نشریه علمی (فصلنامه) «انرژی ایران»
دوره ۲۶، شماره۲، بهار ۱۴۰۲، صفحه ۸۷-۱۰۲

مروری بر کاتالیست های مورد استفاده در تولید بیودیزل از روغن های دورریز

افسانه سادات لاریمی[۱]، علی اکبر اصغری نژاد[۲]

تاریخ دریافت:
۱۴۰۲ / ۰۳ / ۲۴

تاریخ پذیرش:
۱۴۰۲ / ۰۴ / ۱۹

کلمات کلیدی:
بیودیزل
سوخت جایگزین
تبادل استری شدن
کاتالیست همگن
نانوکاتالیست ناهمگن
روغن دورریز

چکیده

در سال‌های اخیر به دلیل درک این حقیقت که نفت خام محدود است و با انتشار گازهای گلخانه‌ای و گازهای خطرناک سلامتی انسان به خطر می‌افتد، مجدداً استفاده از روغن گیاهی به عنوان سوخت در موتور اشتعال تراکمی مورد توجه قرارگرفته است. هدف از این پژوهش، مروری بر ساخت و مطالعه واکنش نانوکاتالیست‌های ناهمگن اصلاح شده برای تولید بیودیزل به روش تبادل استری شدن با استفاده از روغن‌های دورریز به عنوان سوخت جایگزین گازوییل فسیلی می‌باشد. بر این اساس، در مقاله حاضر ابتدا تاریخچه تولید بیودیزل بیان می‌شود و در ادامه فرایندها و روش‌های تولید بیودیزل معرفی خواهند شد. در انتها کاتالیست‌های همگن و ناهمگن مورد استفاده در تولید بیودیزل بررسی می‌شوند و مزایا و معایب هر یک برشمرده خواهند شد.

۱. استادیار، مهندسی شیمی، گروه پژوهشی شیمی و فرآیند، پژوهشگاه نیرو alarimi@nri.ac.ir
۲. استادیار، شیمی تجزیه، گروه پژوهشی شیمی و فرآیند، پژوهشگاه نیرو

[Downloaded from necjournals.ir on 2026-11-16]

۱ مقدمه

محیط زیست و انرژی، همواره جزو مهم‌ترین دغدغه‌های بشریت محسوب شده‌اند. جهان امروز با مشکلاتی در زمینه بحران انرژی روبروست. افزایش جمعیت موجب کاهش روزافزون مخازن انرژی فسیلی شده است و نتیجه آن افزایش آلودگی و آلاینده‌های محیط زیستی، محیط پیرامون ما را مورد تهدید قرار داده است. به همین سبب انرژی‌های پاک در سال‌های اخیر مورد توجه دولت‌ها و ارگان‌های غیررسمی قرارگرفته است. امروزه انرژی‌های

پاک نظیر انرژی برق آبی و انرژی خورشیدی از منابع تجدیدپذیر تولید می‌شوند. به علت تقاضای بالای انرژی و اهمیت آن، نیاز به تحقیق در مورد گزینه‌های جدید تولید انرژی احساس می‌شود. این نوع منابع تأمین کننده انرژی، باید علاوه بر اقتصادی بودن، دوست‌دار محیط زیست نیز باشند. منابع گاز و نفت بر اساس آمارها در شش دهه و چهار دهه آینده تمام خواهند شد و اگر استفاده مداوم از این منابع ادامه پیدا کند، چاره‌ای جز استفاده از دیگر منابع تجدیدپذیر برای تأمین انرژی بشر نیست [1]. از آنجا که استفاده از این منابع فسیلی و تجدیدناپذیر توسط بشر به صورت فزاینده افزایش یافته است؛ لذا در آینده‌های نزدیک، این منابع باارزش به پایان خواهند رسید. دانشمندان هم اکنون بر روی امکان‌سنجی و ظرفیت‌های تجاری استفاده از انرژی‌های تجدیدپذیری مثل انرژی خورشیدی، بادی و انرژی زمین گرمایی مطالعه و پژوهش می‌کنند. کشورهای اروپایی برای استفاده از سوخت‌های زیستی به اندازه % 10 برای 2020، برنامه‌ریزی کرده‌اند [۲].

ایده استفاده از روغن گیاهی به عنوان سوخت دارای عمری به بلندای موتورهای گازوییلی دارد. در سال ۱۹۰۰ در یک نمایشگاه در پاریس، دانشمند برجسته رادلف دیزل از روغن نارگیل به منظور راه اندازی موتور برای ساعات طولانی استفاده نمود. او بیان کرد که روزی خواهد آمد که روغن گیاهی، سوخت باارزشی خواهد شد. در میان سال‌های ۱۹۳۰-۱۹۴۰ به خصوص در خلال جنگ جهانی دوم، از روغن گیاهی به عنوان سوخت استفاده می‌شد.

برخی از دانشمندان سعی کرده‌اند تا از روغن گیاهی به صورت مستقیم در موتورهای احتراق داخلی استفاده کنند، ولی نتیجه دل‌خواه مشاهده نشد. علت اصلی، گرانروی بالای روغن و فراریت کم آن بود که باعث عدم آتش‌گیری آن می شد. خواص نامطلوب روغن گیاهی باعث گرفتگی خطوط انتقال سوخت، گرفتگی انژکتورهای سوخت و رسوب ترکیبات کربنی روی پیستون‌ها می‌شود که باعث کنار گذاشته شدن آن شد. به طور کلی، روغن گیاهی دارای نقطه ریزش بالایی است که برای یک سوخت، ویژگی مناسبی به ویژه در فصل زمستان نیست. همچنین روغن گیاهی دارای ترکیبات اشباع و غیراشباع فراوانی است و عدد ستان[3] این روغن بسیار بیشتر از روغنهای فسیلی است که باعث تأخیر در احتراق می‌شود. هم چنین گزارش‌هایی وجود دارد که آکرولئین[4] که ماده‌ای سمی است در حین سوختن روغن در موتور تشکیل می‌گردد [۲]. با این توصیف، ساختار شیمیایی روغن باید تغییر کند تا وزن مولکولی آن و متعاقباً چگالی آن کاهش یابد و خواص آن برای استفاده درون موتور بهینه گردد. این محصول اصلاح شده بیودیزل نام دارد و فواید بسیاری دارد که از آن جمله می‌توان به دوست‌دار محیط زیست بودن، قابلیت تهیه مجدد و روان‌کاری بهتر نسبت به گازوییل فسیلی اشاره نمود. همچنین روغن‌های گیاهی تجدیدپذیر و غیر سمی بوده و به طور وسیعی در دسترس هستند.

یکی از جدیدترین روش‌های تولید بیودیزل استفاده از کاتالیست‌های ناهمگن در واکنش تبادل استری شدن و استری شدن بین روغن و یک الکل است. در ادامه به بررسی بیودیزل، سازوکارهای تولید آن و معایب و مزایای روش‌های مختلف تولید پرداخته می‌شود.

[3] Cetane Number
[4] Acrolein

[Downloaded from necjournals.ir on 2026-11-16]

بیودیزل یک نوع سوخت زیستی است که از منابع تجدیدپذیر به دست می‌آید و می‌توان آن را به عنوان جایگزین سوخت فسیلی در موتورهای گازوییلی به کار برد . از لحاظ شیمیایی بیودیزل مخلوطی از مونوالکیل استر اسیدهای چرب با زنجیره بلند است . بیودیزل که به عنوان جایگزین سوخت‌های گازوییل متعارف در نظرگرفته می‌شود معمولاً از استرهای متیل یا اتیل اسیدهای چرب تشکیل شده است و طی فرایندهای تبادل استری شدن از واکنش تری گلیسیرید با متانول و یا اتانول به دست می آید؛ لذا نام زیست شیمیایی گازوییل عموماً به صورت FAME[5] و یا FAEE [6] بیان می‌شود [۳].

تبادل استری شدن روغن گیاهی در سال ۱۸۵۳ توسط دافی و جی پاتریک انجام گردید و سال‌های بسیاری پس ازآن نخستین موتور گازوییلی اختراع شد. رودولف دیزل مخترع موتور اشتعال تراکمی نخستین موتور خود را در ۱۰ اوت سال۱۸۹۳ در آلمان ارائه نمود که از یک استوانه آهنی سه فوتی که چرخی در قاعده آن قرار داشت و با نیروی داخلی حرکت می‌کرد، تشکیل شده بود. به جهت پاسداشت این روز، ۱۰ اوت را به عنوان روز بین المللی بیودیزل نام نهاده اند. دیزل در سال ۱۹۰۰ موتور خود را در یک نمایشگاه در کشور فرانسه ارائه نمود . این موتور با روغن بادام زمینی کار میکرد و به دلیل آنکه واکنش تبادل استری شدن روی آن انجام نشده بود، یک نوع زیست سوخت محسوب می‌شد.

پس از ساخته شدن گازوییل فسیلی، نفت خام مورد توجه صنعتگران قرار گرفت و برای کاربرد در موتورهای گازوییلی پالایش گردید؛ به نحوی که سوخت‌های نفتی نسبت به سوخت‌های زیست توده‌ای ارزان تر تولید می شدند. از این رو روغن گیاهی به عنوان منبع سوخت به کار نمی رفت و طی سال‌های زیادی تولید بیودیزل متوقف شده بود. در طی دهه بیست میلادی کارخانه تولیدکننده موتور گازوییل ساختار خود را جهت استفاده از سوخت فسیلی که دارای گرانروی کمتری نسبت به روغن گیاهی بود تغییر داد. در این زمان صنایع نفتی بازارهای سوخت را تحت تسلط خود درآوردند؛ اما در سال‌های اخیر به دلیل درک این حقیقت که نفت خام محدود است و با انتشار گازهای گلخانه‌ای و گازهای خطرناک سلامتی انسان به خطر می‌افتد، مجدداً استفاده از روغن گیاهی به عنوان سوخت در موتور اشتعال تراکمی مورد توجه قرارگرفته است .به هرحال به دلیل گرانروی زیاد و فراریت کم، مشکلات مختلفی از قبیل ته نشین شدن و کک گرفتن در محل تزریق ایجاد شد؛ لذا جهت کاهش گرانروی روغن گیاهی و سازگاری آن با موتور اشتعال تراکمی، فرایندهای شیمیایی و حرارتی مورد استفاده قرار گرفت؛ اما از طریق فرایند شناخته شده شکست حرارتی تولید مواد کم‌ارزش و تولید بنزین بیشتر به جای گازوییل امکان‌پذیر بود .از فرایندهای دیگری مثل میکروامولسیون و امتزاج نیز برای کاهش گرانروی استفاده شده است اما هنوز به مشکلاتی از قبیل ته‌نشین شدن کربن و آلودگی روغن روان کننده می‌توان اشاره نمود. به همین دلیل به نظر می‌رسد که مناسب‌ترین فرایند برای کاهش گرانروی، انجام فرایند شیمیایی روی روغن یعنی تبادل استری شدن باشد، فرایندی که در طی آن تری‌گلیسیرید موجود در روغن‌های گیاهی با الکل واکنش می‌دهد و سوختی با خواص مشابه گازوییل فسیلی تولید می‌کند.

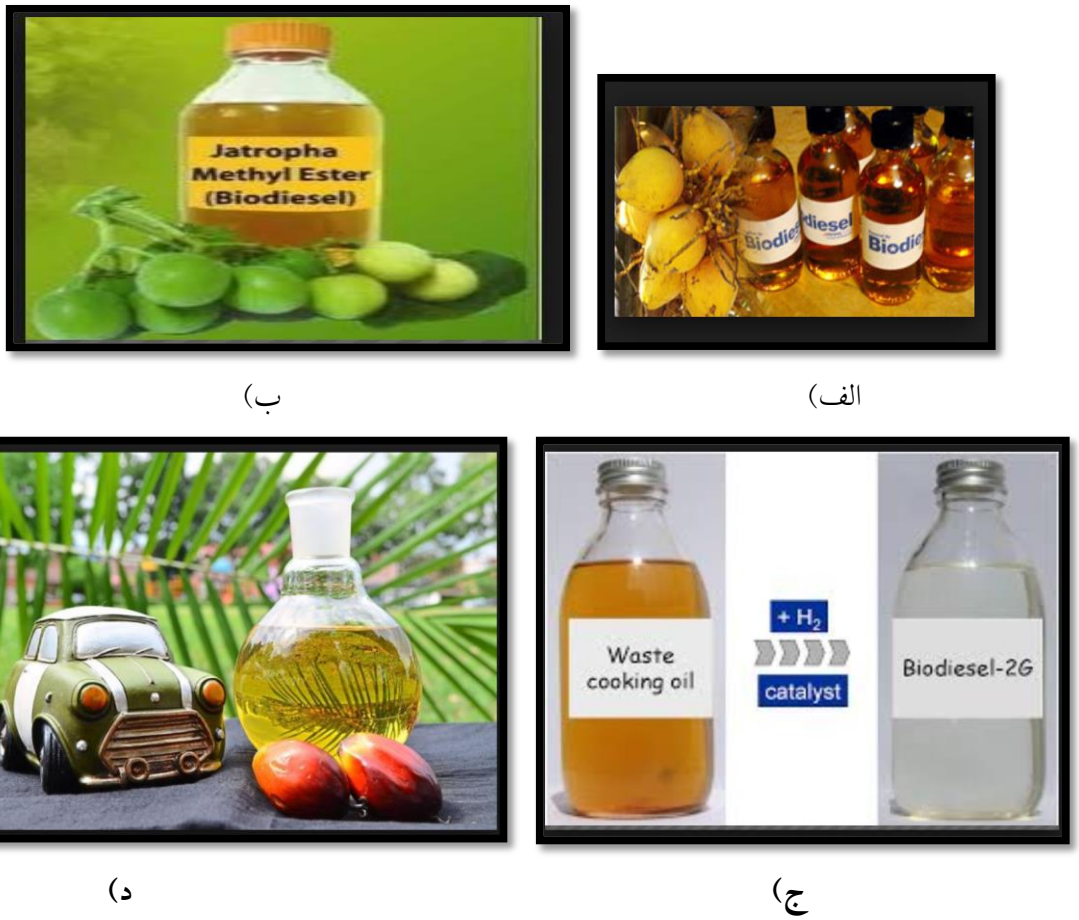
البته باید اشاره کرد که در دهه‌های سی و چهل میلادی روغن‌های گیاهی در شرایط اضطراری به عنوان سوخت گازوییل استفاده شده است .از دهه نود میلادی به بعد کشور فرانسه تولید بیودیزل را از طریق واکنش تبادل استری شدن روغن شلغم شروع کرد .این بیودیزل با نسبت ۳۰ % با سوخت معمولی مخلوط می‌شد و از سال ۱۹۷۸ تا ۱۹۹۶ استفاده از جلبک نیز برای تولید روغن از به عنوان منبعی برای بیودیزل در آزمایشگاه‌ها مورد بررسی قرارگرفته است [۴, ۵]

بیودیزل به عنوان سوخت جایگزین برای گازوییل از منابع طبیعی و برگشت‌پذیر مثل روغن های گیاهی و چربی ها و انواع الکل ها (عمدتاً متانول و اتانول) به دست می‌آید. در اروپا و آمریکا، منبع اصلی تولید بیودیزل را روغن های خوراکی نظیر کلزا، آفتابگردان و سویا تشکیل می دهند. در کشورهایی نظیر هند، از روغن‌های غیرخوراکی نظیر جاتروپا و کارانجا به دلیل توانایی رشدشان در زمین‌های بایر و نامناسب، در

[5] Fatty acid methyl ester
[6] Fatty acid ethyl ester

[Downloaded from necjournals.ir on 2026-11-16]

مقیاس وسیع استفاده می‌کنند [۲]. تصاویری از منابع اصلی تولید بیودیزل در شکل‌های ۱ و ۲ مشاهده می‌شود. همچنین شکل ۳ شمایی کلی از تولید بیودیزل از روغن نخل را نشان می‌دهد.



الف) ب)

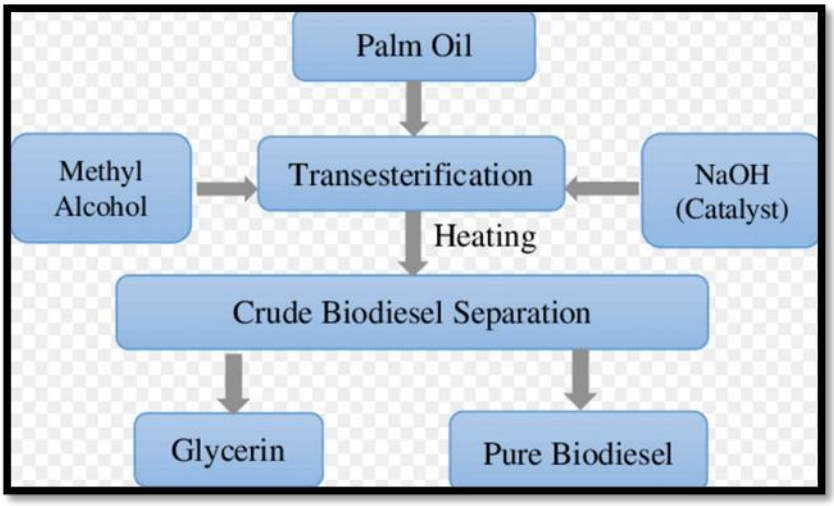
ج) د)

شکل ۱. الف) بیودیزل از روغن نارگیل ب) بیودیزل از روغن جاتروفا ج) بیودیزل از روغن خوراکی د) بیودیزل از روغن نخل



شکل ۲. بایودیزل از روغن ماهی

[Downloaded from necjournals.ir on 2026-11-16]

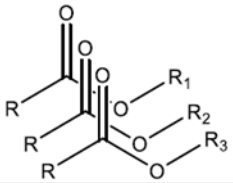
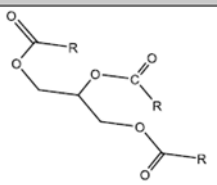
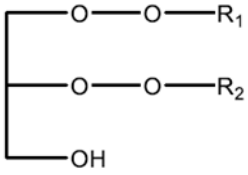
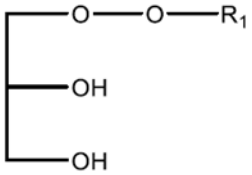


شکل ۳- شمایی کلی از تولید بیودیزل از روغن نخل

از دیدگاه شیمیایی، روغن دارای ترکیبات مختلفی از اسیدهای چرب است. اسیدهای چرب در زنجیره‌هایشان و در تعداد پیوندهای غیراشباع متفاوت هستند. روغن‌ها و چربی‌ها در آب غیرقابل حل هستند و از لحاظ شیمیایی دارای ۹۸-۹۰ درصد تری‌گلیسیرید و مقدار کمی مونو و دی‌گلیسیرید می‌باشند. گلیسیریدها از استر سه اسید چرب تشکیل شده‌اند. هنگامی که سه اسید چرب یکسان هستند، محصول نیز تری‌گلیسیرید است و زمانی که باهم یکسان نیستند، محصول مخلوطی از اسیدهای چرب است که کاملاً اشباع می‌باشند و هیچ پیوندی هیدروژنی در آن وجود ندارد. دسته‌ای که فقط یک مولکول هیدروژن کم دارند، تک غیراشباعی خوانده می‌شوند، و آن دسته‌هایی که بیش از یک مولکول هیدروژن کم دارند چند غیراشباعی نام دارند. تری‌گلیسیریدهای اشباع باعث ایجاد رسوب کربنی در موتورها می‌گردند . اسیدهای چرب از لحاظ طول زنجیره‌های مولکولی، اندازه اشباعیت یا حضور عامل‌های شیمیایی دیگر متفاوت هستند. بیودیزل نام دسته زیادی از استرهایی است که با اکسیژن می‌سوزند و از طریق منابع زیستی بیولوژیکی تولید می‌گردند. از لحاظ شیمیایی بیودیزل‌ها از آلکیل استر به جای آلکن و هیدروکربن‌های آروماتیکی گازوییل‌های نفتی تشکیل شده‌اند [۶].

روغن، استر و گازوییل تعداد کربن و هیدروژن‌های متفاوتی دارند. برای روغن گیاهی مقاومت اکسایش به مقدار زیادی از طریق اسیدهای چرب اثر می‌پذیرد. مولکول‌های بزرگ روغن گیاهی (به صورت معمول بیش از سه برابر بزرگتر از مولکول‌های هیدروکربن‌های سوختی) و حضور اکسیژن در مولکول‌ها باعث می‌شوند که خواص روغن گیاهی به اندازه زیادی با خواص هیدروکربنهای سوختی تفاوت پیدا کنند. ساختار مولکولی روغن، بیودیزل و گازوییل نفتی در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱- ساختار شیمیایی ترکیبات انواع مشتقات روغنی [۱]

ساختار شیمیایی گازوییل	ساختار شیمیایی استر (زیست گازوییل)	ساختار شیمیایی چربی و روغن	ساختار شیمیایی دی گلیسیرید	ساختار شیمیایی مونو گلیسیرید
$C_{12}H_{23}$				

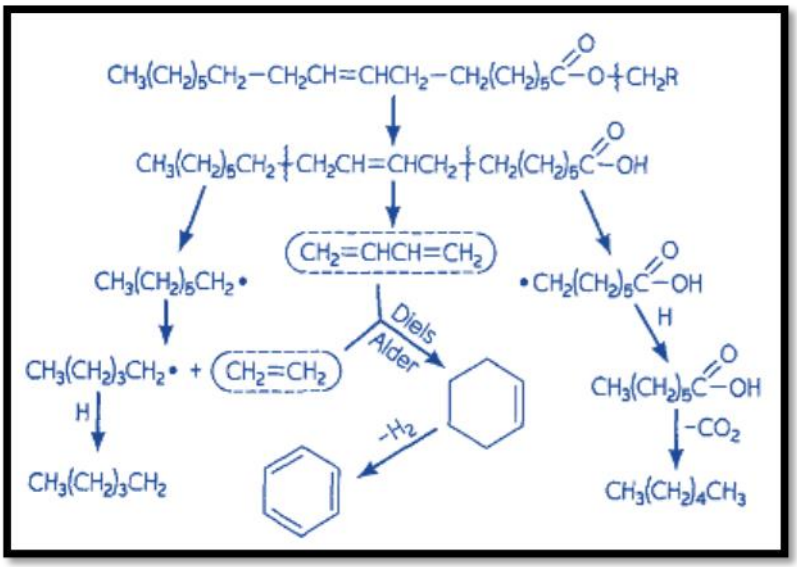
[Downloaded from necjournals.ir on 2026-11-16]

۲. فرایندها و روش‌های تولید بیودیزل

تلاش‌های قابل توجهی برای توسعه مشتقات روغن گیاهی برای بهبود خواص و عملکرد سوخت‌های گازوییلی با پایه هیدروکربنی انجام شده است . اشکال با جایگزینی تری‌گلیسیریدها بجای سوخت گازوییلی بیشتر به خاطر گرانروی بالا، فراریت پایین و اشباع بودن این ماده است .این ماده می‌تواند طی چهار روش تولید شود : آذرکافت (پیرولیز) ، میکروامولسیون، رقیق سازی و واکنش تبادل استری شدن.

الف) آذرکافت

آذرکافت، گرماکافت یا پیرولیز روشی است که برای تبدیل یک ماده به ماده دیگر به وسیله اعمال حرارت و یا استفاده از کاتالیست در حضور هوا و یا اکسیژن صورت می‌گیرد. این فرایند ساده، بدون اتلاف، بدون آلودگی و مؤثر در مقابل فرایند شکست می‌باشد. شکل ۴ زیرسازوکار این فرایند را نشان می‌دهد.



شکل۴. واکنش آذرکافت یا شکست حرارتی روغن گیاهی[۷]

ب) رقیق سازی

در این روش روغن گیاهی به وسیله گازوییل نفتی رقیق می‌شود .کاترپیلار برزیلی در سال ۱۹۸۰، یک اتاقک برای احتراق سوخت در موتور و از سوختی با ترکیب درصد ۱۰% روغن گیاهی برای تأمین توان کلی بدون استفاده از هیچ تنظیم کننده‌ای استفاده کرد .در آن زمان امکان جایگزینی ۱۰۰% روغن گیاهی برای سوخت گازوییلی وجود نداشت، اما ترکیب ۲۰% روغن گیاهی و۸۰ % گازوییل سوختی موفقیت‌آمیز بود. بعضی از آزمایش‌های کوچک نیز تا نسبت ۵۰٪-۵۰٪ نیز موفقیت‌آمیز گزارش شده‌اند [۴].

ج) میکروامولسیون

میکروامولسیون به پراکندگی تعادلی کلوئیدی سیالی با ساختار میکرو که در ابعاد میکرو و قابل‌امتزاج نیست و با چشم قابل دید است، گفته می‌شود .با استفاده از این فرایند می‌توان خواص اسپری را با استفاده از تبخیر انفجاری سیالی با نقطه جوش کم، بهبود داد. در این روش عملکرد موتور با استفاده از سوختی با ترکیب درصد ۵۰ % روغن آفتابگردان و همچنین ۲۵% ترکیب روغن آفتابگردان و گازوییل می‌تواند یکسان باقی بماند .میکروامولسیون به وسیله ترکیب روغن و بهبود دهنده متانول و ۲-اکتان تهیه می‌شود.

د) واکنش تبادل استری شدن

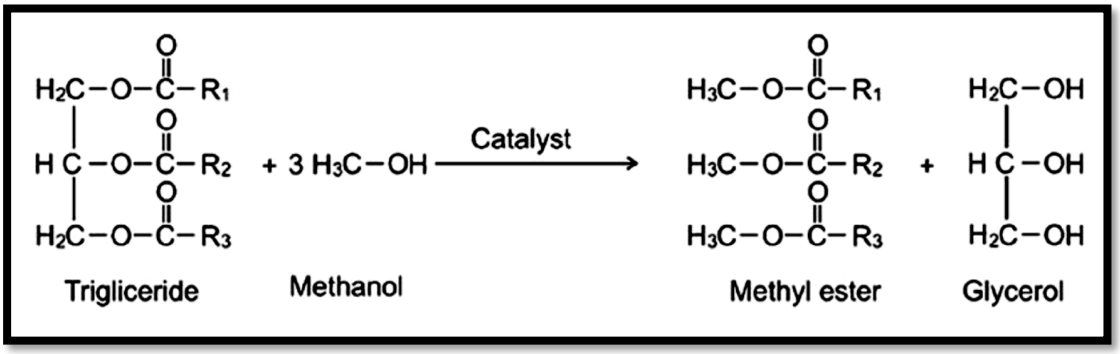
واکنش تبادل استری شدن به واکنش چربی و یا روغن گیاهی برای تشکیل استر و گلیسیرول (گلیسیرین) اطلاق می‌شود .معمولاً از یک کاتالیست برای بهبود سرعت واکنش و تبدیل آن استفاده می‌شود .به دلیل ماهیت برگشت‌پذیری واکنش از الکل اضافی برای جابه‌جایی

[Downloaded from necjournals.ir on 2026-11-16]

واکنش تعادلی به سمت تولید محصول بیشتر استفاده می‌شود .واکنش تبادل استری شدن یک واکنش بسیار پراستفاده برای تهیه و توسعه سوخت زیستی است [۸]. این روش مزیت‌های بسیاری نسبت به روش‌های دیگر دارد .برای مثال، در شرایط معمولی واکنش می‌توان از آن استفاده کرد، بازده مناسبی برای تولید بیودیزل دارد. لذا واکنش تبادل استری شدن در این کار مورد بررسی قرارگرفته است.

واکنش تبادل استری شدن یک روش شیمیایی است که در آن تری‌گلیسیرید تبدیل به دی‌گلیسیرید و سپس دی گلیسیرید تبدیل به مونوگلیسیرید می‌شود که به این متیل/اتیل استر، بیودیزل گفته می‌شود. در طی فرایند تبادل استری شدن، الکل با روغن گیاهی در حضور کاتالیست مناسب واکنش می‌دهد .در حالت کلی اتیل یا متیل متعاقباً اتیل/متیل استر را تولید می‌کند .پس از واکنش، دولایه جداگانه فاز مایع متیل/اتیل استر و گلیسیرین تشکیل می‌شوند، درحالی‌که همراه با کاتالیست مخلوط است و درنتیجه حاصل واکنش به بیودیزل خام و گلیسیرین منجر می‌شود .در ادامه گلیسیرین برای مصارف دیگر پالایش می‌شود و بیودیزل خام نیز پالایش می‌گردد و متانول یا اتانول اضافی آن از آن جدا می شود تا برای مصارف بعدی از آن استفاده شود.

یک مولکول روغن گیاهی که از یک تری‌گلیسیرید تشکیل شده است با سه مولکول از الکل واکنش می‌دهد و سه مولکول مونوگلیسیرید و یک مولکول گلیسیرول تولید می‌کند که در شکل ۵ مشاهده می‌شود لذا در این واکنش نسبت استوکیومتری برابر سه می‌باشد [۹]. محصول جانبی این واکنش، گلیسرول است که بسیار محصول پرکاربردی است .این محصول به عنوان غذای حیوانات، خوراک کربنی در واحد تخمیر، بسپار، سورفکتانت‌ها و روغن‌کاری استفاده می‌شود.



شکل ۵ . واکنش تبادل استری شدن روغن گیاهی همراه با کاتالیست [۱۰].

۳. کاتالیست‌های همگن و ناهمگن در تولید بیودیزل

واکنش تبادل استری شدن توسط کاتالیست مناسب تسهیل می‌شود .اگر فاز کاتالیست و واکنش دهنده‌ها یکی باشد به این واکنش تبادل استری شدن همگن کاتالیستی اطلاق می‌شود .از سوی دیگر، اگر کاتالیست در فاز متفاوتی نسبت به واکنش‌دهنده‌ها باشد به این واکنش، تبادل استری شدن ناهمگن می‌گویند.

در طول فرایند تبادل استری شدن کاتالیستی همگن، گلیسیرین تولیدی کیفیت پایینی داشته و نیاز به فرایند طولانی خالص‌سازی و تقطیر دارد .این مراحل باعث افزایش هزینه تولید محصولات نهایی یعنی بیودیزل و گلیسیرین می‌شود [2]. همچنین چربی‌های با میزان اسید چرب بالا در شرایط بازی طی فرایند صابونی شدن، تولید صابون می‌کنند که واکنشی ناخواسته بوده و مشکلات جداسازی را به همراه دارد. این مسئله یکی دیگر از معایب استفاده از تبادل استری شدن همگن کاتالیستی است . مشکل دیگر کاتالیست همگن (KOH،NaOH) خاصیت جذب رطوبت و خطر آن برای محیط زیست در مقایسه با کاتالیست ناهمگن می‌باشد.

[Downloaded from necjournals.ir on 2026-11-16]

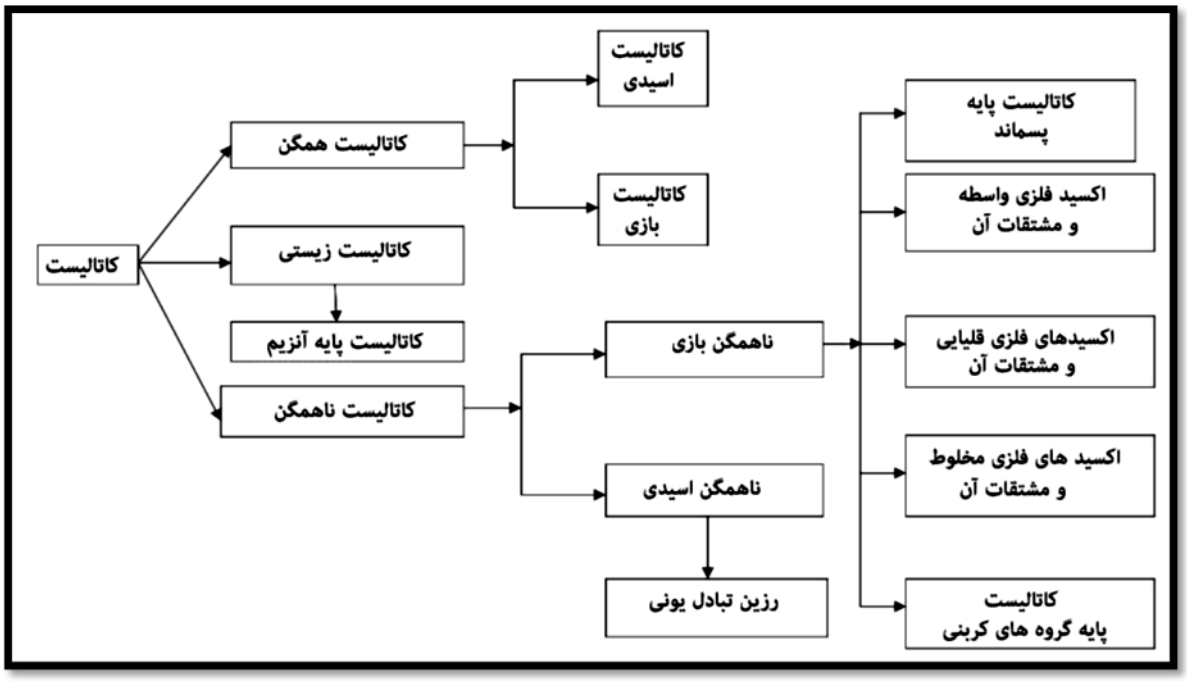
استفاده از آنزیم به عنوان کاتالیست برای تولید بیودیزل در چند سال اخیر موردتوجه قرارگرفته است .دلیل این امر مقاومت آنزیم در مقابل اسید چرب و رطوبت و خالص سازی آسان گلیسیرین و بیودیزل می باشد .بااین حال به علت هزینه بالا و زمان اقامت طولانی، این روش هنوز تا تولید انبوه و تجاری سازی فاصله دارد.

کاتالیست ناهمگن، تری‌گلیسیرید را با سرعت کمتری نسبت به کاتالیست همگن به بیودیزل تبدیل می‌کند اما این روش از لحاظ عملی و محیط زیستی قابلیت فراوانی داشته و توانایی استفاده مجدد از کاتالیست در همه فرایندهای پیوسته و ناپیوسته وجود دارد.

یک کاتالیست جامد ایده آل(کاتالیست ناهمگن)دارای مشخصات ذیل است:

- بزرگی اندازه حفره‌ها و کاهش مقاومت نفوذ
- غلظت بالای مراکز فعال
- پایداری بالای کاتالیستی در مقابل انحلال و مسمومیت
- بهینه‌سازی میزان آب‌گریزی سطح برای افزایش جذب لایه‌ها و دفع ترکیبات قطبی که باعث غیرفعال شدن کاتالیست می‌شوند.

طبقه‌بندی کاتالیست‌ها به صورت همگن، ناهمگن و بیوکاتالیست‌ها می‌باشد که در شکل ۶ به صورت شماتیک مشاهده می‌شود.



شکل ۶ . طبقه‌بندی کاتالیست‌ها [۲].

استفاده زیاد از منابع فسیلی، تأثیرات آن بر روی افزایش دمای کره زمین و نگرانی از کاهش این منابع، دلایل اصلی برای تولید زیست سوخت‌ها می‌باشد .تحقیقات اخیر انجام شده بر روی ارزیابی چرخه زندگی بیودیزل نشان داده است که استفاده از آن به صورت ترکیب با گازوییل اثر قابل توجهی در کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای دارد .تولید بیودیزل در طی فرایند تبادل استری شدن روغن‌های گیاهی، چربی‌های حیوانی و با استفاده از کاتالیست همگن بازی در سال‌های اخیر به صورت صنعتی و به عنوان افزودنی سوخت به شدت افزایش یافته است. FAME به خاطر استفاده به صورت مخلوط با گازوییل‌های فسیلی و به دلیل عدم وجود آروماتیک ها، مقدار ناچیز سولفور موجود، خاصیت روان‌سازی و عدد ستان بالا، به شدت مورد توجه قرارگرفته است. بیودیزل در نسبت‌های مختلفی می‌تواند با گازوییل فسیلی مخلوط شده و امکان استفاده از آن به صورت مخلوط توسط سازندگان بزرگ اتومبیل به اثبات رسیده است.

[Downloaded from necjournals.ir on 2026-11-16]

۱.۳. مزایا و معایب کاتالیست‌های مورد استفاده

رایج‌ترین روش صنعتی تولید بیودیزل از روغن گیاهی یا چربی حیوانی، فرایند تبادل استری شدن با کاتالیست بازی است که عموماً از سدیم هیدروکسید و پتاسیم هیدروکسید به صورت همگن و متانول به عنوان الکل ارزان قیمت استفاده می‌شود. مزیت اصلی این روش تولید بیودیزل با بازده بالا در شرایط معمولی واکنش است که تنها حدود یک ساعت برای کامل شدن واکنش زمان نیاز دارد. با این وجود، مشکلات مربوط به کیفیت بیودیزل تولیدی مهم‌ترین مانع تولید بیودیزل تحت فرایند تبادل استری شدن با کاتالیست همگن می‌باشد. هزینه تولید بیودیزل با این روش به دلیل وجود مراحل شستشو و خالص‌سازی بیودیزل جهت دست‌یابی به کیفیت مناسب، بالاست. فرایند رایج تولید بیودیزل توسط کاتالیست همگن بازی تحت واکنش تبادل استری شدن برای استفاده از روغن‌های مختلف با مشکل مواجه است.

روغن‌هایی با درصد اسید چرب بالا باعث ایجاد فرایند صابونی شدن می‌شوند و در نهایت کیفیت محصول را کاهش می‌دهند. بدین صورت که مقداری آب از واکنش هیدروکسید و متانول حاصل می‌گردد که باعث هیدرولیز استرها و تشکیل صابون می‌شود. تشکیل صابون باعث کاهش بازده بیودیزل و مشکلاتی در امر جداسازی استر و گلیسیرین می‌شود.

به طور کلی می‌شود مشکلات استفاده از کاتالیست همگن را این گونه برشمرد:

- دشواری جداسازی و تولید ضایعات دورریختنی
- عدم توانایی استفاده مجدد از کاتالیست
- داشتن کاربرد محدود در واکنشگاه‌های ناپیوسته (بچ)[۷]
- حساسیت به اسیدهای چرب آزاد FFA[8] و آب
- هزینه تولید بالا
- خورندگی و سرعت پایین در کاتالیست‌های همگن اسیدی

به دلیل مشکلات اشاره شده، روش های فراوان دیگری مانند استفاده از فرایند فوق بحرانی و فرایند آنزیمی گسترش داده شده است. فرایند فوق بحرانی بسیار سریع می‌باشد و نیاز به کاتالیست ندارد، ولی به دلیل شرایط دما و فشار بالای مورد نیاز، هزینه آن بالاست .فرایند آنزیمی(عموماً لیپاز) نیز در شرایط معمول دمایی می‌تواند به بازده بالایی دست پیدا کند .عدم تشکیل صابون در شرایط اسیدی بالای روغن از مزایای این فرایند می‌باشد؛ اما هزینه آنزیم و غیرفعال شدن آن به دلیل وجود ناخالصی‌های مختلف در روغن ازجمله مشکلات این فرایند می‌باشد [۷]. با توجه به بحث‌های مطرح شده بهترین گزینه، استفاده از کاتالیست های ناهمگن می‌باشد.

تولید بیودیزل با استفاده از کاتالیست ناهمگن (جامد) به جای کاتالیست همگن می‌تواند هزینه تولید را به دلیل توانایی استفاده مجدد و عدم نیاز به مراحل شستشو و خالص‌سازی، به صورت چشمگیری کاهش دهد. از مزایای دیگر استفاده از کاتالیست ناهمگن می‌توان به استفاده کمتر از کاتالیست در فرایند اشاره کرد.

یکی از مشکلات استفاده از کاتالیست جامد تشکیل سه فاز به همراه الکل و روغن می‌باشد که باعث ایجاد مشکلاتی نظیر کاهش سرعت به دلیل محدودیت نفوذ می‌شود .مشکل انتقال جرم را می‌توان با استفاده از کمک حلال‌هایی نظیر تتراهیدروفوران (THF)، دی متیل سولفوکسید (DMSO)، نرمال هگزان و اتانول برطرف نمود .بدین ترتیب که حلالیت روغن و متانول را بالابرده و باعث افزایش سرعت واکنش می‌شوند .استفاده از پایه، باعث افزایش سطح ویژه و فعال می‌گردد و ازاین رو روش دیگری به منظور افزایش سرعت انتقال جرم محسوب می‌شود.

به طور خلاصه فواید استفاده از کاتالیست‌های ناهمگن عبارت است از:

[7] batch
[8] Free fatty acid

[Downloaded from necjournals.ir on 2026-11-16]

- دوست‌دار محیط زیست، غیرخورندگی، قابلیت بازیافت و پسماند کمتر.
- جداسازی راحت، گزینش‌پذیری بالا، عمر بالای کاتالیست.
- ارزان قیمت بودن و پایین‌تر بودن هزینه تولید.
- قابل به کارگیری بودن در واکنشگاه‌های بسترسیال پیوسته.

و هم چنین تبادل استری شدن ناهمگن کاتالیستی به دلایل زیر جزو فناوری‌های سبز به حساب می‌آید:

- کاتالیست قابلیت بازیابی و بازیافت دارد.
- میزان پساب به اندازه قابل توجهی در این فرایند کاهش می‌یابد.
- جداسازی بیودیزل از گلیسیرین بسیار ساده‌تر انجام می‌پذیرد.

٤. مروری بر کاتالیست‌های مورد استفاده در تولید بیودیزل

در ابتدا، از کاتالیست همگن به عنوان کاتالیزور برای انجام واکنش تبادل استری شدن روغن گیاهی توسط متانول استفاده می‌شد؛ اما رفته رفته از کاتالیست‌های ناهمگن برای بررسی عملکرد آن‌ها در واکنش تبادل استری شدن استفاده شده است .در ادامه، بررسی انواع کاتالیست‌ها و روش ساخت و قوت و ضعف‌های مجموعه‌ای از مطالعات انجام گرفته پیشین ارائه شده است.

٤.١. کلسیم اکسید

در میان اکسیدهای فلزات قلیایی خاکی، CaO بیشترین مورد استفاده را به عنوان کاتالیست در فرایند تبادل استری شدن و تولید بیودیزل دارا می‌باشد .این ترکیب جزو کاتالیست‌های ناهمگن بازی محسوب می‌شود. واکنش‌پذیری CaO معمولاً با دمای کلسینه آن سنجیده می‌شود .گرچه قابلیت استفاده از کاتالیست برای استفاده‌های پیاپی نیز عامل قابل توجهی است .معمولاً برای تهیه کاتالیست CaO بهینه، برای انجام فرایند تبادل استری شدن یا به صورت خالص خریداری شده، یا از کلسینه شدن کربنات‌ها و یا روش هم‌رسوبی[9] به دست می آیند [2] ویژگی هایی که این کاتالیست را برای تولید بیودیزل منحصربه فرد می‌کند را می‌توان این گونه برشمرد:

- کلسیم عنصر بسیار فعالی است و در بین عناصر گروه خود فراوانی زیادی دارد.
- ترکیب CaO میزان حلالیت کمی در متانول دارد، به همین دلیل پایداری نسبی دارد.
- از مواد اولیه بسیار ساده مانند صدف دریایی و پوسته تخم مرغ برای تهیه CaO می‌توان استفاده کرد.

در مطالعه‌ای که توسط کاواشیما و همکاران [11] صورت گرفت از CaO استاندارد خریداری شده استفاده گردید . بدین صورت که میزان مشخصی CaO به همراه ۳.۹ گرم متانول درون واکنشگاه ناپیوسته‌ای که شامل یک بالن دو دهانه و سردکننده و چگالنده برای گاز متانول بود قرار داده و سپس میزان ۱۵ گرم روغن کلزا را وارد واکنشگاه کردند .سپس توسط گرمکن، دمای واکنشگاه را حدود $60\ ^{\circ}C$ تنظیم کرده و از همزن مغناطیسی برای مخلوط کردن استفاده شد .آنگاه به مدت ده ساعت واکنش ادامه پیدا کرد . در طول واکنش در زمان‌های مشخص نمونه‌گیری از ظرف واکنش انجام شد .نمونه‌ها حاوی سه فاز کاتالیست جامد، متانول و روغن و بیودیزل به علاوه فاز گلیسیرین بود . نتایج نشان داد که در حالت بهینه و در زمان حدود سه ساعت، واکنش به تبدیل ۹۰٪ رسید .با همه قابلیت‌های منحصربه فرد کاتالیست‌های پایه کلسیم، گزارش‌ها حاکی از آن است که پایداری کمی دارند و در محلول واکنش به مقدار قابل توجهی حل می‌شوند .از طرف دیگر، حذف آلاینده از تولیدات بیودیزل نیازمند جداسازی اضافی و فرایند خالص‌سازی می‌باشد که حجم زیادی آب پسماند تولید می‌کند.

[9] Coprecipitation

[Downloaded from necjournals.ir on 2026-11-16]

در میان اکسیدهای فلزی که در کنار CaO به عنوان کاتالیست مخلوط فلزی می‌تواند قرار بگیرد، اکسید سریم (CeO_2) به عنوان پایه از خود عملکرد خوبی را برای تولید بیودیزل نشان می‌دهد .برای فائق آمدن بر مشکلات ناپایداری کاتالیست، یکی از روش‌ها سینترینگ[10] است. سینترینگ در دمای بالا باعث کاهش مقدار لیچینگ[11] و بهتر شدن برهمکنش اجزا کاتالیست می‌شود . از طرف دیگر کاتالیست به طور اجتناب‌ناپذیر برخی از ویژگی‌های سطحی خود را از دست می‌دهد .

در تحقیقی که توسط تیتسارتارن و همکاران [۱۱] صورت گرفت، کاتالیست $CaO\text{-}CeO_2$ از طریق تشکیل ژل و روش هم‌رسوبی ساخته شد. در ادامه واکنش تبادل استری شدن در واکنشگاه ناپیوسته برای کاتالیست‌های مختلف (1Ca1Ce، 3Ca1Ce ، 0Ca1Ce ، 1Ca3Ce) انجام شد. روغن نخل و متانول خوراک با نسبت مولی متانول به روغن ۲۰ و دمای عملیات $85\ ^\circ C$ و مقدار ۵ %وزنی کاتالیست در واکنش شرکت کردند. نتایج نشان داد که 0Ca1Ce از خود عملکرد ضعیفی را نشان می‌دهد که دلیل آن ضعیف بودن خاصیت بازی سریم اکسید می‌باشد. 1Ca3Ce در مقایسه با 0Ca1Ce بهبود عملکرد دارد که دلیل آن افزایش خاصیت بازی کاتالیست با افزایش سهم Ca است.با این حال میزان قابل توجهی لیچینگ، در 3Ca1Ce و 1Ca0Ce در محیط واکنش مشاهده شده است. این مسئله تائید می‌کند که عملکرد خوب کاتالیستی 3Ca1Ce و 1Ca0Ce به طور عمده مربوط به بخش همگن واکنش است . از سوی دیگر، عملکرد کاتالیستی 1Ca3Ce ، 1Ca1Ceو 0Ca1Ce به طور عمده به قسمت جامد کاتالیست نسبت داده می‌شود.. از میان کاتالیست‌های $CeO\text{-}CaO_2$ ، 1Ca1Ce به عنوان کاتالیست بهینه شناخته شد و علت آن عملکرد کاتالیستی مطلوب آن و مقدار جزئی لیچینگ در محیط واکنش است. این گزارش نشان داد که با افزایش دمای کلسینه از $500^\circ C$ تا $650\ ^\circ C$، خاصیت بازی 1Ca1Ce به طور عمده افزایش می‌یابد و در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد به حداکثر خود می‌رسد .ازآنجا به بعد خاصیت بازی کاتالیست با افزایش دما تا $750\ ^\circ C$ کاهش می‌یابد .در این بررسی درنهایت برای حالت بهینه دمای $85\ ^\circ C$ واکنش، نسبت مولی متانول به روغن ۲۰ و زمان واکنش دو ساعت بازده به ۹۰ % رسید و کاتالیست پایداری خوبی نسبت به CaO خالص نشان داد. اما این میزان بازده هنوز تا بازده قابل قبول بیودیزل استاندارد (۹۶.۵٪) فاصله دارد.

در پژوهشی که توسط کراسایی و همکاران [۱۲] صورت گرفت، سه نوع پسماند پوسته تخم مرغ، صدف حلزون و مرتریکس ونوس به عنوان مواد خام تولید کاتالیست انتخاب شد. کاتالیست‌ها برای فرایند تبادل استری شدن روغن نخل استفاده شد. سپس مشخصه‌های کاتالیست‌های مشتق شده از این پسماندها و میزان فعالیت کاتالیستی آن‌ها بررسی گردید .برای بررسی فعالیت کاتالیست‌ها نیز از یک واکنشگاه ناپیوسته استفاده شد. پوسته تخم مرغ حاوی میزان قابل توجهی $CaCO_3$ به عنوان جز اصلی می‌باشد. همچنین دمای بالایی(بالای $700\ ^\circ C$) برای تبدیل $CaCO_3$ به CaO مورد نیاز است که توسط نمودارهای DTA[12] و TG[13] تائید می شود .ازنقطه نظر زمان آماده‌سازی و مصرف انرژی، دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد به عنوان دمای مناسب برای تولید CaO از پوسته‌ها تعیین گردید. بررسی‌ها نشان داد که تمام کاتالیست‌های ساخته شده شامل عناصر Ca ، Si ، S ، Sr می‌باشند و عمده عنصر تشکیل دهنده نیز فلز کلسیم Ca (بالای ۹۸٪) است میزان دقیق Ca در کاتالیست‌ها به شرح زیر است:

پوسته تخم مرغ(۹۹.۲۱٪)>صدف حلزون (۹۹.۰۵%)>پوسته متریکس ونوس (۹۸.۵۹%)

نتایج نشان می‌دهد که نمونه‌ها بازده بالای ۹۰ % را بعد از زمان واکنش دو ساعت دارند .از لحاظ نرخ تبدیل بیودیزل، ترتیب قدرت آنها به شرح زیر گزارش شد:

پوسته تخم مرغ >پوسته حلزون >پوسته مرتریکس ونوس

با توجه به این نتیجه می‌توان دریافت که میزان فعالیت کاتالیست‌ها رابطه مستقیمی با میزان درصد Ca در ساختار آن‌ها دارد .به عبارت دیگر، بالاتر بودن مقدار Ca به فرم CaO، موجب فعالیت بیشتر کاتالیست است .این بررسی نیز مشکلات اشاره شده ازجمله پایداری کم

[10] Sintering
[11] Leaching
[12] Diffrentioal thermal analysis
[13] Thermograviometric analysis

[Downloaded from necjournals.ir on 2026-11-16]

CaOو بازده پایین‌تر از حد استاندارد برای بیودیزل را دارا می‌باشد؛ لذا مزیت استفاده از کاتالیستی با فعالیت و پایداری بالاتر این است که زمان تماس فاز واکنش با اکسید فلز کم خواهد شد و متعاقباً در صورت استفاده‌های مجدد، کاهش فعالیت کمتر خواهد شد.

۲.٤. کاتالیست با عنصر منیزیم اکسید

در کاری که توسط لی اچ.وی و همکاران [13] انجام شد، کاتالیست مخلوط MgO-ZnO با نسبت مولی متفاوت بررسی گردید .این کاتالیست برای تهیه بیودیزل از روغن گیاهی و متانول مورد استفاده قرار گرفت. کاتالیست توسط روش هم‌رسوبی از نمک نیترات فلزها تهیه شد .این کاتالیست در حالت بهینه با نسبت متانول به روغن ۲۵:۱ و در دمای $120\ ^\circ C$ در زمان واکنش سه ساعت، بازده حدود ۸۳٪ را داشت. بر این اساس، می‌توان نتیجه گرفت MgO نسبت به CaO فعالیت کمتری دارد و واکنش باید در دمای بالاتر و نسبت مولی متانول به روغن بیشتری انجام گیرد.

در گزارش دیگری که توسط موترجا و همکاران [14] انجام شد، از کاتالیست مخلوط Mg/La که طی روش هم‌رسوبی ساخته شده بود، استفاده گردید .در این آزمایش با رسوب دادن هم‌زمان نمک‌های نیترات لانتانیم و منیزیم با نسبت‌های مختلف و کلسینه آن در $550\ ^\circ C$ به مدت چهار ساعت، به کاتالیست فعال مورد نظر رسیدند .این کاتالیست در شرایط بهینه دمای واکنش $65\ ^\circ C$، نسبت مولی الکل به روغن ۵۴:۱ ، زمان ۲۰ دقیقه و ۵٪ وزنی کاتالیست، بازده ۹۶٪ را از خود نشان داد .مزیت این کاتالیست بازده قابل قبول آن در زمان واکنش کوتاه است .همچنین این کاتالیست مقاومت خوبی را در برابر رطوبت موجود در روغن (۱٪) نشان داد. از طرف دیگر نسبت مورد نیاز الکل به روغن آن بالاتر از حد متوسط است و نیازمند الکل خوراک بیشتری می باشد.

در مطالعه دیگری که توسط کارتیکیان و همکاران [15] انجام شد، بیودیزل از طریق تبادل استری روغن دانه Catharanthus roseus با یک نانوکاتالیست ناهمگن CaO با باریم تولید شد. خصوصیات کاتالیست با استفاده از FTIR، GC-FID، EDX، XRD و SEM ارزیابی شد. شرایط بهینه زمان (۷۰ دقیقه)، دما (۵۸ درجه سانتیگراد)، نسبت مولی متانول: روغن ۱۵:۱ بود، و دوز کاتالیست (۴٪ وزنی) منجر به تبدیل حداکثر بازده بیودیزل ۹۱.۸۳ شد. در نهایت، ترکیب بیودیزل (B20) حاوی نانوذرات CaO دوپ شده با باریم، عملکرد موتور احتراقی بهتر و انتشار کمتری نسبت به سوخت‌های فسیلی نشان داد.

در مطالعه دیگری که توسط هو و همکارن [16] انجام شد، تبادل استری روغن نباتی بر روی کاتالیزورهای ناهمگن MgO-CaO انجام شد. برای روشن شدن نقش MgO در کاتالیز این واکنش، چندین کاتالیزور CaO-MgO با نسبت‌های مختلف Mg/Ca با روش هم‌رسوبی سنتز شدند. عملکرد کاتالیزوری در تبادل استری روغن سویا با متانول در یک راکتور ناپیوسته مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که MgO خالص سنتز شده دارای جایگاه‌های بازی ضعیف و ساختار با تخلخل پایینی است که کمترین فعالیت را نشان می‌دهد. منیزیم اضافه شده در کامپوزیت های CaO-MgO در هر دو شکل دوپ شده و ساپورت شده وجود داشت. منیزیم دوپ شده فاصله شبکه CaO را کاهش داد، شدت و تعداد سایت‌های بازی را بهبود بخشید و فعالیت کاتالیزورها را افزایش داد، در حالی که منیزیم ساپورت شده مانع از نفوذ واکنش دهنده‌ها به مکان‌های بازی شد. مقدار منیزیم دوپ شده به دلیل ماهیت حلالیت $CaCO_3$ و $MgCO_3$ بیشترین مقدار را نشان داد. 1Mg3Ca بیشترین فعالیت را با بازده بیودیزل ۹۲/۲۸ درصد در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت نشان داد. CaO به آب و CO_2 حساس است و در اثر واکنش با این مواد هیدروکسیدها و کربنات‌ها را تشکیل می دهد. نتایج نشان داد که MgO پشتیبانی شده با ساختار کم متخلخل به خوبی از سایت‌های اصلی در برابر آلودگی محافظت می‌کند. کلسینه در دمای بالا یک روش موثر برای حذف آلودگی‌ها است و دمای حذف به ترتیب $H_2O < Mg(OH)_2 < Ca(OH)_2 < CaCO_3$ افزایش می‌یابد.

۳.٤. کاتالیست با فلزات فعال قلیایی (لیتیم، سدیم، پتاسیم)

پژوهش‌های فراوانی برای نشاندن Li روی پایه‌های مختلف برای بهره بردن از خاصیت کاتالیستی مراکز فعال آن صورت گرفته است .در کاری که توسط ژنژونگ و همکاران [17] انجام شد، از طریق روش تلقیح مرطوب یون Li با مقادیر مختلف روی پایه MgO که خود نیز

[Downloaded from necjournals.ir on 2026-11-16]

خاصیت کاتالیستی در واکنش تبادل استری شدن دارد، نشانده شد .سپس کاتالیست‌های ساخته شده تحت دماهای مختلف در کوره کلسینه شده و در واکنشگاه ناپیوسته قرار گرفت .این مطالعه نشان داد که میزان ۹ %وزنی کاتالیست با ۰/۰۸ درصد مولی Li، کلسینه شده در دمای $C°$ ۵۵۰، با نسبت مولی متانول به روغن ۱۲ ، دمای واکنش C ° ۷۰ به بازده حدود ۹۳ % رسید. این نتیجه در مقایسه با مخلوط MgO-ZnO، رشد چشم‌گیری داشت.

در مطالعه‌ای دیگر توسط برو و همکاران [18] این بار CaO تهیه شده از پوسته تخم مرغ که خود فعالیت کاتالیستی بالایی دارد، به عنوان پایه برای نشاندن یون لیتیم استفاده شد .به این صورت که مقادیر مختلف Li در محلول دوغابی CaO مخلوط شد و سپس طی روش تلقیح مرطوب کاتالیست‌ها تهیه شد .نتایج، فعالیت مطلوب این کاتالیست را نشان داد و در حالت بهینه با درصد وزنی ٪۲ Li روی CaO در نسبت مولی الکل به روغن ۱۲:۱، دمای واکنش $C°$۶۵ و زمان چهار ساعت بازده بالای ۹۴% حاصل گردید. با وجود فعالیت بالای این دسته از کاتالیست‌ها، عیب اساسی نشاندن یون فلزات قلیایی از قبیل Li وK روی پایه، پایداری نسبتاً کم آن‌ها و نشت یون در محیط واکنش است که هنگام استفاده به دفعات از کاتالیست، فعالیت کاتالیست کاهش محسوسی پیدا می‌کند.

در مطالعه دیگری خطیبی و همکاران CaO [19] مشتق شده از پوسته تخم مرغ کلسینه شده را با Na-K با روش تلقیح مرطوب دوپ کردند. اثر نسبت‌های مختلف مولی Na/K بر تولید بیودیزل از روغن کانولا مورد بررسی قرار گرفت. کاتالیزورها با روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، آنالیز سطح BET، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)، و ترموگراویمتری (TGA) مشخصه‌یابی شدند. بازده FAME توسط گاز کروماتوگرافی – طیف سنجی جرمی (GC-MS) تعیین شد. کاتالیزور Na-K/CaO با نسبت مولی Na/K برابر با یک بالاترین بازده 97.6 درصد را در شرایط واکنش بهینه نشان داد. بررسی ساختاری مواد نشان داد که بازده FAME متناسب با تعداد مکان‌های بازی روی سطح کاتالیزور است. شرایط بهینه واکنش شامل بارگذاری کاتالیست ۳ درصد وزنی، نسبت مولی متانول به روغن ۹:۱، دمای واکنش ۵۰ درجه سانتی‌گراد و زمان واکنش ۳ ساعت بود.

یک مطالعه جدید با استفاده از Na_2O-K_2O و MgO-CaO تلقیح شده به درون موردنیت طبیعی فعال[۱۴] (ANM) به عنوان Na_2O-K_2O/ANM و MgO-CaO/ANM برای تبادل استری روغن دانه کاپوک انجام شد [20] . خواص فیزیکوشیمیایی کاتالیزورهای سنتز شده با استفاده از XRD، XRF[15] ، SEM، AAS[16]، اسیدیته و مساحت سطح مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. نتایج نشان داد که فعال‌سازی موردنیت طبیعی می‌تواند باعث کاهش ناخالصی‌ها، افزایش قدرت اسیدی و مساحت سطح شود. در ادامه نسبت Na_2O:K_2O و MgO:CaO به خوبی تنظیم شد تا بالاترین تولید بیودیزل را داشته باشد. کاتالیزور Na_2O-K_2O/ANM با غلظت ۵۰ درصد و نسبت ۱:۱ کمترین اسیدیته (۰/۳۵۲ میلی مول/گرم) و بازده تبدیل ۷۲/۲۹ را درصد نشان داد. بالاترین بازده مربوط به MgO-CaO/ANM (40%; 2:1) ، ۸۴/۵۴ درصد بود (اسیدیته ۰/۳۳۱ میلی مول بر گرم). خواص بیودیزل، حاصل از ترانس استری شدن روغن دانه کاپوک، با استانداردهای SNI 7182:2015 مشخص شد.

٤.٤. کاتالیست با پایه کلسیم – لانتانیم و فلز فعال لیتیم

در این بخش از دو روش هم‌رسوبی و تلقیح مرطوب برای ساخت کاتالیست پایه فلزی مخلوط Ca-La با میزان معینی Li نشانده شده روی آن، استفاده شده است [21] . به این ترتیب که ابتدا پایه Ca-La با نسبت مولی کلسیم به لانتانیم ۳:۱ بر اساس مقدار بهینه مطالعه انجام شده توسط یان و همکاران [22] با روش هم‌رسوبی ساخته شد؛ سپس مقادیر مختلف Li روی پایه ساخته شده و کلسینه شده با روش تلقیح مرطوب نشانده شده و کلسینه نهایی صورت گرفت. پس از خشک کردن رسوب در آون در دمای $C°$ ۱۲۰ و مدت یک شبانه‌روز، رسوب حاصل در دمای $C°$ ۷۰۰ در کوره به مدت سه ساعت کلسینه شد، تا پایه با ساختار نانو ساخته شود.

[14] Active Natural Mordenite
[15] X-ray flourscence
[16] Atomic absorption spectrometry

[Downloaded from necjournals.ir on 2026-11-16]

پارامترهای مؤثر بر روی فعالیت این کاتالیست عبارت‌اند از: نسبت مولی متانول به روغن مصرفی، درصد جرمی کاتالیست استفاده شده به روغن مصرفی، نسبت وزنی Li بر روی پایه (Ca-La) در کاتالیست تولید شده و یا میزان بارگذاری و دمای کلسینه شدن. ابتدا برای پیدا کردن کاتالیست بهینه، واکنش‌ها در شرایط عملیات مشخص (۵٪ وزنی کاتالیست، نسبت مولی متانول به روغن ۱۲ و زمان ۲ ساعت) که از مقاله‌ها [17, 18, 22, 23] استخراج شده بود، روی همه کاتالیست‌ها انجام شد. سپس پارامترهای مختلف برای کاتالیست بهینه بررسی گردید که نتایج آن به شرح زیر می‌باشند:

در دمای ۵۸ درجه سانتیگراد، با نسبت مولی ۲۰:۱ متانول به روغن سویای تصفیه شده و ۵ درصد کاتالیست، بازده FAME در ۶۰ دقیقه به ۹۴/۳٪ رسید. و برای روغن پالم خام، روغن سویا خام، روغن آشپزی پسماند، روغن پالم خام رقیق شده، روغن سویا خام رقیق شده، و روغن پخت و پز ضایعات رقیق شده که حاوی محتوای بالایی از آب و FFA است، ۹۶٪ عملکرد FAME در عرض ۳ ساعت به دست آمد. این دسته از کاتالیست‌ها پتانسیلی را برای ساده سازی فرآیند پیش تصفیه روغن و فرآیند تصفیه محصول فراهم می‌کنند و لذا به میزان زیادی هزینه خوراک و تولید بیودیزل را کاهش می‌دهند.

در مطالعه دیگری کاتالیست (Li/Ca-La) با مقادیر مختلف لیتیم (۷-۰٪) با دو روش هم‌رسوبی و تلقیح مرطوب تهیه شد. پس از انجام آزمون مشخصات (BET[17]، XRD[18]، FTIR[19] و SEM[20]) آزمون‌های واکنش تحت شرایط عملیاتی مختلف (درصد وزنی کاتالیست، نسبت مولی متانول به روغن، دمای $C°$ ۶۵) انجام شد [۲۱]. میزان بازده عددی نمونه محصول تولید شده با دستگاه GC-MS[21] صورت گرفت که آزمون H NMR نیز نتایجGC-MS را تائید کرد .مطالعات نشان داد که کاتالیست Li/Ca-La با مقدار وزنی ۱% لیتیم، کاتالیست بهینه ای برای واکنش تبادل استری شدن روغن کانولا و متانول در دمای پایین و فشار اتمسفری می‌باشد. کاتالیست استفاده شده فعالیت بالایی در واکنش تبادل استری شدن و زمان واکنش اندک نشان داد و شرایط بهینه واکنش (نسبت مولی۱۵:۱،دمای ۶۵درجه سانتی گراد، ۵٪ وزنی کاتالیست، ۱۵۰ دقیقه) مقدار بازده ۹۶.۳٪ را نشان داد. فعالیت مطلوب کاتالیست ساخته شده به دلیل مراکز قوی بازی در سطح کاتالیست و اندازه زیاد حفره‌ها، به وسیله آزمونهای XRD و BET تایید گردید.

همچنین اثر دمای کلسینه در دماهای مختلف (۵۰۰، ۷۰۰، ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد) روی فعالیت کاتالیست مطلوب بررسی شد. برای سنجش میزان پایداری کاتالیست، آزمایش راکتوری طی چند چرخه پی درپی انجام شد و نتایج با آزمون GC-MS محاسبه شد .نتایج حاکی از آن است که کاتالیست‌های ساخته شده پایدار، اقتصادی و دوست‌دار محیط زیست میباشند و به آسانی قابلیت جداسازی و استفاده مجدد را با حفظ پایداری و فعالیت دارا هستند.

۵. نتیجه‌گیری

بیودیزل به عنوان یک سوخت جایگزین بالقوه برای کاهش وابستگی به سوخت‌های فسیلی ظهور کرد. استفاده از بیودیزل نه تنها انتشارات انسانی را کاهش می‌دهد، بلکه پتانسیل تقویت اقتصاد محلی را نیز دارد. این بررسی با هدف استفاده از روغن‌های مستعمل و دورریز به عنوان خوراک بالقوه و بحث در مورد کاتالیزورهای مختلف برای تولید بیودیزل پاک‌تر انجام شد. در این راستا ضایعات روغن پخت و پز را می‌توان به عنوان خوراک اقتصادی و پایدار برای تولید بیودیزل استفاده نمود. به طور کلی در این مقاله، مروری بر ساخت و مطالعه واکنش نانوکاتالیست‌های ناهمگن اصلاح شده برای تولید بیودیزل به روش تبادل استری شدن با استفاده از روغن های دورریز به عنوان سوخت

[17] Brunauer-Emmett-Teller (BET) analysis
[18] X-ray diffraction
[19] Fourier Transform infrared spsctroscopy
[20] Scanning electron microscopy
[21] Gas chromatography-mass spectrometry

[Downloaded from necjournals.ir on 2026-11-16]

جایگزین گازوییل فسیلی انجام شد. بدین منظور، ابتدا تاریخچه تولید بیودیزل بیان شد و در ادامه فرایندها و روش‌های تولید بیودیزل معرفی شدند. در انتها کاتالیست‌های همگن و ناهمگن مورد استفاده در تولید بیودیزل بررسی شده و مزایا و معایب هر یک بیان شد. به دلیل فناوری‌های پیشرفته، استفاده از کاتالیزورهای ناهمگن مزایای متعددی مانند تولید ساده، ایمن، مقرون به صرفه و کارآمد بیودیزل دارد. این بررسی نشان می‌دهد که استفاده از کاتالیزورهای ناهمگن به عنوان کاتالیزورهای جامد در سنتز بیودیزل امیدوارکننده به نظر می‌رسد.

منابع

[1] Masih, A.M.M. and R. Masih, *Energy consumption, real income and temporal causality: results from a multi-country study based on cointegration and error-correction modelling techniques.* Energy Economics, ۱۹۹٦. ۱۸(۳): p. .۱۸۳-۱٦٥

[2] Chouhan, A.P.S. and A.K. Sarma, *Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review.* Renewable and Sustainable Energy Reviews, ۲۰۱۱. ۱٥(۹): p. .٤۳۹۹-٤۳۷۸

[3] Borges, M.E. and L. Díaz, *Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review.* Renewable and Sustainable Energy Reviews, ۲۰۱۲. ۱٦(٥): p. .۲۸٤۹-۲۸۳۹

[4] Singh, S.P. and D. Singh, *Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review.* Renewable and Sustainable Energy Reviews, ۲۰۱۰. ۱٤(۱): p. .۲۱٦-۲۰۰

[5] Rajauria, G., et al., *Chapter ۱۲- Identification and selection of algae for food, feed, and fuel applications A ۲- Tiwari, Brijesh K,* in *Seaweed Sustainability*, D.J. Troy, Editor. ۲۰۱٥, Academic Press: San Diego. p. .۳٤٥-۳۱٥

[6] Galadima, A. and O. Muraza, *Biodiesel production from algae by using heterogeneous catalysts: A critical review.* Energy, ۲۰۱٤. ۷۸(Supplement C): p. .۸۳-۷۲

[7] Chang, C.-C. and S.-W. Wan, *China's Motor Fuels from Tung Oil.* Industrial & Engineering Chemistry, ۱۹٤۷. ۳۹(۱۲): p. .۱٥٤۸-۱٥٤۳

[8] Sinha, S., A.K. Agarwal, and S. Garg, *Biodiesel development from rice bran oil: Transesterification process optimization and fuel characterization.* Energy Conversion and Management, ۲۰۰۸. ٤۹(٥): p. .۱۲٥۷-۱۲٤۸

[9] Kleinová, A., et al., *Vegetable oils and animal fats as alternative fuels for diesel engines with dual fuel operation.* Fuel Processing Technology, ۲۰۱۱. :(۱۰)۹۲p. .۱۹۸٦-۱۹۸۰

[10] Ma, F. and M.A. Hanna, *Biodiesel production: a review*۱. Bioresource Technology, ۱۹۹۹. ۷۰(۱): p. .۱٥-۱

[11] Kawashima, A., K. Matsubara, and K. Honda, *Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production.* Bioresource Technology, ۲۰۰۹. ۱۰۰(۲): p. .۷۰۰-٦۹٦

[12] Viriya-empikul, N., et al., *Waste shells of mollusk and egg as biodiesel production catalysts.* Bioresource Technology, ۲۰۱۰. ۱۰۱(۱۰): p. .۳۷٦۷-۳۷٦٥

[13] Lee, H.V., et al., *Transesterification of jatropha oil with methanol over Mg–Zn mixed metal oxide catalysts.* Energy, ۲۰۱۳. ٤۹(Supplement C): p. .۱۸-۱۲

[14] Mutreja, V., S. Singh, and A. Ali, *Potassium impregnated nanocrystalline mixed oxides of La and Mg as heterogeneous catalysts for transesterification.* Renewable Energy, ۲۰۱٤. ٦۲(Supplement C): p. .۲۳۳-۲۲٦

[15] Karthikeyan M, Sundararaman S, Deivasigamani P, Rajasimman M. Synthesis and characterization of barium doped CaO heterogeneous nanocatalyst for the production of biodiesel from Catharanthus roseus seeds: Kinetics, optimization and performance evaluation. Environmental Research. 2023 Apr 1;222:115336.

[16] Hu M, Pu J, Qian EW, Wang H. Biodiesel Production Using MgO–CaO Catalysts via Transesterification of Soybean Oil: Effect of MgO Addition and Insights of Catalyst Deactivation. BioEnergy Research. 2023 Mar 7:1-3.

[Downloaded from necjournals.ir on 2026-11-16]

[17] Wen, Z., et al., *Synthesis of biodiesel from vegetable oil with methanol catalyzed by Li-doped magnesium oxide catalysts.* Applied Energy, ۲۰۱۰. ۸۷(۳): p. .۷٤۸-۷٤۳

[18] Boro, J., L.J. Konwar, and D. Deka, *Transesterification of non edible feedstock with lithium incorporated egg shell derived CaO for biodiesel production.* Fuel Processing Technology, ۲۰۱٤. ۱۲۲(Supplement C): p. .۷۸-۷۲

[19] Khatibi M, Khorasheh F, Larimi A. Biodiesel production via transesterification of canola oil in the presence of Na–K doped CaO derived from calcined eggshell. Renewable Energy. 2021 Jan 1;163:1626-36.

[20] Sumari S, Sulistyoningsih DA, Aisyah F, Santoso A, Asrori MR, Budianto A, Nurhadi M, Lai SY. Catalytic transesterification of kapok seed oil by dual metal oxide (Na2O-K2O; MgO-CaO) impregnated active-natural mordenite under ultrasonic irradiation. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects. 2023 Aug 1;45(3):6885-900.

[21] Maleki, H., et al., *Transesterification of canola oil and methanol by lithium impregnated CaO–La*۲*O* ۳*mixed oxide for biodiesel synthesis.* Journal of Industrial and Engineering Chemistry, ۲۰۱۷. ٤۷(Supplement C): p. .٤۰٤-۳۹۹

[22] Yan, S., et al., *Oil transesterification over calcium oxides modified with lanthanum.* Applied Catalysis A: General, ۲۰۰۹. ۳٦۰(۲): p. .۱۷۰-۱٦۳

[23] Thitsartarn, W. and S. Kawi, *An active and stable CaO-CeO* ۲*catalyst for transesterification of oil to biodiesel.* Green Chemistry, ۲۰۱۱. ۱۳(۱۲): p. .۳٤۳۰-۳٤۲۳

[Downloaded from necjournals.ir on 2026-11-16]