

بهینه‌سازی تولید بیودیزل از پیه گوسفند

با استفاده از کاتالیست‌های قلیایی

رئوف فروتن^۱، حسین اسماعیلی^{۲*}، ملیحه کوثری فرد^۳، ثریا قدرتی^۴

۱- کارشناس مهندسی پلیمر، دانشگاه آزاد اسلامی- واحد بوشهر

۲- استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی- واحد بوشهر

۳- کارشناس ارشد شیمی آلی، دانشگاه علوم پزشکی بوشهر

۴- کارشناس علوم آزمایشگاهی، دانشگاه علوم پزشکی بوشهر

تاریخ دریافت: ۹۳/۱۰/۰۹ تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۲/۲۲

پیام‌نگار: esmaeili.hossein@iaubushehr.ac.ir

چکیده

در این پژوهش، بیودیزل از روغن حاصل از پیه گوسفند با بهره‌گیری از کاتالیست‌های قلیایی پتاسیم متوکسید و پتاسیم هیدروکسید و نیز متانول، به عنوان حلال، طی فرایند ترانس استری شدن تولید شد. به این منظور، اثر چندین پارامتر در تولید بیودیزل بررسی شد. بنابر نتایج به‌دست آمده، بیشترین بازده تولید بیودیزل با استفاده از کاتالیست پتاسیم هیدروکسید در دمای ۷۰ °C، نسبت متانول به روغن ۱۲:۱، یک درصد وزنی کاتالیست، مدت زمان ۶۰ دقیقه، دور همزن ۱۲۵۰ rpm به دست آمد. همچنین، شرایط بهینه برای تولید بیودیزل با بهره‌گیری از کاتالیست پتاسیم متوکسید، به ترتیب شامل ۷۰ °C، ۹:۱، ۱/۷۵ درصد وزنی کاتالیست، ۸۰ دقیقه زمان، و سرعت اختلاط ۱۲۵۰ rpm حاصل شد. علاوه بر این، بازده بیودیزل با استفاده از کاتالیست‌های پتاسیم متوکسید و پتاسیم هیدروکسید در شرایط بهینه، به ترتیب، ۸۷ و ۹۰ درصد به‌دست آمدند. پس از تولید بیودیزل، خواص آن نظیر گرانشی، چگالی، نقطه اشتعال، عدد ستان و غیره، بر اساس استانداردهای بین‌المللی ASTM D6751 و EN 14214 تجزیه و تحلیل شد.

کلیدواژه‌ها: بیودیزل، کاتالیست قلیایی، پیه گوسفند، فرایند ترانس استری شدن

۱. مقدمه

شامل روغن‌های قابل مصرف برای خوردن و یا روغن‌های غیرقابل خوردن باشند، که برای تولید بیودیزل به‌کار می‌روند. بیودیزل می‌تواند از مواد خام نیز تولید شود. از مواد خام می‌توان انواع روغن‌های گیاهی مانند سویا، پنبه دانه، نارگیل، خرما، گلرنگ، آفتاب گردان، روغن کرچک و سایر روغن‌های گیاهی، روغن‌های حیوانی و زائد خوراکی را برشمرد [۳]. تولید بیودیزل از روغن‌های خوراکی خام در طولانی مدت می‌تواند نگرانی‌هایی را دامن بزند [۴]، زیرا این مواد مصارف غذایی دارند و در طولانی مدت ممکن است به کاهش مواد غذایی مورد نیاز برای جمعیت جهانی انجامد. بنابراین،

پس از بحران نفتی سالهای ۱۹۷۰، پژوهش‌هایی در زمینه سوخت‌های جایگزین برای موتورهای دارای پس احتراق داخلی، صورت گرفت که این سوخت‌ها، تجدیدپذیر، قابل دسترس‌تر و پاک‌تر از سوخت‌های فسیلی بودند [۱]. بیودیزل، سوختی جایگزین است که از روغن‌های گیاهی و یا چربی‌های حیوانی تولید می‌شود [۲]. روغن‌های گیاهی یا چربی‌های حیوانی می‌توانند

* بوشهر، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد بوشهر، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان

چرب آزاد منبع روغنی بیشتر از این مقدار باشد، بر اثر واکنش ترانس استری شدن در حضور کاتالیست‌های قلیایی صابون تشکیل می‌شود و بازدهی فرایند کاهش می‌یابد و خالص‌سازی بیودیزل تولیدی نیز در انتهای فرایند دشوارتر خواهد شد. وقتی میزان اسیدهای چرب روغن مصرفی برای تولید بیودیزل بالا باشد (۳/۵ تا ۴۰ درصد)، باید از فناوریهای دیگر استفاده کرد [۲۳ و ۲۴]. یکی از این فناوریها بهره‌گیری از کاتالیست‌های اسیدی است. تولید بیودیزل از کاتالیست‌های اسیدی، نیازمند زمان طولانی برای واکنش است، بنابراین مقرون به صرفه نیستند و در تولید بیودیزل در مقیاس صنعتی توان رقابت با کاتالیست‌های قلیایی را ندارد. برای تولید بیودیزل از روغن‌های دارای اسیدهای چرب بیش از ۰/۵٪، معمولاً واکنش در دو مرحله صورت می‌گیرد. در مرحله اول کاتالیست اسیدی به‌کار گرفته می‌شود و واکنش روغن در حضور کاتالیست اسیدی باعث می‌شود مقدار اسیدهای چرب آزاد روغن کاهش یابد و سپس در مرحله دوم ترکیب روغن و استر تولید شده در حضور کاتالیست‌های قلیایی طی فرایند ترانس استری شدن به بیودیزل تبدیل می‌شود که استفاده از این فناوری در بررسی‌های متعددی صورت می‌گیرد و بازدهی قابل قبولی نیز داشته است [۲۵ و ۲۶]. در تولید بیودیزل، علاوه بر ترکیب منبع روغنی به‌کار رفته، پارامترهای دیگری نیز مؤثرند که می‌توان به نسبت الکل (متانول یا اتانول) به روغن، دمای واکنش، زمان واکنش، مقدار و نوع کاتالیست مورد استفاده، سرعت هم‌زدن محلول و نحوه خالص‌سازی و شستشوی بیودیزل، اشاره کرد [۲۷ و ۲۸].

در این بررسی برای تولید بیودیزل از چربی گوسفند، کاتالیست قلیایی پتاسیم متوکسید و پتاسیم هیدروکسید و متانول برای تولید بیودیزل استفاده شد. برای انجام این کار، اثر پارامترهای مختلفی چون نسبت متانول به روغن، دمای واکنش، زمان واکنش، مقدار غلظت کاتالیست به‌کار رفته و سرعت هم‌زدن محلول بر بازدهی بیودیزل بررسی شدند. پس از تولید بیودیزل از چربی گوسفند، خواص آن براساس استانداردهای ASTM D 6751 و EN 14214 مورد بررسی قرار گرفت.

منابع روغن‌های غیرخوراکی در سراسر دنیا توجه زیادی را به خود جلب کرده است، زیرا این مواد به راحتی در دسترس قرار می‌گیرند و کاربردی در مصارف غذایی ندارند [۴]. از روغن‌های غیر قابل مصرف که در تولید بیودیزل به‌کار می‌روند، می‌توان به روغن‌های زائد خوراکی [۵ و ۶] و روغن‌های خرمای خوراکی زائد [۷]، روغن‌های حیوانی چون روغن مرغ [۸ و ۹]، چربی اردک [۱۰]، چربی گوسفند و گاو [۱۱] و چربی بز [۱۲] اشاره کرد. تولید بیودیزل از روغن‌های خام باعث افزایش بهای بیودیزل تولیدی در مقایسه با سوخت‌های مشتق از نفت می‌شود، زیرا در صورت مصرف روغن‌های خوراکی، ۷۰ تا ۹۵ درصد ارزش و بهای کل بیودیزل تولیدی، به روغن و منابع اولیه برای تولید بیودیزل مربوط می‌شود [۱۳-۱۵]. بنابراین، برای کاهش هزینه بیودیزل تولیدی از روغن‌های غیرخوراکی و زائد استفاده می‌شود.

برای تولید بیودیزل از روغن‌های گیاهی و چربی‌های حیوانی، راه‌های گوناگونی وجود دارد که می‌توان به پیرولیز، رقیق‌سازی^۱، میکروامولسیون^۲ و فرایند ترانس استری شدن^۳ اشاره کرد [۱۶]. بیودیزل عمدتاً از مواد خام چربی از طریق فرایند ترانس استری شدن تولید می‌شود. فرایند ترانس استری شدن واکنشی شیمیایی است که بین روغن‌های گیاهی (عمدتاً شامل تری گلیسرید) و یک الکل با زنجیره کوتاه (اتانول، متانول یا پروپانول) صورت می‌گیرد و بیودیزل و گلیسرول تولید می‌شود که گلیسرول محصول جانبی به شمار می‌رود [۱۷]. فرایند ترانس استری شدن عمدتاً در حضور کاتالیست انجام می‌شود. از کاتالیست‌های به‌کار رفته در فرایند ترانس استری شدن، می‌توان کاتالیست‌های همگن (قلیایی، اسیدی و آنزیمی) و هتروژن را نام برد. در تولید بیودیزل از طریق فرایند ترانس استری، عمدتاً از کاتالیست‌های قلیایی چون سدیم و پتاسیم هیدروکسید استفاده می‌شود [۱۸-۲۰]، زیرا کاتالیست‌های قلیایی نسبت به کاتالیست‌های دیگر عمدتاً بازده بیشتری دارند [۲۱] و هم در دماهای پایین و فشار اتمسفری هم واکنش می‌دهند و در زمان کوتاهی از واکنش، بازدهی بالایی خواهند داشت [۲۲]. کاتالیست‌های قلیایی برای منابع روغنی کاربرد دارد که اسیدهای چرب آزاد آنها بین ۰/۵ تا یک درصد باشد، زیرا اگر میزان اسیدهای

1. Dilution
2. Microemulsion
3. Transesterification

۲. مواد و روش کار

۱.۲ مواد

دمای ۱۵۰ درجه سلیسوس به ۲۲۰ درجه با سرعت ۱۰ درجه بر دقیقه رسانده شد، و ۲ دقیقه در این دما باقی ماند. سپس، با سرعت ۷ درجه بر دقیقه به دمای ۲۳۵ درجه رسانده شد و ۲ دقیقه در این دما ماند. پس از آن، با همین سرعت به دمای ۲۵۵ درجه رسید و ۱ دقیقه باقی ماند و در نهایت با سرعت ۱۰ درجه بر دقیقه به دمای ۲۶۸ درجه رسانده شد و ۳۰ دقیقه در این دما نگهداری شد. پس از اتمام کار ترکیبات اسیدهای چرب روغن‌ها به دست آمد. پیه گوسفند استفاده شده در این تحقیق برای تولید بیودیزل دارای ترکیباتی نظیر^{۱۳}٪/وزنی لینولئیک اسید^۳، ۲۷/۷٪/وزنی پالمیتیک اسید^۴، ۴۳٪/وزنی اولئیک اسید^۵، ۵/۵۸٪/وزنی استئاریک اسید^۶ و دیگر ترکیبات است. در جدول (۱) ترکیبات اسید چرب پیه گوسفند نشان داده شده است.

جدول ۱. ترکیبات اسید چرب پیه گوسفند در این تحقیق.

ترکیبات (٪/وزنی)	وزن مولکولی	اسیدهای چرب پیه گوسفند	
		نام اسید چرب	ساختار اسید چرب
۰/۰۴	۲۰۰/۳۲	لوریک اسید ^۷	۱۲:۰
۰/۷	۲۲۸/۳۷	میرستیک اسید ^۸	۱۴:۰
۲۷/۷۵	۲۵۶/۴۲	پالمیتیک اسید	۱۶:۰
۱۲/۹۸	۲۸۰/۴۵	لینولئیک اسید	۱۸:۲
۴۳/۱۵	۲۸۲/۴۶	اولئیک اسید	۱۸:۱
۰/۷۱۴	۲۷۸/۴۹	لینولئیک اسید	۱۸:۳
۵/۵۸	۲۸۴/۴۸	استئاریک اسید	۱۸:۰
۰/۰۶	۳۰۴/۴۷	اراجیدونیک اسید ^۹	۲۰:۰

۲.۴ نحوه اندازه‌گیری عدد اسیدی بیودیزل تولیدی

اندازه‌گیری عدد اسیدی بیودیزل تولیدی از روغن یاد شده بر اساس روش تیتراسیون انجام شد [۲۵]. ۵ گرم از نمونه را به همراه

پیه گوسفند از کشتارگاه‌های محلی خریداری و پس از شست‌وشو و جداسازی تکه‌های گوشت، آن را درون پاکت‌های پلاستیکی و در دمای ۴- درجه سلیسوس ذخیره و نگهداری شد. متانول (۹۹/۵٪)، سدیم سولفات (۹۹ ال ۱۰۰ درصد)، سولفوریک اسید (۹۵ تا ۹۸ درصد) و پتاسیم هیدروکسید از شرکت مرک آلمان و محلول پتاسیم متوکسید ۳۲٪ از شرکت صنعتی ایونیک آلمان^۱ خریداری شد.

۲.۲ نحوه استخراج روغن از پیه گوسفند

ابتدا ۵۰۰ گرم پیه توزین و سپس چندین بار با آب مقطر شسته شد تا خون و ضایعات دیگر از آن جدا شود. ۵۰۰ گرم پیه شسته شده پس از خشک کردن درون بشر ۱۰۰۰ میلی لیتری قرار داده و ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر به آن اضافه شد. سپس بر روی هیتر تحت دمای ۱۱۰ درجه سلیسوس قرار داده و به مدت ۱ ساعت حرارت داده شد تا پیه ذوب و آب موجود درون روغن به دست آمده به طور کامل تبخیر شد. روغن به دست آمده به مدت ۲ ساعت و در زیر هود در دمای محیط قرار داده شد تا به طور کامل سرد شود. سپس ضایعاتی از پیه که به روغن تبدیل نشده به وسیله صافی پارچه ای از آن جدا شد. سرانجام، روغن به دست آمده، درون بطری پلاستیکی از جنس پلی اتیلن و در دمای محیط ذخیره و نگهداری شد.

۲.۳ تعیین ترکیبات اسیدهای چرب روغن و آنالیز آن

ترکیبات اسید چرب روغن به دست آمده از پیه گوسفند با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC)^۲ تعیین شد. در این بررسی از دستگاه کروماتوگرافی گازی مدل Varian cp-3800 که به آشکارساز FID و ستون موئینه با طول ۳۰ متر با شرایط مشروح در زیر مجهز شده بود، به منظور بررسی اسیدهای چرب استفاده شد. از هلیوم به عنوان گاز حامل استفاده شد، شار گاز نیتروژن (به عنوان قالب)، هیدروژن و هوا به ترتیب ۳۰، ۳۰ و ۳۰۰ میلی لیتر بر دقیقه تنظیم شد. استانداردهای مورد نیاز و مواد شیمیایی لازم از شرکت مرک آلمان خریداری شد. در ابتدا دمای ستون پس از ۶۰ ثانیه از

1. Evonik Industries in Germany
2. Gas Chromatography

3. Linoleic Acid
4. Palmitic Acid
5. Oleic Acid
6. Stearic Acid
7. Lauric Acid
8. Myristic Acid
9. Arachidonic Acid

تامین حرارت و هم زدن محلول از هیتر مجهز به هم زن مکانیکی مدل Yellow MAG HS 7 استفاده شده است و همه آزمایش‌ها دوبار تکرار شده‌اند.

۲.۶ چگونگی تعیین شرایط بهینه

در این بررسی اثر پارامترهای موثر در تولید بیودیزل، نظیر دمای واکنش، مدت زمان واکنش، مقدار کاتالیست مورد استفاده، نسبت متانول به روغن، و سرعت هم زدن بررسی و بهترین حالت به دست آمده به عنوان شرایط بهینه گزارش شد. در این تحقیق، ابتدا واکنش در دمای ۶۰ درجه سلیسوس، مدت زمان واکنش ۶۰ دقیقه و مقدار ۱٪ وزنی کاتالیست پتاسیم متوکسید و پتاسیم هیدروکسید (بر مبنای روغن) با سرعت هم زن ۱۵۰۰ rpm و نسبت‌های مختلف متانول به روغن (۱:۳، ۱:۶، ۱:۹، ۱:۱۲، ۱:۱۵، ۱:۱۸) انجام گرفت. پس از تعیین حالت بهینه نسبت متانول به روغن برای هر دو کاتالیست یادشده، واکنش در نسبت ۱:۶ و دمای ۶۰ درجه سلیسوس، مدت زمان واکنش ۶۰ دقیقه و سرعت همزن ۱۵۰۰ rpm و در مقادیر مختلف کاتالیست (۱، ۱/۲۵، ۱/۷۵، ۲/۲۵ درصد وزنی) انجام شد. بعد از تعیین نسبت متانول به روغن و مقدار کاتالیست، اثر پارامترهای دما (۹۰، ۸۰، ۷۰، ۶۰، ۳۰)، زمان واکنش (۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۸۰، ۱۲۰، ۱۸۰)، سرعت همزدن محلول (۲۵۰، ۵۰۰، ۷۵۰، ۱۰۰۰، ۱۵۰۰) نیز تعیین شد. در این فرایند، برای تولید بیودیزل از سیستم در بسته ای استفاده شده است که مانع از تبخیر متانول به بیرون از ظرف می‌شود و در صورت تبخیر دوباره به ظرف واکنش برگشت داده می‌شود؛ به همین دلیل برای بررسی اثر دما، از دماهای بالاتر از دمای تبخیر متانول نیز استفاده شده است.

۲.۷ تعیین بازده بیودیزل تولیدی

برای اندازه‌گیری بازده بیودیزل تولیدی از معادله (۲) بهره گرفته شد [۲۵]:

$$\text{وزن روغن اولیه (گرم)} / \text{وزن محصول تولیدی (گرم)} = \text{بازده تولیدی} \% \quad (۲)$$

۲.۸ آنالیز بیودیزل تولیدی در شرایط بهینه

خواص سوخت تولید شده، چون گرانشی، چگالی، نقطه اشتعال،

۵۰ میلی لیتر ۲- پروپانول و ۲ یا ۳ قطره فنول فتالئین درون ارلن ریخته شد. سپس محلول با سود ۰/۱ نرمال تیترا شد. وقتی محلول به رنگ صورتی درآمد، فرایند تیتراسیون متوقف شد. مقدار عدد اسیدی نمونه بر اساس معادله ۱ تعیین شد:

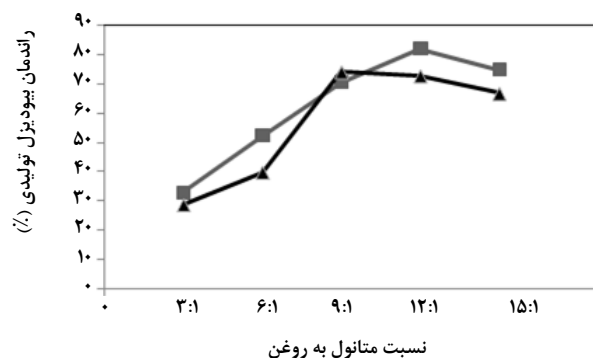
$$\text{وزن نمونه (گرم)} / \text{مقدار سود استفاده شده} = ۰/۱ \times ۵۶/۱ \times \text{مقدار عدد اسیدی (میلی گرم KOH/گرم)} \quad (۱)$$

۲.۵ تولید بیودیزل و نحوه شستشوی آن

در این بررسی برای تولید بیودیزل بدین صورت عمل شد که ابتدا ۳۰ گرم روغن درون بالن ۲۵۰ میلی لیتری ریخته شد و بر روی هیتر تحت دمای مورد نظر قرار دادیم. پس از یکسان شدن دمای روغن با دمای مورد نظر، ترکیب متانول و کاتالیست را به روغن اضافه می‌کنیم و اجازه می‌دهیم واکنش صورت گیرد. پس از سپری شدن زمان مورد نظر، بالن حاوی محلول را از روی هیتر برداشتیم و بلافاصله درون ظرفی حاوی آب سرد قرار دادیم تا واکنش پایان یابد. محلول درون بالن را درون قیف جداکننده ریختیم و به مدت ۲۴ ساعت می‌گذاریم درون آن باقی بماند و فاز متیل استر (بیودیزل) و گلیسرول از یکدیگر جدا شود. پس از ۲۴ ساعت محلول درون قیف به دو فاز تبدیل شد که فاز بالا شامل متیل استر اسیدهای چرب^۱ (بیودیزل) و فاز پایین شامل گلیسرول بود. پس از جداسازی فاز گلیسرول از محلول، فاز متیل استر را ابتدا به وسیله محلول اسید سولفوریک ۵٪ شستیم تا مواد صابونی تولید شده درون آن حل و از فاز متیل استر خارج شوند. پس از چندین بار شست‌وشو با محلول اسیدی ۵٪، فاز مورد نظر را چندین بار با آب مقطر با دمای ۶۵ درجه سلیسوس شستیم تا به طور کامل خنثی شود. پس از خنثی شدن، محصول را درون بشر ریختیم و حدود ۵ گرم سدیم سولفات به آن اضافه کردیم تا آب موجود درون محصول را جذب کند. محصول حاصل را به وسیله کاغذ صافی و تلمبه خلا از صافی گذراندیم تا سدیم سولفات از محلول جدا شود. پس از صاف کردن، فاز متیل استر را درون بطری‌های پلاستیکی ریختیم و در دمای محیط ذخیره کردیم. در این مطالعه، همه واکنش‌ها در فشار جو و برای

1. Fatty Acid Methyl Esters

کاتالیست پتاسیم هیدروکسید و پتاسیم متوکسید، به ترتیب، تا نسبت ۱۲:۱ و ۹:۱ افزایش یافت. برای کاتالیست‌های یادشده، پس از این نسبت‌ها بازدهی تولید بیودیزل کاهش یافت، زیرا وقتی مقدار متانول زیاد باشد، گلیسرین به طور گسترده‌ای درون متانول اضافی حل می‌شود. بنابراین، این عمل باعث کاهش مقدار متانول و نیز مانع از واکنش متانول با کاتالیست می‌شود [۳۵ و ۳۶]. علاوه بر این، گروه قطبی هیدروکسیل موجود درون متانول باعث ایجاد امولسیون می‌شود و جداسازی متانول از بیودیزل و گلیسرول را بسیار دشوار می‌کند [۳۷]. بنابراین، افزایش مقدار متانول باعث کاهش مقدار بیودیزل تولید شده می‌شود. در شکل (۱) اثر نسبت متانول به روغن برای تولید بیودیزل از پیه گوسفند نمایش داده شده است.



شکل ۱. اثر نسبت متانول به روغن بر بازدهی واکنش.

آزمایش‌ها در ۱۵۰۰ rpm، دمای ۶۰ °C، مقدار کاتالیست استفاده شده برای هر دو نوع کاتالیست ذکر شده ۱٪ (روغن مبنا) و مدت زمان ۶۰ دقیقه صورت گرفت. نمادها نشان‌دهنده تولید بیودیزل با استفاده از کاتالیست $KOCH_3$ (▲) و KOH (■) هستند.

۲.۳ اثر زمان واکنش بر بازدهی تولید بیودیزل

در شکل (۲)، اثر زمان واکنش بر بازدهی تولید بیودیزل از پیه گوسفند را برای هر دو نوع کاتالیست (هیدروکسید و متوکسید پتاسیم) مشاهده می‌کنید. برای تعیین اثر زمان واکنش، آزمایش در ۸ زمان مختلف (۰، ۵، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۲۰ دقیقه) تحت شرایط عملیاتی چون سرعت همزدن محلول ۱۵۰۰ rpm، دمای واکنش ۶۰ °C، نسبت متانول به روغن ۶:۱ و مقدار کاتالیست

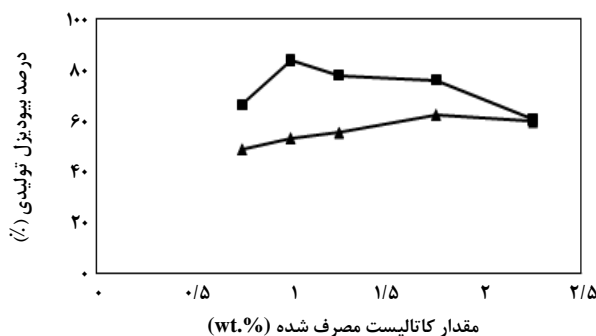
نقطه ابری شدن، نقطه ریزش، مقدار عدد اسیدی و عدد ستان آن را بر اساس استانداردهای بین‌المللی ASTM D 6751 و EN 14214 بررسی و تجزیه و تحلیل کردیم.

۳. نتایج و بحث

۳.۱ اثر نسبت متانول به روغن بر بازدهی واکنش

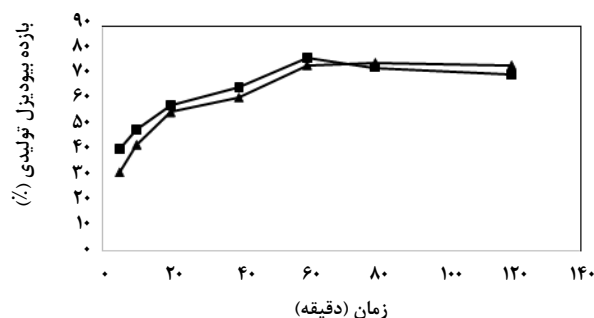
یکی از پارامترهای مهم که بازدهی تولید بیودیزل به طور گسترده‌ای به آن بستگی دارد، نسبت متانول به روغن است. فرایند ترانس استری شدن یک واکنش برگشت پذیر است که بازدهی تولید بیودیزل در واکنش رفت به مقدار الکل اضافی در فرایند و یا خروج محصول از واکنش بستگی دارد [۲۹]. اثر و مقدار الکل مصرف شده در فرایند تولید بیودیزل به روغن و خواص آن نظیر اسیدهای چرب آزاد و نیز نوع کاتالیست به کار رفته در فرایند بستگی دارد. بر اساس تحقیقات قبلی پژوهشگران، مقدار نسبت الکل به روغن مورد استفاده معمولاً ۶:۱ گزارش شده است [۳۰ و ۳۱] در حالی که در فرایند ترانس استری شدن روغن‌هایی که مقدار اسیدهای چرب آزاد بالایی دارند و یا در صورت استفاده از کاتالیست‌های اسیدی مقادیر الکل مصرفی در مقایسه با کاتالیست‌های قلیایی و یا روغن‌هایی که اسید چرب آزاد کمتری دارند، بسیار زیاد است [۳۲-۳۴]. در این تحقیق نسبت متانول به روغن (۱:۳، ۱:۶، ۱:۹، ۱:۱۲ و ۱:۱۵) در پنج آزمایش برای تعیین اثر نسبت متانول به روغن برای هر دو کاتالیست پتاسیم هیدروکسید و پتاسیم متوکسید برای تولید بیودیزل مصرف شد. همه آزمایش‌ها در ۱۵۰۰ rpm، دمای ۶۰ °C، مقدار کاتالیست مصرف شده برای هر دو نوع کاتالیست ذکر شده ۱٪ (مبنای روغن) و مدت زمان ۶۰ دقیقه صورت گرفت. بهترین نسبت متانول به روغن در شرایط عملیاتی یادشده برای کاتالیست هیدروکسید پتاسیم و متوکسید پتاسیم به منظور تولید بیودیزل از چربی گوسفند، به ترتیب، ۸۲٪ و ۷۴/۳٪ به دست آمد که این بازدهی برای کاتالیست پتاسیم هیدروکسید و پتاسیم متوکسید، به ترتیب، در نسبت متانول به روغن ۱۲:۱ و ۹:۱ به دست آمد. در شرایط یادشده، و نسبت‌های مختلف الکل به روغن، نسبت ۳:۱ برای هر دو نوع کاتالیست در مقایسه با نسبت‌های دیگر بازدهی تولید کمتری داشت، در حالی که با افزایش این نسبت بازدهی تولید برای

بهره گرفته شد. پس از انجام آزمایش، مقدار بازدهی بیودیزل تولیدی در شرایط ذکر شده برای کاتالیست‌های پتاسیم هیدروکسید و پتاسیم متوکسید، به ترتیب، $۸۵/۲\%$ و ۶۳% به دست آمد که این مقادیر به ترتیب با مصرف $۱\text{ wt.}\%$ و $۱/۷۵\text{ wt.}\%$ به دست آمدند. مطابق شکل (۳)، با افزایش مقدار کاتالیست، ابتدا میزان تولید بیودیزل افزایش می‌یابد و پس از مقادیر ذکر شده به عنوان مقدار بهینه کاتالیست مورد استفاده، افزایش مقدار کاتالیست باعث کاهش مقدار تولید بیودیزل شد که دلیل آن اثر واکنش صابونی شدن بود [۳۹ و ۳۰]. با افزایش مقدار کاتالیست، محلول (کاتالیست و متانول و روغن) به محلولی گرانیو نیز تبدیل می‌شود که برای مخلوط کردن آن به توان و انرژی بیشتری نیاز است که خود عاملی در کاهش مقدار بیودیزل است [۴۰]. در مطالعه حاضر، کاتالیست پتاسیم هیدروکسید در مقایسه با کاتالیست پتاسیم متوکسید بازدهی بیشتری نشان داد، ولی باید گفت که مدت زمانی که از کاتالیست پتاسیم متوکسید برای تولید بیودیزل استفاده می‌شود، ساختار و حالت صابونی شدن درون محصول نسبت به حالتی که از کاتالیست پتاسیم هیدروکسید استفاده می‌شود کاهش می‌یابد، که این نتیجه در بررسی تولید بیودیزل از روغن کرچک به وسیله انواع کاتالیست‌های قلیایی توسط Murat Kılıç نیز بیان شده است [۲۷]. زمانی که حالت صابونی درون محصول کمتر باشد، مقدار آب مصرفی کمتر و نیز شستشو و خالص‌سازی محصول راحت‌تر خواهد شد.



شکل ۳. اثر نوع و مقدار کاتالیست بر بازدهی واکنش (دما ۶۰°C ، زمان ۶۰ دقیقه، نسبت متانول به روغن $۶:۱$ و سرعت دور همزن ۱۵۰۰ rpm). نمادها نشان دهنده تولید بیودیزل با استفاده از کاتالیست KOH (▲) و KOH (■) هستند.

استفاده شده برای هر دو نوع کاتالیست پتاسیم هیدروکسید و متوکسید ۱% وزنی (روغن مینا) استفاده شد. مطابق شکل (۲)، با سپری شدن زمان، مقدار تبدیل و تولید بیودیزل افزایش می‌یابد و این حالت برای کاتالیست پتاسیم هیدروکسید و پتاسیم متوکسید، به ترتیب، در مدت زمان ۶۰ و ۸۰ دقیقه به دست آمد. کمترین مقدار تبدیل و تولید بیودیزل در مدت زمان ۵ دقیقه صورت گرفت و میزان تولید بیودیزل بعد از مدت زمان‌های ذکر شده (۶۰ و ۸۰ دقیقه) نیز باعث کاهش تولید بیودیزل می‌شود که می‌توان از دلایل آن به تبدیل شدن اسیدهای چرب آزاد به ساختار صابونی اشاره کرد [۳۰].



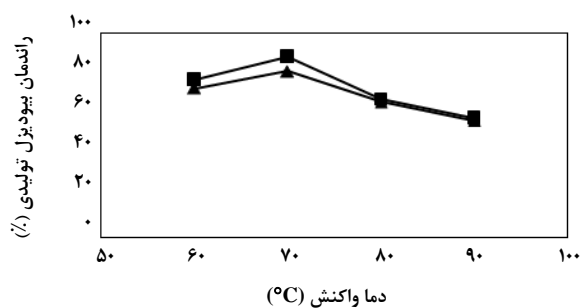
شکل ۲. اثر زمان بر بازدهی تولید (نسبت متانول به روغن $۶:۱$ ، دما ۶۰°C ، مقدار کاتالیست ۱% وزنی و سرعت اختلاط ۱۵۰۰ rpm). نمادها نشان دهنده تولید بیودیزل با استفاده از کاتالیست KOH (▲) و KOH (■) هستند.

۳.۳ اثر مقدار و نوع کاتالیست

در تولید بیودیزل از انواع کاتالیست‌های اسیدی، قلیایی و آنزیمی می‌توان سود جست، اما از کاتالیست‌های رایج برای تولید بیودیزل می‌توان به کاتالیست‌های قلیایی چون سدیم و پتاسیم هیدروکسید، سدیم و پتاسیم متوکسید اشاره کرد. از دلایل استفاده از این کاتالیست‌ها می‌توان به فراوان بودن و ارزان بودن آنها و نیز به انجام واکنش در دمای پایین اشاره کرد [۳۸]. در شکل (۳) اثر مقدار و نوع کاتالیست مصرفی برای تولید بیودیزل نشان داده شده است. برای بررسی این پارامتر، مقادیر مختلف کاتالیست ($۰/۷۵$ ، ۱ ، $۱/۲۵$ ، $۱/۷۵$ و $۲/۲۵$ درصد وزنی) تحت شرایط عملیاتی نظیر سرعت همزدن محلول ۱۵۰۰ rpm ، دمای واکنش ۶۰°C ، نسبت متانول به روغن $۶:۱$ و مدت زمان واکنش ۶۰ دقیقه

۲.۴ اثر دما بر بازدهی تولید بیودیزل

سرعت و میزان تولید بیودیزل در فرایند ترانس استری شدن به طور خاصی به دمای واکنش وابسته است [۴۴-۴۱] در این بررسی، برای تعیین اثر دمای واکنش (۶۰، ۷۰، ۸۰ و ۹۰°C) بر میزان بازدهی بیودیزل، از شرایط عملیاتی چون سرعت همزدن محلول ۱۵۰۰ rpm، نسبت متانول به روغن ۱:۶، مقدار کاتالیست مصرفی برای هر دو نوع کاتالیست ذکر شده ۰.۷۵ wt% و زمان واکنش ۶۰ دقیقه استفاده شد. در شکل (۴) اثر دمای واکنش بر بازدهی بیودیزل تولیدی برای هر دو نوع کاتالیست را مشاهده می‌کنید. مقدار بیودیزل تولیدی در دمای ۹۰°C نسبت به دماهای دیگر بازدهی کمتری دارد که می‌توان از دلایل آن به تبخیر بیش از اندازه متانول اشاره کرد، زیرا وقتی متانول تبخیر می‌شود از زمان تبخیر شدن تا سرد شدن به وسیله چگالنده و برگشت دوباره به محیط واکنش مدت زمانی سپری می‌شود، و چون متانول یکی از عوامل مهم در میزان تولید بیودیزل در محیط واکنش به‌شمار می‌آید، با کاهش مقدار آن از محیط واکنش بازده تولیدی کاهش می‌یابد. بهترین بازده تولیدی در شرایط ذکر شده برای کاتالیست‌های استفاده شده در دمای ۷۰°C رخ داده است که این نتیجه در بررسی‌های پیشین نیز به‌دست آمده بود.

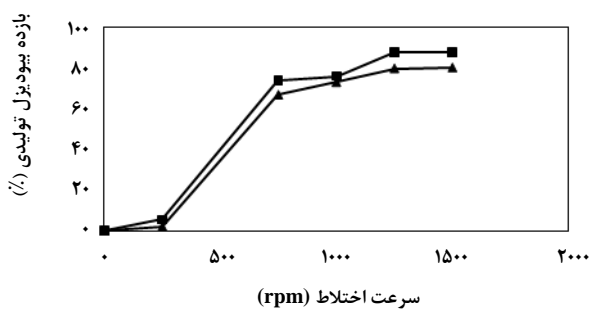


شکل ۴. اثر دمای واکنش بر بازدهی تولید. آزمایشها در شرایط عملیاتی مدت زمان ۶۰ دقیقه، نسبت متانول به روغن ۱:۶، مقدار کاتالیست استفاده شده ۱٪ وزنی و سرعت همزدن محلول ۱۵۰۰ rpm انجام شد. نمادها نشان‌دهنده تولید بیودیزل با استفاده از کاتالیست KOCH₃ (▲) و KOH (■) هستند.

۳.۵ تأثیر سرعت همزدن محلول بر بازدهی واکنش

در نمودار شکل (۵) اثر سرعت همزدن محلول را مشاهده می‌کنید. با افزایش سرعت همزدن و آشفته شدن بیشتر محلول، احتمال نفوذ

الکل (متانول) به درون زنجیره‌های روغن و نیز احتمال تماس کاتالیست با متانول و روغن افزایش می‌یابد و افزایش تماس بین مواد شرکت کننده درون واکنش می‌تواند باعث افزایش بازدهی تولید بیودیزل شود. برای بررسی تأثیر این پارامتر، سرعت همزدن ۱۵۰۰-۰ rpm مورد بررسی قرار گرفت. سرعت اختلاط برای تولید بیودیزل با توجه به نوع روغن و نیز مقدار گرم روغن استفاده شده می‌تواند در محدوده‌های مختلف قرار گیرد. علت بهره‌گیری از سرعت همزن با دور بالا، این است که پیسه گوسفند دارای گرانروی بالایی است و افزایش سرعت اختلاط به افزایش نفوذ الکل به درون زنجیره‌های اسید چرب می‌انجامد و باعث افزایش بازدهی بیودیزل می‌شود. وقتی واکنش بدون همزن انجام شد، بازدهی تولید بسیار ناچیز بود که می‌تواند ناشی از نفوذ آرام متانول به درون زنجیره‌های روغن باشد. با افزایش سرعت همزدن، بازدهی تولید افزایش یافت و این حالت تا سرعت همزدنی معادل ۱۲۵۰ rpm ادامه یافت و با افزایش بیشتر سرعت همزدن، تغییرات چشمگیری در میزان تولید بیودیزل پیش نیامد.



شکل ۵. تأثیر سرعت همزدن محلول بر بازدهی واکنش (دما = ۶۰°C، زمان = ۶۰°C، نسبت متانول به روغن = ۱:۶، مقدار کاتالیست استفاده شده = ۱٪ وزنی). نمادها نشانگر تولید بیودیزل با استفاده از کاتالیست KOCH₃ (▲) و KOH (■) هستند.

۳.۶ شرایط بهینه

در این تحقیق، تأثیر پارامترهای موثر بر تولید بیودیزل و فرایند ترانس استری شدن مانند زمان واکنش، دمای واکنش، مقدار و نوع کاتالیست، سرعت همزدن محلول و نسبت متانول به روغن بهینه‌سازی و مورد بررسی قرار گرفت. پس از تعیین حالت بهینه

بیودیزل تولید شده منطقی است. خواص بیودیزل تولید شده از کاتالیست پتاسیم متوکسید نیز شباهت زیادی به خواص بیودیزل تولیدی به وسیله کاتالیست پتاسیم متوکسید داشت. با توجه به خواص فیزیکی بیودیزل تولیدی از چربی گوسفند می‌توان نتیجه گرفت که بیودیزل تولیدی می‌تواند جایگزین سوخت‌های مشتق از نفت شود و به صورت خالص و یا به صورت ترکیب با آنها استفاده شود.

برای پارامترهای ذکر شده، واکنش ترانس استری شدن دوباره در بهترین حالت پارامترهای به دست آمده صورت گرفت و بازدهی تولیدی آن محاسبه و این شرایط به عنوان شرایط بهینه برای تولید بیودیزل از چربی گوسفند گزارش شد. شرایط بهینه برای تولید بیودیزل از چربی گوسفند با استفاده از کاتالیست‌های قلیایی مورد نظر و فرایند ترانس استری شدن در جدول (۲) درج شده است.

جدول ۳. خواص فیزیکی بیودیزل تولید شده از چربی گوسفند با استفاده از کاتالیست KOH.

EN 14214	ASTM D6751	بیودیزل تولیدی شده	واحد	خواص
۸۶۰-۹۰۰	----	۸۹۵	kg/m ³	چگالی در ۱۵ °C
-----	۱/۹-۶	۳/۵	mm ² / s	گرانروی سینماتیکی، ۴۰ °C
< ۱۲۰	< ۱۳۰	۱۷۰	(°C)	نقطه اشتعال
----	----	-۴	(°C)	نقطه ابری شدن
۰/۵	۰/۵ max	۰/۶۴	mg KOH / g	عدد اسیدی
< ۵۱	۴۷min	۵۷	----	عدد ستان
≤ ۰/۰۵	۰/۰۵ max	۰/۰۴	(w/w,%)	مقدار آب
----	۳۶۰ max	۳۴۷	(°C)	دمای تقطیر

جدول ۲. شرایط بهینه به دست آمده برای کاتالیست پتاسیم متوکسید و پتاسیم هیدروکسید.

پارامتر	حالت بهینه برای کاتالیست پتاسیم هیدروکسید	حالت بهینه برای کاتالیست پتاسیم متوکسید
نسبت متانول به روغن	۱۲:۱	۹:۱
دمای واکنش (°C)	۷۰	۷۰
زمان واکنش (min)	۶۰	۸۰
مقدار کاتالیست (%)	۱	۱/۷۵
سرعت همزدن محلول (rpm)	۱۲۵۰	۱۲۵۰
بازده تولیدی (%)	۹۰	۸۷

۳.۷ خواص بیودیزل

خواص فیزیکی بیودیزل تولید شده در شرایط بهینه، پس از خالص‌سازی تجزیه و تحلیل شد. از خواص مورد بررسی می‌توان به گرانروی سینماتیکی، چگالی، نقطه اشتعال، نقطه ابری شدن، مقدار عدد اسیدی، عدد ستان، مقدار آب و دمای تقطیر اشاره کرد. بررسی خواص فیزیکی بیودیزل تولیدی بر اساس ASTM D-6751 و EN14214 صورت گرفت و نتایج به دست آمده در جدول (۳) درج شده است. با توجه به جدول (۳)، مقدار عدد اسیدی به دست آمده برای نمونه مورد نظر در محدوده استانداردهای ذکر شده نیست، ولی بر اساس ASTM D6751-03 بیشینه مقدار عدد اسیدی بیودیزل تولیدی باید بیشتر از ۰/۸ باشد که نشان می‌دهد عدد اسیدی

۴. نتیجه‌گیری کلی

به علت افزایش جمعیت جهان، کاهش منابع سوخت، افزایش قیمت و بهای نفت و نیز افزایش آلودگی‌های جهانی، پژوهش‌هایی در زمینه اکتشاف سوخت‌های تجدیدپذیر و پاک صورت گرفته است. بیودیزل سوختی تجدیدپذیر است و از منابع تجدیدپذیر مختلف نظیر انواع روغن‌های گیاهی و چربی‌های حیوانی تولید می‌شود. در این بررسی

- performance from high free fatty acid Calophyllum oil in CI diesel engine", *Energy Conversion and Management*, 81, 30-40, (2014).
- [5] Meng, X., Chen, G., Wang, Y. H., "Biodiesel production from waste cooking oil via alkali catalyst and its engine test", *Fuel processing technology*, 89, 851-857, (2008).
- [6] Zhang, Y., Dube, M. A., McLean, D. D., Kates, M., "Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment", *Bioresource Technology*, 89(1), 1-16, (2003).
- [7] Omar, W. N. N. W., Amin, N. A. S., "Optimization of heterogeneous biodiesel production from waste cooking palm oil via response surface methodology", *biomass and bioenergy*, 35, 1329-1338, (2011).
- [8] Marulanda, V. F., Anitescu, G., Tavlarides, L. L., "Investigations on supercritical transesterification of chicken fat for biodiesel production from low-cost lipid feedstocks", *The Journal of Supercritical Fluids*, 54, 53-60, (2010).
- [9] Guru, M., Koca, A., Can, O., Cinar, C., Sahin, F., "Biodiesel production from waste chicken fat based sources and evaluation with Mg based additive in a diesel engine", *Renewable Energy*, 35, 637-643, (2010).
- [10] Liu, K., Wang, R., "Biodiesel production by transesterification of duck oil with methanol in the presence of alkali catalyst", *Petroleum & Coal*, 55 (1), 68-72, (2013).
- [11] Ali, A. S., Ahmad, F., Farhanand, M., Ahmad, M., "Biodiesel production from residual animal fat using various catalysts", *Pakistan Journal of Science*, 64(4), (2012).
- [12] Chakraborty, R., Sahu, H., "Intensification of biodiesel production from waste goat tallow using infrared radiation: Process evaluation through response surface methodology and artificial neural network", *Applied Energy*, 114, 827-836, (2014).
- [13] Zhang, Y., Dube, M. A., McLean, D. D., Kates, M., "Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis", *Bioresource Technology*, 90, 229-240, (2003).
- [14] Haas, M. J., McAloon, A. J., Yee, W. C., Foglia, T. A., "A process model to estimate biodiesel production costs", *Bioresource Technology*, 97, 671-678, (2006).
- [15] Dorado, M. P., Cruz, F., Palomar, J. M., Lopez, F. J., "An approach to the economics of two vegetable oil-based biofuels in Spain", *Renewable Energy*, 31, 1231-1237, (2006).
- [16] Azam, M. M., Waris, A., Nahar, N. M., "Prospects and potential of fatty acid methyl esters of some non-traditional seed oils for use as biodiesel in India", *Biomass and Bioenergy*, 29, 293-302, (2005).
- [17] Fernando, S., Karra, P., Hernandez, R., Kumar, S., "Effect of incompletely converted soybean oil on biodiesel quality", *Energy*, 32, 844-851, (2007).

برای تولید بیودیزل از چربی گوسفند و دو نوع کاتالیست قلیایی پتاسیم هیدروکسید و پتاسیم متوکسید و متانول به عنوان حلال استفاده شد. در تولید بیودیزل از چربی گوسفند کاتالیست پتاسیم هیدروکسید بازدهی تولید بیشتری نسبت به کاتالیست پتاسیم متوکسید داشت. بیشترین بازده بیودیزل با استفاده از کاتالیست های پتاسیم متوکسید و پتاسیم هیدروکسید، به ترتیب، ۸۷ و ۹۰ درصد به دست آمدند. بیشینه بازده تولید بیودیزل با بهره‌گیری از کاتالیست پتاسیم هیدروکسید در دمای، نسبت متانول به روغن، مقدار کاتالیست و زمان و دور همزن، به ترتیب، 70°C ، ۱:۱۲:۱ درصد وزنی، ۶۰ دقیقه و دور ۱۲۵۰ rpm به دست آمد. همچنین، شرایط بهینه برای تولید بیودیزل با استفاده از کاتالیست متوکسید پتاسیم شامل دمای 70°C ، زمان ۸۰ دقیقه، دور همزن ۱۲۵۰ rpm، ۱/۷۵ درصد وزنی کاتالیست و نسبت متانول به روغن ۹:۱ به دست آمد. تجزیه و تحلیل بیودیزل تولید شده بر اساس استانداردهای ASTM D 6751 و EN 14214 صورت گرفت که نشان داد خواص بیودیزل تولید شده در محدوده استانداردهای یاد شده است و می‌توان از بیودیزل تولید شده به عنوان منبعی مناسب به جای سوخت‌های فسیلی و سوخت‌های مشتق شده از نفت استفاده کرد.

۵. سپاسگزاری

از دانشکده فنی و مهندسی و باشگاه پژوهشگران جوان دانشگاه آزاد اسلامی واحد بوشهر که در این بررسی همکاری مطلوبی کردند و هزینه و امکانات لازم برای انجام آن را فراهم آوردند، سپاسگزاریم.

مراجع

- [1] Canakci, M., "Combustion characteristics of a turbocharged DI compression ignition engine fueled with petroleum diesel fuels and biodiesel", *Bioresource Technology*, 98, 1167-1175, (2007).
- [2] Knothe, G., "Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters", *Fuel Processing Technology*, 86, 1059-1070, (2005).
- [3] Widayat, Wibowo, A. D. K., Hadiyanto, "Study on production process of biodiesel from rubber seed (*heveabrasiliensis*) by in situ (trans) esterification method with acid catalyst", *Energy Procedia*, 32, 64-73, (2013).
- [4] Ong, H. Ch., Masjuki, H. H., Mahlia, T. M. I., Silitonga, A. S., Chong, W. T., Leong, K. Y., "Optimization of biodiesel production and engine

- [18] Gerpen, J. V., "Biodiesel processing and production", *Fuel Processing Technology*, 86, 1097– 1107, (2005).
- [19] Srivastava, A., Prasad, R., "Triglycerides-based diesel fuels", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4, 111-133, (2000).
- [20] Ma, F., Hanna, M. A., "Biodiesel production: a review", *Bioresource Technology*, 70, 1-15, (1999).
- [21] Ma, F., Clements, L. D., Milford, H., "The Effects of Catalyst, Free Fatty Acids, and Water on Transesterification of Beef Tallow" *Industrial Agricultural Products Center - Publications & Information*, 12, (1998).
- [22] Alia, E. N., Tay, C. I., "Characterization of biodiesel produced from palm oil via base catalyzed transesterification", *Procedia Engineering*, 53, 7 – 12, (2013).
- [23] Zheng, S., Kates, M., Dube, M. A., McLean, D. D., "Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil", *Biomass and Bioenergy*, 30, 267–272, (2006).
- [24] Schuchardt, U., Sercheli, R., Vargas, R. M., "Transesterification of Vegetable Oils: a Review", *Journal of Brazilian Chemical Society*, 9(1), 199-210, (1998).
- [25] Charoenchaitrakool, M., Thienmethangkoon, J., "Statistical optimization for biodiesel production from waste frying oil through two-step catalyzed process", *Fuel Processing Technology*, 92, 112–118, (2011).
- [26] Wang, Y., Ou, Sh., Liu, P., Zhang, Zh., "Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process", *Energy Conversion and Management*, 48, 184–188, (2007).
- [27] Kılıç, M., Uzun, B. B., Pütün, E., Pütün, A. E., "Optimization of biodiesel production from castor oil using factorial design" *Fuel Processing Technology*, 111, 105–110, (2013).
- [28] Ramezani, K., Rowshanzamir, S., Eikani, M. H., "Castor oil transesterification reaction: A kinetic study and optimization of parameters", *Energy*, 35, 4142-4148, (2010).
- [29] Banerjee, A., Chakraborty, R., "Parametric sensitivity in transesterification of waste cooking oil for biodiesel production—A review", *Resources, Conservation and Recycling*, 53, 490–497, (2009).
- [30] Liu, K., Wang, R., "Biodiesel production by transesterification of duck oil with methanol in the presence of alkali catalyst", *Petroleum & Coal*, 55 (1), 68-72, (2013).
- [31] Rashid, U., Anwar, F., Moser, B. R., Ashraf, S., "Production of sunflower oil methyl esters by optimized alkali-catalyzed methanolysis", *Biomass and Bioenergy*, 32, 1202–1205, (2008).
- [32] Cavalcante, K. S. B., Penha, M. N. C., Mendonça, K. K. M., Louzeiro, H. C., Vasconcelos, A. C. S., Maciel, A. P., de Souza, A. G., Silva, F. C., "Optimization of transesterification of castor oil with ethanol using a central composite rotatable design (CCRD)", *Fuel*, 89, 1172-1176, (2010).
- [33] Talebian-Kiakalaieh, A., Amin, N. A. S., Zarei, A., Jalilian Nosrati, H., "Biodiesel production from high free fatty acid waste cooking oil by solid acid catalyst", *Proceedings of the 6th International Conference on Process Systems Engineering (PSE ASIA)*, Kuala Lumpur, 25 – 27, (2013).
- [34] Meng, X., Chen, G., Wang, Y. H., "Biodiesel production from waste cooking oil via alkali catalyst and its engine tests" *Fuel Processing Technology*, 89, 851–857, (2008).
- [35] Viriya-empikul, N., Krasae, P., Puttasawat, B., Yoosuk, B., Chollacoop, N., Faungnawakij, K., "Waste shells of mollusk and egg as biodiesel production catalysts" *Bioresource Technology*, 101, 3765-3767, (2010).
- [36] Obadiah, A., Swaroopa, G. A., Kumar, S. V., Jeganathan, K. R., Ramasubbu, A., "Biodiesel production from Palm oil using calcined waste animal bone as catalyst" *Bioresource Technology*, 116, 512-516, (2012).
- [37] Boro, J., Thakur, A. J., Deka, D., "Solid oxide derived from waste shells of *Turbonilla striatula* as a renewable catalyst for biodiesel production", *Fuel Processing Technology*, 92, 2061-2067, (2011).
- [38] Lotero, E., Liu, Y., Lopez, D. E., Bruce, D. A., Jr, J. G., Suwarnakarn, K., "Synthesis of biodiesel via acid catalysis", *Industrial & Engineering Chemical Research*, 44, 5353-5363, (2005).
- [39] Vyas, A. P., Verma, J. L., Subrahmanyam, N., "Effects of Molar Ratio, Alkali Catalyst Concentration and Temperature on Transesterification of *Jatropha* Oil with Methanol under Ultrasonic Irradiation" *Advances in Chemical Engineering and Science*, 1, 45-50, (2011).
- [40] Li, Y., Qiu, F., Yang, D., Li, X., Sun, P., "Preparation, characterization and application of heterogeneous solid base catalyst for biodiesel production from soybean oil" *biomass and bioenergy*, 35, 2787-2795, (2011).
- [41] Srivastava, A., Prasad, R., "Triglycerides based diesel fuels", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4(2), 111–133, (2000).
- [42] Kumar Tiwari A., Kumar, A., Raheman, H., "Biodiesel production from *jatropha* oil (*Jatropha curcas*) with high free fatty acids: An optimized process", *Biomass and Bioenergy*, 31, 569–575, (2007).
- [43] Yusup, S., Ali Khan, M., "Base catalyzed transesterification of acid treated vegetable oil blend for biodiesel production", *biomass and bioenergy*, 34, 1500-1504, (2010).
- [44] Rodríguez-Guerrero, J. K., Rubens, M. F., Rosa, P. T. V., "Production of biodiesel from castor oil using sub and super critical ethanol: Effect of sodium hydroxide on the ethyl ester production ", *The Journal of Supercritical Fluids*, 83, 124– 132, (2013).