresource Tech.* , Vol.102, pp. 1095-1102, (2011).
- [44] Yuesong, Li., Lian, S., Tong, D., Song, R., Yang, W., Fan, Y., Qing, R., Changwei, Hu, "One-step production of biodiesel from *Nannochloropsis* sp. on solid base Mg–Zr catalyst", *Applied Energy*, Vol. 88, pp. 3313–3317, (2011).
- [45] Tanguy Dossin, F., Franc, M., Reyniers, O., Berger, R. J., Marin, G. B., Simulation of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification for fine-chemical and biodiesel industrial production, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 67, pp. 136-148, (2006).
- [46] Agarwal, M., Chauhan, G., Chaurasia, S. P., Singh, K., "Study of catalytic behavior of KOH as homogeneous and heterogeneous catalyst for biodiesel production", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol.43, pp. 89-94, (2012).
- [47] Semwal, S., Arora, A. K., Badoni, R. P., Tuli, D. K., "Biodiesel production using heterogeneous catalysts", *Bioresource Tech.*, Vol. 102, pp. 2151-2161, (2011).
- [48] Wang, L., Yang, J., "Transesterification of soybean oil with nano-MgO or not in supercritical and subcritical methanol", *Fuel*, Vol.86, pp. 328-333, (2007).
- [49] Zabeti, M., Ashri Wan Daud, W. M., Kheireddine Aroua, M., "Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review", *Fuel Processing Tech.*, Vol.90, pp. 770-777, (2009).
- [50] Wang, Y., Zhang, F., Xu, S., Yang, L., Dianqing, L., Evans, Xue Duan, D. G., "Preparation of macrospherical magnesia-rich magnesium aluminate spinel catalysts for methanolysis of soybean oil", *Chem. Eng. Science*, Vol.63, pp. 4306-4312, (2008).
- [51] Kouzu, M., Yamanaka, Sh. Ya., Hidaka, J. S., Tsunomori, M., "Heterogeneous catalysis of calcium oxide used for transesterification of soybean oil with refluxing methanol", *Applied Catalysis A: General*, Vol 1355, 94-99, (2009).
- [52] Alba-Rubio, A. C., Alonso Castillo, M. L., Albuquerque, M. C. G., Mariscal, R., Cavalcante, C. L. Jr., M. Lpez Granados, "A new and efficient procedure for removing calcium soaps in biodiesel obtained using CaO as a heterogeneous catalyst", *Fuel*, Vol.95, pp. 464–470, (2012).
- [53] Xuejun, L., Huayang, H., Wang, Y., Zhu Sh., "Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst", *Catalysis Communications*, Vol.8, pp. 1107–1111, (2007).
- [54] Viola, E., Blasi, A., Valerio, V., Guidi, I., Zimbardi, F., Braccio, G., Giordano, G., "Biodiesel from fried vegetable oils via transesterification by heterogeneous catalysis", *Catalysis Today*, Vol.179, pp. 185-190, (2012).
- [55] Soares Dias, P. A., Bernardo, J., Felizardo, P., Neiva Correia, J. M., "Biodiesel production by soybean oil methanolysis over SrO/MgO catalysts The relevance of the catalyst granulometry", *Fuel Processing Tech.*, Vol. 102, pp. 146–155, (2012).
- [56] Xinhai, Y., Wen, Zh., Hongliang, L., Tu, S., Yan, J., "Transesterification of Pistacia chinensis oil for biodiesel catalyzed by CaO–CeO₂ mixed oxides", *Fuel*, Vol.90, 1868-1874, (2011).
- [57] Wen, L., Wang, Y., Lu, D., Shengyang, H., Heyou, H., "Preparation of KF/CaO nanocatalyst and its application in biodiesel production from Chinese tallow seed oil", *Fuel*, Vol.89, pp. 2267–2271, (2010).
- [58] Chen, L., Yin, P., Liu, X., Yang, L., Yu, Z., Guo, X., Xin, X., "Biodiesel production over copper vanadium phosphate", *Energy*, Vol. 36, pp. 175-180, (2011).
- [59] Kaur, M., Amjad, A., "Lithium ion impregnated calcium oxide as nano catalyst for the biodiesel production from karanja and jatropha oils", *Renewable Energy*, Vol.36, 2866-2871, (2011).
- [60] Ngamcharussrivichai, Ch., Totarat, P., Bunyakiat, K., "Ca and Zn mixed oxide as a heterogeneous base catalyst for transesterification of palm kernel oil, *Applied Catalysis A: General*", Vol. 341, pp. 77-85, (2008).
- [61] Nezahat, B. Nebahat, D., Dilhan Kalyon, M., "Conversion of biomass to fuel: Transesterification of vegetable oil to biodiesel using KF loaded nano- γ -Al₂O₃ as catalyst", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol.89, pp. 590-59, (2009).
- [62] Garia-Sancho, C., Moreno-Tost, R., Mérida-Robles, J. M., Santamaria-Gonzalez, J., Jiménez-Lpez, A., Maireles-Torres, P., "Niobium-containing MCM-41 silica catalysts for biodiesel production", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 109, pp. 161– 167, (2011).
- [63] Ding, Y., Sun, H., Duan, J., Chen, P., Lou, H., Zheng, X., "Mesoporous Li/ZrO₂ as a solid base catalyst for biodiesel production from transesterification of soybean oil with methanol", *Catalysis Commu.*, Vol.12, pp. 606-610, (2011).
- [64] Ilgen, O., "Dolomite as a heterogeneous catalyst for transesterification of canola oil", *Fuel Processing Techn.*, Vol.92, pp. 452-455, (2011).
- [65] Long, Y., Guo, F., Fang, Z., Tian, X., Jiang, L., Zhang, F., "Production of biodiesel and lactic acid from rapeseed oil using sodium silicate as catalyst", *Bioresource Tech.*, Vol.102, pp. 6884–6886, (2011).
- [66] Kian Fei, Y., Keat Teong, L., Ceccato, R., Zuhairi Abdullah, A., "Production of biodiesel from *Jatropha curcas* L. oil catalyzed by SO₄²⁻/ZrO₂ catalyst: Effect of interaction between process variables", *Bioresource Technology*, Vol.102, pp. 4285-4289, (2011).
- [67] Sun, H., Duan, J., Chen, P., Lou, H., Zheng, X., "Room temperature transesterification of soybean oil to biodiesel catalyzed by rod-like CaxSiOx+2 solid base",

- Catalysis Communications, Vol.12, pp. 1005-1008, (2011).
- [68] Taufiq-Yap, Y. H., Lee, H. V., Yunus, R., Juan, J. C., "Transesterification of non-edible *Jatropha curcas* oil to biodiesel using binary Ca-Mg mixed oxide catalyst: Effect of stoichiometric composition", Chem. Eng. Journal, Vol.178, 342-347, (2011).
- [69] Fengxian, Qiu, Yihuai, Li, Dongya Yang, Xiaohua, Li, Ping Sun, "Heterogeneous solid base nanocatalyst: Preparation, characterization and application in biodiesel production", Bioresource Technology, Vol.102, 4150-4156, (2011).
- [70] Wang, J., Chen, K., Wenc, B., Ben Liao, Y., Chiing-Chang Chen, "Transesterification of soybean oil to biodiesel using cement as a solid base catalyst", Journal of the Taiwan Institute of Chem Eng, Vol.43, pp. 215-219, (2012).
- [71] Guo, F., Wei, N., Xiu, Zhen Fang, Z., "Transesterification mechanism of soybean oil to biodiesel catalyzed by calcined sodium silicate", Fuel, Vol.93, pp. 468-472, (2012).
- [72] Yihuai, L., Fengxian, Q., Dongya, Y., Xiaohua, L., Ping, S., "Preparation, characterization and application of heterogeneous solid base catalyst for biodiesel production from soybean oil", Biomass and Bioenergy, Vol.35, pp. 2787-2795, (2014).
- [73] Ramachandran, K., Sivakumar, P., Suganya, T., Renganathan, S., "Production of biodiesel from mixed waste vegetable oil using an aluminium hydrogen sulphate as a heterogeneous acid catalyst", Bioresource Tech., Vol.102, pp. 7289-7293, (2011).
- [74] Molaei Dehkordi, A., Ghasemi, M., "Transesterification of waste cooking oil to biodiesel using Ca and Zr mixed oxides as heterogeneous base catalysts", Fuel Processing Tech., Vol. 97, pp. 45-51, (2012).
- [75] Talebian-Kiakalaieh, A., Aishah Saidina, A. N., Zarei, A., Noshadi, I., "Transesterification of waste cooking oil by heteropoly acid (HPA) catalyst: Optimization and kinetic model", Applied Energy, Vol.102, pp. 283-292, (2012).
- [76] Babajide, O., Musyoka, N., Petrik, Farouk Ameer, L., "Novel zeolite Na-X synthesized from fly ash as a heterogeneous catalyst in biodiesel production", Catalysis Today, Vol.190, pp. 54-60, (2012).
- [77] Iglesias, J., Melero, J. A., Fernando Bautista, L., Morales, G., Sanchez-Vazquez, R., Teresa Andreola, M., Arantzazu Lizarraga-Fernandez, "Zr-SBA-15 as an efficient acid catalyst for FAME production from crude palm oil", Catalysis Today, Vol.167, pp. 46-55, (2011).
- [78] Shu, Q., Yang, B., Yuan, H., Qing, S., Zhu, G., "Synthesis of biodiesel from soybean oil and methanol catalyzed by zeolite beta modified with La³⁺", Catalysis Communications, Vol.8, pp. 2159-2165, (2007).
- [79] Heyou, H., Yanping, G., "Synthesis of Biodiesel from Rapeseed Oil Using K₂O/γ-Al₂O₃ as Nano-Solid-Base Catalyst", Wuhan University Journal of Natural Sciences, Vol.14, pp. 75-79, (2009).
- [80] Xun Wang, J., Tung Chen, K., Tsuen Huang, S., Chang, Ch., "Application of Li₂SiO₃ as a heterogeneous catalyst in the production of biodiesel from soybean oil", Chinese Chemical Letters, Vol.22, pp. 1363-1366, (2011).
- [81] Atadashi, I. M., Aroua, M. K., Abdul Aziz, A. R., Sulaiman, N. M. N., "The Effects of Catalysts in Biodiesel Production: A Review", J. of Indus. and Eng. Chem., Vol. 7, pp. 1-40, (2010).
- [82] Viriya-empikul, N., Krasae, P., Puttasawat, B., Yoosuk, B., Chollacoop, N., Faungnawakij, K., "Waste shells of mollusk and egg as biodiesel production catalysts", Bioresource Tech., Vol.101, pp. 3765-3767, (2012).
- [83] Viriya-empikul, N., Krasae, P., Nualpaeng, W., Yoosuk, B., Faungnawakij, K., "Biodiesel production over Ca-based solid catalysts derived from industrial wastes", Fuel, Vol. 92, pp. 239-244, (2012).
- [84] Nair, P., Singh, B., Upadhyay, S. N., Sharma, Y. C., "Synthesis of biodiesel from low FFA waste frying oil using calcium oxide derived from Mereterix mereterix as a heterogeneous catalyst", Journal of Cleaner Production, Vol.29, pp. 82-90, (2012).
- [85] Jutika, B., Dhanapati, D., Ashim Thakur, J., "A review on solid oxide derived from waste shells as catalyst for biodiesel Production", Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol.16, pp. 904-910, (2012).
- [86] Boey, P., Pragas Maniam, G., Abd Hamid, P., "Biodiesel production via transesterification of palm olein using waste mud crab (*Scylla serrata*) shell as a heterogeneous catalyst", Bioresource Tech., Vol.100, pp. 6362-6368, (2009).
- [87] Chakraborty, R., Bepari, S., Banerjee, A., "Application of calcined waste fish (*Labeo rohita*) scale as low-cost heterogeneous catalyst for biodiesel synthesis", Bioresource Tech., Vol.102, pp. 3610-3618, (2011).
- [88] Boro, J., Ashim Thakur, J., Deka, D., "Solid oxide derived from waste shells of *Turbonilla striatula* as a renewable catalyst for biodiesel production", Fuel Processing Technology, Vol. 92, pp. 2061-2067, (2011).
- [89] Zuo, D., Lane, J., Culy, D., Schultz, M., Pullar, A., Waxman M., "Sulfonic acid functionalized mesoporous SBA-15 catalysts for biodiesel production", Applied Catalysis B: Environmental, Vol.129, pp. 342-350, (2013).
- [90] Kapias, T., Griffiths, R. F., "Spill behaviour using REACTPOOL: Part I. Results for accidental releases of chlorosulphonic acid (HSO₃Cl)", Journal of Hazardous Materials, Vol.81, pp. 19-30, (2001).
- [91] Sunita, G., Devassy, B. M., Vinu, A., Sawant, D. P., Balasubramanian, V. V., Halligudi, S. B., "Synthesis of biodiesel over zirconia-supported isopoly and heteropoly tungstate catalysts", Catalysis Comm., Vol. 9, pp. 696-702, (2008).
- [92] Hee Kay, K., Md Yasir, S., "Biodiesel Production from Low Quality Crude *Jatropha* Oil Using Heterogeneous Catalyst", APCBEE Procedia, Vol.3, pp. 23-27, (2014).
- [93] Haitang, W., Zhang, J., Wei, Q., Zheng, J., Zhang, J., "Transesterification of soybean oil to biodiesel using zeolite supported CaO as strong base catalysts", Fuel Processing Technology, Vol.109, pp. 13-18, (2013).
- [94] Di Serio, M., Tesser, R., Pengmei, L., Santacesaria, E., "Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production", Energy & Fuels, Vol.22, pp. 207-217, (2008).
- [95] Zong, M., Duan, Z., Lou, W., Smith, T. J., Wu, H., "Preparation of a sugar catalyst and its use for highly efficient production of biodiesel", Green Chem., Vol.9, pp. 434-437, (2007).

- [96] Hara, M., Toda, M., Takagaki, A., Okamura, M., Kondo, J. N., Hayashi, S., Kazunari Domen, "Biodiesel made with sugar catalyst", *NATURE*, Vol. 438, pp. 10, (2005).
- [97] Shu, Q., Zhang, Q., Xu, G., Nawaz, Z., Wang, D., Wang, J., "Synthesis of biodiesel from cottonseed oil and methanol using a carbon-based solid acid catalyst", *Fuel Processing Tech.*, Vol.90, pp. 1002–1008, (2009).
- [98] Maci-Agull, J. A., Sevilla, M., Diez, M. A., Fuertes, A. B., "Synthesis of Carbon-based Solid Acid Microspheres and Their Application to the Production of Biodiesel", *ChemSusChem*, Vol. 3, pp. 1352-1354, (2010).
- [99] Dehkoda, A. M., West, A. H., Ellis, N., "Biochar based solid acid catalyst for biodiesel production, *Applied Catalysis A: General*", 3 Vol.82, pp. 197–204, (2010).
- [100] Hara, M., "Biodiesel Production by Amorphous Carbon Bearing SO₃H, COOH and Phenolic OH Groups, a Solid Brønsted Acid Catalyst", *Top Catal*, Vol. 53, pp. 805–810, (2010).
- [101] Takagaki, A., Toda, M., Okamura, M., Kondo, J. N., Hayashi, Sh., Domen, K., Hara, M., "Esterification of higher fatty acids by a novel strong solid acid", *Catalysis Today*, Vol.116, pp. 157-161, (2006).
- [102] Dalai, A. K., Rao, B. V. S. K., Chandra Mouli, K., Rambabu, N., Prasad, R. B. N., "Carbon-based solid acid catalyst from de-oiled canola meal for biodiesel production", *Catalysis Communications*, Vol.14, pp. 20–26, (2011).
- [103] Shu, Q., Gao, J., Nawaz, Z., Liao, Y., Wang, D., Wang, J., "Synthesis of biodiesel from waste vegetable oil with large amounts of free fatty acids using a carbon-based solid acid catalyst", *Applied Energy*, Vol.87, pp. 2589–2596, (2010).
- [104] Chen, G., Fang, B., "Preparation of solid acid catalyst from glucose–starch mixture for biodiesel" production, *Bioresource Tech.*, Vol. 102, pp. 2635–2640, (2011).
- [105] Feng, Y., Zhang, A., Li, J., He, B., "A continuous process for biodiesel production in a fixed bed reactor packed with cation-exchange resin as heterogeneous catalyst", *Bioresource Tech.*, Vol. 102, pp. 3607-3609, (2011).
- [106] Kouzua, M., Nakagaito, A., Hidaka, J., "Pre-esterification of FFA in plant oil transesterified into biodiesel with the help of solid acid catalysis of sulfonated cation-exchange resin", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 405, pp. 36– 44, (2011).
- [107] Vembanur Ranganathan, S., Lakshmi Narasimhan, S., Muthukumar, K., "An overview of enzymatic production of biodiesel", *Bioresource Tech.*, Vol. 99, pp. 3975–3981, (2008).
- [108] Hama, Sh., Tamalampudi S., Yoshida, A., Tamadani, N., Kuratani, N., Noda, H., Fukuda, H., Kondo, A., "Process engineering and optimization of glycerol separation in a packed-bed reactor for enzymatic biodiesel production", *Bioresource Tech.*, Vol.102, pp. 10419–10424, (2011).
- [109] Lozano, P., Bernal, J. M., Vaultier, M., "Towards continuous sustainable processes for enzymatic synthesis of biodiesel in hydrophobic ionic liquids/supercritical carbon dioxide biphasic systems", *Fuel*, Vol. 90, pp. 3461–3467, (2011).
- [110] Robles-Medina, A., González-Moreno, P. A., Esteban-Cerdán, L., Molina-Grima, E., "Biocatalysis: Towards ever greener biodiesel production", *Biotechnology Advances*, Vol.27, pp. 398–408, (2009).
- [111] Lew, P. C., Hemanathan, K., Vasudeo, P. Z., "Enzymatic biodiesel: Challenges and opportunities" *Applied Energy*, Vol. 119, pp. 497-520. (2014).
- [112] Iso, M., Chenb, B., Eguchi, M., Kudo, T., Shrestha, S., "Production of biodiesel fuel from triglycerides and alcohol using immobilized lipase", *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, Vol.16, pp. 53–58, (2001).
- [113] Yucel, Y., Demir, C., Dizge, N., Lent Keskinler, B., "Lipase immobilization and production of fatty acid methyl esters from canola oil using immobilized lipase", *Biomass and Bioenergy*, Vol.35, pp. 1496-1501, (2011).
- [114] Sumitra, D. L., Rene, C., Yamuna, R., Sriramulu, R., "Enzyme immobilization: an overview on techniques and support materials", Vol. 3, *Biotech*, pp. 1-9, (2013).
- [115] Nan-Wei, L., Min-Hua, Z., Hong, W., "Highly efficient transformation of waste oil to biodiesel by immobilized lipase from *Penicillium expansum*", *Process Biochem.*, Vol. 44, pp. 685–688, (2009).
- [116] Ming, Y., Guanyi, C., "Study on the Production of Biodiesel by Magnetic Cell Biocatalyst Based on Lipase-Producing *Bacillus subtilis*", *Applied Bioch. & Biotech.*, Vol. 140, pp. 793-804, (2007).
- [117] Snigdha, N., Sandhya, M., Vani, B., Mehrotra, R., "Lipase immobilization techniques for biodiesel production: an overview", *Int. J. 1. 1 of Renew. Energy & Biofuels*, Vol. 2014, pp. 1-16, (2014).
- [118] Shinji, H., Akihiko, K., "Enzymatic biodiesel production: An overview of potential feedstocks and process development", *Bioresource Tech.*, Vol. 135, pp. 386–395, (2013).
- [119] Hajar, M., Shokrollahzadeh, S., Vahabzadeh, F., Monazzami, A., "Solvent-free methanolysis of canola oil in a packed-bed reactor with use of Novozym 435 plus loofa", *Enzyme and Microbial Tech.*, Vol. 45, pp. 188–194, (2009).
- [120] Chen, Y., Xiao, B., Chang, J., Fu, Y., Lv, P., Wang, X., "Synthesis of biodiesel from waste cooking oil using immobilized lipase in fixed bed reacto", *Energy Convers Manage*, Vol 50, pp. 668–673, (2009).
- [121] Dizge, N., Aydiner, C., Imer, D. Y., Bayramoglu, M., Tanriseven, A., Keskinler, B., " Biodiesel production from sunflower, soybean, and waste cooking oils by transesterification using lipase immobilized onto a novel microporous polymer", *Bioresour. Technol.*, Vol 100, pp. 1983–1991, (2009).
- [122] Rathore, V., Madras, G., "Synthesis of biodiesel from edible and non-edible oils in supercritical alcohols and enzymatic synthesis in supercritical carbon dioxide", *Fuel*, Vol 86, pp. 2650–2659, (2007).
- [123] Nelson, L. A., Foglia, T. A., Marmer, W. N., "Lipase-catalyzed production of biodiesel", *J Am Oil Chem Soc*, Vol 73, pp. 1191–1195, (1996).